

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р



РЕДКОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА»
И ИСТОРИКО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОМИССИЯ
ИНСТИТУТА ИСТОРИИ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ АН СССР
ПО РАЗРАБОТКЕ НАУЧНЫХ БИОГРАФИЙ
ДЕЯТЕЛЕЙ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ТЕХНИКИ:

*Л. Я. Бляхер, А. Т. Григорьян, Б. М. Кедров,
Б. Г. Кузнецов, В. И. Кузнецов, А. И. Купцов,
Б. В. Левшин, С. Р. Микулинский, Д. В. Ознобишин,
З. К. Соколовская (ученый секретарь), В. Н. Сокольский,
Ю. И. Соловьев, А. С. Федоров (заместитель председателя),
И. А. Федосеев (заместитель председателя),
Н. А. Фигуровский (заместитель председателя),
А. П. Юшкевич, А. Л. Яншин (председатель),
М. Г. Ярошевский.*

А. Я. Кипнис, Б. Е. Явелов

**Иоганнес Дидерик
ВАН-дер-ВААЛЬС**

1837—1923

Ответственный редактор
д-р хим. наук Ю. И. СОЛОВЬЕВ



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

1985

Кипнис А. Я., Явелов Б. Е. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс (1837—1923). М.: Наука, 1985. 309 с.

Книга является первой научной биографией выдающегося голландского ученого И. Д. Ван-дер-Ваальса, одного из основоположников молекулярной физики и ряда направлений физической химии, создателя научной школы. При подготовке биографии использованы труды ученого, его предшественников, современников и последователей, а также архивные и малоизвестные исторические источники. Книга рассчитана на физиков и химиков, преподавателей и студентов и на всех тех, кто интересуется развитием мировой науки. Библиогр. 425 назв. Ил. 31.

Р е ц е н з е н т ы:

д-р физ.-мат. наук Е. Ю. КЛИМЕНКО

д-р физ.-мат. наук В. Я. ФРЕНКЕЛЬ

Предисловие

В историю естествознания второй половины XIX в. голландский ученый Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс вошел как автор классических исследований по физике и физической химии. В 1910 г. ему была присуждена Нобелевская премия по физике. Ван-дер-Ваальс был одним из тех ученых, кто своими исследованиями и открытиями укреплял атомно-молекулярное учение. Из Голландии раздавался авторитетный голос ученого — убежденного сторонника атомного учения — в то время (70—80-е годы XIX в.), когда в Европе, особенно в Германии, нагнеталась атмосфера недоверия к атомной теории. Уверенная позиция Ван-дер-Ваальса помогла формированию замечательной голландской школы физико-химиков. То, что она не скатилась в энергетизм — большая заслуга Ван-дер-Ваальса.

Перед читателем — первая в мировой литературе научная биография ученого. Авторы провели кропотливую работу. По крупице они собрали опубликованный и архивный материал, рисующий Голландию того периода, ту общую атмосферу, в которой вырос и сформировался ученый. Подробно, с детальным анализом, охарактеризовали научную, педагогическую и общественную деятельность Ван-дер-Ваальса. Полагаю, что книга будет с интересом встречена читателем. Она раскроет перед ним жизнь и творчество ученого, о котором мы так мало знаем.

Ю. И. Соловьев

В книге все даты жизни вынесены в именной указатель, инициалы при фамилиях воспроизводятся только при первом упоминании, разрядка всюду — если не оговорено противное — наша. Библиография состоит из «Ван-дер-Ваальсианы» и дополнительной литературы (номера ссылок набраны курсивом).

Авторы с искренней и глубокой благодарностью отмечают важную помощь в работе над книгой, которую им оказали следующие лица:

Н. В. Вдовиченко, А. Т. Григорян, Л. П. Данюшевская, Е. Ю. Клименко, Г. И. Миловидова, Н. Ф. Михайлова, З. К. Соколовская, Ю. И. Соловьев, В. Я. Френкель, М. П. Эльконин;

Я. Ван-дер-Ваальс, Ж. А. Ван-дер-Ваальс, И. К. Ван-дер-Ваальс, Г. А. Констамм, М. Констамм;

К. Бордевейк (Муниципальный архив Гааги), Я. Валенбредер (Государственный архив Северной Голландии, Гаага), В. Довнер (Муниципальный архив Лейдена), Г. М. Ван-Тинен (Архив Общества содействия развитию медицины и естествознания, Амстердам), И. Табак (Муниципальный архив Девентера);

А. И. Гогелейн, Х. И. Ф. М. Лехбурх Ауверс, Г. А. К. Венеман (Музей истории естествознания и медицины, Лейден), М. Л. Варфайн (Музей Лакенхаль, Лейден), А. И. Кокс (Амстердамский университет), М. Келли (Библиотека Королевского университета, Белфаст), П. Л. Бутцер (Высшая техническая школа, Ахен), А. Э. Б. Оуэн (Библиотека Кембриджского университета), Дж. Ш. Роулинсон (Оксфордский университет).

I. Лейден

Первое письменное упоминание о предках великого нидерландского физика Иоганнеса Дидерика Ван-дер-Ваальса относится к 20 апреля 1639 г. В этот день в регистрационную книгу лейденской ратуши был внесен Михель Ван-дер-Ваал родом из Брилле, небольшого укрепленного поселения в устье Рейна. Славная страница голландской истории связана с этим городком: его захват флотилией морских гезов 1 апреля 1572 г. послужил сигналом к всенародному восстанию против испанских поработителей. Отец Михеля Бартоломеус Ван-дер-Ваал родился между 1580 и 1590 г. и, вероятно, также в Брилле. Однако сама фамилия Ван-дер-Ваал (голл. «с Ваала») как будто указывает на то, что своими глубинными корнями генеалогическое древо уходит в берега Ваала (южный рукав Рейна в его нижнем течении); впрочем, это в пределах 100 км от Брилле.

С 1718 г., добавив к своей фамилии еще одну букву, — возможно, для благозвучия, а скорее всего, для того чтобы отличаться от великого множества других Ван-дер-Ваалов, — предки ученого стали называть себя Ван-дер-Ваальсами [1]. Стоит еще сказать, что голландцы произносят «Фан-дер-Валс». Но едва ли имеет смысл отходить от установившегося в отечественной литературе написания.

После Михеля все предки И. Д. Ван-дер-Ваальса, как по отцовской, так и по материнской линии, появлялись на свет, жили и трудились, женились, обзаводились потомством и покидали этот мир в Лейдене и только в Лейдене (единственное исключение — бабка по отцовской линии, окончившая свои дни в Делфте). Это были добропорядочные лейденские мастера, занимавшиеся либо строительными, либо сукнодельными ремеслами.

В ту пору, когда Михель Ван-дер-Ваал решил обосноваться в Лейдене, северные провинции Нидерландов,

изгнавшие испанцев и ставшие в конце XVI в. первой в истории буржуазной республикой, приближались к зениту той эпохи, которую голландцы с полным правом и законной гордостью именуют «золотым веком». Государство с населением 2.5 млн. становилось первой державой мира, оно быстро опережало другие страны по торгово-экономическому и даже военному могуществу. Великолепных успехов достигла Голландия в гуманитарных и естественных науках, в технике (сооружение плотин и осушение земель, кораблестроение, изготовление оптических инструментов), в мореплавании (открытие Австралии, Тасмании, ряда тихоокеанских островов). Небывалый подъем испытывала голландская живопись, в национальную литературу пришли корифеи нидерландского классицизма Я. Катс, П. К. Хофт, И. Ван-ден-Вондел, К. Гюйгенс. Страна гостеприимно распахнула двери перед выдающимися общественными деятелями, учеными и мыслителями Европы, затравленными абсолютизмом и инквизицией. Вольнодумная литература, об издании которой, скажем, во Франции или в Италии нельзя было и мечтать, оперативно, с отменным качеством и солидными тиражами печаталась в Голландии.

Исключительно важную роль и в нидерландской буржуазной революции, и в войне за независимость, и в последующем общенациональном подъеме сыграл старинный Лейден. В 1574 г. он был окружен отрядами герцога Альбы. 131 день испанцы вели осаду, многие тысячи лейденцев пали от голода и болезней, но город выстоял. В награду за мужество и стойкость принц Вильгельм Оранский по прозвищу Молчаливый специальной хартией пожаловал Лейдену право учредить первый в Голландии университет. И 8 февраля 1575 г. — война за независимость еще была в самом разгаре — в бывшем женском монастыре св. Барбары была открыта Батавская Академия, как называли Лейденский университет в эпоху господства латыни в науке. Религиозная терпимость, широкие возможности для научного творчества и публикации трудов (уже с 1577 г. известна семья Эльзевир — печатников университета), богатая библиотека и, наконец, щедрое вознаграждение привлекли в Лейден лучшие интеллектуальные силы Европы. Имена таких крупнейших ученых-гуманистов, как К. Кюльзий, Ж. Скалигер (бездонным кладезем мудрости называли его современники), В. Снеллиус, С. Стевин, Г. Гроций, положили начало громкой славе Афин Севера. Не остался

Лейден в стороне и от грандиозного расцвета голландской живописи. Город подарил миру великого Рембрандта, Г. Доу, Г. Метсю; добродушным содержателем одной из лейденских таверн был гениальный Я. Стен.

Население города быстро росло (в начале XVI столетия — 12 тыс., в 1620—1650 гг. — около 100 тыс.), в частности за счет притока протестантских эмигрантов из Фландрии и Франции. Лейден строился и благоустривался, и свой вклад в его процветание вносили и университетские светила науки, и десятки тысяч ремесленников, подобных предкам И. Д. Ван-дер-Ваальса. В эпоху «золотого века» Лейден возрождается и как одна из мировых столиц сукноделия. Выражения «тонкое лейденское сукно», «лейденский камлот» стали в Европе столь же общеупотребительными, как столетие спустя термин «лейденская банка» (ее изобрел в 1745 г. лейденский профессор П. Ван-Мусхенбрук).

Но «золотой век» постепенно сменяется застоем, а затем спадом. Бесперывные войны конца XVII—начала XVIII в., коснувшиеся и Нидерландов, истощили страну. Крупная буржуазия и аристократия провинций и городов, ожесточенно сопротивляясь любым попыткам организации центральной власти, препятствовали проведению последовательной и отвечающей общенациональным интересам внутренней и внешней политики. Торговля и промышленность Голландии хирели, уступая в конкурентной борьбе другим странам, в особенности Англии, быстро обгонявшей страну каналов по уровню капиталистического развития. Резко упал такой, быть может, самый яркий для Голландии показатель, как темпы осушения земель.

Еще за два-три десятилетия до того как стал разлагаться хозяйственный механизм страны, начала утрачивать былой блеск и самобытность голландская живопись. Пережив расцвет, в безжизненное эпигонство впала национальная литература. Охвативший всю страну спад не миновал и Лейдена. Угасала торговля, с невероятной быстротой одна за другой закрывались суконные мануфактуры, от стотысячного населения в 1710—1714 гг. осталось 30 тыс., город аграризировался.

Пожалуй, только наука Нидерландов продолжала удерживать позиции. По существу в период кульминации «золотого века» экономики и искусства (середина XVII столетия) «золотой век» голландской науки лишь только начался. Среди его творцов следует в первую очередь назвать

Х. Гюйгенса, Б. Спинозу, А. Ван-Левенгука, Я. Сваммер-дама и лейденских профессоров Г. Бургаве, В. Я. Гравезанде, П. Ван-Мусхенбрука и Б. Альбина. Уместно заметить, что кроме первых двух и последнего все они — питомцы Лейдена, да и Гюйгенс тоже слушал там лекции.

В эпоху «батавского Гипократа» Бургаве, ставшего профессором в 1708 г. и читавшего медицину, ботанику и химию, Лейденский университет — в зените европейской славы. Число его студентов достигает рекордного уровня — около 2 тыс. (столетие назад их было в два раза меньше, а в 1575 г., когда университет открылся, — только двое). Они съезжаются со всех концов света, среди них будущие знаменитости: голландец Г. Ван-Свитен, швед К. Линней, швейцарец А. Галлер и др. В 1726 г. среди 120 студентов медицинского факультета было 40 англичан, 20 немцев; в университете учились французы, греки, арабы, до десятка русских. Несколько лекций Бургаве прослушал в Лейдене Петр I, ученик Бургаве Л. Л. Блюментрост стал первым президентом Петербургской Академии наук.

Но в середине XVIII в. эра бесспорного первенства Батавской Академии среди университетов Европы уходит в прошлое: влияние общенационального спада не могло не сказаться и на науке. Внутри страны, — а в этот период действуют еще четыре университета, Франекерский, Гронингенский, Утрехтский и Хардевейкский, — Лейденский университет сохраняет главенство. И тем не менее первоклассных ученых в Лейдене уже нет, не устаивают университет своим присутствием светила европейской науки, редет контингент студентов-иностранцев, резко падает и число голландских студентов. От двухтысячной студенческой братии времен Бургаве через полстолетия остается человек 500—600, причем две трети из них записаны на юридический и богословский факультеты, естественные же науки хиреют.

Всё больше в городе покинутых домов, исчезают рынки, замирает жизнь каналов, умолкают веселье и разноязыкое многоголосье студенческой вольницы, и Лейден постепенно принимает тот меланхолический и завораживающий облик уснувшего города, поразительно схожие описания которого оставили нам писатели и путешественники прошлого столетия:

«Еще въезжая в Лейден, ощущаешь холод мертвого города. . . на широких улицах, на площадях, на перекрестках не видишь никого, кроме нескольких рассеянных по

огромному пространству прохожих, которые кажутся уцелевшими после опустошившей город эпидемии! Вдоль маленьких улиц часто идешь по траве, по обе стороны запертые двери и ставни, полная тишина, как будто жители погружены в какой-то сверхъестественный сон. . . От моста к мосту, от канала к каналу, от острова к острову часами бродишь в поисках жизни и шума старинного Лейдена, но не находишь ничего, кроме безлюдья, тишины и воды, отражающей мрачное величие города» (Э. де Амичис [2, с. 214]);

«Город. . . доживает свой век на берегах умирающего старика Рейна. . . Ни судов, ни барок, ни даже шляпок. Над невозмутимой поверхностью их [каналов] только носятся тучи комаров. . . да стаи уток! . . . В этих пустынных улицах можно пройти из конца в конец и не встретить никого. . . Можно подумать, что город очарован и обитатели его погружены в бесконечный сон. Во многих местах на мостовой пробивается трава, что показывает отсутствие всякой езды в Лейдене» (М. Вернер [3, с. 165—168]);

«Какая-то кроткая улыбка медленной смерти лежит будто на всем — на домах и улицах» (Вас. И. Немирович-Данченко [4, с. 452]).

Общеголландский спад достиг низшей точки в 1810 г., когда потерпевшая экономический и политический крах страна утратила национальную независимость и была включена Наполеоном в состав Французской империи. Однако не только бедствия и унижения принесло голландцам французское господство: оно подорвало традиционный нидерландский партикуляризм, веками препятствовавший консолидации городов и провинций страны в единое государство с эффективной федеральной властью. Это случилось после падения Наполеона и восстановления в 1813 г. национальной самостоятельности: начинается медленный, в первые годы едва заметный, но неуклонный подъем экономики.

В 1824 г. учреждается мощное Нидерландское торговое общество, приступившее к планомерной и безжалостной эксплуатации колоний. В следующем году вступает в строй Североголландский канал, до открытия Суэцкого крупнейший в мире. В 1837 г. открывается первая в Голландии железная дорога и начинает выходить научно-публицистический ежемесячник «Вожатый (De Gids)», ставший оплотом либеральной буржуазии. В 40-х годах голландцы восхищаются мир осуществлением грандиозного

проекта: насосами, приводимыми в действие гигантскими паровыми машинами, они осушают Харлемское озеро — как бы в наказание за ужасное наводнение, которое оно в 1836 г. произвело в Лейдене.

В период французской оккупации Лейден пострадал, видимо, больше, чем другие города Нидерландов. И дело тут не только в грабительских поборах и окончательном разрушении городской экономики. 12 января 1807 г. в центре Лейдена на канале Рапенбург взорвалось груженное порохом французское судно. Страшный взрыв (он был слышен даже в Амстердаме) стер с лица земли целые кварталы по обе стороны канала, погибло множество лейденцев, а за районом катастрофы надолго закрепилось красноречивое название «Руины».

Что касается лейденской Академии, то в эту мрачную эпоху она едва ли испытала особые трудности. Скорее даже ее значение повысилось, поскольку французы, проводя политику централизации, закрыли университеты Утрехта, Франекера и Хардевейка. А в районе Руин через несколько десятилетий после взрыва для университета было выстроено новое здание. С обретением страной независимости экономика города начала понемногу оживать, активизировали деятельность основанные в Лейдене еще в XVIII столетии Общество нидерландской литературы и математическое общество Матезис («*Mathesis scientiarum generis* — Математика — прародительница наук», лат.).

В 1820 г. Лейденский университет окончил, а в 1831 г. получил в нем кафедру права И. Р. Торбеке, человек, которому суждено было сыграть выдающуюся роль в истории своей родины. Он стал блестящим лидером либеральных сил страны, которые в революционном для всей Европы 1848 г. добились радикального ограничения королевской власти и перехода к буржуазно-демократической форме правления. В последующие два десятилетия в трудной борьбе с консерваторами и клерикалами Торбеке удалось провести ряд важных реформ, которые вывели Голландию из длительной полосы застоя и направили ее по пути интенсивного капиталистического развития.

Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс родился в Лейдене 23 ноября 1837 г. в доме № 972 по улице Яна Фоссена [226], в семье плотника Якобуса Ван-дер-Ваальса и его жены Элизабет, в девичестве Ван-ден-Бурх. Имя мальчик, вероятно, получил в честь деда с материнской стороны



*Рис. 1. Дом, где родился Ван-дер-Ваальс
(фото 1984 г.)*

Иоганнеса Дидерика Ван-ден-Бурха, маляра и стекольщика. Будущий ученый был первым из девяти детей четы Ван-дер-Ваальсов (три дочери и шесть сыновей), из них некоторую известность приобрели Герардус, ставший крупным колониальным чиновником, и Хендрик Герардус, переводчик с санскрита [232]. О родителях Ван-дер-Ваальса, о его детских и юношеских годах никаких сведений не сохранилось. Известно только, что скромные средства семьи позволили мальчику получить лишь начальное образование, а потом в течение некоторого времени посещать так называемую неполную среднюю школу [221].

Впрочем, надо сказать, что в те времена среднего обра-

зования в Голландии — да и в других странах — фактически не существовало, а об университете юноша из низших классов не мог и мечтать, ибо для этого молодой человек лет до 23—25 должен быть избавлен от забот о хлебе насущном (да и за лекции и экзамены взималась плата). Кроме того, для поступления в университет требовалось знание классических языков (это ограничительное правило было отменено в Голландии только в 1917 г.), и, следовательно, путь к высшему образованию пролегал через дававшие соответствующие знания гимназии, латинские школы, атенеумы¹ и другие подобные учебные заведения, заниматься в которых, не бросая работы, было невозможно.

Даже начальное образование в те годы — и многие десятилетия спустя — не было в Голландии ни бесплатным, ни обязательным, хотя и всячески поощрялось общинными властями. С другой стороны, важно отметить, что для того времени уровень преподавания в голландских начальных школах считался весьма высоким — на сей счет имеются самые авторитетные свидетельства (см., например, [5, с. 45—111; 6, с. 165, 179]). Во многом это было связано с принятым еще в 1806 г. законом, который отделил начальную школу от церкви и регламентировал рациональную государственную систему инспекции школ и контроля квалификации преподавателей. Большую роль в нидерландском народном образовании играли также общественные организации, от могущественного Общества всеобщей пользы до более скромных вроде уже упоминавшегося Матезиса, опекавшего несколько лейденских начальных школ.

Конечно, в наши дни голландская начальная школа той поры показалась бы убогой. Все предметы — чтение, письмо, арифметику, начала геометрии, истории, географии и естественных наук, пение (закон божий отсутствовал) — вел один учитель. Все дети занимались в одном, притом не слишком просторном, помещении, которое часто разделялось на «классы» легкими занавесками. Если учеников было больше семидесяти, педагог имел право на «ученического учителя» (своего рода мальчик-подмастерье), если их число было больше ста, назначался помощник учителя, и, наконец, когда учеников набиралось

¹ Атенеум (полное название Атенеум иллюстре; смысл названия — славный храм Афины, светлая обитель разума) — учебное заведение университетского типа, не имеющее, однако, права присуждать ученые степени.

свыше полутораэта, обучение вели трое: учитель, его помощник и «ученический учитель» [6, с. 176].

Вероятно, лет в пятнадцать-шестнадцать Ван-дер-Ваальс из школьника превращается в «ученического учителя». А с 1856 г. начинается, так сказать, экзаменационный период его жизни, занявший, ни много ни мало, семнадцать лет. За этот период Ван-дер-Ваальс сдает бесчисленное множество экзаменов, получая, как говорят в Голландии, «акты» — удостоверения о познаниях в тех или иных дисциплинах, дающие право занимать все более высокие места в многоступенчатой иерархии системы начального образования. Сохранились акты Ван-дер-Ваальса по немецкому и французскому языкам, «акт преподавателя третьей степени» [226]. Им были получены также акты по основам математических и естественнонаучных дисциплин. К концу 50-х годов он уже — помощник учителя начальной школы в Лейдене. 12 октября 1860 г. Комиссия по начальному образованию провинции Южная Голландия после очередной успешной сдачи экзамена присуждает Ван-дер-Ваальсу «акт квалификации учителя», дающий право преподавать математику. Через год он завоевал «основной акт преподавателя», позволявший занимать должность директора начальной школы; имеется указание [221, с. 149], что вскоре он получил такую должность в вечерней школе Гааги. Едва ли можно сомневаться в том, что у Ван-дер-Ваальса рано обнаружили способности к наукам и задатки педагога, иначе необъяснимы ни неуклонное восхождение по «учительской лестнице», ни необычный для староголландского уклада решительный разрыв с профессиональной семейной традицией.

В 1862 г. молодой учитель впервые появляется в Лейденском университете и избирает предметом своих занятий математику. Естественно, он не мог стать полноправным студентом — классических языков он не знал, да и оставить работу в школе было бы безумием. Но вольнослушатели в университет допускались, правда, не более чем на четыре курса лекций в год, требовалось лишь уплатить определенную сумму — гульденов 40 за годовой курс (учитель начальной школы получал порядка 400 гульденов в год).

Первым профессором Ван-дер-Ваальса был Г. Я. Фердам, сам питомец Лейдена, ведущий математик Голландии середины прошлого столетия. В университете Фердам преподавал с 1839 г., но еще раньше — совсем в юные

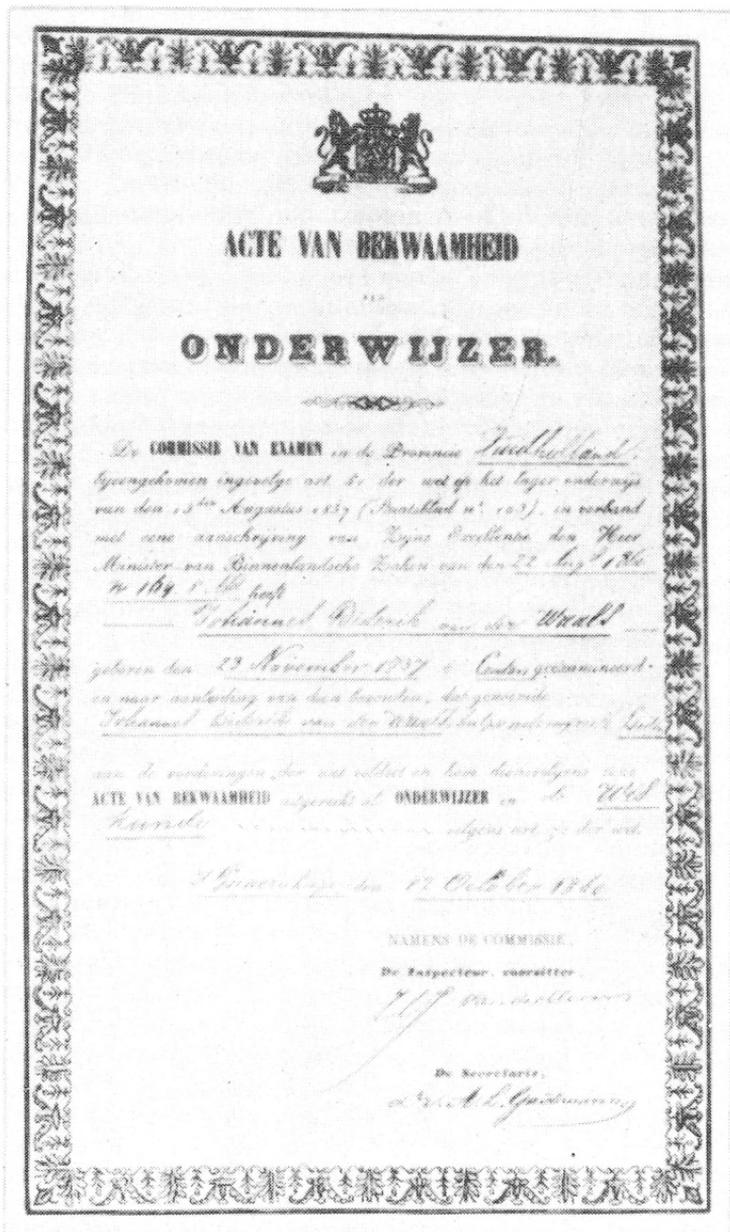


Рис. 2. Один из учительских актов Ван-дер-Ваальса



Рис. 3. Лейденский университет

годы — прославился по всей стране как победитель многих математических конкурсов. Им было написано большое число учебников элементарной и высшей математики (и среди них — руководство по математической логике, изданное в 1848 г.), механики. Как правило, эти учебники многократно переиздавались, некоторые из них переводились на немецкий язык. Фердам состоял членом Амстердамской Академии наук, Голландского научного общества (ГНО) и многих других научных обществ, в том числе Пражского. Обладая широким математическим кругозором, лейденский профессор все же отдавал предпочтение прикладным задачам, а особую тягу испытывал к геометрии

ческим разделам, — может быть, потому, в частности, что обладал великолепным даром чертежника. Фердам сам иллюстрировал свои труды, а в искусстве сложного чертежа с ним не могли соперничать профессиональные граверы. И не исключено, что именно фердамовские лекции, первые из прослушанных в университете, сыграли решающую роль в формировании «геометрического» склада научного мышления Ван-дер-Ваальса.

В начале 60-х годов здоровье Фердама пошатнулось, и на лекциях его все чаще приходилось заменять Д. Биренс-де Гану, назначенному экстраординарным профессором в 1863 г. (полную профессуру он получил после смерти Фердама). Биренс-де Ган в 1847 г. защитил под руководством Фердама докторскую диссертацию с отличием и уже к 60-м годам получил широкую известность в математических кругах Голландии и других стран, стал членом Амстердамской Академии наук, ГНО, членом-корреспондентом Британской ассоциации содействия наукам, почетным доктором Эдинбургского университета, почетным членом Казанского физико-математического общества. Авторитет Биренс-де Гану стяжала деятельность двух родов. Во-первых, голландский математик занимался составлением обширнейших и чрезвычайно полезных широкому кругу ученых и инженеров таблиц определенных интегралов (этот капитальный труд объемом свыше 600 страниц переиздавался еще в 1939 г.!). А во-вторых, он много и плодотворно трудился в области истории математики, в основном голландской (в частности, разыскал и издал с комментариями неизвестные математические мемуары Стевина, Спинозы, Гюйгенса). В Лейдене Биренс-де Ган был известен также своей общественной деятельностью: долгие годы он состоял деканом городской меннонитской общины и руководил обществом Матезис.

Работы Биренс-де Гана носили ярко выраженный компилятивный характер, даром математика-творца он не обладал, как не обладал и даром педагога. И, наверное, не случайно, что когда Лоренцу, слушавшему его лекции в 70-х годах, спустя полвека по торжественному случаю нужно было «помянуть добрым словом» своего бывшего профессора, он сделал упор на том, что для молодежи тот являл собой «пример неукротимой и напряженной деятельности» [7, с. 183]. От похвал лекциям Биренс-де Гана деликатный Лоренц воздержался.



Рис. 4. Профессоры Лейденского университета

Верхний ряд: Г. Я. Фердам, П. Ван-Гер; нижний ряд: Л. Биренс-де Ган, Ф. Кайзер

Надо полагать, что и Ван-дер-Ваальс не был в восторге от преемника Фердама и, может быть, поэтому решил дополнить свою программу курсом математической астрономии, хотя первоначально его интересовала лишь математика. Впрочем, вполне вероятно также, что он осваивал астрономию для расширения своего диапазона как школь-

ного учителя. Однако кажется, что основная причина все же другая: лейденские лекции по астрономии привлекали в первую очередь блеском и обаянием личности читавшего их профессора Ф. Кайзера. Так, известно, что именно эти лекции послужили Лоренцу главным стимулом поступления в Лейденский университет.

Уже в ранней молодости Кайзер становится известен всей стране благодаря замечательным астрономическим наблюдениям — он обладал феноменально острым зрением — и расчетам. В 1835 г. Лейденский университет присуждает Кайзеру докторскую степень *honoris causa*. Достижения молодого ученого пробуждают у голландцев интерес к астрономии, интерес, который перерастает во всеобщий энтузиазм после выхода в свет в 40-х годах кайзеровского двухтомного «Звездного неба» — мастерски написанной, популярной и увлекательной энциклопедии астрономических знаний. Этот энтузиазм Кайзер умело использует в своей энергичной кампании за создание в Лейдене новой астрономической обсерватории. Правительство отказывается в средствах, и Кайзер объявляет общенациональную подписку. Собрана солидная сумма — 13 тыс. гульденов, и в 1858 г. приступают к строительству. Огромную помощь своим трудом безвозмездно оказывают воодушевленные профессором лейденские студенты. В 1861 г. обсерватория начинает действовать. Интересно, что при ее проектировании были использованы чертежи самого передового в те времена астрономического учреждения — Пулковской обсерватории, присланные Кайзеру из Петербурга ее основателем и первым директором знаменитым В. Я. Струве, в 1832 г. избранным иностранным членом ГНО. Вначале штат обсерватории смехотворно мал, и снова Кайзера выручают студенты-добровольцы. Начинаются исследования, результаты которых уже вполне соответствуют лучшим мировым стандартам. Авторитет Кайзера растет: помимо голландских научных организаций в свои ряды зачисляют его лондонские Королевский институт и Королевское астрономическое общество, Берлинская Академия наук. . .

Как преподаватель Кайзер считался гордостью и своего рода достопримечательностью Лейденского университета. Для голландцев в те времена физико-математический факультет Лейденского университета был факультетом Кайзера. На его вдохновенные лекции стекались студенты всех специальностей, приходили даже филологи и теологи.

Удивительно, что этот неизменно исполненный оптимизма и кипучей энергии ученый, сумевший сделать так много для своего университета, для голландской науки, был человеком не легкой судьбы (он с 13 лет зарабатывал себе на жизнь) и крайне хрупкого здоровья: его постоянно преследовали головные боли, он простужался при малейшем сквозняке, холодная погода вызывала у него недомогания. Спустя три года после смерти ученого на праздновании трехсотлетия Лейденского университета в торжественной речи ректора говорилось: «Что притягивало нас в Кайзере почти неодолимо? Его наука, его глубокие знания, проницательность его ума, его удивительный талант педагога? Да, все это было, но было и еще нечто иное — абсолютная, безграничная любовь к науке, любовь, которая горела в нем и которую он умел зажечь в сердцах своих учеников» [8, с. 25].

Сильное влияние личности Кайзера испытал молодой Лоренц. И хотя в студенческие годы он, по его словам, не слишком преуспел в астрономии, решение стать физиком пришло к нему во многом благодаря Кайзеру. Этот блестящий ученый и чрезвычайно благожелательный учитель сыграл важную роль и в жизни Ван-дер-Ваальса, об этом будет сказано немного дальше. Но за приобщение молодого школьного учителя к физике наука должна быть признательна другому лейденскому профессору — П. Л. Рейке. Конечно, представление о физике Ван-дер-Ваальс имел и до Рейке. Однако представление это было скорее превратным, и никаких симпатий физика у него не вызывала. Вот что рассказал со слов Ван-дер-Ваальса Камерлинг-Оннес: «Характерен тот путь, которым Ван-дер-Ваальс пришел к физике. Вначале он ощущал склонность только к математике, достоверность которой была больше всего созвучна его критическому и одновременно жаждавшему глубокой веры духу. Пока он изучал физику только по книгам, ему казалось, что ее послышки произвольны, и тем самым эта наука действовала на него совершенно отталкивающе. Но ему сказали, что тот, кто хочет изучать физику, должен послушать экспериментальные лекции Рейке. И на этих лекциях Ван-дер-Ваальсу вдруг стало ясно, что если физике и не хватает достоверности дедуктивных выводов, то этот недостаток восполняется уверенностью, которую дают эксперимент и наблюдение» [223].

Рейке, окончивший Лейденский университет в 1835 г., в 1854 г. стал ординарным профессором физики своей

alma mater. Этот пост он занимал до 1882 г., когда вышел в отставку по возрасту. Академик, член ГНО (с 1851 г.), Рейке пользовался в научных кругах Голландии немалым авторитетом, его работы регулярно публиковались и за рубежом. Это был чистый эмпирик, вероятно, без высокого полета мысли, но чрезвычайно добросовестный и наблюдательный. Рейке очень много экспериментировал, изучая «поющие пламена» — возбуждение звука нагретыми трубками, свойства электрической дуги — именно он впервые обратил внимание на широко используемое сейчас в электротехнике явление магнитного подавления дуги, возникающей при размыкании электрической цепи.

Опыты Рейке носили характер лекционных демонстраций. И это понятно: во-первых, именно на подобные эксперименты и была рассчитана очень скромная в ту пору лейденская физическая лаборатория (скорее физический кабинет с коллекцией приборов, часть которых сохранилась еще со времен «золотого века»), а во-вторых, главным делом его жизни было преподавание. «Нас, студентов, — вспоминал Лоренц, — больше всего восхищала его скрупулезность. Рейке, который постоянно стремился развивать у студентов практические навыки, не мог допустить, чтобы какой-либо из его демонстрационных опытов не удался. Поэтому он всегда подготавливал их с особой тщательностью и неиссякаемым терпением» [7, с. 183]. В наши дни на лекциях по физике к демонстрации экспериментов нередко относятся как к чему-то второстепенному: вера в физику воспитывается с детства, и убеждать в ее «праве на жизнь» никого уже не приходится. Но в прошлом это было не так, и, как следует из высказывания Камерлинг-Оннеса, именно чистота, четкость и воспроизводимость опытов Рейке впервые заставили Ван-дер-Ваальса уверовать в то, что физика имеет прочную основу.

За долгий преподавательский век через руки Рейке прошло великое множество студентов и докторантов. Он был научным руководителем Ван-дер-Ваальса и Лоренца, его лекции слушали Я. Г. Вант-Гофф и Гуго де Фриз. Велик вклад Рейке также во введение и упорядочение среднего образования в Нидерландах. И тем не менее имя Рейке прочно забыто: молчат энциклопедии, историко-научные трактаты, в лучшем случае парой строк обходятся солидные биографические словари, даже голландские. Удивительно, но именно такого полного забвения и хотел для себя этот странный лейденский профессор. Когда он

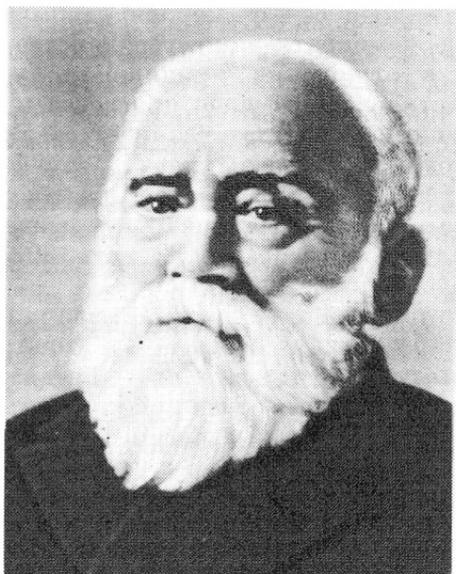


Рис. 5. П. Л. Рейке

умер, некролог с традиционным жизнеописанием напечатан не был. В «Докладах Королевской Академии наук» — а академиком Рейке был 36 лет — поместили лишь краткое сообщение в траурной рамке, в котором говорилось, что, поскольку покойный просил не писать о его жизни и деятельности, Академия и страна могут лишь с глубокой благодарностью почтить его память [9]. При жизни это был одетый неизменно во все черное, никогда не улыбающийся, чрезвычайно педантичный человек, но в то же время благожелательный и объективный учитель и ученый. «Мой научный руководитель, профессор Рейке, — вспоминал Лоренц, — казавшийся студентам неприступным, имел, однако, доброе сердце, в чем впоследствии я мог вполне убедиться» [7, с. 183].

Начало университетских занятий Ван-дер-Ваальса совпало с важными событиями в системе образования страны — событиями, которые непосредственно сказались на судьбе будущего ученого.

В феврале 1862 г. к власти пришел либеральный кабинет министров во главе с Торбеке. С 1849 по 1853 г. этот «резкий министр» уже возглавлял правительство

и сумел тогда добиться от короля важных уступок как в отношении демократизации государственного устройства, так и в отношении расширения сети начальных школ. Но достичь какого-либо прогресса в деле среднего образования он не успел: его кабинет «свалила» консервативная оппозиция. Снова став у руля государства, Торбеке уже в июне 1862 г. вынес на обсуждение Генеральных штатов проект закона об учреждении в стране системы среднего образования. 2 мая 1863 г. закон был подписан королем и вступил в силу.

Согласно этому закону, основная задача новой системы народного образования состояла в том, чтобы «дать многочисленным представителям среднего класса — для которых начального обучения недостаточно — общие знания, необходимые им в жизни, и более или менее подготовить их к коммерческой и промышленной деятельности». По мысли Торбеке, среднее образование должно быть ориентировано не на обучение той или иной профессии, а на воспитание у учащихся «общей культуры в самом широком смысле этого понятия — общей культуры, которая позволит им с наибольшей пользой трудиться на самых различных поприщах» [10, с. 3]. Вводилось два типа средних школ: гражданские школы низшей ступени для детей рабочих и крестьян и повышенные гражданские школы (ПГШ) «для представителей обеспеченных буржуазных классов, у которых, как правило, больше времени для развития способностей, нежели у ремесленников или земледельцев» [10, с. 4]. ПГШ в свою очередь подразделялись на пяти- и трехлетние (предусматривались также вечерние школы обоих типов).

Время самым убедительным образом продемонстрировало благотворность и дальновидность идей Торбеке и его единомышленников: ПГШ в огромной мере способствовали начавшемуся в 70-х годах общенациональному подъему, они явились также базой феноменального взлета голландской науки в конце прошлого — начале нынешнего столетия.

Двенадцать лет жизни Ван-дер-Ваальса теснейшим образом связаны с пятилетними ПГШ. Что это были за школы? Их наиболее близкий аналог — немецкие и российские реальные училища, получившие широкое распространение и официальный статус приблизительно в то же время, что и голландские ПГШ. Принципиальное и радикальное отличие ПГШ, равно как и реальных

училищ, от классических гимназий состояло в переносе центра тяжести учебного процесса на предметы «реального цикла» (физика, математика, механика, химия). Вместе с тем голландские «реалисты» учились пять лет, а не шесть (или даже семь), как их русские или немецкие собратья; совершенно обязательный для России и Германии закон божий в расписаниях ПГШ отсутствовал — любопытный результат взаимной компенсации претензий протестантов и католиков, и, наконец, в ПГШ изучали не два, а три «новых» языка (английский, французский, немецкий) и не зубрили латынь, сохраненную — хотя и в урезанном виде — в России и Германии. Но с освобождением от ига мертвых языков утрачивалась и возможность поступать в университет!

Плата за обучение в ПГШ составляла 30—60 гульденов в год, учеников принимали после вступительных экзаменов, в возрасте 12—14 лет. Уже в 1864 г. открылось девять ПГШ, в которые было зачислено около шестисот школьников. За десятилетие число ПГШ возросло до 39, а учащихся в них — до 3,5 тыс. Для новых школ были нужны и новые преподаватели. Однако несмотря на нехватку учительских кадров, особенно преподавателей «реального цикла», в соответствии с законом от 2 мая 1863 г. к претендентам на место учителя ПГШ предъявлялись весьма высокие требования (место это считалось почетным и хорошо оплачивалось — до 3 тыс. гульденов в год). Преподаватели важнейших дисциплин ПГШ должны были обладать степенью доктора либо кандидата (последняя присуждается успешно окончившим университетский курс, но не защитившим диссертацию). Получить место преподавателя ПГШ можно было и без этих степеней, но в таком случае требовалось сдать особые — и весьма нелегкие — государственные экзамены, иначе говоря, получить специальные акты.

В числе первых перед экзаменационной комиссией по среднему образованию предстал Ван-дер-Ваальс. В начале 1864 г. он приступил к подготовке к акт-экзамену А, сдав который, можно было на равных правах с кандидатами наук претендовать на место преподавателя математики и механики в ПГШ. В выборе профиля будущей педагогической деятельности он не сомневался, несмотря на то что единственный провал произошел у него однажды именно на экзамене по математике [197, с. 8]. Акт-экзамен А представлял собой продолжавшуюся несколько

дней серию испытаний по различным разделам избранных дисциплин с попутной проверкой общей эрудиции. Какое-то представление о требовавшемся объеме знаний можно составить, исходя из того, что только на письменные экзамены отводилось суммарно 12 ч. Как бы там ни было, а 20 июля 1864 г. Ван-дер-Ваальс стал счастливым обладателем акта А. Однако радость сменилась разочарованием, когда выяснилось, что в отношении устройства на работу в ПГШ вышло досадное недоразумение. И — как знать, — может быть, именно в результате этого недоразумения Ван-дер-Ваальс стал физиком, а не математиком!

Вот что произошло. Ван-дер-Ваальс твердо рассчитывал на место преподавателя математики в ПГШ Девентера: о том, что это место после получения акта А для него обеспечено, ему заранее сообщил Рейке. Не дожидаясь исхода экзамена, Кайзер, уверенный в способностях своего вольнослушателя, выдал ему рекомендательное письмо, — а надо полагать, рекомендация знаменитого астронома значила много [196, с. 109]:

«Нижеподписавшийся профессор физико-математического факультета Лейденского университета настоящим удостоверяет, что достопочтенный г-н И. Д. Ван-дер-Ваальс в продолжение 1863/64 учебного года посещал занятия по математической астрономии с великой пунктуальностью и во время занятий постоянно проявлял одаренность, познания и усердие. Нижеподписавшийся в высшей степени очарован скромностью и сдержанностью, проявленными при этом г-ном Ван-дер-Ваальсом. Нижеподписавшийся заявляет, что он считает великой удачей иметь среди своих учеников столь выдающегося молодого человека, как вышеупомянутый Ван-дер-Ваальс, и выражает мнение, что г-н Ван-дер-Ваальс чрезвычайно пригоден в качестве преподавателя средней школы.

Лейден, 11 июня 1864 г.

Ф. Кайзер».

Все было бы прекрасно, если бы не оказалось, что Рейке перепутал: Ван-дер-Ваальсу он пообещал место преподавателя математики, а в министерство сообщил, что направит физика! Этого-то физика и продолжали ждать в Девентере, тогда как вакансию математика там уже заняли. Это был чувствительный удар, способный надолго выбить из колеи многих. Но не Ван-дер-Ваальса... Еще год

напряженных трудов — работа в школе, университетские лекции, подготовка в штурм очередных экзаменационных барьеров — и 12 августа 1865 г. он получил сразу два акта, В и С. Как претендента на место преподавателя ПГШ эти акты уравнили Ван-дер-Ваальса в правах с обладателями докторских степеней соответственно по математике и физике. Экзамены были сданы с блеском, и успех Ван-дер-Ваальса произвел сильное впечатление на лейденцев. Так, Кайзер, который был в числе экзаменаторов, писал: «...ему удалось то, что кажется мне превосходящим человеческие силы» [196, с. 110]. В таком же духе высказался и Камерлинг-Оннес (по поводу экзамена по физике): «Я полагаю, что этот последний экзамен был сдан т о л ь к о ² Ван-дер-Ваальсом (по крайней мере это — редкий случай)» [223]. Рейке, договоренность которого с ПГШ Девентера оставалась в силе, дополнительно отослал туда рекомендательное письмо, сообщавшее, что Ван-дер-Ваальс «представил самые убедительные свидетельства выдающегося таланта и незаурядного прилежания» [221, с. 149]. И 21 сентября Ван-дер-Ваальс был утвержден в должности преподавателя физики девентерской ПГШ [227].

А 27 сентября 1865 г. в жизни Ван-дер-Ваальса произошло событие, которое он, несомненно, и тогда, и все последующие годы считал для себя самым важным: он женился на нежно любимой им восемнадцатилетней лейденке Анне Магдалене Смит. Предлагать руку и сердце девушке, не обретя еще достаточно прочного положения, в Голландии в те времена (да и по сей день) считалось просто немыслимым. Получив же хорошую должность, Ван-дер-Ваальс имел все основания быть уверенным в будущем семьи.

Анна Магдалена была дочерью столяра и шляпницы [223]. Ее старший брат Джозеф Смит, переселившийся в 1866 г. с семьей в Лондон, пользовался в свое время репутацией одного из лучших в мире литографов и художников, специализировавшихся в области зоологической (точнее, орнитологической) иллюстрации. Ван-дер-Ваальс знал свою будущую жену еще девочкой. На ее тринадцатилетие он написал стихотворение, где сравнивал — не претендуя на оригинальность — юную юбиляршу с бутонном розы [232]. Семьи Ван-дер-Ваальсов и Смитов жили

² Выделено Оннесом.

в противоположных концах Лейдена, состояли в разных церковных общинах [232], и поэтому очень может быть, что будущие муж и жена впервые встретились в школе как учитель и ученица.

1 октября 1865 г. Ван-дер-Ваальс известил девентерские власти о своем согласии с назначением, и 24 октября молодые супруги переехали в Девентер [227].

II. Учитель в Девентере и Гааге

Девентер 60-х годов прошлого века. Маленький, опрятный и благополучный городок на берегу реки Эйссел, от Лейдена километров 120 — по голландским масштабам провинция. Около 16 тыс. обитателей; как и повсюду в Нидерландах, много старины и живописных «променадов». Факт, примечательный для русского читателя: в 1814 г. наполеоновский гарнизон был выбит из Девентера русскими казаками под командованием генерал-майора А. Х. Бенкендорфа, позже печально прославившегося «подвигами» совсем иного рода. Девентер — промышленный город. В 1869 г. здесь была открыта первая голландская велосипедная фабрика, а вскоре сплотивший энтузиастов двухколесного транспорта (впрочем, в те времена число колес еще окончательно не определилось) местный клуб под лихим названием «Всегда вперед» положил начало повальной «велосипедизации» Голландии. Пожалуй, больше всего город знаменит своими пряниками, которыми лакомятся по всей стране.

Молодая супружеская чета поселилась в доме на де Хроте Пот [227]. К выбору первого собственного жилья, где хозяйкой предстояло стать юной Анне Магдалене, Вандер-Ваальс подошел со всей серьезностью — как и ко всему остальному, чем ему только ни приходилось заниматься в его долгой жизни. В самом деле, нижний этаж занимал прекрасный книжный магазин, милый его сердцу большого охотника до чтения, в доме слева — мелочная лавка, весьма бесполезная для жены, обзаводящейся хозяйством, в двух шагах справа — место новой службы, девентерская ПГШ.

Школа помещалась в особняке, который построили в 1838 г. для девентерского Атенеума иллюстре, основанного еще в 1630 г. Некогда атенеум процветал, но к середине XIX в. почти перестал привлекать молодежь, так что имелись все основания «подселить» к нему ПГШ,

которую девентерская община открыла одной из первых в стране, — занятия начались 8 сентября 1864 г. [11, с. 7]. Ведущей фигурой в организации школы был Биренс-де Ган. По окончании Лейденского университета он уехал в Девентер, некоторое время преподавал математику в местной гимназии, стал членом муниципального совета города и активно занимался школьными делами. Еще в 1862 г. он добился постановления муниципалитета о необходимости учреждения в Девентере средней школы. И, вероятно, Биренс-де Ган стал бы первым преподавателем математики в ней, если бы в следующем году его не призвали в Лейден на помощь Фердаму.

Первым директором ПГШ назначили доктора М. И. Копа, который взял на себя также преподавание химии,¹ параллельно продолжая обучать этой науке в атенеуме. Физику и математику начал преподавать в ПГШ Ф. С. М. Ван-дер-Виллиген, ученик Рейке, наиболее крупный физик Голландии 40—50-х годов, известный, в частности, тем, что первым начал спектральные исследования электрического разряда в газах. Но еще до конца 1864 г. он уехал в Харлем, где стал директором физического кабинета музея Тейлера — пост, необычайно привлекательный для любого физика: никаких преподавательских нагрузок, богатая коллекция научных приборов и журнал для публикаций. Так в Девентере открылись вакансии преподавателей физики и математики. На место математика взяли А. Я. Ван-Песха, обладателя диплома гражданского инженера.

В октябре 1865 г. Ван-дер-Ваальс начал преподавать физику в девентерской ПГШ, с 14 декабря он стал также вести этот предмет в вечернем отделении школы. Также с декабря в связи с болезнью Копа ему передали уроки химии. При открытии в новую школу записались 48 мальчиков, на следующий год их было уже 75, а в конце 1869 г., когда число учащихся перевалило за сотню, ПГШ, которой в особняке атенеума уже стало тесно, переехала в новое здание [11, с. 7]. Что же касается самого атенеума, то он умер естественной смертью в 1872 г., когда желающих учиться в нем не оказалось, — несомненно, добила его конкуренция со стороны ПГШ.

¹ Директорами ПГШ, как правило, назначали преподавателей «реальных» дисциплин.



Рис. 6. Девентер. ПГШ и дом Ван-дер-Ваальса

Наступило лето 1866 г., школьников после экзаменов ² распустили на каникулы, и Ван-дер-Ваальс с женой, ожидавшей ребенка, вернулся в родной Лейден, где временно обосновался у ее родителей на Купертсхрахт [224] — дом Ван-дер-Ваальсов был явно перенаселен. Еще будучи в Девентере, Ван-дер-Ваальс предложил свои услуги роттердамской гимназии [221, с. 149]. Позволительно предположить, что его цель была выбраться из девентерской «глубинки» и обосноваться поближе к Лейдену и его университету. В Лейдене Ван-дер-Ваальса ожидало

² В 1866 г. девентерскую ПГШ окончил лишь один (!) юноша; выпускные экзамены он сдал успешно [12, с. 99].

приятное известие: Кайзер сообщил ему, что имеется возможность получить место в Гааге.

В гаагской ПГШ с самого ее основания в 1864 г. физику и математику вел любимый ученик Кайзера Х. Г. Ван-де Санде-Бакхёйзен, закончивший Лейденский университет в 1863 г. В июле 1866 г. Бакхёйзен подал школьному начальству прошение об отставке в связи с приглашением во вновь открытую утрехтскую ПГШ — Утрехт с его университетом привлекал будущего астронома перспективой «быть ближе к науке» [224]. Свой план Бакхёйзен, естественно, предварительно обсудил с Кайзером, а тот сразу же оповестил об открывающейся вакансии Ван-дер-Ваальса.

Нужно было действовать быстро и четко. И 20 июля, когда в отношении Бакхёйзена решение в Гааге еще не было принято, Ван-дер-Ваальс послал властям столицы прошение о предоставлении ему места преподавателя физики и математики гаагской ПГШ — три акта, А, В и С, составили весомое приложение к прошению [228]. А на следующий день по тому же адресу было отправлено еще одно письмо [196, с. 110]:

«Г-н И. Д. Ван-дер-Ваальс, который на высшем экзамене, предусматриваемом законом о среднем образовании, дал своим экзаменаторам повод для весьма волнующих публичных высказываний, не нуждается ни в моих похвалах, ни в моих рекомендациях. Но я рад заявить, что всегда буду рассматривать как честь и привилегию возможность относить г-на И. Д. Ван-дер-Ваальса к своим ученикам, а также свое участие в его обучении. Несомненно, г-н Ван-дер-Ваальс необыкновенно одарен и обладает усердием и настойчивостью, благодаря чему ему удалось то, что кажется мне превосходящим человеческие силы. С необыкновенными способностями, особенно к математике, физике и астрономии, г-н Ван-дер-Ваальс сочетает строжайшую нравственность, и, поскольку, сверх того, он является весьма опытным педагогом, я полагаю, что для среднего образования будет удачным приобретением, если будет привлечен такой человек, как г-н Ван-дер-Ваальс.

Лейден, 21 июля 1866 г.

Ф. Кайзер,

профессор физико-математического факультета
Лейденского университета».

31 июля по обоим прошениям были вынесены положительные решения: Бакхёйзена отпустили в Утрехт, а освободившееся место — на него рассчитывали еще семь претендентов! — предоставили Ван-дер-Ваальсу. И хотя Ван-дер-Ваальс сразу же уведомил девентерское руководство о своем намерении, молниеносная «гаагская операция» поставила ПГШ Девентера в нелегкое положение. Ибо к началу нового учебного года она сразу оказывалась как бы без трех сотрудников: физик уходил, а Коп — директор и преподаватель химии — в июне умер. Неудивительно, что девентерский муниципалитет стремился оттянуть отставку Ван-дер-Ваальса, которую тот испрашивал с 1 сентября [224]. Но до конфликта дело не дошло: девентерцам удалось подыскать замену. Это был Х. В. Схрёдер-Ван-дер-Колк, известный в научных кругах превосходными физическими и физико-химическими исследованиями. Ван-дер-Ваальс на пару дней съездил в Девентер, где 12 сентября городские власти дали согласие на переход в Гаагу, тепло поблагодарив при этом за услуги, оказанные школе и городу.

Еще более радостное событие произошло, когда он вернулся в Лейден: 14 сентября в семье появился первенец — Анн Мадлен. Но нужно было спешить на службу, и, оставив жену и новорожденную на попечение Смитов старших, Ван-дер-Ваальс отбыл в Гаагу. 17 сентября он впервые предстал перед новыми учениками — начался десятилетний гаагский период жизни ученого [224].

Гаага — резиденция короля, правительства и Генеральных штатов Нидерландов, город знати, коммерсантов, рантье, чиновников, в том числе самых высокопоставленных. Город утопает в зелени, многие дома напоминают скорее загородные виллы. Богатейшие музеи, Академия живописи, консерватория, роскошные магазины и отели. В 3—4 км от города — фешенебельный морской курорт Схвенинген, песчаными дюнами, широкой прибрежной полосой и отлогостью берега напоминающий Рижское взморье. Первой из голландских городов Гаага стряхнула с себя сонное оцепенение векового застоя и с середины прошлого столетия вступила в эпоху буржуазного процветания. Ее население, 66-тысячное в 1850 г., в 1878 г. перевалило за 100 тыс., город быстро расширялся, благоустраивался, обзаводился элегантными общественными

зданиями, новейшими транспортными и осветительными средствами.

Открывшаяся в 1864 г. первая гагская ПГШ³ — ныне школьный комплекс им. Торбеке — до 1873 г. помещалась неподалеку от центра города, на улице Вестэйнде, под одной крышей со старой городской классической гимназией, в солидном, но унылого вида трехэтажном здании, принадлежавшем прежде богатому купцу. Отделанные ценными породами дерева стены и чересчур высокие потолки делали школу неуютной, ученики называли ее сараем. Ван-дер-Ваальс сначала жил на набережной Принсенхрахт («лучшая улица города. . . прекрасно отстроена. . .», — отзывался о ней русский путешественник середины прошлого века [13, с. 127]). Несколько месяцев спустя, 8 января 1867 г., он выписался из Девентера [227], а на следующий день перевез жену и дочку из Лейдена и поселился с семьей в доме № 84 по Вагенстрат, извилистой и многолюдной улице, ведущей от вокзала к центру Гааги.

В июне 1868 г. появилась на свет вторая дочка, Жаклин Элизабет, а через три года — третья, Иоганна Дидерика, названная так в честь отца, наверное, уже разуверившегося в возможности появления наследника. Потребовалось жилище попросторней, и Ван-дер-Ваальсы переселились в свой последний гагский дом — на Зюйд-вал. В школе тоже стала ощущаться теснота, и в 1874 г., когда число учащихся по сравнению с исходной цифрой 44 возросло в четыре раза, она переехала в особняк на Блейенбурх, неподалеку от Плейн, центральной площади города.

В 1866—1869 гг. Ван-дер-Ваальс преподавал математику, физику и космографию в 3-м, 4-м и 5-м классах ПГШ (в 1867/68 учебном году он вел еще алгебру во 2-м классе), в 1869—1877 гг. — физику и космографию в тех же классах, с 1866 по 1873 г. он также преподавал физику в первых четырех классах гимназии. Занятия начинались в 9 ч, пять дней в неделю у школьников было по шесть уроков с обеденным перерывом с часа до двух, в субботу — четыре урока, но без перерыва. Преподавательская нагрузка Ван-дер-Ваальса составляла обычно 14—16 ч в неделю (в начальный период, когда он вел уроки

³ Информация о гагской ПГШ и работе в ней Ван-дер-Ваальса, фото (рис. 7), а также большая часть сведений о гагском периоде жизни ученого любезно предоставлены директором Муниципального архива Гааги г-ном К. Бордевейком [224, 228, 229].

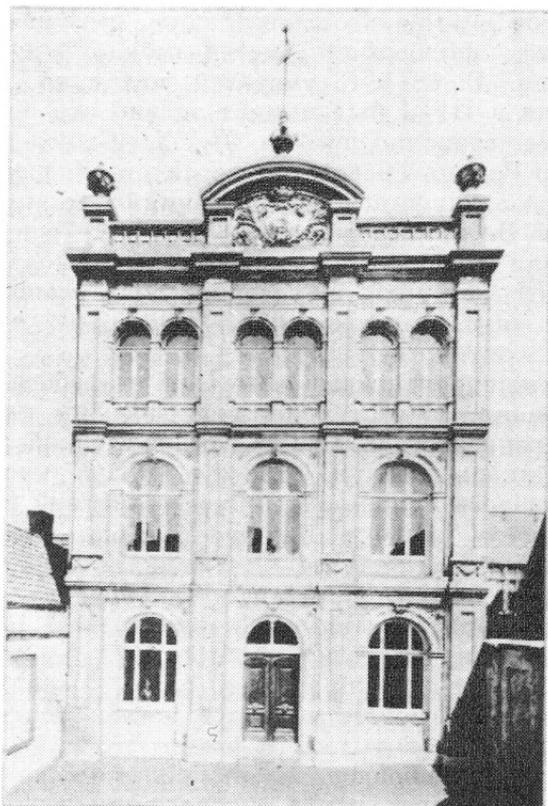


Рис. 7. Гаага. ПГШ на Блейенбург

и в гимназии, она была больше). В первые три гаагских года в учебной неделе Ван-дер-Ваальс ни одного полностью свободного от уроков дня не имел: за 1872—1876 гг. сведений не сохранилось, но в 1876/77 учебном году по причине, которая будет ясна из дальнейшего, у него появляется свободный день — суббота.

О достаточно высоком уровне преподавания в гаагской ПГШ свидетельствует то, что в числе ее учителей, помимо Ван-дер-Ваальса, было еще несколько выдающихся — во всяком случае в масштабе Нидерландов — фигур. Уже называлось имя Ван-де Санде-Бакхёйзена, ставшего в 1872 г. лейденским профессором, в 1873 г. академиком и в 1888 г. председателем физико-математического отделения (ФМО) Амстердамской Академии наук. К. Беллар-Спрёйт, физик по образованию, обучавший

школьников химии и естествознанию, стал впоследствии профессором философии Амстердамского университета, академиком. В 1871 г. учителем механики, геометрии и черчения в ПГШ был принят только что получивший в Лейдене степень доктора П. Х. Схоуте, будущий профессор Гронингенского университета, академик, математик, прославившийся исследованиями по многомерной геометрии. До приглашения в 1884 г. в Лейден профессором истории нидерландской литературы преподавал в гаагской ПГШ историю, географию, политэкономия, голландский язык и литературу Я. Тен-Бринк, плодовитый писатель, критик, литературовед.

С учреждением школ нового типа потребовались и новые учебники. Целый ряд таких пособий подготовили первые преподаватели ПГШ. Так, в учебной программе гаагской школы для 5-го класса в 1876/77 учебном году предписывалось использовать курс геометрии Ван-Песха, девентерского коллеги Ван-дер-Ваальса, «Основы механики» Бакхёйзена, учебник химии В. Ф. Коппесхара, заменившего в Гааге Спрёйта; для преподавания физики был принят капитальный курс, написанный И. Босхой, имя которого еще не раз будет упомянуто.

Обязанности учителя Ван-дер-Ваальс выполнял с присущими ему добросовестностью и методичностью. Новый преподаватель, говорилось в отчете муниципалитета за 1866 г., оправдал «первоначальные ожидания как в отношении своих познаний, так и в отношении педагогических способностей. Пусть только состояние здоровья не послужит помехой его усердию! Большое число часов, отводимое программой его урокам, вероятно, нуждается в изменении. . .». Отчет за следующий, 1867 г. гласил: «Что касается преподавания Ван-дер-Ваальса, то мы можем лишь повторить похвалы нашего предыдущего отчета с первыми впечатлениями от его уроков». Гораздо восторженнее отзывались в 1867 г. о Ван-дер-Ваальсе попечители гимназии: «Этот преподаватель владеет искусством вести урок, он педагог, умеющий приковать внимание доходчивым изложением, закладкой прочных основ, отсутствием малейшей боязни повторять и повторять, пока не будет достигнуто совершенно ясное понимание, — вне зависимости от того, получится ли при этом полностью связный урок или нет. Преподаватель не просто держит речь, но беседует с учениками, заставляет их самих понять, достаточно ли они охватили, проработали и продумали

то, что он им говорит. Мы без колебаний последовали его предложению пересмотреть расписание с тем, чтобы впредь каждый класс слушал его объяснения одного из разделов физики: 1-й — теплоты, 2-ой — магнетизма и статического электричества, 3-й — динамического электричества, 4-й — света и звука».

Но Ван-дер-Ваальс расценивал плоды своих уроков далеко не так оптимистично, во всяком случае когда речь шла о гимназии, а не о ПГШ с ее «реальной» программой. Он высказывался в том духе, что в гимназии физике не следует придавать такого значения, чтобы от оценок по этому предмету зависела возможность перехода в следующий класс. Однако, по мнению Ван-дер-Ваальса, интерес к таким темам, как теплота, магнетизм и электричество, свет и звук, все-таки следует всячески пробуждать, но не изучением таинств теорий, а многочисленными примерами практических приложений. И в отношении математики требования не должны быть высоки, иначе точные науки будут восприниматься лишь как бесполезное приложение к основной учебной программе.

Ван-дер-Ваальс наверняка был из тех учителей, которых школьники побаиваются, и тем не менее он отнюдь не стремился сделать из своих питомцев «маленьких ученых», «втолкнуть» в них как можно больше книжной мудрости. Скорее он ставил перед собой просветительские цели: довести до сознания школьников самые основы физики, пробудить в них живой интерес к науке и технике. Свидетельством тяги к просветительству и прогрессивности педагогических взглядов можно считать и тот факт, что в конце 1871—начале 1872 г. Ван-дер-Ваальс (вместе с Тен-Бринком) начал читать лекции по точным наукам и литературе девочкам из «образованных кругов». И, безусловно, не обошлось без участия Ван-дер-Ваальса открытие в октябре 1873 г. при ПГШ трехлетнего отделения для девочек, куда записалось 35 учениц.⁴ А между тем дело женского среднего образования в это время находилось в Голландии в самом зачаточном состоянии (закон 1863 г. на девочек не распространялся).

К просветительской деятельности Ван-дер-Ваальса относится и его участие в работе гаагского общества «Дилigencia».⁵ Эта организация была основана в 1795 г.

⁴ В это время в ПГШ училось 108 мальчиков, а в гимназии — 54.

⁵ Diligentia — «усердие», «тщательность», «старательность» (лат.).

как клуб для «занятий экспериментальной философией». Во времена Ван-дер-Ваальса в прекрасном здании «Дилигенции» располагались кабинеты с научными приборами и коллекциями, выставочные помещения и лекционный зал, где по пятницам с часовыми сообщениями на естественнонаучные и технические темы выступали члены клуба или авторитетные приглашенные докладчики.⁶ С 1872 г. началась публикация годовых сборников прочитанных докладов. Ван-дер-Ваальса приняли в «Дилигенцию» в 1868 г. (кроме него только один из его коллег по ПГШ входил в это общество). Известно, что он по меньшей мере дважды выступал там с докладами. В середине 70-х годов он прочел лекцию об электромагнитных эффектах [2], а в начале 80-х — в это время Ван-дер-Ваальс уже жил в Амстердаме — он рассказал о явлениях в разрядных трубках [13].

В «Дилигенции» состояла интеллектуальная элита города. Конечно, в жизни элегантной Гааги небогатая внешними эффектами научная деятельность не занимала такого места, как в Лейдене, — городе, по выражению П. Эрнфеста, «сводящемся к профессорам» [14, с. 89]. Однако и в Гааге было несколько видных ученых-академиков, которые благодаря своим высоким постам, вероятно, пользовались не меньшим влиянием, чем лейденские «олимпийцы». Безусловно, именно в «Дилигенции» Ван-дер-Ваальс впервые вошел в научное сообщество уже не как ученик, но как ученый. И еще можно полагать, что именно «Дилигенция» положила начало контактам Ван-дер-Ваальса с Босхой.

И. Босха происходил из семьи, издавна известной в Голландии своей ученостью. В 1844—1848 гг. он учился в амстердамской латинской школе, где математику и физику преподавал Ван-дер-Виллиген. Когда тот переехал в Девентерский атенеум, Босха, увлеченный физикой и понимавший, что лучшего учителя ему не найти, также уехал в Девентер. В 1850 г., окончив атенеум, Босха поступил в Лейденский университет, где через четыре года под руководством Рейке защитил докторскую диссертацию «О дифференциальном гальванометре». После короткой стажировки в Берлине Босха вернулся в Лейден и до

⁶ Впоследствии там выступали Лоренц, де Фриз и другие крупнейшие ученые Голландии.

1860 г. проработал там ассистентом Рейке, выполнив несколько первоклассных экспериментальных исследований. Так, в частности, в 1855 г. он впервые применил компенсационный метод измерений электродвижущих сил, который впоследствии получил повсеместное распространение в электроизмерительной технике. Наибольшую же славу принесли Босхе эксперименты по проверке справедливости закона сохранения энергии для электрических цепей с гальваническим элементом. В 50-х годах прошлого столетия этот закон еще не получил окончательного и всеобщего признания, и результаты Босхи сыграли немаловажную роль в осознании универсального характера фундаментальнейшего принципа физики.

В Лейдене Босха, конечно, не мог не подпасть под обаяние личности Кайзера. Ученик и сотрудник Рейке, он стал организатором добровольной студенческой помощи строительству новой лейденской обсерватории, помогал Кайзеру в астрономических исследованиях. Впоследствии Босха работал во многих областях физики, но больше всего он тяготел к ее метрологическому аспекту, — вероятно, сказалось влияние Кайзера, неутомимого ревнителя точности астрономических измерений.

В период с 1860 по 1863 г. Босха преподавал физику и математику в военной академии своего родного города Бреды, а следующее десятилетие провел в Гааге на посту инспектора среднего образования. Он стал одним из тех, кому Торбеке доверил воплощение в жизнь закона о ПГШ. Босха занимался организацией школ, подбором и инспектированием преподавательских кадров, возглавлял государственные комиссии по приему выпускных экзаменов. Благодаря энтузиазму и настойчивости Босхи ПГШ получили великолепно оборудованные по тем временам физические и химические кабинеты, в которых преподаватели имели даже возможность вести научную работу. В 1865 г. увидел свет «Курс физики» Босхи, ориентированный специально на ПГШ. Этот курс систематически обновлялся автором и в течение 30 лет выдержал семь изданий.

Занимаясь административной деятельностью, Босха не порывал и с наукой. Не располагая возможностями для собственных экспериментов, он как энтузиаст метрологии занялся анализом и корректировкой ряда экспериментальных данных знаменитого французского физика В. Реньо о теплофизических свойствах газов, паров и жидкостей. Босха показал, что некоторые из этих данных требуют вне-



Рис. 8. И. Босха

сения довольно существенных поправок. Расчетами Босхи живо интересовался Д. И. Менделеев; в 1875 г., приехав в Голландию на празднование трехсотлетия Лейденского университета, он специально посетил Босху в Делфте.

В 1873 г. Босху назначают профессором, а в 1878 г. — директором политехникума в Делфте. И благодаря его энергичным усилиям уровень преподавания в этом учебном заведении быстро повышается. В Делфте Босха уже располагает широкими возможностями для экспериментов, и его лаборатория приобретает значение голландского «бюро стандартов», а он сам — авторитет первого метролога страны.

В 1885 г. Босху избирают секретарем (руководителем) Голландского научного общества (ГНО) — основанной еще в 1752 г. организации содействия научному прогрессу, числившей в своих рядах самых видных представителей голландской науки и культуры, а также многих знаменитых иностранных ученых. В качестве секретаря Босха, в частности, редактировал издававшийся ГНО на французском языке журнал «Нидерландские архивы» — журнал, в значительной мере облегчавший иностранцам ознакомле-



Рис. 9. Ван-дер-Ваальс в возрасте 35 лет

ние с работами голландских ученых. Босха был душой большинства начинаний ГНО, из которых издание полного собрания сочинений и писем Гюйгенса (1885—1950, 22 тома!) нельзя не назвать подвигом. «Благородная, открытая личность, Босха сочетал большую смелость ума с почти детской простотой, доверчивостью и оптимизмом» [15]. Этот-то человек и сыграл в становлении Ван-дер-Ваальса как физика, пожалуй, не меньшую роль, чем Рейке.

Обосновавшись в Гааге, Ван-дер-Ваальс, несомненно, стал снова — когда это позволяла ему работа — посещать лейденские лекции, благо по железной дороге от административной столицы за час можно было добраться до столицы научной. «Поезд из Гааги в Лейден идет медленно, почти без толчков, в вагоне никто не разговаривает, впадаешь в спячку», — резюмировал свои дорожные впечатления итальянский писатель, проделавший этот

путь в середине 70-х годов [2, с. 214]. Впрочем, едва ли гаагский учитель, время которого, очевидно, было расписано до минут, мог позволить себе сладко дремать под перестук колес. . .

Но если об этих поездках можно лишь догадываться, то тот факт, что Ван-дер-Ваальс в 1871—1873 гг. посещал университет, надежно удостоверен двумя упоминаниями его имени в списке лейденских студентов за триста лет: первое относится к 16 февраля 1871 г., а второе — с добавлением «*anno studiorum 3* (3-й год обучения)» — к 22 апреля 1873 г. [16]. Какие именно курсы слушал будущий ученый, неизвестно, но, скорее всего, это снова были лекции по физике, математике и математической астрономии. Физикой по-прежнему ведал Рейке, но на двух других кафедрах произошли изменения. После смерти Кайзера астрономию с осени 1872 г. читал предшественник Ван-дер-Ваальса по гаагской ПГШ Ван-де Санде-Бакхёйзен. А кафедру математики в 1867 г. возглавил Биренс-де Ган, которому помогал приглашенный годом позже в качестве экстраординарного профессора ученик Фердама П. Ван-Гер.

Научными исследованиями Ван-Гер фактически не занимался, разве что принимал участие в разработке математических вопросов страхового и пенсионного дела. Но педагогом он считался превосходным, написал много учебников, консультировал школьных учителей, его университетские лекции — читал он в основном геометрические разделы и механику — отличались ясностью и живостью изложения.

«. . . Ван-Гер. . . в своих увлекательных лекциях давал нам почувствовать красоту математики», — вспоминал Лоренц, слушавший у него аналитическую геометрию [7, с. 183]. Ван-Гер был непременным членом комиссий (по провинции Южная Голландия), принимавших экзамены по математике и физике и у выпускников ПГШ, и у соискателей кандидатских и докторских степеней, и у претендентов на акты. Наверняка Ван-Геру приходилось принимать экзамены и у Ван-дер-Ваальса.

На лекциях Кайзера, Рейке, Биренс-де Гана и Ван-Гера Ван-дер-Ваальс неизбежно должен был встречаться с Лоренцем (он учился в Лейдене с октября 1870 по ноябрь 1871 г.) и Вант-Гоффом (октябрь 1871—июнь 1872). Но тогда знакомство с будущими коллегами не состоялось. И понятно почему: общительностью Ван-дер-Ваальс

никогда не отличался, в университете он появлялся только на лекциях и, кроме того, был чуть ли не в два раза старше и Лоренца, и Вант-Гоффа, да и других студентов. С кем же мог обсуждать Ван-дер-Ваальс волновавшие его научные проблемы, собственные идеи, размышлять над которыми он начал уже с середины 60-х годов?

В наши дни, когда научная жизнь совершенно немислима без следующих непрерывной чередой семинаров, коллоквиумов, «школ», симпозиумов и конференций, трудно даже представить, сколь ограниченным было общение ученых в прошлом, и особенно в Нидерландах. «В Голландии отсутствуют какие-либо контакты между физиками!» — воскликнул пораженный Эрэнфест [14, с. 97], приехавший в 1912 г. из России в Лейден в качестве преемника Лоренца. Именно Эрэнфест впервые приобщил голландских физиков к традиции регулярных и открытых для дискуссий научных семинаров. «До сих пор, — констатировал он, — в Лейдене подобный способ общения совершенно не был принят» [14, с. 94]. Не лучше обстояло дело и у химиков. С. А. Аррениус, работавший в 1888 г. у Вант-Гоффа в Амстердаме, жаловался, что сотрудники лаборатории видятся только на службе, а больше не хотят и вспоминать друг о друге [17, с. 42]. И если подобная отчужденность царил в отношениях между коллегами-учеными, то что уже говорить о сколько-нибудь неофициальных контактах между студентами и профессорами. По лейденскому этикету их личное общение сводилось к одному-двум (за курс) официальным «чайным» визитам в профессорский дом, причем молодому человеку надлежало являться «при полном параде» — во фраке, в перчатках, в цилиндре и с тросточкой.

Только один ученый заполнял для Ван-дер-Ваальса «вакуум» научных контактов. Это был Босха, инспектор среднего образования, высокоэрудированный физик, человек, исполненный благожелательности и живого интереса к коллегам и их научной деятельности. Общению Ван-дер-Ваальса с Босхой благоприятствовало не только то, что оба они трудились на ниве среднего образования, жили в одном городе и посещали собрания «Дилигенции». Старший сын Босхи в 70-х годах учился в ПГШ у Ван-дер-Ваальса [228], который в своих уроках опирался на босховский «Курс физики». С другой стороны, работая над «Курсом», Босха прибегал к помощи Ван-дер-Ваальса — об этом свидетельствует благодарность автора в издании

1875 г. «за предоставление обширного материала, необходимого для изложения учения о молекулярных силах и о колебаниях» [18, с. VIII].

Главное событие гаагского периода жизни Ван-дер-Ваальса — его замечательная диссертация, в появлении которой Босха сыграл по меньшей мере роль катализатора. Вот совершенно определенное, но, к сожалению, скупое свидетельство Камерлинг-Оннеса: «. . . Босха, знаменитый голландский физик. . . посоветовал Ван-дер-Ваальсу получить звание доктора и написать диссертацию. Ван-дер-Ваальс сдал необходимые экзамены и избрал предметом своих исследований теплоту» [223].

Читатель, однако, вправе спросить, о каких необходимых экзаменах могла идти речь, если при всех обширных познаниях Ван-дер-Ваальса классические языки оставались вне сферы его компетенции. Дело в том, что 4 января 1871 г. к власти в Голландии в третий раз пришло либеральное правительство Торбеке. Либералы, выступавшие под девизом «laissez faire», который, может быть, лучше всего передать как «не мешать жить», сразу же добились введения в закон о высшем образовании поправки, разрешающей отдельным не прошедшим классического обучения, но достойным лицам сдавать университетские экзамены и получать ученые степени.

Ван-дер-Ваальс последовал совету Босхи: получив от министра внутренних дел освобождение от испытаний по латыни и греческому, он уже в марте 1871 г. блестяще (« *magna cum laude* ») сдал в Лейдене кандидатские экзамены по математике и физике. А в декабре того же года семнадцатилетний экзаменационный период ученого наконец завершился, позади остались последние в его жизни экзамены, на этот раз докторские⁷ [221].

Теперь дело оставалось за диссертацией. Камерлинг-Оннес был не совсем точен, когда писал: «Ван-дер-Ваальс сдал необходимые экзамены и избрал предметом своих исследований теплоту» [223]. Научные интересы Ван-дер-Ваальса определились еще в 60-е годы. С тех пор он следил за соответствующей литературой, как говорят сейчас, соби-

⁷ Естествен вопрос, зачем Ван-дер-Ваальс, сдавший в декабре 1871 г. докторские экзамены, продолжал посещать университет в 1872 г., а в апреле 1873 г. — за полтора месяца (!) до защиты диссертации — записался на третий год обучения. Ответ, очевидно, может быть лишь один: лейденские лекции нужны были Ван-дер-Ваальсу не для сдачи экзаменов, а для повышения своей научной квалификации.

рал материал, проводил собственные теоретические выкладки. Но диссертация действительно была написана после докторских экзаменов. Об этом свидетельствуют два обстоятельства.

Во-первых, в тексте диссертации ссылки на работы предшественников ограничены 1871 г., и, значит, она была написана не позже первой половины 1872 г. А во-вторых, в диссертации упоминаются «поразительные опыты», выполненные Босхой «в последнее время» [1, с. 37] и указывавшие на существование сил поверхностного натяжения у аэрозолей, в частности у табачного дыма.⁸ Босха рассказал об этих опытах на заседании Академии наук 25 ноября 1871 г. [19] (в предыдущем сообщении Босхи о капиллярности [20] аэрозоли еще не упомянуты). Стало быть, «последнее время» — это октябрь-ноябрь⁹ 1871 г., т. е. работа над текстом была начата не раньше конца этого года.

Очень может быть, что с представлением диссертации в Лейденский университет возникли какие-то трудности формального характера, в частности снова потребовалось разрешение министра.¹⁰ Но так или иначе, день 14 июня 1873 г. вошел в историю физики как дата защиты знаменитой диссертации Ван-дер-Ваальса.

⁸ Наблюдения Босхи настолько заинтересовали Ван-дер-Ваальса, что он сам стал экспериментировать с табачным дымом [1, с. 38].

⁹ Ван-дер-Ваальс, говоря об опытах Босхи, не указывает источник информации, и поэтому кажется вполне вероятным, что он узнал о них из личной беседы с инспектором среднего образования.

¹⁰ Торбеке умер 4 июля 1872 г. (Ван-Гофф тогда писал, что после смерти Торбеке Голландия «напоминает засохшее дерево» [21, с. 30]), но бразды правления остались за либералами: власть перешла к кабинету, сформированному Герритом де Фризом, отцом Гуго де Фриза.

III. Знаменитая диссертация

«О непрерывности газообразного и жидкого состояния» — так назвал Ван-дер-Ваальс диссертацию [1], представленную им на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Впоследствии, когда эта классическая работа приобрела всеобщую известность и на десятилетия оказалась в центре внимания ученых, ее название ввиду необходимости беспрестанных ссылок трансформировалось просто в «Непрерывность». Так в дальнейшем она будет именоваться и в этой книге.

Главная идея работы полностью соответствует названию. По Ван-дер-Ваальсу, жидкость есть не что иное, как плотный газ, и, следовательно, оба состояния различаются не принципиально, не качественно, а лишь количественно. А раз так, то оба состояния должны описываться одним и тем же уравнением. Но не известным задолго до «Непрерывности» уравнением состояния идеального газа

$$PV = RT \quad (1)$$

(P — давление, V — удельный объем, T — температура, R — газовая постоянная), а уравнением состояния реального газа:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \quad (2)$$

Это уравнение, без которого вот уже около ста лет не обходится ни один курс общей физики или физической химии, — главный результат «Непрерывности». Как же пришел к нему автор?

«Маленькие тела с реальным объемом»

В теоретических построениях «Непрерывности» Ван-дер-Ваальс во многом основывался на «весьма замечательной», по выражению Дж. К. Максвелла [23], теореме

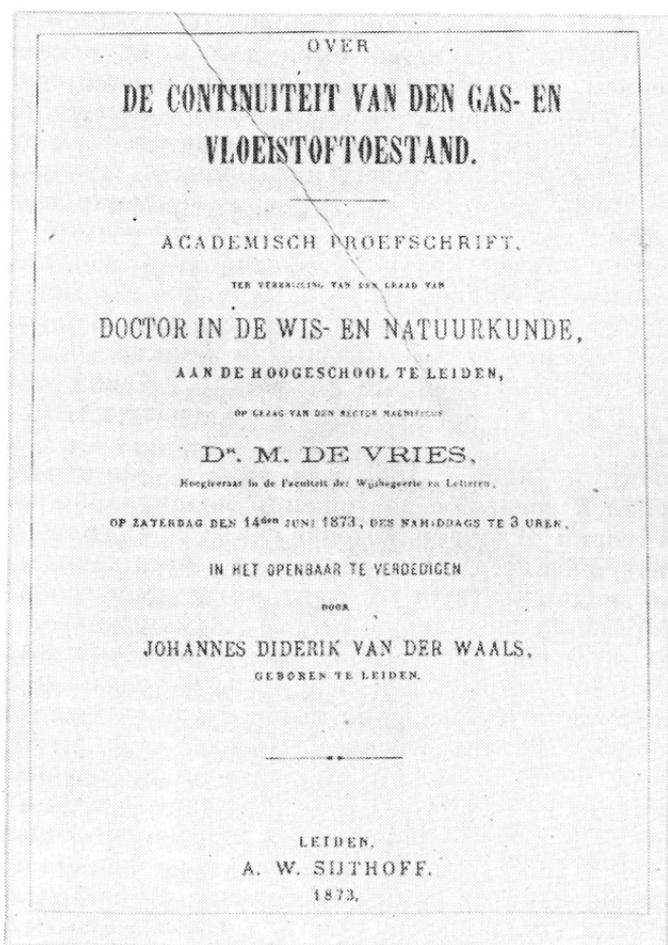


Рис. 10. Титульный лист «Непрерывности»

вириала, опубликованной Р. Клаузиусом в 1870 г. [24]. Но само возникновение идей ван-дер-ваальсовской диссертации связано с другой работой Клаузиуса, появившейся тринадцатью годами ранее [25] и фактически положившей начало современной молекулярно-кинетической теории. В нобелевской лекции Ван-дер-Ваальс вспоминал: «Первый толчок к работе всей моей жизни я получил при знакомстве после моих университетских занятий¹ с работой

¹ Несомненно, Ван-дер-Ваальс имеет в виду первый период своих университетских занятий, закончившийся в 1865 г.

Клаузиуса „О роде движения, которое мы называем тепло-той“... Работа Клаузиуса была для меня настоящим откровением, одновременно мне пришла мысль: если газ в крайне разреженном состоянии, когда объем настолько велик, что молекулы можно рассматривать как точки, состоит из маленьких телец, находящихся в движении, то само собой понятно, что то же имеет место и тогда, когда объем делается меньше, то же должно иметь место также и в случае крайнего сжатия газа и даже для так называемых жидкостей, которые можно рассматривать как газы, сгущенные при низкой температуре. Мне пришло в голову, что между газообразным и жидким состоянием материи нет существенного различия... Таким образом я пришел к идее непрерывности» [103, с. 1—2].

Значит, начиная с 1865 или 1866 г. Ван-дер-Ваальс приступил к освоению достижений молекулярно-кинетической теории — теории, которая едва только вошла в современную физику. О незаурядной интуиции начинающего ученого свидетельствует тот факт, что он смог воспринять как откровение эпохальную работу Клаузиуса, смог самостоятельно (слова «после моих университетских занятий» не случайны) открыть для себя новое направление физической науки — направление, которое в те времена никого в его стране не интересовало. Правда, утрехтский профессор Х. Г. Бёйс-Баллот был едва ли не первым, кто откликнулся на работу «О роде движения...». И именно в ответ на исключительно меткое возражение голландца Клаузиус в 1858 г. ввел в кинетическую теорию фундаментальное понятие длины свободного пробега молекул. Но на этом «голландское участие» закончилось, и Бёйс-Баллот, впоследствии завоевавший европейское признание как крупнейший метеоролог, больше к разработке проблем кинетической теории не возвращался. Да и в других странах, по крайней мере на первых порах, эта теория сколько-нибудь широкой поддержки не получила. Фактически, кроме Клаузиуса и Максвелла, ею почти никто не занимался.² И это несмотря на то, что с работой Клаузиуса 1857 г. физики в большинстве своем были хорошо знакомы, а имя ученого благодаря его выдающимся исследованиям 50-х годов по механической теории тепла

² Несколько позже, в 1866 г., в эту область вступил Л. Больцман.

(так тогда называли термодинамику) пользовалось громкой известностью.

Но не только в солидаризации с молекулярно-кинетическими воззрениями проявилась глубина физической интуиции автора «Непрерывности». Может быть, еще ярче свидетельствует о ней тот факт, что уже с первых самостоятельных шагов в науке он не сомневался в реальности молекул. «При всех моих исследованиях, — продолжал Ван-дер-Ваальс свои воспоминания, — я был вполне убежден в реальности существования молекул. . . я никогда не рассматривал их как чисто умственные построения или даже только как центры действия сил. Я рассматривал их как тела в собственном смысле этого слова, так что то, что мы в ежедневном обиходе называем „телами“, правильное следовало бы называть „кажущимися телами“, ибо они суть агрегаты собственно тел (молекул) и пустого пространства. . . Когда я начинал работать, у меня было такое впечатление, что я почти один придерживаюсь этого мнения» [103, с. 13].

Конечно, с высот современных знаний о строении материи подобное, так сказать, бесхитрое представление о молекулах (и атомах) выглядит и наивным, и архаичным, и механистическим. Но в 70-х годах прошлого столетия оно, несомненно, было наиболее плодотворным, и успех «Непрерывности» — яркое тому свидетельство. Однако не стоит все же воспринимать приведенное высказывание слишком буквально: Ван-дер-Ваальс вполне сознавал, что строение вещества куда сложнее. Просто до 1911 г. никакими достоверными сведениями об «устройстве» мельчайших частиц вещества наука не располагала, и ученый в отличие от многих современников предпочитал не пускаться в рискованные спекуляции. С другой стороны, еще более ошибочно полагать, что для автора «Непрерывности» представление о молекулах как о «телах в собственном смысле слова» было гипотезой, моделью, а тем более одной из возможных моделей строения материи. «Напротив, Ван-дер-Ваальс верит³ в свои протяженные молекулы», — писал Камерлинг-Оннес в 1898 г. [223].

Важнейший смысл обсуждаемого высказывания Ван-дер-Ваальса состоит в декларировании давней и непоколе-

³ Выделено Камерлинг-Оннесом.

бимой веры в реальность молекул,⁴ удостоверяемую такими их «жизненными» атрибутами, как протяженность, масса, оказываемые друг на друга силы. Неудивительно поэтому, что в конце жизни «главный успех» своей теории Ван-дер-Ваальс видел именно в том, что она «много поспособствовала» общему признанию реальности молекул [103r, с. 285]. Веским подтверждением справедливости этого мнения является признание такого приверженца антиатомизма, как В. Оствальд: «...он совершенно прав, когда приписывает этот результат в некоторой степени (и в весьма значительной!) своим работам» [103a,].

Но совсем иная ситуация отличала эпоху создания «Непрерывности». Пожалуй, Ван-дер-Ваальс даже скромничал, когда говорил: «...у меня было такое впечатление, что я почти один придерживаюсь этого мнения». В широком спектре отношений к атомизму были тогда представлены решительно все цвета и оттенки. И если на платформе категорического и нередко воинствующего отрицания атомов стояла все же не слишком многочисленная, но влиятельная партия естествоиспытателей и философов, если многие принимали атомы как рабочую гипотезу или даже допускали их призрачное существование в качестве «центров сил» или других по существу математических конструкций, то крайняя позиция безоговорочной уверенности в том, что атомы и молекулы суть «маленькие тела с реальным объемом» [103, с. 3], была представлена лишь одним Ван-дер-Ваальсом. Правда, начиная с 60-х годов прошлого столетия атомистическую концепцию энергично отстаивало немало химиков, в том числе ведущих. Но все же их «химический» атом, носитель химических свойств и составной элемент статической молекулярной «архитектуры», был очень далек от безликих и беспорядочно мечущихся физических частиц молекулярно-кинетической теории — теории, до середины 70-х годов едва ли вызывавшей энтузиазм даже у химиков-атомистов.

Что же касается основоположников этой теории, то представление об их отношении к проблеме реальности атомов помогают составить, например, такие высказывания Максвелла. 1859 г., письмо Дж. Г. Стоксу по поводу

⁴ Ван-дер-Ваальс почти исключительно говорит только о молекулах, вероятно, подобно Максвеллу [26, с. 80], считая этот термин более общим, чем термин «атом»: атом можно считать частным случаем молекулы — молекулой химически простого вещества.

некоторых сомнений относительно клаузиусовской работы «О роде движения...»: «...полагаете ли Вы, что существует какое-либо столь полное опровержение этой теории газов, которое сделало бы абсурдным углубление в нее дальше, чтобы изыскивать пути к измерению строго „молекулярных“ величин, пока нам неизвестно, существуют ли вообще какие-то молекулы?» (цит. по: [176, т. 1, с. 192]); осень 1873 г., доклад на съезде Британской ассоциации: «Атом, если такая вещь существует...» [26, с. 80].

Иначе смотрел на вещи Клаузиус. Трудности кинетической теории он полагал проистекающими лишь от незнания внутренних характеристик атомов и молекул, а в непогрешимости же принципов теории не допускал и тени сомнений. К такой же непогрешимости стремился он и в своих выводах из этих принципов и поэтому всячески избегал модельных представлений, вовсе не считая молекулы, поведение которых анализировал, реальными микротелами. Скрупулезно следуя своим высоким стандартам научной строгости — недаром Ван-дер-Ваальс, отдавая должное великому немецкому теоретику, все же считал его «слишком логичным» [209, с. 36] — Клаузиус предпочитал не говорить о размерах молекул, об их протяженности, а употреблял более осторожный, но и гораздо менее наглядный термин «сфера действия» (молекулярных сил).

Понятие сферы действия Клаузиус был вынужден ввести в 1858 г., чтобы объяснить взаимные столкновения первоначально считавшихся точечными молекул. Однако в его вычислениях эта сфера, ни в коей мере не отождествляемая с объемом молекулы, фактически выродилась в «диск действия» — пространственная протяженность частиц оказалась учтенной только в плоскости, перпендикулярной направлению их движения. В «Непрерывности» Ван-дер-Ваальс по этому поводу замечает, что молекулы у Клаузиуса (и Максвелла) обладают шириной, но не имеют толщины [1е, с. 379]. Дефект клаузиусовского рассмотрения голландский физик обнаружил, вероятно, еще на раннем этапе своих занятий кинетической теорией: его вывод объемной поправки b , учитывающей именно трехмерную пространственную протяженность молекул, выполнен целиком «в технике» первых работ Клаузиуса и Максвелла — исходя из эффективного укорочения средней длины свободного пробега молекул. Приступая к расчетам, Ван-дер-Ваальс ожидал, что объемная поправка

сведется к очевидному уменьшению доступного для молекулярного движения пространства на величину, равную суммарному объему молекул. «Но ближайшее рассмотрение тотчас же показало мне, что дело не так просто. Я убедился, к своему удивлению, что та величина, на которую нужно уменьшить объем, переменна. В крайне разреженном состоянии эта величина, названная мною b , вчетверо больше объема самих молекул. . .» [103, с. 3].

Таково происхождение ван-дер-ваальсовской объемной поправки b в уравнении состояния (2). Совсем иным путем — и, надо полагать, существенно позже — Ван-дер-Ваальс нашел поправку к давлению a/V^2 . О том, что это был за путь, ее автор скупко поведал в первых строках предисловия. Ван-дер-Ваальс указал, что выбор темы определился его «желанием разобраться в величине, играющей особую роль в лапласовской теории капиллярности» [1, с. 1]. Речь идет о «молекулярном давлении» K , т. е. о возникающей вследствие межмолекулярного притяжения силе, действующей на единицу площади плоской поверхности жидкости в направлении по нормали вглубь. Если эта поверхность не плоская, лапласовская формула для давления содержит также второй член, зависящий от кривизны. Хотя, как было ясно уже самому Лапласу, величина K много больше второго члена, именно последний определяет и поверхностное натяжение, и все измеряемые капиллярные эффекты. Молекулярное давление K — «мера когезии материи» и, следовательно, величина, знание которой необходимо для «основательного понимания различных жидкостей», входит в теорию Лапласа как будто только затем, чтобы выпасть на конечном этапе из всех соотношений, которые могут быть сопоставлены с экспериментом. Именно тот факт, что величина K неизменно ускользает от любых попыток экспериментального изучения, побудил Ван-дер-Ваальса «определить ее посредством теоретических рассуждений»⁵ [1, с. 1—2].

⁵ Другую версию приводит Камерлинг-Оннес: «Выбор [темы] диссертации Ван-дер-Ваальса был продиктован тем обстоятельством, что в учении о теплоте содержались всевозможные не связанные друг с другом величины (например, коэффициенты расширения и сжимаемости), тогда как Ван-дер-Ваальсу а priori всегда казалось вероятным, что все тела следуют одному и тому же закону. Ему также представлялось, что раздел о теплоте продвинулся вперед значительно меньше, чем другие разделы физики» [223]. Думается, что здесь Камерлинг-Оннес не вполне точен. Скорее всего, он имеет в виду

Лаплас получил выражение для молекулярного давления, постулировав существование между частицами жидкости чрезвычайно короткодействующих сил взаимного притяжения, — притяжения, «чувствительного только на неуловимых расстояниях» [27, с. 248]. Ван-дер-Ваальс в «Непрерывности» следует лапласовскому выводу, но по существу лишь формально, ибо его исходные позиции иные: силы молекулярного притяжения для голландского ученого не гипотеза для объяснения другого явления, они для него столь же реальны, сколь сами молекулы. Другое различие более существенно. «Лаплас, — отмечал Ван-дер-Ваальс в нобелевской лекции, — рассматривает свою жидкость собственно как континуум: он еще не знает молекул» [103, с. 4]. И действительно, хотя термин «молекула» широко используется в лапласовской теории, он означает лишь малый элемент объема жидкости. И уж, конечно, молекулы знаменитого французского ученого в отличие от клаузиусовских статичны, а в таком случае, как разъяснено в «Непрерывности», рассмотрение Лапласа, строго говоря, неверно.

То, что короткодействующее молекулярное притяжение существует в жидкостях и обуславливает сцепление их частиц, во времена создания «Непрерывности», да и много ранее, считалось общепризнанным. Для Ван-дер-Ваальса это тоже факт очевидный, но его мысль, подкрепляемая твердой верой в реальность молекулярных сил, идет дальше. Он рассуждает следующим образом. Одно и то же вещество может находиться и в жидком, и в газообразном состоянии. В жидкости молекулы, отстоящие одна от другой на неуловимые расстояния, взаимно притягиваются. Значит, когда в газе те же молекулы сближаются до таких же расстояний, а это происходит во время беспрестанных межмолекулярных столкновений, между ними обязательно должно возникать притяжение. Так теоретические рассуждения, направленные на определение ускользающей от эксперимента величины молекулярного давления, привели Ван-дер-Ваальса к «установлению связи между газообразным и жидким состоянием» [1, с. 2].

Утверждение о существовании взаимного притяжения молекул газа Ван-дер-Ваальс подкрепляет несколькими

не выбор темы диссертации, а более ранний выбор Ван-дер-Ваальсом своей главной линии в науке.

аргументами. Главный из них — ссылка на открытый в середине 50-х годов эффект Джоуля—Томсона: охлаждение газа, расширяющегося без совершения внешней работы, свидетельствует о том, что кинетическая энергия молекул по мере увеличения расстояний между ними понижается, а это равнозначно их взаимному притяжению. Как на важное свидетельство в пользу того, что межмолекулярное притяжение присуще не только жидкостям, указывает Ван-дер-Ваальс и на обнаруженные Босхой капиллярные эффекты в аэрозолях [1, с. 37]. Что касается короткодействующего характера межмолекулярного притяжения, то ученый приводит фактически лишь один и притом едва ли достаточно убедительный аргумент: «В действительности общепринятое мнение о том, что молекулярное притяжение не ощутимо в газах, равносильно допущению короткодействия молекулярных сил» [1е, с. 342].

Резюмируя, можно сказать, что представления Ван-дер-Ваальса о молекулярных силах в газах скорее интуитивны, скорее основаны на априорном убеждении в отсутствии «демаркационной линии» [28, с. 39] между жидким и газообразным состояниями, нежели выведены строго логически из экспериментальных данных. И в этих своих представлениях Ван-дер-Ваальс по существу не имел предшественников. Только Клаузиус во вступительной части работы «О роде движения. . .» высказал предположение о том, что силы сцепления жидкости — те же взаимные притяжения, которые вступают в игру при столкновениях молекул [25]. Но именно эта гипотеза, которая была выдвинута Клаузиусом, так сказать, мимоходом, в контексте сугубо качественного рассмотрения молекулярной картины агрегатных состояний материи, и которую он в свои строгие теоретические построения, естественно, не допустил, явилась для Ван-дер-Ваальса откровением, отправной точкой его размышлений.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

В конце 1870 г. Ван-дер-Ваальс познакомился с новой выдающейся работой Клаузиуса [24], в которой содержался «весьма ценный вклад в молекулярную науку» [29, с. 265]. Знаменитая теорема вириала — простое и универсальное соотношение между средней кинетической

энергией системы материальных частиц и действующими на эти частицы (и между ними) силами любой природы. Верный своей задаче установления общих и незыблемых законов физики, немецкий теоретик получил теорему вириала как побочный продукт попыток — оказавшихся безуспешными — вывести второе начало термодинамики непосредственно из принципов механики. Как отнесся к этим попыткам Ван-дер-Ваальс, неизвестно, но одно ясно: в теореме вириала он сразу же увидел именно тот инструмент, которого ему так недоставало, чтобы воплотить свои качественные теоретические рассуждения о характере и проявлениях молекулярных сил в конкретное математическое выражение, извлекающее неуловимое молекулярное давление из замкнутого мирка капиллярных явлений и связывающее его с величинами, непосредственно измеряемыми в экспериментах.

С помощью Клаузиусовской теоремы Ван-дер-Ваальс показывает, что молекулярное, или внутреннее, давление должно входить в уравнение состояния как аддитивная поправка к обычному, внешнему, давлению P . Для самой же величины молекулярного давления он, исходя из предположения о том, что сфера действия сил притяжения содержит много соседних молекул,⁶ путем качественного, но весьма осмотрительного рассуждения получает выражение ⁷ a/V^2 (поскольку взаимодействия парные, пропорциональность квадрату плотности естественна).

И вот в конце 7-й главы «Непрерывности» впервые появляется учитывающее обе поправки — объемную b и поправку к давлению a/V^2 — классическое уравнение Ван-дер-Ваальса (2). Этим уравнением ученый, конечно, решает поставленную в самом начале задачу определения величины молекулярного давления, ведь параметры состояния P , V и T непосредственно измеряются в опытах. Но, как часто бывает в физике, содержание полученной формулы оказалось гораздо шире, чем предполагалось при ее выводе. То, что автор скромно назвал «введением поправок» [1е, с. 372], приводит к настоящему чуду: уравнение (1), справедливое лишь для не существующего в природе теоретического конструкта под названием «идеальный газ», превращается в уравнение (2), описывающее реальное вещество в диапазоне от газового до жидкого

⁶ Рассматривался случай жидкости.

⁷ Константу a Ван-дер-Ваальс называет удельным притяжением.

состояния, включая и самый переход от газа к жидкости. В самом деле, уравнение Ван-дер-Ваальса, кубическое по отношению к V , при заданных P и T дает либо одно, либо три вещественных значения V . Какая из двух возможностей реализуется, определяет температура: при $T < T_k = 8a/27bR$ существуют три решения, при $T > T_k$ — только одно.

На это «примечательное свойство» [1d₁, с. 87] своего уравнения Ван-дер-Ваальс по-настоящему обратил внимание в конце 1871 г., когда прочитал перевод замечательной работы ирландского ученого Т. Эндрюса, содержавшей обширные и точные данные по изотермам углекислоты [30]. Ранее автор «Непрерывности» при проверке справедливости уравнения (2) и определении значений постоянных a и b (для различных газов) опирался почти исключительно на менее надежные и охватывающие менее широкий диапазон температур и давлений экспериментальные данные Реньо,⁸ полученные еще в 40-х годах. Знай Ван-дер-Ваальс о работе ирландца раньше, а впервые она была опубликована в Англии в 1869 г., он, конечно, для углекислоты взял бы данные Эндрюса. Но поскольку значения постоянных a и b для углекислоты у него уже были вычислены по старым данным Реньо, он решил подвергнуть уравнение (2) испытанию: посмотреть, насколько предсказываемые этим уравнением теоретические изотермы согласуются с эндрюсовскими. «Результат, — резюмирует Ван-дер-Ваальс ответственной для его теории сопоставление, — был, однако, настолько удовлетворительный, что представлялось более рациональным работать с этими полученными по данным Реньо числами, нежели начинать с поиска наиболее вероятных значений a и b из самих экспериментов Эндрюса» [1d₁, с. 94].

Но торжество ван-дер-ваальсовской теории было не только и не столько в этом: характер температурного изме-

⁸ Возможно, что Ван-дер-Ваальс обратился к ним не без влияния Босхи: его работы 60-х годов по корректировке данных Реньо были хорошо известны в Голландии; кроме того, Босха писал об исследованиях Реньо в своем курсе физике, по которому учились питомцы Ван-дер-Ваальса в ПГШ. Впрочем, обсуждение работ Реньо в течение второй половины XIX в. было одной из популярных тем в физике. Нельзя не отметить также, что во вводной части работы «О роде движения. . .» Клаузиус указывал на изученные в «знаменитых исследованиях Реньо» отклонения газов от идеальности, добавив, что его попытки объяснить эти отклонения с помощью молекулярно-кинетической теории фактически ни к чему не привели [25].

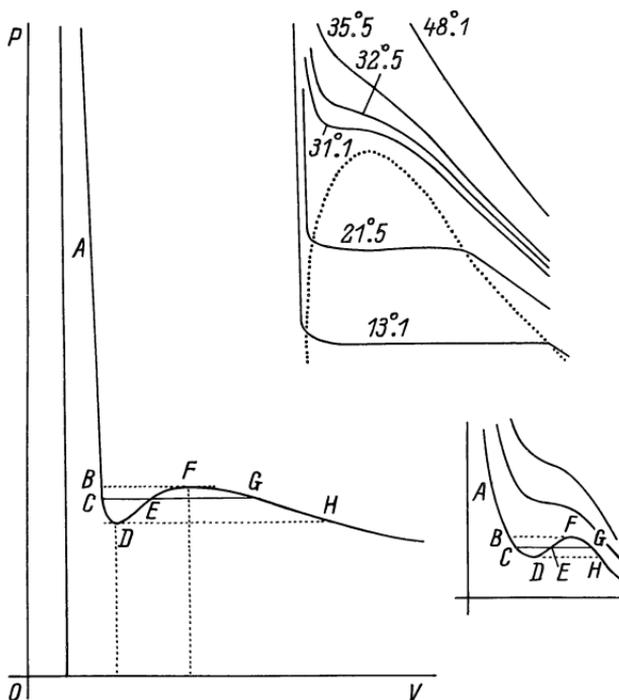


Рис. 11. Рисунки из «Непрерывности»

Слева — теоретическая изотерма Ван-дер-Ваальса для углекислоты при 13.1 °С; справа — кривые, заимствованные Ван-дер-Ваальсом из «Теории теплоты» Максвелла: внизу — нестабильные части в изотермах по Дж. Томсону, вверху — экспериментальные изотермы по Эндрюсу

нения вида экспериментальных эндрюсовских изотерм (рис. 11) в точности соответствовал предсказаниям уравнения (2). Только вместо волнообразного участка (Ван-дер-Ваальс показал, что опытное воспроизведение одной его части невозможно, а другой — требует специальных условий) ирландский экспериментатор прочерчивал прямые. Качественно изменение вида изотерм от кривых с прямолинейным участком к гладким, по Эндрюсу, соответствовало температуре 30.9 °С в замечательном согласии с найденным Ван-дер-Ваальсом из уравнения (2) и данных Реньо (!) значением $T_{к} = 32.5$ °С. И эндрюсовская интерпретация этой температуры — он назвал ее критической⁹ — как наивысшей, при которой еще могут сосу-

⁹ Общеизвестно, что первооткрывателем критической точки является Д. И. Менделеев, назвавший ее в 1860 г. «температурой абсолютного кипения» [31].

ществовать жидкая и газообразная фазы, полностью соответствовала теории Ван-дер-Ваальса, предсказавшей, что при $T < T_k$ возможны два экспериментально наблюдаемых значения удельного объема, одно для жидкой, другое для газообразной фазы, а при $T > T_k$ — только одно, соответствующее фазе, которая с равными основаниями может быть названа и жидкой, и газообразной.

Из данных Эндрюса Ван-дер-Ваальс сделал и еще одно важное заключение (впрочем, как оказалось впоследствии, несколько поспешное) о том, что уравнение (2) с постоянными a и b , определенными для газообразной фазы, вполне точно описывает и жидкую фазу. И это обстоятельство еще более убедило голландского ученого в истинности исходной идеи непрерывности газообразного и жидкого состояний. Работа Эндрюса также показала Ван-дер-Ваальсу, что он в этом убеждении не одинок. Действительно, она называлась «О непрерывности газового и жидкого состояния материи», и ее главный вывод был сформулирован так: «Обычное газовое и обычное жидкое состояние — это, коротко говоря, только далеко отстоящие друг от друга формы одного и того же состояния вещества, и от одной формы можно перейти к другой при помощи ряда градаций, настолько постепенных, что переход нигде не будет представлять никакого скачка или нарушения непрерывности» [30, с. 86].

В предисловии к диссертации Ван-дер-Ваальс писал, что после того как он установил связь между газообразным и жидким состояниями, ему стало известно, что «другие уже догадывались о ее существовании» [1, с. 2]. Несомненно, к «другим» кроме Эндрюса относится и его коллега по Квин-колледжу в Белфасте Дж. Томсон,¹⁰ который первым изобразил на изотерме волнообразный участок перехода от газа к жидкости. Волнообразный участок он вычерчивал просто от руки, и это была чистая догадка, основанная лишь на вере в непрерывность, в то, что на изотермах не может быть скачков и разрывов, что изотермы должны представлять собой плавные кривые. Свою мысль Томсон обнародовал¹¹ при обсуждении экспериментов Эндрюса на съезде Британской ассоциации осенью 1871 г. О томсоновской гипотезе Ван-дер-Ваальс

¹⁰ Старший брат У. Томсона — Кельвина.

¹¹ Подобные предположения Томсон рассматривал (но не публиковал) еще в 1862 г., до эндрюсовских опытов [32].

узнал из вышедшей в самом конце того же года «Теории теплоты» Максвелла — «маленькой книжки, которая непременно должна быть у каждого физика», — так сказано о ней в «Непрерывности» [1, с. 81].

Вернемся теперь ненадолго к статье белфастского друга и коллеги Томсона [30]. Закончив изложение опытов, Эндрюс пишет, что до сих пор «избегал всякой ссылки на молекулярные силы», и далее все-таки позволяет себе высказать несколько соображений о таких силах — соображений, которые лишь демонстрируют, сколь чужды ему достижения молекулярно-кинетической теории. Вот первая фраза этой части статьи: «Сопротивление жидкостей и газов внешнему давлению, стремящемуся произвести уменьшение объема, доказывает существование некоторой внутренней силы, имеющей расширительный, или отталкивательный, характер» [30, с. 84—85]. Подобное суждение, начисто перечеркивающее основное положение кинетической теории о том, что упругость газов есть следствие теплового движения молекул, вполне могло вызывать у Ван-дер-Ваальса протест. И как знать, может быть, скрытым от непосвященных выпадом по адресу Эндрюса и начинается «Непрерывность»: «Представление, согласно которому постоянство расстояний между молекулами обеспечивается отталкивательной силой, повсеместно отвергнуто. . . В самом деле, это представление находится в прямом противоречии с определенными следствиями, вытекающими из принципа сохранения энергии, и поэтому является несостоятельным» [1, с. 1]. Не исключено, что и само название ван-дер-ваальсовской диссертации, почти дословно совпадающее с названием прогремевшей работы Эндрюса, несло в себе известную полемическую нагрузку. . .¹²

Несомненно, что, работая над «Непрерывностью», Ван-дер-Ваальс испытывал огромный творческий подъем. Уравнение, по тонкой оценке Больцмана, «найденное Ван-дер-Ваальсом в некоторой степени по наитию» [33, с. 417],

¹² Предпосылать критическому выступлению название, либо идентичное, либо почти идентичное названию критикуемой работы, — распространенный прием научных споров прошлого. Вот близкий пример. Историческая статья Клаузиуса 1857 г. называлась «Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen», а свои возражения против нее, опубликованные в 1858 г. в том же журнале, Бёйс-Баллот озаглавил «Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme und Elektrizität nennen».

поражало богатством возможностей. Определение молекулярного давления, объяснение данных Реньо и Эндрюса, описание критических явлений, успешный расчет эффекта Джоуля—Томсона, наконец, — быть может, наиболее яркий из результатов — нахождение размеров молекул по данным об отклонениях газов от идеального поведения. . . Словом, ученому одна за другой покорялись трудности, которые, не веря в успех, и не пытались одолеть самые именитые физики. Через много лет Ван-дер-Ваальс как-то признался, что когда работал над диссертацией, часто думал: «Или я сумасшедший, или я делаю большое дело» [197, с. 11].

Три десятилетия спустя Больцман назвал Ван-дер-Ваальса «Ньютоном для теории отклонения газов от идеальности» [22, с. 550]. А как ученые отнеслись к «Непрерывности» при ее появлении на свет?

Защита

В субботу 14 июня 1873 г. в 3 часа дня Ван-дер-Ваальс предстал перед Сенатом (сейчас бы сказали «перед ученым советом») Лейденского университета как соискатель ученой степени доктора физико-математических наук. Защита происходила в старинном зале заседаний Сената со стенами, увешанными величественными портретами профессоров, преподававших в университете на протяжении трех веков его существования. Председательствовал ректор университета, торжественно именуемый в Голландии «*Rector magnificus*».¹³ На этот почетный пост сроком на год назначался один из профессоров; в 1873 г. ректором был М. де Фриз,¹⁴ считающийся основоположником нидерландского языкознания. Соискателю надлежало вести речь, стоя у длинного стола, за которым чинно восседали шестнадцать профессоров. Среди них были профессора химии и ботаники, философии и истории, литературы и лингвистики. Присутствовали, конечно, и уже известные нам физик Рейке, математики Биренс-де Ган и Ван-Гер, астроном Ван-де Санде-Бакхёйзен. Естественно, что, кроме этих четверых, никто из членов Сената не был в состоянии уяснить существо представленной диссертации. Да и требо-

¹³ В переводе с латинского «славный правитель».

¹⁴ Дядя Гуго де Фриза.



Рис. 12. Зал сената Лейденского университета.

валось это фактически только от Рейке, который выступал в качестве промотора¹⁵ соискателя.

По незабываемой традиции короткую преамбулу к своему выступлению Ван-дер-Ваальс сопроводил благодарностью:¹⁶ «Сейчас, когда я приглашен защищать эту диссертацию, я испытываю чувства различного рода. Преобладает признательность факультету, которому я обязан своим образованием, и особенно Вам, высокоученый Рейке, высокоуважаемый промотор, чье преподавание пробудило в моей душе любовь к физике. С грустью вспоминаю

¹⁵ Роль промотора в старых голландских университетах далеко не совпадала с ролью современного научного руководителя диссертанта. Промотор имел дело с уже готовой диссертацией, он представлял ее к защите и своей репутацией гарантировал ее соответствие академическим требованиям.

¹⁶ Показательно, что ван-дер-ваальсовской «Непрерывности» не предпослано посвящения родителям, почти неизбежного для голландских диссертаций прошлого. Скорее всего, Ван-дер-Ваальс пренебрег традицией потому, что никакой реальной помощи от родителей в своей работе не получил — в противоположность обычным диссертантам, которым путь в науку открывала лишь многолетняя материальная поддержка семьи.

я тех, кого за немногие годы, минувшие с той поры, когда я учился в этом университете, смерть вырвала у науки и кому я также должен быть столь благодарен» [1, с. II]. И хотя имя Кайзера не прозвучало, все присутствовавшие, конечно, поняли, что в последней фразе речь идет главным образом об этом умершем год назад любимце Лейдена.

По столь же незыблемой традиции (сохраняющейся в Голландии до сих пор) диссертация Ван-дер-Ваальса заканчивалась положениями — связанными и не связанными с темой работы отдельными тезисами, по существу выражающими научное кредо диссертанта. «Непрерывность» заключали девятнадцать таких положений (некоторые диссертанты приводили до полусотни). Поскольку после публикации в 1873 г. голландского текста эти положения больше никогда не воспроизводились и не переводились, необходимо привести хотя бы наиболее представительные из них.

I. Нет никакого различия между сущностью газов, паров и жидкостей. Они не только являются лишь различными формами вещества в одном и том же агрегатном состоянии, но нельзя даже указать никаких границ, где одно состояние начинается, а другое кончается.¹⁷

V. Спор о том, является Солнце газом или жидкостью, полностью сводится к вопросу о том, находятся ли вещества на Солнце выше или ниже критической температуры.

VII. Газы и пары также обладают так называемым поверхностным натяжением и поэтому могут обнаруживать капиллярные явления.¹⁸

IX. Томсоновское определение абсолютной температуры — наверняка самое рациональное; определенная таким образом температура есть, однако, не что иное, как температура, даваемая воздушными термометрами.

X. Гипотеза Майера, по которой сохраняющаяся теплота Солнца объясняется падением метеоритов, несостоятельна.¹⁹

XII. Вода — не электролит.

XV. Когда силы, производящие возбуждения одного

¹⁷ Весьма многозначительно, что это чрезвычайно смело сформулированное утверждение, полностью противоречащее привычным представлениям, вынесено на первое место.

¹⁸ Здесь чувствуется явное влияние Босхи.

¹⁹ Речь идет о гипотезе Ю. Р. Майера, выдвинутой в 1848 г.

типа, образуют геометрическую прогрессию, интенсивности вызываемых ими откликов образуют арифметическую прогрессию (закон Вебера).²⁰

XVI. «Непостижимо, чтобы неодушевленная грубая материя могла без посредства чего-либо нематериального действовать и влиять на другую материю без взаимного соприкосновения, как это должно происходить, если бы тяготение в смысле Эпикура было существенным и врожденным в материи». Ньютон.²¹

XVIII. Пуансо преувеличивает, когда говорит: «Истинный метод есть лишь то счастливое сочетание анализа и синтеза, когда вычисление используется только как инструмент — инструмент точный и, несомненно, необходимый, поскольку подкрепляет и облегчает наше продвижение, но который сам никакими длинными достоинствами не обладает».²²

XIX. Постоянное присутствие в органах растений определенных неорганических веществ никак не доказывает, что они полезны или необходимы для роста этих органов.

Несомненно, исход защиты был predetermined. Сенату, возможно, не без участия влиятельных гаагцев, было ясно, что Ван-дер-Ваальс вполне заслуживает докторского звания: обширные познания в науках, редкие способности, долгая и добросовестная служба на уровне образования, безупречная репутация и, наконец, далеко не юношеский возраст. Да к тому же в Лейдене еще свежи были воспоминания о его триумфе на акт-экзаменах. И уже одно то, что Рейке согласился стать промотором, означало: заминки не будет. Защита носила чисто формальный характер, и Ван-дер-Ваальс, вероятно, говорил, что называется, в пустоту. Ибо у нематематического большинства Сената отклик могли найти лишь положения, а Биренс-де Ган, Ван-Гер и Ван-де Санде-Бакхёйзен, хотя и были способны разобраться в «Непрерывности», вряд ли могли сделать это «с ходу». Пунктуальный Рейке как промотор наверняка добросовестно проштудировал диссертацию, однако

²⁰ Психофизический закон Вебера—Фехнера, установленный в 1858 г.

²¹ См. [34, с. 138]. Это положение, возможно, отражает размышления Ван-дер-Ваальса о природе сил молекулярного притяжения.

²² Последние слова выделены Ван-дер-Ваальсом (см. [35]). Может быть, это критическое замечание сделано Ван-дер-Ваальсом на основании собственного опыта: выведенное им уравнение состояния привело и к заранее не предполагавшимся результатам.

трудно представить, чтобы этот физик старой школы, да к тому же еще чистый экспериментатор, был в состоянии ее оценить по достоинству. Бесспорно, работа содержала ряд выигрышных моментов, в частности блестящее согласие уравнения состояния с результатами опытов Эндрюса. Но совершенно не в стиле Ван-дер-Ваальса было заботиться о внешних эффектах.

Как бы там ни было, но ясно, что «Непрерывность» особого впечатления на Сенат не произвела и присуждение Ван-дер-Ваальсу докторской степени добавлением «*cum laude*»²³ или, тем более, «*summa cum laude*»²⁴ не сопровождалось.²⁵ А ведь в те годы к диссертациям предъявлялись требования, значительно более низкие, чем в наши дни: вполне достаточным считался обзор литературы по какой-либо научной проблеме, дополненный одним-двумя не претендующими на значительность собственными результатами диссертанта. И присуждение отличий, хотя и не относилось к разряду событий рутинных, не считалось чем-то уже совершенно исключительным.

«Я еще живо помню, — писал Лоренц в 1910 г., — то впечатление, которое произвела в 1873 г. диссертация „О непрерывности газообразного и жидкого состояния“». Пожилых, возможно, более всего затронуло то, что труднейшие проблемы теоретической физики были проанализированы и решены человеком, который долгие годы посвятил учительству и при этом был обременен многочисленными обязанностями. Мы, молодые, еще не могли осознавать, какие трудности создают для исследователя подобные внешние обстоятельства, но мы вполне могли восхищаться смелостью и остроумием, с которыми совершалось проникновение в глубь строения материи и в ее скрытые силы. Новый взгляд содержался уже в названии, способном изумить непосвященного: как можно говорить о непрерывности состояний, которые на первый взгляд так всецело отличаются одно от другого, как газообразное и жидкое?» [187, с. 308]. Конечно, свидетельство Лоренца весьма ценно, тем более что он был «почти очевидцем» защиты: 13 и 14 июня 1873 г. Лоренц сдавал в Лейдене

²³ С похвалой (лат.).

²⁴ С высшей похвалой (лат.).

²⁵ Никакого интереса к ван-дер-ваальсовской защите не проявила и лейденская пресса [226], обычно живо обсуждавшая университетские события.

докторские экзамены по физике и математике [36]. Однако на самой защите он не присутствовал — посторонние в зал Сената не допускались, так что высказывание Лоренца относится не непосредственно к впечатлениям о защите, а к немного более позднему периоду — периоду начала признания Ван-дер-Ваальса.

Трудное признание

Безусловно, лучший подарок преподнесла новоиспеченному доктору наук Анна Магдалена: 7 августа в семье появился столь долгожданный наследник — Иоганнес Дидерик (об ином имени, разумеется, не могло быть и речи) Ван-дер-Ваальс младший, впоследствии шутивший, что они с «Непрерывностью» — близнецы. Как о том, видимо, и мечтал отец, сын пошел по его стопам — стал физиком-теоретиком. Но об этом несколько позже.

Вслед за докторской степенью Ван-дер-Ваальс получил повышение по службе: с 1 января 1874 г. он стал заместителем директора ПГШ, и его годовой оклад возрос с 2500 до 2750 гульденов [224, 228]. Но еще раньше появился первый научный отклик на диссертацию. В самом конце 1873 г. вышла из печати двухтомная (общим объемом в тысячу страниц!) «Экспериментальная и теоретическая статика жидкостей» [37] знаменитого в то время бельгийского физика Ж. Плато. В этой монументальной «энциклопедии поверхностного натяжения» была собрана обширнейшая библиография работ по капиллярности. И под номером 44 в списке новейших исследований значилась ван-дер-ваальсовская диссертация, хотя из ее названия связь с проблемами капиллярности не видна. В том же списке значатся также два упоминавшихся ранее сообщения Босхи в Амстердамской Академии. По всей видимости, именно Босха сообщил Плато и о своих работах, и о «Непрерывности» — он-то хорошо знал, какое отношение она имеет к капиллярности.

Выход капитального труда бельгийского ученого был расценен как крупное событие в физике. Появилось множество хвалебных рецензий. Несомненно, наиболее удачную — под названием «Плато о мыльных пузырях» — поместил 18 июня 1874 г. повсеместно читавшийся английский естественнонаучный еженедельник «Nature» [38]. В этом блистательном эссе — его автором был не кто иной, как Максвелл, — говорилось: «Г-н Ван-дер-Ваальс, акаде-

мическая диссертация которого „О непрерывности газообразного и жидкого состояния“ — один из ценнейших вкладов в молекулярную физику, попытался приблизительно рассчитать толщину слоя, в пределах которого происходит постепенное изменение энергии [речь идет о поверхностном слое жидкости, ответственном за капиллярные явления], и нашел, что для воды она около $3 \cdot 10^{-8}$ см. Как бы мы ни относились к этим расчетам, по крайней мере очевидно, что единственный путь, на котором можно надеяться достичь знания размеров молекул обычного вещества, следует изыскивать среди тех явлений, которые становятся заметными, когда размеры тел в сильной степени уменьшаются, как в поверхностном слое жидкости» [38, с. 120].

Что можно сказать по поводу максвелловской оценки? Тут и отменно похвальное «один из ценнейших вкладов», и настораживающее «как бы мы ни относились к этим расчетам». Ясно, что в отличие от Плато английский физик одним названием работы не удовлетворился и с ее текстом ознакомился. Но именно только ознакомился, просмотрел. . . Ибо окончательное суждение о расчетах еще не вынесено. Да и утверждение, что путь к определению молекулярных размеров пролегает через эффекты типа капиллярных, идет вразрез с одним из важнейших ван-дер-ваальсовских результатов — «измерением» молекул по отклонениям газов от идеальности.

Трудно предположить, чтобы столь лестные — особенно в устах такой европейской знаменитости, как Максвелл, — слова остались не услышанными в Голландии, науку которой международное признание давно уже не баловало. Но эти слова оказались лишь прелюдией: 18 октября 1874 г. Максвелл опубликовал в «Nature» подробную рецензию на лейденскую диссертацию. На сей раз имя голландского ученого не было упрятано в дебри библиографического списка или упомянуто вскользь, оно открыто стояло в заголовке рецензии: «Ван-дер-Ваальс о непрерывности газообразного и жидкого состояний» [23]. Известно, что разносторонне одаренный Максвелл обладал и незаурядными лингвистическими способностями. «Едиственный язык, в освоении которого он столкнулся с какими-то трудностями, был голландский»,²⁶ — сообщают

²⁶ Очень вероятно, что эта фраза передает высказывания Максвелла именно по поводу «Непрерывности».

близко знавшие великого физика его ученики и биографы [39, с. 325]. Тем не менее Максвелл детально²⁷ разобрался в голландской диссертации.

Его рецензия исключительно благожелательна, содержит прямые и щедрые комплименты автору «Непрерывности»: «Г-н Ван-дер-Ваальс, взявшись за этот трудный вопрос, продемонстрировал свое понимание его важности для современного состояния науки, многие из его исследований проведены чрезвычайно оригинальным и ясным образом, и он постоянно высказывает новые и наводящие на размышления идеи, поэтому не может быть сомнения в том, что его имя скоро будет в числе самых первых в молекулярной науке» [23, с. 478]; «Его трактовка „молекулярного давления“... представляется остроумной... Мне хотелось бы привлечь внимание к тому мастерству, с которым он излагает теорию капиллярности» [23, с. 480]. И все же, несмотря на всю благожелательность, на расточаемые похвалы, рецензия Максвелла определенно критическая.

У английского физика несколько возражений, и любое из них, по его мнению, полностью дискредитирует ван-дер-ваальсовское уравнение состояния. Во-первых, объемная поправка выведена не строго и не из теоремы вириала, положенной в основу всего рассмотрения. Во-вторых, приравнивание произведения в левой части (2) величине RT в правой части «несколько поспешно» [23, с. 479] (поскольку неясна роль внутренних степеней свободы молекул). В-третьих, « P — это давление на стенки сосуда, а V — объем сосуда. Ни одна из этих величин не допускает введения поправки» [23, с. 480]. И, наконец, в-четвертых, при вычислении влияния собственного объема молекул результат (как оказалось впоследствии, в расчетах Максвелл ошибся) получается «совершенно не тот, что у г-на Ван-дер-Ваальса» [там же]. Конечно, обойти молчанием согласие уравнения (2) с данными опытов невозможно. Но вот что написано в максвелловской рецензии: «Результаты, полученные г-ном Ван-дер-Ваальсом при сопоставлении этого уравнения с измерениями Реньо и Эндрюса, весьма поразительны и почти могли бы убедить нас, что уравнение отображает истинное положение дела.

²⁷ Об этом, помимо прочего, свидетельствует и то, что от внимания Максвелла не ускользнуло и короткое упоминание Ван-дер-Ваальсом опытов Босхи по капиллярным эффектам в аэрозолях.

Однако хотя такое согласие было бы сильным свидетельством в пользу точности эмпирической формулы, подобранной для описания экспериментальных результатов, уравнение г-на Ван-дер-Ваальса как якобы выведенное из динамической теории должно быть подвергнуто гораздо более суровой критике».

По мнению Максвелла, единственная, но важная и неоспоримая заслуга Ван-дер-Ваальса состоит в привлечении к рассмотрению межмолекулярных взаимодействий клаузиусовской теоремы вириала. Таким образом, максвелловская рецензия — это настоящий разнос «Непрерывности», но разнос, облеченный в чрезвычайно благожелательную форму, проникнутый искренней симпатией к подвергаемому критике автору. В сущности, Максвелл как бы дает отзыв на квалификационное сочинение начинающего ученого. «Хотя подлинной научной ценности работа не представляет, — как бы говорит он, — молодой автор заслуживает самых высоких похвал за актуальность исследования, за широту эрудиции и остроумие использованных методов.» Отношение к «Непрерывности» как к заявке на будущее просматривается даже в комплиментах: «. . . он постоянно высказывает новые и наводящие на размышления идеи» (идеи, которые еще только могут оказаться плодотворными); «. . . не может быть сомнения в том, что его имя скоро будет в числе самых первых в молекулярной науке» (пока этого еще сказать нельзя).

Кроме того, нужно учитывать, что Максвелл в публикациях всегда был щедр на похвалы, а саркастическими замечаниями — вовсе ему не чуждыми — делился только в кругу друзей.

Естественно, то, что знаменитый Максвелл повторно уделил внимание «Непрерывности», и на сей раз столь пристальное, повысило престиж Ван-дер-Ваальса среди соотечественников. Ведь критика, пусть и острая, была завуалирована, а дифирамбы шли, что называется, открытым текстом. 18 февраля 1875 г. Максвелл выступил в Лондонском химическом обществе с лекцией об основах молекулярно-кинетического учения [40]. В ней снова было упомянуто имя Ван-дер-Ваальса: «Молекулярная теория непрерывности жидкого и газообразного состояний составляет предмет чрезвычайно остроумной диссертации г-на Иоганнеса Дидерика Ван-дер-Ваальса, доктора Лейденского университета. В ней имеются некоторые пункты, в которых, я думаю, он впал в математические ошибки,

а его конечный результат определенно не является полным выражением взаимодействия реальных молекул. Но он столь талантливо и столь смело взялся за этот трудный вопрос, что его исследование не может не дать заметный импульс молекулярной науке». И тут Максвелл произнес знаменитую фразу, которую знает каждый голландский физик и которая вот уже более ста лет непременно цитируется всякий раз, когда речь заходит о Ван-дер-Ваальсе: диссертация «определенно направила внимание не одного исследователя на изучение голландского языка, на котором она написана».

Эта историческая фраза появилась в номере «Nature» от 4 марта 1875 г., а 4 мая скромный гаагский учитель Ван-дер-Ваальс, в «списке» научных трудов которого числилась всего одна работа, был провозглашен действительным членом Физико-математического отделения (ФМО) Амстердамской Академии наук. И, видимо, связь тут самая непосредственная (надо полагать, свою роль сыграли и максвелловская рецензия на «Непрерывность», и его комплимент Ван-дер-Ваальсу в отзыве на трактат Плато).

Действительно, события развертывались в следующей последовательности [225, 230]. 27 февраля 1875 г. на внеочередном заседании ФМО была образована комиссия для подготовки предложения о выборах новых членов. В ее состав вошли семь академиков, из которых о физике компетентно судить могли лишь трое: Бёйс-Баллот, Ван-де Санде-Бакхёйзен и делфтский химик А. К. Аудеманс. Совецание комиссии состоялось 13 марта, а на внеочередном заседании ФМО 27 марта ее председатель Бёйс-Баллот предложил учредить шесть вакансий (две по медицине и физиологии, две по химии и по одной по физике и математике) и огласил список из 20 кандидатов. Путем голосования было отобрано 12 кандидатур, по две на каждую вакансию. Наконец, на внеочередном заседании ФМО 23 апреля состоялись выборы академиков, и в результате тайного голосования большинство по вакансии физика получил Ван-дер-Ваальс; 4 мая шестеро вновь избранных академиков были утверждены королевским декретом.

Надо сказать, что у автора «Непрерывности» был весьма серьезный конкурент — Д. Я. Стейн-Парве, инспектор среднего образования провинции Южная Голландия (и, значит, начальник Ван-дер-Ваальса по службе в ПГШ), член Голландского научного общества (ГНО), «Дилигент-

ции», человек, известный всей Голландии как автор идеи создания ПГШ и главная опора Торбеке в претворении этой идеи в жизнь. Стейн-Парве учился в девентерском атенеуме, в 1847 г. стал доктором физико-математических наук Гронингенского университета и последующие десять лет был профессором математики в атенеуме Маастрихта. Двумя изданиями был выпущен его курс физики для ПГШ. Затем он переключился на организационно-административную деятельность в области среднего образования. И хотя научной работы Стейн-Парве не вел, но претендовать на звание академика имел все основания, поскольку при сравнительной оценке достоинств кандидатов их заслуги в общем развитии науки и культуры страны учитывались наравне с конкретными научными достижениями [225].

До максвелловских заявлений никто в Нидерландах, кроме, может быть, Босхи, не осознавал значение «Непрерывности». И выходит, что Ван-дер-Ваальса открыл голландцам Максвелл. На первый взгляд это кажется парадоксальным, но выступления Максвелла, которые «открыли» Ван-дер-Ваальса для Голландии, «закрыли» его для Англии лет на десять. Дело в том, что английских физиков, естественно, мало трогали комплименты по адресу неизвестного голландца. Для них важно было только знать, можно доверять новой работе или нет. В решении этого вопроса они могли положиться на Максвелла, авторитет которого в Англии был чрезвычайно высок. Широко известный в прошлом английский физик П. Г. Тэт в 1891 г. писал: «Частично из-за незнакомого языка, но главным образом из-за определенно очень неблагоприятного мнения, выраженного Максвеллом, я не попытался прочесть брошюру [Ван-дер-Ваальса], когда она появилась; и только в 1888 г. . . . я спешно ознакомился с ней в немецком переводе» [41].

Действительно, и рецензия 1874 г. была по существу разгромная, и в лекции 1875 г. фраза о пользе изучения голландского языка следовала за замечанием о математических ошибках Ван-дер-Ваальса, которым Максвелл фактически дискредитировал «Непрерывность». Показательно и то, что в самой «исторической фразе» Максвелл употребляет прошедшее время: ван-дер-ваальсовская диссертация «направила внимание. . .». Он не говорит «направит». И не случайно, поскольку считает, что больше штудировать «Непрерывность» не потребуется. Форма

прошедшего времени выступает и свидетельством того, что по крайней мере к февралю 1875 г. уже несколько английских ученых дали себе труд изучить голландский язык настолько, чтобы иметь возможность читать «Непрерывность». Кого же имел в виду великий физик?

Не удалось установить, каким образом «Непрерывность» оказалась у Максвелла. Маловероятно, что ее послал сам Ван-дер-Ваальс. . . Скорее всего, это сделал его промотор, профессор Рейке, поддерживавший довольно тесные связи с английскими коллегами. Но как бы там ни было, в Англии лейденская диссертация представляла потенциальный интерес не только для Максвелла, но и для Эндрюса, чьи блестящие опыты она истолковывала, и для Дж. Томсона, чью великолепную, но еще не обоснованную догадку она подтверждала.

И действительно, имеется документальное свидетельство о том, что по крайней мере Эндрюс экземпляр «Непрерывности» получил, и притом получил достаточно быстро. В письме из Белфаста, направленном им 4 февраля²⁸ 1874 г. Дж. Томсону (к этому времени Дж. Томсон уже покинул белфастский Квин-колледж), Эндрюс сообщал другу и коллеге: «Бесси²⁹ и я упорно работаем над Дидериком Ван-дер-Ваальсом» [42, с. LIII]. Значит, к январю 1874 г. «Непрерывность» уже успела «направить внимание» Эндрюса на изучение голландского языка. Столь же несомненно и то, что в курсе дела был в это время и Дж. Томсон, ибо в противном случае эндрюсовская фраза явилась бы для него не более чем набором слов. И, таким образом, весьма вероятно, что Дж. Томсон также входил в «клуб» обладателей лейденской диссертации.

В апреле 1874 г. (т. е. все еще до первого максвелловского упоминания) Эндрюс в письме тому же адресату наряду с прочим сообщал: «. . . я погрузился в голландскую работу и занимаюсь также моими собственными результатами, которые, я полагаю, окажутся более важными, чем я предполагал» [42, с. LXXI]. Итак, Эндрюс уже третий месяц штудировал «Непрерывность». . . Но его фраза как будто свидетельствует о большем: ван-дер-ваальсовская работа заставила ирландского физика переосмыслить соб-

²⁸ За 4 месяца до того, как Максвелл впервые заговорил о Ван-дер-Ваальсе.

²⁹ Одна из дочерей Эндрюса, которую он, видимо, мобилизовал на штурм голландской твердыни.

ственные результаты, подвела его к мысли, что они, возможно, важнее, чем он считал прежде. А ведь Эндрюс и раньше не склонен был недооценивать свои исследования по непрерывности. «Я в самом деле думаю, — писал он в 1869 г. после первой серии опытов с углекислотой, — что госпожа Природа, наконец, оказалась добра ко мне и одарила меня открытием более высокого порядка, чем я когда-либо надеялся сделать» [43, с. XXI].

Но больше никаких указаний на положительную оценку англичанами ван-дер-ваальсовской теории найти не удастся. В многочисленных статьях 1875 и 1876 гг. по проблеме непрерывности Эндрюс всячески избегает каких-либо упоминаний о Ван-дер-Ваальсе — явное отражение максвелловского «закрытия», поскольку между Эндрюсом и Максвеллом существовали весьма тесные профессиональные связи. Впрочем, скепсис Эндрюса в отношении «Непрерывности» был в значительной мере порожден и дальнейшими экспериментальными исследованиями, в особенности его собственными, результаты которых казались противоречащими ван-дер-ваальсовской теории.

Но вернемся в Голландию — страну, где благодаря Максвеллу имя Ван-дер-Ваальса в 1875 г. получило широкую известность. Как уже говорилось, в мае 1875 г. Ван-дер-Ваальс был избран в Амстердамскую академию, с которой ему предстояло быть теснейшим образом связанным в течение последующих четырех десятилетий. И поэтому уместно посвятить этому высшему в научной иерархии Голландии учреждению небольшое отступление.

Нынешняя Королевская нидерландская Академия наук — во времена Ван-дер-Ваальса она называлась Королевская Академия наук в Амстердаме — ведет свою историю от амстердамского Королевского института наук, литературы и искусства, учрежденного декретом Людовика Наполеона 4 мая 1808 г. По сравнению с другими государствами Европы Голландия сильно запоздала с созданием общенациональной научной организации. Это и понятно: при общей децентрализации страны в донаполеоновскую эпоху особой необходимости в такой организации не ощущалось. Небезынтересно, что решение основать в Амстердаме главное научное учреждение Нидерландов в значительной мере обусловили побочные обстоятельства. Самым влиятельным в стране было в это время ГНО. Не вызывало сомнений, что именно оно может с наиболь-

шими основаниями претендовать на возведение в ранг общенациональной академии. Людовик Наполеон, ставший президентом ГНО, решил преобразовать его на манер порожденного французской буржуазной революцией 1789—1894 гг. жестко централизованного Института наук и искусств. Руководство общества — Совет директоров, — скрепя сердце, готово было согласиться почти со всеми требованиями коронованной особы, обещавшей организации свое высочайшее покровительство. Лишь одно нововведение натолкнулось на непреклонное сопротивление. Людовик настаивал, чтобы Совет директоров, состоявший из выбираемых пожизненно финансовых магнатов, представителей высшей знати и влиятельных политических деятелей, больше не пополнялся. А это означало, что в результате естественной убыли членов руководящий орган ГНО со временем сам по себе прекратит существование. Все попытки достичь в этом пункте компромисса провалились, и король, потерпев неудачу со старым научным обществом в Харлеме, учредил новое — уже по своим планам — в Амстердаме.

После падения Наполеона и восстановления независимости Нидерландов Королевский институт наук, литературы и искусства был сохранен и продолжал функционировать, — правда, без особых успехов — еще несколько десятилетий. В 1851 г. институт как учреждение слишком дорогостоящее, да к тому же сковывающее свободу научных исследований, упразднили, и вместо него организовали Королевскую Академию содействия прогрессу математики и физики (важнейшую роль в этой реформе сыграл Торбеке). Спустя четыре года в Академии открылось Отделение литературы и историко-философских исследований. Поскольку медицина причислялась к естественным наукам, а экономика, политика и искусствоведение входили в компетенцию нового отделения, в Академии наук оказались собранными практически все отрасли знания и культуры, и таким образом в 1855 г. эта организация приобрела ту форму, которую по существу сохраняет и ныне.

До наших дней сохранила за собой Амстердамская Академия и то здание, часть которого была предоставлена Королевскому институту во времена французского господства. Это расположенный в центре самой старой части Амстердама, на канале Кловенирсбухвал, роскошный патрицианский особняк, выстроенный в середине XVII в.

знаменитым архитектором Ю. Винкбонсом для богатых амстердамских купцов братьев Трип, поэтому резиденцию Академии голландцы называют Триппенхёйс, т. е. дом Трипов. Рассчитанный на два купеческих семейства, Триппенхёйс фактически состоит из двух несообщающихся половин. Королевский институт занял одну из них в 1812 г., а через четыре года его соседом стал разместившийся в другой половине Рейксмузеум — знаменитая картинная галерея, жемчужиной которой считается рембрандтовская «Ночная стража». В 1885 г. Рейксмузеум переехал в специально выстроенное для него здание, и Академия стала безраздельной хозяйкой всего Триппенхёйса.

Согласно уставу, Амстердамская Академия создана прежде всего как орган, консультирующий правительство по вопросам науки и содействующий научному прогрессу страны; Академии отведена также главная роль в укреплении и расширении международных связей голландских ученых. Слово «королевская» в названии Академии не случайно: формально она подчинена только монарху, перед которым ежегодно отчитывается и одобрение которого требуется для всех важнейших решений, в том числе и для присвоения ученым академического звания, и для их назначений на руководящие академические посты. Академия имеет два отделения: Физико-математическое (ФМО) и Словесности, каждое из которых возглавляют председатель, заместитель и секретарь — фактический руководитель отделения. На первые две должности назначают сроком на год, на третью — на пять лет; однако на деле периодические пере выборы формальны и академики остаются на этих должностях гораздо дольше. Председатели отделений ежегодно сменяют друг друга на посту президента Академии. Генеральным (непрерывным) секретарем Академии выбирают обычно секретаря ФМО. Регулярные заседания отделений проводятся ежемесячно (кроме июля и августа), как правило, в последнюю субботу месяца. Когда Ван-дер-Ваальс стал академиком, председателем ФМО и президентом Академии был Ф. К. Дондерс, выдающийся физиолог, классик офтальмологии, в те времена, бесспорно, крупнейший ученый Голландии, широко известный за ее пределами. В Отделении словесности председательствовал К. В. Опзоммер, утрехтский профессор философии, глава голландского позитивизма.

29 мая Ван-дер-Ваальса и еще четырех вновь избранных академиков, впервые появившихся в Триппенхёйсе, при-

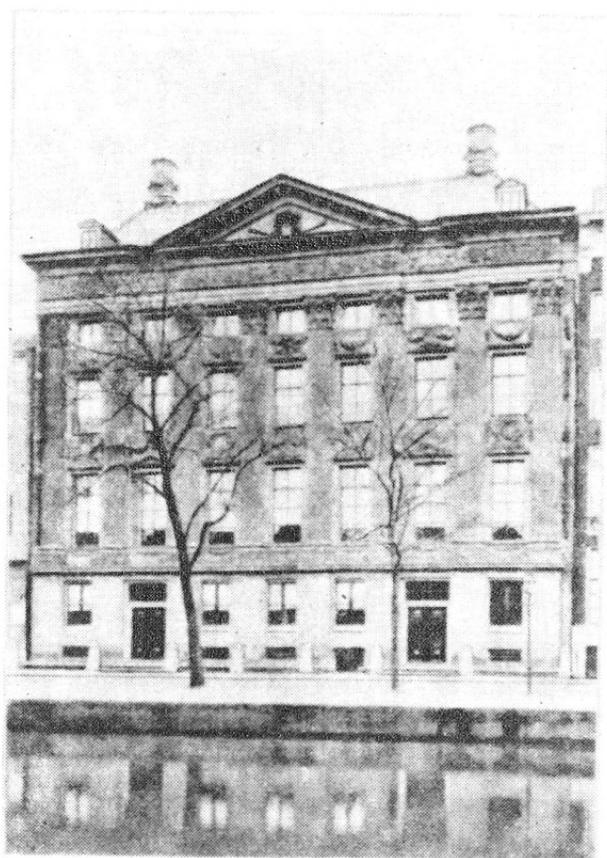


Рис. 13. Триппенхейс

ветствовал президент Академии. Среди присутствовавших на заседании Физико-математического отделения автор «Непрерывности» встретил своих лейденских профессоров Биренс-де Гана и Рейке, Босху и его учителя Ван-дер-Виллигена, коллегу по занятиям у Кайзера и предшественника по гаагской ПГШ Ван-де Санде-Бакхёйзена, избранного в Академию тремя годами ранее. Присутствовали также знаменитый утрехтский профессор Бёйс-Баллот, секретарь ГНО видный химик Э. Г. фон Баумгауэр, один из основоположников коллоидной химии лейденский профессор Я. М. Ван-Беммелен, крупнейший инженер-строитель Г. Ван-Дизен, гениальный математик Я. Т. Стильтес, который после долгих и безуспешных попыток

получить место в каком-либо из голландских университетов³⁰ в 1885 г. был вынужден переселиться во Францию. Нескольких академиков-гаагцев Ван-дер-Ваальс, вероятно, знал по «Дилигенции».

За первым заседанием в Триппенхёйсе последовали другие. . . Начался новый период в жизни Ван-дер-Ваальса. Судя по академическим протоколам, поначалу ученый на заседаниях активности не проявлял, но со свойственной ему добросовестностью ни одного из них не пропускал. При этом показательно, что, став академиком и будучи при этом заместителем директора ПГШ, Ван-дер-Ваальс своей преподавательской нагрузкой не снизил, а лишь перестроил расписание таким образом, чтобы сделать себе субботу — день заседаний в Амстердаме — свободной от уроков [224] (только на дорогу в оба конца уходило, вероятно, не менее трех часов). Возобновил он и свои научные занятия: 18 декабря 1875 г. на заседании ФМО для публикации в «Докладах и сообщениях» была представлена статья Ван-дер-Ваальса, посвященная влиянию молекулярных размеров на межмолекулярные столкновения [4]. Любопытно, что эта работа (так же как ее французский перевод [4f]) датирована 17 декабря 1875 г.! Поспешность тем более удивительная, что между «Непрерывностью» и этой статьей — второй научной публикацией Ван-дер-Ваальса — прошло два с половиной года. С чем связан столь долгий перерыв? Совершенно невероятно, чтобы «Непрерывность» была написана из чисто карьеристских соображений и чтобы после получения докторской степени дальнейшие научные изыскания потеряли для Ван-дер-Ваальса и смысл и привлекательность.

Не могло ли быть так, что его временный отход от физики — прямое следствие глубокого разочарования, испытанного им в связи с приемом, оказанным «Непрерывности»? Работа, над которой он трудился с таким душевным подъемом, сначала натолкнулась на полное равнодушие, а потом была начисто перечеркнута Максвеллом, ученым, который был для него едва ли не главным научным авторитетом. И горечь не стала меньше от того, что великий физик похвалил его как примерного ученика, подающего большие надежды. Вспомним: «Или я сумасшедший, или я делаю большое дело?». Быть может, реакция «цеха физиков» заронила в душу Ван-дер-Ваальса

³⁰ У него не было университетского диплома.

тревожные сомнения: действительно ли этот вопрос только риторический?

Выше мы пришли к выводу о том, что «Непрерывность» была послана Максвеллу, Эндрюсу и, вероятно, Дж. Томсону. Но в таком случае было бы странно, если бы ее не направили также и Клаузиусу, на работы которого она опиралась. И действительно, в статье Ван-дер-Ваальса [4] можно отыскать указание на то, что великий немецкий теоретик в списке рассылки значился. Статья [4] — как бы ответ на вывод Клаузиусом величины b , содержащийся в его докладе, прочитанном 9 ноября 1874 г. и опубликованном в самом конце 1875 г. Указывая, что этот вывод ошибочен, Ван-дер-Ваальс пишет: «Совсем недавно Клаузиус опубликовал работу, в которой, возможно, не зная, что дело уже сделано, исследует влияние толщины молекул на число столкновений» [4*f*, с. 211]. Но «дело было сделано» только Ван-дер-Ваальсом и только в его «Непрерывности»,³¹ и, таким образом, «возможно» почти наверняка означает, что Клаузиус лейденскую диссертацию получил, но читать не стал. Имя Ван-дер-Ваальса он впервые упомянул в сентябре 1879 г. [44], сославшись не на уже опубликованный к этому времени по-немецки прекрасный реферат «Непрерывности» (1 с₂), а на оригинальную голландскую работу, которая, видно, шесть лет без движения простояла у него на полке.

Но кажется все же, что импульсом, который побудил Ван-дер-Ваальса к публикации статьи в развитие одной из тем диссертации, был не ошибочный результат Клаузиуса, свидетельствующий о полном игнорировании им «Непрерывности». Вероятнее, что Ван-дер-Ваальса подтолкнула неожиданная поддержка, пришедшая от преподавателя математики в Бреде Д. И. Кортвега. На том же заседании 18 декабря 1875 г., на котором приняли к публикации статью Ван-дер-Ваальса, было сообщено о поступлении в отделение работы Кортвега [46], содержавшей значительно более строгий, нежели в «Непрерывности», вывод ван-дер-ваальсовской объемной поправки b . Работа Кортвега была датирована 11 ноября 1875 г., и Ван-дер-

³¹ Значение b , полученное Ван-дер-Ваальсом, вскользь упоминалось в максвелловской рецензии [23]. Но если бы Клаузиус успел ознакомиться с ней до 9 ноября, это обязательно нашло бы отражение в его докладе, по проблематике во многом близком к рецензии (в которой, кстати, клаузиусовская теорема вириала — исходная для доклада — была названа весьма замечательной).

Ваальс ознакомился с ней до того, как закончил свою статью. Он писал: «Хотя способ, которым я тогда представил полученный результат,³² я согласен, уязвим для обоснованной критики, этот результат тем не менее совершенно точен, как показал г-н Кортевег» [4f, с. 211]. Ободренный неожиданной поддержкой, Ван-дер-Ваальс разработал собственный строгий метод вычисления b , который и был представлен на заседании в Триппенхейсе одновременно с кортевеговским.

На следующее заседание, 29 января 1876 г., Ван-дер-Ваальс и Кортевег снова представили по работе, в каждой из которых по-разному, но опять же более строго, чем в «Непрерывности», доказывалась правомерность использованного Ван-дер-Ваальсом в диссертации способа введения объемной поправки в уравнение состояния. Кто был первым на этот раз, неизвестно: работа Ван-дер-Ваальса подписана «Гаага, 29 декабря 1875 г.» [5], а статья Кортевега не датирована [47]. После этих событий Ван-дер-Ваальс приступает к регулярной — насколько позволяет его работа учителя — научной деятельности. На первых порах эта деятельность была сугубо экспериментальной: в физическом кабинете своей ПГШ он сначала проводит исследование линейчатого спектра углерода [3], а затем изучает, как зависит от давления температура, соответствующая известному максимуму на кривой температурной зависимости плотности воды [7].

Несколько слов о Кортевеге, имя которого еще не раз будет упоминаться в дальнейшем. В 1865 г. одаренный незаурядными математическими способностями юноша из старинного брабантского рода, с немалым трудом одолев акт-экзамен А, поступил в недавно открывшийся Делфтский политехникум. Однако уже скоро обнаружилось, что склонность к техническим наукам у него отсутствует, и, проучившись пять лет, Кортевег вместо диплома инженера получил лишь сертификат школьного учителя математики. Его первым местом службы была ПГШ в Тилбурге, а с 1873 г. он стал преподавать в такой же школе в Бреде.

В эти годы Кортевег приобретает в научных кругах Голландии репутацию виртуоза прикладной математики, завоевывает несколько призов за решение конкурсных задач, становится членом Амстердамского математического

³² Имеется в виду вывод величины b в «Непрерывности».

общества. В 1873 г. Кортевег полемизирует с лейденским математиком Ван-Гером, в конце 1874 г. получает очередной приз за уничтожающую критику одной немецкой работы, в которой, по мнению ее автора, наконец-то были выработаны математические основы «молекулярной механики» (при этом кинетическая теория даже не упоминалась, а атомы считались дискообразными!). А между тем как заслуживающую полного доверия расценил эту работу в мае 1874 г. в своей вступительной лекции лейденский профессор химии А. П. Н. Франшмонт.

Возникает догадка, что все это и навело лейденцев на мысль предложить учителю из Бреды разобраться, не погрешил ли против истины Ван-дер-Ваальс в своем варианте молекулярной механики, вызвавшем возражения в Англии. Симптоматично, что до этого Кортевег к проблемам молекулярно-кинетического учения не обращался и ни о рецензии Максвелла, ни о докладе Клаузиуса у него нет и речи. Такое впечатление, что у его статей только одна задача: проверить, справедливы или нет расчеты Ван-дер-Ваальса.

Кортевег занялся проверкой осенью 1875 г., и этот факт хорошо согласуется с развиваемой версией. Ибо в начале августа 1875 г. в Голландии побывал отвергнувший ван-дер-ваальсовскую трактовку своих результатов Эндрюс [43, с. XXXIII], после чего было решено поставить в Лейдене опыты, совершенно идентичные белфастским и по возможности еще более точные, но только не с углекислотой, а с закисью азота. Рейке предложил эту задачу в качестве темы докторской диссертации своему студенту В. Я. Янссену, которого в том же году командировал в Белфаст с двойной целью: обучиться у Эндрюса приемам измерений, а затем приобрести и перевезти в Лейден один из его приборов для изучения критических явлений (чудо экспериментальной техники тех времен) [43, с. XXXI].

В апреле 1876 г. Эндрюс выступил в Лондоне с вызвавшей широкий интерес бейкерианской лекцией [48], в которой резюмировал свои дальнейшие исследования изотерм углекислоты. По его расчетам, новые данные не согласовывались с ван-дер-ваальсовской теорией (впоследствии Ван-дер-Ваальс показал, что этот вывод необоснован [6]), и «Непрерывность» была им, видимо, окончательно отвергнута. Имя Ван-дер-Ваальса даже не упомянуто, но приговор его уравнению без труда усматривается. «Было бы

нетрудно из опытных данных получить эмпирическую формулу. . . — скептически замечает ирландский экспериментатор. — Но я воздержался делать это. . . По отношению к целям научным (как мне не раз случалось наблюдать в течение этого исследования) результаты эмпирических формул способны вводить исследователя в заблуждение и редко помогают исследованию».³³

Между тем в Лейдене к осени 1876 г. Янссен в основном закончил исследования изотерм закиси азота,³⁴ и в сентябре его пригласили прочесть доклад об этой работе на очередном ежегодном съезде Британской ассоциации в Глазго. Выступление молодого голландца имело большой успех, он был удостоен почетного звания члена-корреспондента Британской ассоциации, а его доклад по решению оргкомитета был напечатан — в числе немногих полностью (in extenso) — в трудах съезда. Результаты Янсена для закиси азота вполне соответствовали эндрюсовским данным по углекислоте: подобно ирландскому мэтру, Янссен полностью обходил молчанием «Непрерывность».

Но имя Ван-дер-Ваальса на съезде в Глазго все-таки прозвучало. И прозвучало в устах самого Эндрюса, который как ученый, занимавший в это время высокий пост президента Британской ассоциации, торжественно открыл съезд пространным и ярким словом о науке [51]. В этой речи после обзора последних достижений ученых различных стран Эндрюс коснулся весьма интересовавших его проблем университетского образования. Он констатировал, что научный уровень английских университетов существенно ниже, чем на континенте. Это утверждение Эндрюс подкрепил примером Лейденского университета: «Два квалификационных сочинения, недавно написанных в Лейдене для получения степени доктора наук — одно Ван-дер-Ваальсом, другое Лоренцем, — представляют собой работы необычайного достоинства, а еще один ученик³⁵ профессора Рейке в настоящее время занят искусными экспериментальными исследованиями, которые должны показать,

³³ Это сказано явно не без влияния максвелловской квалификации уравнения Ван-дер-Ваальса как «эмпирической формулы» [23]. Однако сам Максвелл, вынося это суждение, изрядно скомпрометировавшее «Непрерывность» в глазах английских коллег, отнюдь не собирався отвергать ван-дер-ваальсовское уравнение [49—51, 236, 237].

³⁴ Эндрюс продолжал помогать ему советами — теперь уже письменными — из Белфаста [43, с. XXXI].

³⁵ Имеется в виду, конечно, Янссен.

что он заслуживает присвоения такой же научной степени» [51, с. 411].

Довольно удивительно, что назван Лоренц. Ведь его докторская защита состоялась только 11 декабря 1875 г., и ко времени речи Эндрюса о ней еще не сообщил ни один научный журнал — была отпечатана лишь брошюра на голландском языке. Да и в проблематике лоренцевской сугубо теоретической работы «К теории отражения и преломления света» Эндрюс не компетентен. Совершенно ясно, что президент говорит с чьих-то слов. С чьих же? Ответить нетрудно. Лоренц выступил как прямой преемник Максвелла в развитии его электродинамики, и поэтому едва ли можно сомневаться в том, что диссертация была послана основоположнику новой теории. Действительно, в трудах того же съезда в Глазго обнаруживается «ропись в ее получении»: Максвелл представил сообщение «О законе Ома», в котором упомянул об одном из выводов лоренцевской диссертации [53]. И безусловно, именно к Максвеллу восходит положительный отзыв Эндрюса о Лоренце — больше никто не был в состоянии дать квалифицированную и авторитетную оценку его работе.

Да и эндрюсовская похвала Ван-дер-Ваальсу отражает рецензию Максвелла [23]: «Непрерывность» — превосходное квалификационное сочинение, демонстрирующее высокий уровень научной подготовки выпускника, позволяющее ожидать от него будущих успехов. . . но не более.

Янссен защитил диссертацию в Лейдене 30 июня 1877 г. Вероятно, после успеха в Глазго его работу — не в пример «Непрерывности» — приняли с энтузиазмом. Во всяком случае доктор Янссен сразу же получил место ассистента Рейке — предел мечтаний любого начинающего физика. Только вот что странно. Защита проходила в том же старинном зале, где тремя годами ранее излагал свою «Непрерывность» Ван-дер-Ваальс, у диссертанта был тот же промотор — Рейке, почти не изменился и состав Сената — Биренс-де Ган, Ван-де Санде-Бакхёйзен, Ван-Гер. . . Но имя Ван-дер-Ваальса нигде в диссертации не упоминалось: ни в преамбуле, ни в основном тексте, ни в положениях! Ни слова не говорилось и о его теории, в рамках которой только и можно было обсуждать данные янссеновских измерений! Конечно, работа Янссена — чисто экспериментальная, и по тогдашним традициям от него вовсе не требовалось теоретически осмысливать полученные результаты. Но это все же недостаточно для

объяснения столь красноречивой «фигуры умолчания». И притом надо еще иметь в виду, что речь идет об июне 1877 г. В это время Ван-дер-Ваальс уже получил широкую известность в Голландии, он два года как академик, с 1876 г. на него все чаще и чаще ссылаются голландские физики. Может быть, еще важнее, что в начале 1877 г. Ван-дер-Ваальс обрел наконец международное признание. Нет, положительно янссеновское умалчивание должно было покоиться на солидном основании. И трудно отделаться от мысли, что это основание — непринятие «Непрерывности» Эндрюсом, которого, кстати сказать, Янссен в преамбуле к диссертации горячо благодарил за помощь «словом и делом» [54].

Как же началось признание «Непрерывности»? В 1877 г. в Германии начали издавать ежемесячное реферативное приложение «Beiblätter» к наиболее авторитетному среди физиков и химиков журналу «Annalen der Physik und Chemie». Пост редактора занял известный немецкий физик Г. Видеман, но душой и основным референтом нового издания стал его сын Э. Видеман, впоследствии также видный физик и выдающийся историк арабской науки. Э. Видеман знал почти все европейские языки и в совершенстве владел арабским, что как нельзя лучше отвечало основной задаче журнала — реферированию статей не немецкоязычных авторов. В 1875—1876 гг. молодой физик провел весьма актуальные для науки тех лет обширные и точные измерения теплоемкостей газов, и, вероятно, это исследование пробудило у него интерес к проблеме уравнения состояния.

В январе 1877 г. вышел из печати первый номер «Beiblätter». В нем был помещен написанный Э. Видеманом «в сотрудничестве с автором» чрезвычайно ясный и содержательный реферат «Непрерывности» [1с₂]. С появлением этого номера работа голландского ученого стала достоянием мировой науки. Недаром в нобелевской лекции Ван-дер-Ваальс специально отметил, что его уравнение получило всеобщую известность «только благодаря усилиям Эйльгарда Видемана» [103, с. 4].

11 мая 1877 г. на заседании Венской Академии Больцман доложил работу, посвященную связи между поверхностным натяжением и молекулярными размерами [55]. В этом исследовании использовалась ван-дер-ваальсовская молекулярная теория капиллярности в том объеме, в котором она была резюмирована в видемановском реферате.

И, наконец, также в 1877 г. появилась быстро завоевавшая широкую популярность первая капитальная монография по кинетической теории газов, написанная одним из ведущих авторитетов в этой области О. Э. Мейером [56]. Значительное внимание в своем трактате этот физик уделил «Непрерывности», ссылаясь в ее анализе как на реферат в «*Beiblätter*», так и на голландский оригинал.

Тем временем жизнь гагской ПГШ³⁶ шла своим чередом, с ее уроками, экзаменами, отчетами и . . . административными переменами. Весной 1877 г. ушел директор — математик А. Т. Ван-Акен. По существу никаких сомнений относительно его преемника не возникло: о лучшей кандидатуре, чем Ван-дер-Ваальс, трудно было и мечтать. Комиссия по надзору за средними школами поручила гагскому магистрату испросить одобрение назначению Ван-дер-Ваальса у инспектора Стейн-Парве. Тот с выбором согласился, но выразил опасение, что в таком случае Ван-дер-Ваальсу трудно будет оставить за собой все уроки физики, тогда как хотя бы частичный отказ от них он, вероятно, сочтет нежелательным. По этому поводу магистрат 4 мая конфиденциально обратился к ученому за разъяснениями. Как он ответил, неизвестно, но ясно, что его ответ всех удовлетворил, ибо через три дня магистрат направил в муниципалитет письмо, рекомендовавшее назначить учителя физики Ван-дер-Ваальса директором без обсуждения каких-либо других кандидатур.³⁷ Мотивировка: во-первых, Ван-дер-Ваальсу уже приходилось исполнять обязанности директора в отсутствие Ван-Акена, а во-вторых, он «соединяет в себе все качества, требующиеся для этой должности», и, «по общему мнению, особенно подходит для нее». 15 мая назначение получило одобрение на заседании муниципалитета, а на следующий день магистрат утвердил Ван-дер-Ваальса в новой должности с годовым окладом 3500 гульденов.

Но лишь шесть месяцев занимал ученый директорское кресло: в самом начале нового учебного года он принял предложение стать профессором физики Амстердамского университета и 20 сентября подал в муниципалитет Гааги прошение об отставке с 15 октября. По поводу ухода

³⁶ Далее до конца главы изложение базируется на материалах [224, 228].

³⁷ Довольно странно, что академическое звание Ван-дер-Ваальса в переписке не упоминается.

Ван-дер-Ваальса в годовом отчете муниципалитета было сказано: «Мы полагаем, здесь не место говорить о его заслугах, однако нельзя не упомянуть о том, как много сделано им для процветания школы. И с сожалением расставаясь с ним, мы все же радуемся той почетной награде, т. е. званию университетского профессора, которая выпала на его долю». Преемником Ван-дер-Ваальса был назначен химик Копшесхар, и в отчете выражалась надежда, что новый директор «пойдет по стопам своего предшественника».

23 октября 1877 г. Ван-дер-Ваальс с семьей покинул Гаагу.

IV. Амстердамский университет

Семидесятые годы — время больших перемен в жизни Нидерландского королевства, «кровь быстрее заструилась в жилах», — говорят в Голландии об этом периоде [57, с. 25]. Именно в это десятилетие начинается превращение отсталой страны в одно из самых передовых капиталистических государств мира. С вводом в действие Суэцкого канала, открывшего голландцам кратчайший путь к их обширным колониальным владениям на Востоке, воспряла нидерландская торговля, мощным потоком в метрополию хлынули деньги. Новое богатство было дальновидно использовано: невиданный размах приняло строительство каналов, ускорило промышленное развитие (всего за десятилетие, с 1870 по 1880 г., парк паровых машин на различных производствах удвоился).

70-е годы характерны для Нидерландов оживлением литературы и искусства. Выдающиеся произведения голландского критического реализма «Камера обскура» Н. Бетса (Хильдебранда) и «Макс Хавеллар» Э. Д. Деккера (Мультаули) появились еще в предыдущее столетие, но потребовалось время, пока новые веяния стали достоянием широких литературно-критических кругов. После долгого упадка возрождается национальная архитектура, здесь наиболее яркая фигура — П. И. Х. Кейперс, мастерски соединивший в своем творчестве технические средства современности с традиционными национальными мотивами готики и барокко; наиболее известные его здания — амстердамские Рейксмузеум и Центральный вокзал. Живопись также не остается в стороне от общего прогресса, возникает знаменитая гаагская школа художников, объединившая таких замечательных мастеров, как И. Израэлс, А. Мауве, И. Б. Йонкинд и др. В гаагской школе в 1870—1872 гг. делает первые шаги на своем трудном пути в живописи гениальный В. Ван-Гог.

В 70-х годах начинается и мощный подъем голландской

науки: сказываются благотворные последствия торбековского закона 1863 г. о среднем образовании. В самом деле, учреждение сети ПГШ, во-первых, резко увеличило число «рабочих мест» для выпускников естественнонаучных факультетов университетов и соответственно повысило интерес молодежи к этим факультетам. Во-вторых, для множества будущих ученых уважаемая и неплохо оплачиваемая преподавательская работа в ПГШ стала своего рода стажировкой, заканчивавшейся, когда в каком-либо университете (а только в университетах и вершилась тогда наука) открывалась вакансия. И, наконец, в-третьих, многие из выпускников ПГШ, хорошо подготовленные в «реальных» дисциплинах и твердо решившие связать свое будущее с наукой, все-таки находили пути преодоления барьера классических языков и поступали в университеты. Внушительным списком можно было бы проиллюстрировать голландский научный подъем 70-х годов и роль в нем ПГШ, но, вероятно, достаточно сказать о трех нобелевских лауреатах:

1873 г. — учитель гаагской ПГШ Ван-дер-Ваальс получает докторскую степень за «Непрерывность»;

1874 г. — питомец роттердамской ПГШ Вант-Гофф формулирует основы нового раздела химии — стереохимии;

1875 г. — бывший ученик, а затем преподаватель арнемской ПГШ Лоренц защищает докторскую диссертацию, содержащую важное развитие электродинамики Максвелла.

Неудивительно, что в 70-е годы важные изменения произошли и в голландской академической жизни. Летом 1874 г. либеральный кабинет де Фриза сменило консервативное правительство во главе с И. Хемскерком, который сразу же вынес на обсуждение 2-й палаты Генеральных штатов проект реформы высшего образования. Потребность в модернизации университетов давно назрела, но законопроект Хемскерка по существу предусматривал одно изменение — упразднение в университетах теологических факультетов. Консерватор клерикального толка Хемскерк, конечно, был далек от атеизма, однако он считал, что за подготовку пасторов должна платить церковь, а не государство, финансирующее университеты. Либералы же, верные своему девизу *laissez faire*, стояли за сохранение теологических факультетов. Жаркие дебаты во 2-й палате продолжались до весны 1876 г., когда законопроект на-

конец одобрили. . . но только после внесения около 160 (!) поправок, до неузнаваемости изменивших его исходное содержание.

Два новых положения принятого закона о высшем образовании имели самое прямое отношение к судьбе Ван-дер-Ваальса. Одно из них предоставляло университетам право на значительное расширение преподавательских штатов, правда, теологические факультеты, хотя и были сохранены, дополнительных вакансий почти не получили. В частности, на Физико-математическом факультете Лейденского университета по инициативе Рейке учреждалась вторая кафедра физики. Первую — кафедру экспериментальной физики — Рейке оставил за собой, а место руководителя второй — кафедры теоретической физики — было вакантным. Подобные вакансии открылись также в Утрехте и Гронингене.

Другое из этих положений касалось амстердамского Атенеума иллюстре. Атенеум был основан в 1632 г., когда разбогатевшие амстердамские купцы решили дать своим сыновьям возможность получать в родном городе образование, приличествующее его вольному духу, богатству и значению. Однако вытребовать для атенеума университетские права отцам города не удалось. Против этого решительно возражал Лейден, опасавшийся утраты своих привилегий как единственного в те времена университетского города Голландии. Два с половиной века атенеум прожил неторопливой, солидной жизнью, в общем оправдывая чаяния основателей, но без особых достижений в развитии науки и культуры страны. К началу 70-х годов положение стало быстро меняться. Атенеум значительно вырос, что позволило распространиться со старинным обычаем проводить лекции на дому у профессоров и перейти к занятиям в аудиториях, резко возросло число студентов, высокого уровня достигло преподавание, особенно медицинских дисциплин. Но по-прежнему для получения университетских дипломов и ученых степеней амстердамским юношам приходилось отправляться в другие города, как правило, в Лейден.

Широкое движение за присвоение атенеуму университетского статуса охватило его студентов, профессоров и даже рядовых амстердамцев. Оно было поддержано и городскими властями. Но консерваторы, конечно, были против этого, в том числе и Хемскерк, хотя он и входил в число кураторов атенеума. Старинное учебное заведение

финансировала городская община, и поэтому консерваторы не возражали против его расширения и модернизации. Но намерение амстердамцев превратить атенеум в университет, причем в университет муниципальный (а не государственный), т. е. подчиняющийся только властям города, но не правительству, вызывало у них протест, ибо они твердо стояли на том, что присуждение ученых степеней должно быть под полным контролем государства. Не больше сочувствия находила у консерваторов и идея сделать новый университет государственным, поскольку в таком случае расходы по его содержанию должно было бы взять на себя государство.

Но Хемскерк потерпел поражение, и согласно новому закону о высшем образовании амстердамский Атенеум иллюстре становился муниципальным Амстердамским университетом. Лейденцы в последний раз попытались предотвратить появление конкурента, и уже после одобрения нового закона 2-й палатой направили в 1-ю палату петицию, призывавшую не допускать реформы. Их главный аргумент состоял в следующем: интеллектуальных ресурсов страны не хватит на четыре университета, а посему удовлетворение требования амстердамцев неизбежно приведет к плачевной деградации голландского высшего образования. Но призыв этот действия не возымел, и 15 октября 1877 г. Амстердам ярким и торжественным празднеством отметил открытие своего университета.

В числе других изменений, последовавших за возведением атенеума в ранг университета, его физико-математическая кафедра, которую с 1847 г. возглавлял К. И. Маттес,¹ была разделена на оставшуюся за ним кафедру математики, механики и астрономии и кафедру физики, ожидавшую хозяина.

В отношении обеих вакансий — и лейденской и амстердамской — вне всякой конкуренции была кандидатура Ван-дер-Ваальса, яркой звезды, неожиданно вспыхнувшей на давно уже тусклом небе теоретической физики Нидерландов. Безусловно, ученый, не колеблясь, отдал бы предпочтение знаменитому университету родного города — университету, где он впервые соприкоснулся с наукой,

¹ Маттес, доктор Лейденского университета, член Амстердамской Академии со дня ее основания, самостоятельной научной работы не вел, да и педагогом, видимо, считался не блестящим (в год превращения атенеума в университет его лекции слушали всего восемь студентов).

университету, который он «всегда рассматривал как святилище науки» [157, 1]. И все же решение было принято в пользу Амстердама. Почему? Ответить трудно. Скорее всего, причина вполне прозаическая: подчиненный только бургомистру Амстердама, муниципальный Амстердамский университет прошел бюрократическую дистанцию от одобрения закона о высшем образовании 2-й палатой до назначения новых профессоров быстрее, чем Лейденский университет, которому как государственному для замещения каждой профессорской вакансии приходилось через правительственных чиновников добиваться специального королевского декрета. Но как бы там ни было, когда летом 1877 г. Ван-дер-Ваальс получил из Амстердама официальное и совершенно конкретное предложение, лейденская перспектива продолжала оставаться полностью неясной. 31 августа Рейке послал Ван-дер-Ваальсу письмо. Сообщив о своей аудиенции у Хемскерка, он выразил пожелание, чтобы его бывший ученик стал профессором в одном из государственных университетов и просил подождать с принятием амстердамского предложения [232]. Это письмо еще раз подтвердило неопределенность положения в Лейдене, и в сентябре Ван-дер-Ваальс известил амстердамские власти о своем согласии стать первым профессором физики нового университета [224]. Как знать, может быть, автор «Непрерывности» поторопился. . . Королевские декреты об утверждении новых лейденских профессоров последовали в октябре 1877 г., а кафедру теоретической физики, на которую прочили Ван-дер-Ваальса, 28 января 1878 г. возглавил двадцатипятилетний Лоренц.

В октябре 1877 г. Ван-дер-Ваальс с домочадцами переехал в Амстердам. Семья поселилась в доме № 177 по П. К. Хофтстрат,² где тогда проходила черта города. Совсем рядом начинался прекрасный Вондельпарк, немного поодаль развевывалось строительство Рейксмузеума.

Университет вначале помещался в унаследованном от атенеума особняке на Ауде Харналендулен (там сейчас университетская библиотека), а в 1880 г. переехал в более просторное здание Аудемансхёйс (это до сих пор главный корпус университета) в самом центре города; некогда там

² В этом доме ученый прожил до конца жизни.

была богадельня, а совсем в давние времена — женский монастырь, известный еще с XIV в. Отличия муниципального университета от государственного были главным образом административного характера. Так, Коллегия кураторов (инспекторов) университета возглавлялась бургомистром Амстердама и включала двух членов от муниципалитета и двух, назначавшихся королевским указом. Преподавание в университете велось на пяти факультетах: теологическом, юридическом, медицинском, физико-математическом и литературно-философском. Из 427 первых студентов 310 числились на медицинском факультете. За год обучения студенты должны были платить 200 гульденов. Что же касается профессоров, то их годовой оклад в течение первых пяти лет работы составлял 4000 гульденов, в следующее пятилетие — 5000, а после десяти лет — 5500. Любопытно, что университетский устав предусматривал для профессоров своеобразный «контроль гульденом»: «Ординарный профессор обязан присутствовать на заседаниях Сената с начала до конца. Пропуск без уважительной причины он оплачивает штрафом в один гульден» [58, с. 18]. Пропуск факультетских заседаний «стоил» полгульдена.

Преподаватели атенеума, естественно, стали профессорами нового университета. Об одном из них — Маттесе — уже говорилось. Стоит сказать несколько слов еще о двоих. К. А. Ж. А. Аудеманс — первый ректор Амстердамского университета, питомец Лейдена, старший из трех братьев-академиков, был хорошо известен трудами по систематике растений. В университете он читал ботанику и фармакологию. С 1864 по 1878 г. Аудеманс занимал пост постоянного секретаря Амстердамской академии. Т. М. К. Ассер, также бывший лейденский студент, преподавал в университете коммерческое и международное право и параллельно с большим успехом вел адвокатскую практику. Ассер прославился активной деятельностью по развитию международного юридического сотрудничества. Он был ведущей фигурой в организации гаагских конференций по международному праву в 90-х годах, гаагских мирных конференций 1899 и 1907 гг., функционирующего и по сей день Международного суда в Гааге. В 1911 г. Ассер получил Нобелевскую премию мира.

Теперь о коллегах Ван-дер-Ваальса по физико-математическому факультету, пришедших уже после преобразования атенеума в университет. Два имени наверняка

сами по себе достаточно много говорят читателю. Это химик Вант-Гофф и биолог Гуго де Фриз.

В помощь Маттесу профессором математики и механики был приглашен старый знакомый Ван-дер-Ваальса по Девентеру Ван-Песх. В свое время Ван-Песха хорошо знали в Голландии как составителя периодически издававшихся таблиц смертности, необходимых для страхового дела (до сих пор традиционно стоящего в Нидерландах на самом высоком уровне). За эту работу он даже был удостоен в Лейдене докторской степени *honoris causa*. В университете Ван-Песх вел в основном дифференциальное и интегральное исчисление, и, видимо, весьма умело, во всяком случае благодарности ему содержатся в большинстве защищенных на его факультете диссертаций по физике и химии.

В 1881 г. Маттеса сменил Кортевег. Имя этого талантливого математика, первым выступившего в 1875 г. в защиту «Непрерывности», уже упоминалось. Поступив в только что открывшийся Амстердамский университет, Кортевег сдал кандидатские экзамены, а в 1878 г., преодолев докторские испытания, 18 июля защитил (*cum laude*) диссертацию по математической физике — первую диссертацию, вышедшую из стен нового университета. Промотором был Ван-дер-Ваальс, и одно из положений диссертации воспроизводит полученный ранее Кортевегом результат, доказывающий правильность ван-дер-ваальсовского соотношения $b = 4V_0$ для объемной поправки [59, с. 165].

Многочисленные научные труды Кортевега в свое время были известны лишь узкому кругу специалистов, но в последние десятилетия его имя беспрестанно упоминается физиками-теоретиками в связи с концепцией солитонов — одиночных частицеобразных волн, играющих фундаментальную роль во множестве физических явлений. Основное уравнение солитонов — уравнение Кортевега — де-Фриза — впервые увидело свет в защищенной в Амстердамском университете в 1894 г. диссертации ученика Кортевега Густава де Фриза.³ Помимо нескольких работ по теории уравнения состояния, Кортевег выполнил еще ряд математических исследований по тематике своего амстердамского промотора и коллеги — он развил теорию складок на термодинамических ψ -поверхностях Ван-дер-Ваальса.

³ К семейству Гуго де Фриза он отношения не имеет.

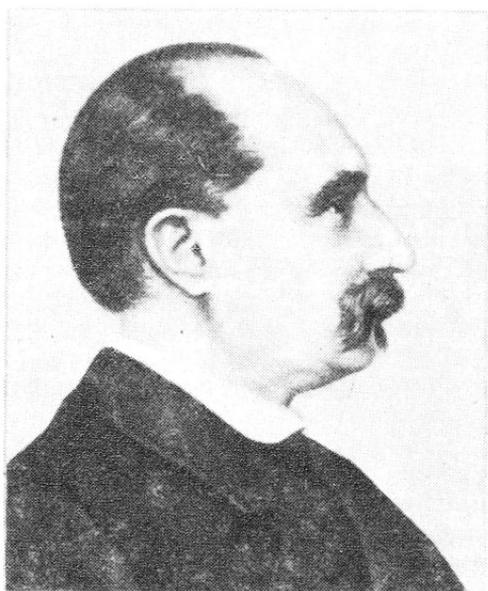


Рис. 14. Д. И. Кортевег

Со своей стороны Ван-дер-Ваальс высказал ряд соображений по поводу кортевеговской трактовки пондеромоторных сил [14]. Все это говорит о достаточно тесных профессиональных контактах между учеными, но только на уровне обсуждений. В соавторстве они никогда не выступали. Впрочем, у Ван-дер-Ваальса вообще нет статей, написанных с кем-либо совместно.

Кортевег был человеком, по-спортивному подтянутым — он до восьмидесяти лет не расставался с велосипедом, — исключительно энергичным и деятельным. Он активно трудился в Академии, много лет возглавлял амстердамское Математическое общество, редактировал «Новый математический архив» — журнал, вокруг которого собралась талантливая математическая молодежь страны, внес огромный вклад в издание сочинений Гюйгенса, участвовал от Нидерландов в составлении уникальной международной научной библиографии «Catalog of scientific papers», хорошо известной каждому историку науки. В университете Кортевег читал множество курсов по различным разделам математики, по механике и астрономии. Учившийся в университете в 1890-х годах известный химик и историк химии Э. Ю. Коэн вспоминал, что

увлекательные кортегевские лекции часто превращались в живое собеседование. Но тот, кто уклонялся от работы, рисковал услышать от Кортегега нечто вроде: «Но, сударь, почему вы не стали бакалейщиком? Тогда бы вам не приходилось иметь дело с аналитической геометрией» [60, с. 499].

Для полноты картины следует представить читателю еще двух профессоров-гуманитариев, приглашенных в Амстердам после открытия университета. К. Беллар-Спрёйт, карьера которого начиналась в гаагской ПГШ, читал философию, логику и психологию. Будучи по образованию физиком, он посвятил свою вступительную лекцию весьма волновавшей его проблеме соотношения между философией и частными науками. Еще в 70-х годах Спрёйт приобрел в Голландии репутацию самобытного и блестящего мыслителя, стал любимцем нидерландских интеллектуалов. Как философ он напористо боролся против прижившегося на голландской почве позитивизма. Многие амстердамские студенты испытали сильное духовное влияние Спрёйта. Двое из них — Ван-дер-Ваальс младший и Ф. Констамм, впоследствии всю жизнь тяготевшие к философии, — подготовили посмертное издание его университетских лекций.

П. Д. Шантени де ла Соссэ, профессор теологического факультета, — самый близкий из немногих друзей Ван-дер-Ваальса и его семьи. «Его силой была его этика» [61], и это сближало Шантени с Ван-дер-Ваальсом. Сын пастора и сам в прошлом протестантский пастор с солидной богословской подготовкой в университетах Утрехта, Бонна и Тюбингена, он читал в Амстердаме историю религии и приобрел в этой области всеевропейскую известность. Неортодоксальность или даже антиортодоксальность [61] этого, впрочем, глубоко верующего богослова с наибольшей силой проявилась в его капитальном «Курсе истории религии» (по оценке энциклопедического словаря «Гранат», 1930 г., «одно из лучших... по широте научной точки зрения и по объективности» руководств подобного рода). Шантени мало привлекали схоластические споры theologов, религия больше интересовала его как феномен культуры и истории. Он подробно изучал фактическую сторону обрядов различных верований, не отдавая при этом никакого предпочтения религии христианской. Неудивительно поэтому, что русский перевод «Курса» (1913 г.) вышел с огромными купюрами и пространными

примечаниями, оберегавшими читателей от ереси. Шантепи де ла Соссе активно занимался и литературно-критической деятельностью, состоял в Академии по Отделению словесности, редактировал популярный среди интеллектуалов журнал «Наш век».

Ван-дер-Ваальсу была предоставлена честь открыть первый учебный год нового университета: 15 октября 1877 г. он прочел вступительную лекцию (от которой, к сожалению, сохранилось лишь название) «Очерк целей научных занятий физикою» [58, с. 43]. За торжеством открытия потянулись долгие трудовые будни. Начинать приходилось с пустого места. Вернее, не было и места — ни кабинета, ни лаборатории, лишь коллекция приборов, по большей части галантного XVIII века. Только через три года, когда университет переехал в Аудемансхёйс, Ван-дер-Ваальс получил наконец кабинет, который он приспособил и для лекций, и для практических занятий, и для собственных исследований. Нетрудно представить, сколь настойчиво должен был добиваться ученый расширения жизненного пространства для своей кафедры! Усилия увенчались успехом в 1882 г., когда на Муйдерхрахт, рядом с ботаническим садом, где вел наблюдения де Фриз, для Ван-дер-Ваальса выстроили хорошо оснащенную физическую лабораторию с лекционным залом на 140 человек. «Ах, если бы я был так же знаменит, как коллега Ван-дер-Ваальс!» — воскликнул один из профессоров-медиков, давно и тщетно хлопотавший о патолого-анатомическом кабинете [58, с. 84]. Но рост университета не поспевал за запросами профессоров: так, Вант-Гофф получил новое здание химической лаборатории только в 1891 г.

С открытием физической лаборатории под начало Ван-дер-Ваальса, конечно, ставшего ее директором, поступили ассистент Ф. К. Кац и лаборант Ф. В. де Зван, в 1887 г. добавился второй лаборант, К. Бос, и, наконец, в 1891 г. на кафедру физики пришел экстраординарный профессор В. Г. Юлиус, utrechtский ученик Бейс-Баллота, позднее снискавший репутацию одного из лучших специалистов по физике Солнца. Прирожденный экспериментатор, Юлиус вел практические работы со студентами. Однако этот человек «артистически тонкой души» [62] недолго проработал с Ван-дер-Ваальсом и в 1896 г. вернулся в Утрехт, уже ординарным профессором. Возможно,

толчком послужило недоразумение, о котором Коэн рассказал через сорок три года [63].

1 января 1896 г. В. К. Рентген разослал крупнейшим физикам, и Ван-дер-Ваальсу в том числе, сообщение о своем потрясающем открытии X-лучей. 10 января Коэн по собственной инициативе повторил опыты Рентгена в ван-дер-ваальсовской физической лаборатории, и на следующий день сообщение об этом появилось в газете под хлестким заголовком «Фотографирование сквозь стену». Заметка информировала о том, что необходимые приборы предоставил Юлиус. То, что опыты провели без его ведома, глубоко возмутило Ван-дер-Ваальса, который к тому же сам живо заинтересовался открытием Рентгена. Но «после моих разъяснений, — добавил Коэн, — небо вскоре совсем прояснилось» [63, с. 354]. Добрые отношения восстановились.

Однако Юлиус не оказывал Ван-дер-Ваальсу существенной помощи в преподавании. А между тем преподавательскую нагрузку⁴ Ван-дер-Ваальса иначе как огромной не назовешь. Как правило, 4 ч в неделю отводилось на лекции по «экспериментальной» (общей) физике и 5—6 ч — на лекции по «математической» (теоретической) физике; кроме того, ежедневно по 1 ч ученый вел практические занятия. Двухгодичный лекционный цикл охватывал всю физику. Так, в курсе общей физики Ван-дер-Ваальс читал: в 1884/85 учебном году «Свет и электричество», в 1885/86 г. — «Строение тел. Молекулярные силы. Теплоту, Звук», а в курсе физики теоретической в те же годы — «Теорию электричества Фарадея—Максвелла», «Теорию абсорбции газов» и «Механическую теорию теплоты и ее приложения», «Электричество и магнетизм». В лекционном цикле 1887—1889 гг. курс общей физики включал разделы: механика, гидростатика, теплота, звук, молекулярные силы; курс теоретической физики — темы: «Электродинамические теории Ампера, Грассмана, Вебера, Гельмгольца» и «Термодинамическое равновесие одного вещества». Кроме того, Ван-дер-Ваальс вел повышенные курсы в форме семинаров. Содержание их год от года менялось: «молекулярные теории», термодинамика, дополнительные главы курсов общей и теоретической физики.

⁴ Приводимые ниже сведения почерпнуты из ежегодников Амстердамского университета.

Для будущих физиков, химиков и математиков оба лекционных курса Ван-дер-Ваальса были обязательны, а общую физику надлежало слушать также будущим философам, физиологам, ботаникам, фармацевтам и врачам. Ко всем студентам профессор предъявлял высокие требования. Показательные в этом отношении цифры дает экзаменационная статистика. С середины 80-х годов, когда после начального периода жизнь университета вошла в устойчивое русло, доля студентов, провалившихся на экзаменах, стабилизировалась примерно на 10 %. По всем предметам. . . кроме физики! Здесь картина мрачноватая: в 1884/85 учебном году экзаменационный барьер с первой попытки был взят 31 студентом из 56, в последующие годы эти цифры соответственно 21 и 43, 38 и 55, 32 и 55, 25 и 43. У потерпевших неудачу Ван-дер-Ваальс принимал экзамены до трех-четырех раз. Не случайно признание одного из медиков, что «первый курс был труднейшим за все годы учения» [183, с. 328].

«Ван-дер-Ваальс много требовал, он не был легким человеком. Многие студенты его даже боялись, тряслись от страха перед экзаменом. Но те, кто принимал науку всерьез, могли не бояться, потому что в действительности Ван-дер-Ваальс встречал каждого добросердечно, но не терпел никакого заигрывания с наукой. В таком случае он мог высказать возмущение в не слишком учтивых выражениях и вдобавок несколько резким и скрипучим голосом. Понятно, что студенты, которые плохо знали Ван-дер-Ваальса, побаивались его» [193, с. 216—217].

Один из бывших слушателей описал лекцию «О поляризации», которой ученый открыл осенний семестр 1896 г. Только что зачисленные в университет студенты встретили Ван-дер-Ваальса оглушительными аплодисментами. «Маленький великий человек в сюртуке с отложным воротником, с черным галстуком, уже тогда седой, с короткой бородкой, стремительно прошагал на свое место и нетерпеливо посматривал с кафедры. Брови сдвинулись, от желтоватого лба и щек пролегли к глазам морщины. Он оглядывался и как-то резко потирал руки, нетерпеливо дожидаясь конца этой самопроизвольной неудержимой овации. . . Аплодисменты при открытии курса ведь не были традицией. . . Он начал, резко отрубая слова и сердито озираясь: „Имеется два рода явлений — явления, которые относятся к весомай материи, и явления, которые относятся к невесомай материи“. . . Его лекции были велико-

лепны! Прекрасные, прозрачные, кристально ясные! Поко-ряюще ясные» [186].

Однако эти лекции по общей физике перед 150—200 слушателями давались Ван-дер-Ваальсу трудно: «Всякий раз, входя в аудиторию, он должен был снова привыкать говорить перед множеством незнакомых людей. И всякий раз начало лекции стоило ему большого напряжения, пока он не находил здесь или там несколько знакомых лиц... Дальше все шло непринужденно: он обращался только к ним. Но всегда, даже после 15 или 20 лет, он волновался перед началом такой лекции» [180 бис, с. 57]. Совсем иначе чувствовал себя профессор на лекциях по теоретической физике с аудиторией в 30—40 человек: личный контакт с каждым из слушателей превращал лекцию в диспут [там же].

На семинарских занятиях аудитория обычно состояла всего из нескольких студентов. Так, термодинамику в 1881/82 г. слушали четверо. Один из них умер молодым, но остальные, И. Я. Ван-Лаар, Г. Баккер и Х. М. Ван-Девентер, прожили долго и оставили след в науке. Ван-Лаар, вспоминая эти занятия до конца жизни, оставил интересную характеристику Ван-дер-Ваальса-лектора: «Лекция построена преимущественно исторически. Часто Ван-дер-Ваальс не удерживается от соблазна вводить вещи, которыми он сейчас занят... которые полностью поглощают все его существо. Поэтому его лекции подчас угрожает опасность превратиться в нечто отрывочное, потому что понадобятся изменения, когда исследования продвинутся. Но это возмещается: его ученики таким образом не только часто получают „черновики“ его статей, но соперничают продвижению исследований и лучше чувствуют трудности еще не решенных проблем» [180 d, с. 37].

Как более «студенческое» воспринимается свидетельство Коэна, учившегося в университете в 1886—1892 гг.: «Незабываемы лекции Ван-дер-Ваальса по термодинамике. Напряженно работать было заповедью для тех, кто хотел их понимать. Так как число слушателей не превышало дюжины, Ван-дер-Ваальс мог постоянно задавать вопросы, чтобы убедиться, что за ним успевают следовать. Если обнаруживалось, что работают не в полную силу, он сердился и не скрывал этого» [60, с. 498].

И еще одно воспоминание об этих занятиях: «Он владеет своим предметом в совершенстве и со всех сторон;

при неожиданном вопросе или трудности он мгновенно схватывает самую суть дела, и по вырывающимся при этом словам можно заметить, как всецело он поглощен вопросом и как переполнен возникающими мыслями. Его чтение полно энтузиазма, мощное, с сильным нажимом на словах, с уютными отступлениями, цифрами на доске, задаванием вопросов — и это неутомимо, подчас два часа подряд, лишь с пятнадцатиминутным перерывом, причем ни разу за лекцию он не присаживается в кресло» [183, с. 328].

И, наконец, воспоминание Зеемана о Ван-дер-Ваальсе — руководителе лабораторной практики студентов: «Когда к нему обращались со своими затруднениями, он задавал несколько вопросов, сразу сужавших область, в которой лежала трудность, и в то же время позволявших очень ясно обнаружить, в какой степени понимает дело студент. Лентяям такой метод не нравился, но он был весьма эффективен» [196, с. 110—111].

Вероятно, большая преподавательская нагрузка ограничивала возможности работы с диссертантами: за первые двадцать лет Ван-дер-Ваальс не подготовил и десятка докторов. Среди его ранних учеников некоторую известность приобрел только Г. Баккер, защитивший диссертацию в 1888 г. В свое время он считался крупнейшим специалистом по теории капиллярности, которой посвятил капитальную монографию [164]. Первой выполненной под руководством Ван-дер-Ваальса была диссертация Х. В. К. Э. Бюкмана (1881). Она была посвящена газовому разряду и, по мнению Камерлинг-Оннеса, свидетельствовала о большом экспериментальном мастерстве Ван-дер-Ваальса [223]. В 1884 г. его ассистент Кац получил докторскую степень за магнитооптические исследования. Вообще обращает на себя внимание устойчивость интересов Ван-дер-Ваальса к электрическим и магнитным явлениям. Этой тематике посвящали свои диссертации и другие его ученики, об электромагнитных явлениях сам он докладывал в «Дилигенции», а в 1900-х годах, когда ученый смог наконец позволить себе чтение только избранных глав теоретической физики, он, помимо молекулярной физики и термодинамики, оставил за собой только лекции по электричеству и магнетизму.⁵

⁵ Изложение максвелловского «Трактата об электричестве и магнетизме», особенно резюме, которыми завершался разбор каждой из



Рис. 15. Анна Магдалена Ван-дер-Ваальс

Казалось бы, вполне счастливо текут амстердамские годы Ван-дер-Ваальса. Работы в университете очень много, и преподавательской, и организационной, и даже хозяйственной. Но профессору все удается, его кафедра на подъеме. Успешно продвигаются собственные исследования, об этом можно судить хотя бы по списку трудов. Ван-дер-Ваальс все активней вовлекается и в жизнь Академии: выступает с сообщениями, дает обстоятельные отзывы о представленных сочинениях. С выходом в свет в 1881 г. немецкого перевода «Непрерывности» ученый становится европейской знаменитостью. Растут дети, и как будто идиллическая атмосфера царит в уютном доме на П. К. Хофтстрат. Но над семьей уже нависла беда. Вскоре после переезда из Гааги у Анны Магдалены открылся туберкулез. В семейных письмах этих лет много упоминаний о ее здоровье. Анна Магдалена и больная оставалась душой дома, и когда болезнь отступала, нежно заботилась о детях и муже. И, кажется, муж, вопреки

глав, Констамм назвал «прекраснейшей вершиной» среди всего, читанного Ван-дер-Ваальсом [180бис, с. 57].

очевидности, до последнего дня не верил в возможность рокового исхода. Но 28 декабря 1881 г., едва достигнув 34 лет, Анна Магдалена «тихо и спокойно умерла после долгих, но терпеливо сносимых страданий», — так написал Ван-дер-Ваальс в траурной открытке [222, с. 10].

«Тяжелый удар потряс и почти сломал его» [197, с. 14]. Через месяц после смерти жены он обращает к ней стихи, полные любви, боли и упований на встречу [222, с. 12]. Но на руках оставались дети. Пятнадцатилетняя Анн Мадлен взяла дом в свои руки и в какой-то степени заменила мать брату и младшим сестрам. Ван-дер-Ваальс писал ей 27 сентября 1882 г.: «Сегодня годовщина того дня, когда мы с мамой поженились. Я очень подавлен в последнее время. Не знаю, увидишь ли ты меня когда-нибудь поднявшимся. Но утешение для меня — дети, они так хороши со мной. Янти [сын] уже долгое время так добр и сердечен, что я даже удивляюсь. И остальные делают все, чего я могу желать. . . они рады тому немногому, что ныне, когда нет мамы, могут получить от своего отца» [222, с. 11].

Горе утраты уже больше никогда не оставляло ученого. Констамм, через полтора десятка лет вошедший в круг ближайших друзей дома Ван-дер-Ваальса, вспоминал: «Лишь одна тень лежала на этой семье, но тень, никогда не исчезающая полностью для внимательного наблюдателя, — смерть жены, которую он любил с редкой преданностью и силой. Эта тень виделась в опущенных занавесах передней комнаты, которые годами задевали каждого посетителя дома. Еще ярче свидетельствовал о ней портрет [Анны Магдалены], стоявший на кресле перед рабочим столом Ван-дер-Ваальса, заваленным книгами и рукописями. . . Тронуть портрет или что-нибудь положить на кресло было святотатством. Это чувствовал каждый, кто вступал в комнату. Но хотя в доме жила печаль, которая никогда не отступала полностью, в нем не было уныния или озлобления» [197, с. 5—6]. После смерти жены и до того неизменно сдержанный и самоуглубленный Ван-дер-Ваальс стал для всех, кроме домашних и нескольких близких друзей, тем замкнутым, никогда не улыбающимся и трудным в общении человеком, образ которого донесли до нас его младшие современники, не знавшие его до трагического события.

В 1882 г. Ван-дер-Ваальс получил приглашение в Лейденский университет: Рейке уходил в отставку и на

кафедру экспериментальной физики требовался новый профессор. Университету грозила опасность потерять знаменитого ученого, и Амстердам напряженно ждал, какое решение тот примет. Но Ван-дер-Ваальс не поддался «пению лейденских сирен» [58, с. 82] и остался верен своему университету. Точно так же он поступал и впоследствии, неизменно отклоняя самые заманчивые предложения.

Почти четыре десятилетия состоял Ван-дер-Ваальс действительным членом Физико-математического отделения (ФМО) Амстердамской Академии. При беглом просмотре академических протоколов создается впечатление, что Ван-дер-Ваальс — настоящий чемпион по аккуратности посещений Триппенхёйса. Более внимательный анализ первое впечатление подтверждает... но с одной многозначительной поправкой: после заседания 24 декабря 1881 г. имя ученого на полтора года начисто исчезает из протоколов. Полтора года Ван-дер-Ваальс не показывается в Академии! И даже не присылает принятых в подобных случаях записок о невозможности прибыть. А между тем двухлетнее уклонение — без уважительных причин — от заседаний, согласно уставу Академии, автоматически влекло за собой исключение из ее рядов. Но со смертью жены 28 декабря 1881 г. контакты с научным миром утратили для Ван-дер-Ваальса всякий смысл.

На заседании ФМО весной 1883 г. Ван-дер-Ваальса, несмотря на его отсутствие, избрали вице-председателем отделения. Похоже, что это было попыткой коллег вернуть его к жизни. Во всяком случае с осени 1883 г. ученый стал все более регулярно посещать заседания, а в следующем году уже выступил с сообщением об исследованиях, проведенных его ассистентом Кацем в университетской лаборатории.

На основании сохранившихся отрывочных свидетельств легко поддаться соблазну стереотипного представления о Ван-дер-Ваальсе как об ученом-отшельнике, отрешенном от мирских забот и по-детски беспомощном в делах практических. Но затертый стереотип не имеет ничего общего с автором «Непрерывности»! Напротив, это был человек цепкого здравого смысла, уникальной самоорганизованности, огромной трудоспособности, выдающегося организаторского дара. Пожалуй, ярче всего

эти качества Ван-дер-Ваальса проявились в его деятельности на постах секретаря ФМО и неперменного секретаря Амстердамской Академии (1896—1912). Должность вице-председателя скорее церемониальная, по уставу это просто запасной председатель. За тринадцать лет Ван-дер-Ваальсу пришлось лишь двенадцать раз занять председательское кресло. Входил он также в Правление Академии, но и там обязанности его не обременяли. Работа секретаря ФМО и генерального секретаря Академии означала нагрузку совсем иного уровня: Ван-дер-Ваальс становился именно тем единственным лицом, которое осуществляло все текущее руководство делами, от массы рутинных и формальных до принципиально важных для развития национальной науки. Вот, например, некоторые из обязанностей: секретарю отделения надлежит заблаговременно публиковать в правительственной газете объявления о ежемесячных заседаниях, ведать публикацией, рассылкой и хранением всех печатных материалов отделения, визировать все отделенческие доклады и письма; генеральный секретарь должен готовить общие собрания, курировать академическую библиотеку (публиковать списки новых поступлений, раз в год отчитываться о состоянии библиотечных дел), рассылать академические издания (в частности, членам королевского семейства, главам обеих палат Генеральных штатов, Правлению и членам Академии), осуществлять надзор за архивом и даже складом Академии.

С этим ворохом дел Ван-дер-Ваальс управлялся на удивление оперативно, имея под своим началом всего двух помощников-делопроизводителей. Так, текущие бумаги, которые приносил ему один из них, он просматривал и подписывал между делом, во время практических занятий со студентами. Вместе с тем ученый неизменно стремился к рационализации организационно-технической деятельности Академии. Это иллюстрируют, в частности, описываемые ниже эпизоды, из которых можно заключить, что современные веяния НОТ встретили бы со стороны Ван-дер-Ваальса вполне сочувственный отклик.

В 1898 г. живо обсуждалась целесообразность телефонизации Академии: внушительная стоимость нововведения повергла академиков в сомнения. Непременный секретарь выступил как решительный поборник технического прогресса. Его доводы: уменьшение опасности пожаров и, главное, облегчение издания «Докладов» бла-

годаря «замене большого объема текущей переписки, ныне неизбежной, телефонными переговорами» [64, с. СII]. Ван-дер-Ваальс настаивал на установке телефонов прежде всего в ФМО и у себя в доме: редакторскую работу ему приходилось делать дома.

Любимым детищем Ван-дер-Ваальса — организатора науки — стали «Доклады Королевской Академии наук», ежемесячный журнал, начавший выходить с лета 1892 г. Ранее Академия, помимо выпускавшихся нерегулярным образом «Трудов», издавала «Доклады и сообщения» — довольно архаичный по форме и рыхлый по структуре ежемесячник, в котором публиковались подробные протоколы заседаний ФМО, тексты сообщений, отзывы о работах, представленных к публикации в академических изданиях, сами эти работы, отчеты академических комиссий и, наконец, списки поступлений в библиотеку Триппенхейса. Это аморфное издание Ван-дер-Ваальс преобразовал во вполне современный компактный научный журнал, почти исключительно ориентированный на публикацию оригинальных исследований; тексты протоколов воспроизводились в предельно урезанном виде. Нет слов, историку науки много милей старомодные «Доклады и сообщения» с целыми россыпями деталей голландской академической жизни прошлого. Но для обмена свежей и притом сугубо научной информацией новый журнал был, бесспорно, куда удобнее, а только этого и добивался Ван-дер-Ваальс.

С начала нынешнего столетия по инициативе Ван-дер-Ваальса Амстердамская Академия приступила к параллельному изданию «Докладов» в английском переводе. Это издание быстро приобрело международную известность и сыграло огромную роль в ознакомлении зарубежных ученых с достижениями голландского естествознания.

На редактирование «Докладов» Ван-дер-Ваальс затрачивал много времени и сил. И в 1902 г., когда выросший объем работы стал его чрезмерно отягощать, ученый добился учреждения специальной должности адъюнкт-секретаря для помощи в издательских делах. Первым на эту должность был зачислен Ван-дер-Ваальс младший, а через два года, когда он стал профессором в Гронингене, место адъюнкт-секретаря занял Констамм. К издательским делам Ван-дер-Ваальс привлек также и свою младшую дочку Иоганну Дидерику, учительницу

английского языка: она выполняла для английской версии «Докладов» переводческую и корректорскую работу (и зарабатывала на этом гульденов 200 в год).

Когда в 1912 г. Академия провожала Ван-дер-Ваальса в отставку с поста неперменного секретаря, самым подходящим для него подарком сочли полный комплект «Докладов» на голландском и английском языках. Президент Академии Лоренц, обратившись к старому товарищу, напомнил, как шестнадцатью годами ранее Ван-дер-Ваальс, идя навстречу единодушным пожеланиям, согласился взять на себя функции секретаря. «Мы тогда спрашивали себя, — продолжал Лоренц, — не слишком ли много мы хотели от Вас. Смели ли мы рассчитывать, чтобы дух, способный отыскивать путь к тайнам природы, и рука, написавшая „Непрерывность“, несли бремя секретарских забот. Опасения, что оно будет слишком тяжелым, оказались бесосновательными. Ваше имя сохранило свой блеск неизменным. С юношеским воодушевлением Вы приняли секретарство и проявили в этом качестве такой талант организатора, который не часто встречается у ученых» [65].

Зачем же понадобилось Ван-дер-Ваальсу добровольно взваливать на себя огромный груз «секретарских забот»? Ведь его интересы, конечно же, целиком принадлежали науке, ведь честолюбия он был совершенно лишен и всячески избегал руководящих должностей (за тридцать лет в университете он ни разу не принял поста ректора), а как секретарь он получал всего 1000 гульденов в год, так что материальные стимулы фактически отсутствовали. Прямой ответ на этот вопрос дал Констамм: «Мысль о том, что Академия должна быть центром научной жизни Нидерландов, что путем объединения всего достигнутого голландскими учеными она, при полном признании интернационального характера науки, должна вести к оживлению и усилению национального самосознания, — эта мысль всегда вела Ван-дер-Ваальса в исполнении им академических обязанностей» [189].

Вот довольно характерная иллюстрация «академического патриотизма» Ван-дер-Ваальса. В 1887 г. — это была эпоха многотрудного международного внедрения метрической системы мер — на заседании ФМО развернулась дискуссия о месте хранения эталонов метра и килограмма. Правительство предложило передать их Делфтскому политехникуму. Нетрудно догадаться, что ини-

циатива исходила от директора политехникума Босхи, в ту пору ведущего метролога страны. Босха высказался в том плане, что эталоны целесообразно хранить там, где с ними работают, т. е. в Делфте. Ван-дер-Ваальс тут же спросил, как часто делфтские метрологи обращаются к эталонам. Босха признал, что такая необходимость возникает редко, быть может, раз в десять лет. Тогда последовал ответ Ван-дер-Ваальса — одно из немногих его выступлений, запротоколированное достаточно подробно: «Г-н Ван-дер-Ваальс не может присоединиться к мнению г-на Босхи. Он допускает, что преимущества, с которыми г-н Босха связал хранение эталонов в политехникуме, пожалуй, небезосновательны. Но он все же полагает, что в нескольких пунктах они сильно преувеличены. . . Сам г-н Ван-дер-Ваальс предпочитает подходить к обсуждаемому вопросу с чисто научной точки зрения. А при таком подходе представляется, что ни в коей мере не может быть признано желательным ни для Академии как высшего научного органа страны ее освобождение от функции хранителя эталонов, ни для самих эталонов их изъятие из-под контроля Академии. Он полагает, что было бы неправильно относить вопросы, касающиеся эталонов, к сфере измерительной техники. И поэтому г-н Ван-дер-Ваальс считает, что пока в стране не существует специальной Палаты мер, хранить стандарты там, где готовят метрологов, нецелесообразно. По его мнению, подобное решение не благоприятствовало бы и сохранению истинности эталонов» [150].

Словом, безукоризненно вежливо, вполне доброжелательно, но совершенно твердо Ван-дер-Ваальс выступил против своего давнего коллеги, которому был в общем-то немало обязан. И его позиция принципиальна и непоколебима: никто не должен посягать на главенство Академии в национальной науке.

Представление о Ван-дер-Ваальсе-академике будет совершенно недостаточным, если хотя бы вкратце не рассказать о его работе в академических комиссиях (как правило, его назначали их председателем), которые, согласно уставу, создавались всякий раз, когда правительство обращалось в Академию за той или иной научно-технической консультацией. Особенно часто от голландских физиков требовались экспертизы по грозозащите общественных зданий. Впрочем, в те времена так было

заведено по всей Европе: в Германии по громоотводам консультировали Г. Гельмгольц и Г. Кирхгоф, в Англии — Дж. К. Максвелл, а потом Дж. Флеминг и О. Лодж. С середины 70-х годов XIX в. и до начала нынешнего столетия состав комиссии по грозозащите (всегда из трех экспертов) Амстердамской Академии многократно обновлялся, на смену одним академикам приходили другие, но Ван-дер-Ваальс неизменно оставался. Сначала его коллегами были Рейке и Босха, потом вместо Рейке ввели utrechtского физика К. Гринвиса, затем Гринвиса сменил Лоренц, и, наконец, Камерлинг-Оннес занял место Босхи. Вот некоторые из объектов, в экспертизе грозозащиты которых принимал участие Ван-дер-Ваальс: 1879 г., Делфт — арсенал, пиротехническая мастерская, пороховой склад, патронная фабрика, чугунолитейный завод; 1882 г., Медемблик — психиатрическая лечебница; 1887—1888 г., Амстердам — новое великолепное здание Рейксмузеума, куда картинная галерея переехала из Триппенхёйса; 1895—1896 гг., Гаага — старинный дворец Морицхейса, по богатству собранных в нем коллекций соперничающий с Рейксмузеумом.

В отчетах комиссий по громоотводам обращает на себя внимание сочетание дотошности с широтой охвата, от обсуждения коррозионной стойкости проволоки и путей экономии затрат до анализа общих вопросов методологии оценки риска и уровня научного понимания проблемы. В экспертизах неизменно усматриваются три компонента: 1) детальное, чаще всего с выездом на место, изучение сооружаемой системы; 2) учет передового зарубежного опыта; 3) опора на простые физические соображения, без попыток теоретизирования. Суждение академиков считалось решающим и окончательным, но, несмотря на бремя ответственности, никакой тяги к перестраховке в экспертизах не видно. Напротив, явственно проступает стремление к развеиванию преувеличенных страхов, порождаемых технической безграмотностью.

В этом отношении показательны экспертизы по Рейксмузеуму и Морицхейсу с их бесценными шедеврами живописи, и особенно по промышленным объектам Делфта. Изучив конкретные условия, академики разъяснили, что в Делфте в повышенном внимании нуждаются не склады взрывчатых материалов, а стоящие обособленно на городской окраине заводские здания. Но в то же время грозозащита последних будет вполне достаточной, если

громоотвод установить на крыше расположенного между ними дома сторожа. С конца 90-х годов частота обращений в ФМО резко упала: по предложению Ван-дер-Ваальса правительство учредило специальную должность технического советника по грозозащите. Ван-дер-Ваальс вовсе не стремился к тому, чтобы Академия отстранилась от решения важной практической задачи, он просто считал, что рациональней, если правительство (или «громоотводный советник») будет обращаться к ученым лишь в особых случаях, действительно требующих научного изучения [142].

В 1896 г. Академия получила довольно неожиданное задание от Министерства юстиции. Выяснилось, что в тюрьмах заключенные различных камер ухитряются каким-то образом переговариваться, и ученым поручили изыскать не связанные с большими издержками пути пресечения недозволенного общения. Это щекотливое поручение Ван-дер-Ваальс принял не сразу, он потребовал несколько дней на размышление. Но, согласившись на участие в работе (в комиссию вошли также Оннес, Лоренц и Ван-Дизен), он возглавил ее и обеспечил серьезное инженерное исследование, замечательное тем, что ныне называют системным подходом. Члены комиссии осмотрели все тюрьмы Голландии (их тогда было семь), проанализировали зарубежные материалы, пользовались изготовленными по их заказу физическими приборами, консультировались у физиологов и медиков. Академики пришли к выводу, что основной переговорный канал заключенных — вентиляционная система. Это было подтверждено опытами. Вероятно, светила голландской науки представляли со стороны комичное зрелище, когда, разойдясь по камерам, пытались переговариваться через окна и вентиляционные отверстия. Главная рекомендация подготовленного за год работы обширного отчета [146] — замена естественного воздухообмена (неудовлетворительного и по чисто гигиеническим соображениям) принудительным; было разъяснено, как сделать его бесшумным. Попутно указывалось на желательность устранения ряда факторов, неблагоприятно отражающихся на физическом и психическом состоянии заключенных. Это комплексное исследование, охватывающее широкий круг вопросов от теплофизики до экономики и этики, не могло бы быть выполнено без умелой организации работ, которую обеспечил председатель комиссии.

Случилось так, что отчет был закончен, когда кабинет министров сменился, и новый шеф ведомства юстиции публично выразил неудовольствие по поводу выводов и рекомендаций академиков. В ответ на это Ван-дер-Ваальс провел через ФМО обширное письмо правительству, в котором доказывал, что его комиссия поручение выполнила на самом высоком уровне, а новая администрация отчета не поняла или не захотела понять. Послание Ван-дер-Ваальса — любопытный документ, редкое свидетельство того, сколь напористо и жестко умел ученый отстаивать свои позиции и в вопросах, к физике не относящихся. Прѐамбула письма — само достоинство и твердость: «Согласно статье 2 устава. . . Академия должна служить в первую очередь совещательным органом правительства в области наук. . . Дабы ее работа приносила плоды, необходимо, чтобы у правительства и его служащих не было неправильных представлений о смысле предложений и доводов Академии. Всякий раз, когда правительство, имея сомнения, обращалось к Академии за разъяснениями относительно истолкования какого-либо ее отчета, Академия почитала за честь представлять запрашиваемые сведения. Но и тогда, когда правительство, не запрашивая разъяснений, публично обнаруживает свое заблуждение, Академия считает долгом проложить путь к устранению такого заблуждения, вне зависимости от обстоятельств, его обусловивших. Этот малоприятный долг выполняет Академия и сейчас. . .» [147].

В феврале 1896 г. министр внутренних дел запросил мнение ФМО относительно степени опасности работ, проводившихся Камерлинг-Оннесом в Физической (криогенной) лаборатории Лейденского университета и связанных с широким применением баллонов со сжатыми газами (в частности с водородом). Встревленные слухами о взрывоопасности таких баллонов, запретить деятельность лаборатории Оннеса (или вынести ее за черту города) потребовали муниципалитет, Лейденское отделение Общества всеобщей пользы, кураторы университета, директор университетского анатомического кабинета (примыкавшего к Криогенной лаборатории) и специальная комиссия Генеральных штатов провинции Южная Голландия. Объяснения Оннеса «истцов» не удовлетворяли. Для решения спора образовали комиссию во главе с Ван-дер-Ваальсом, в которую вошли также Кортевег,

делфтский химик С. Хогевеф и крупный инженер-гидротехник К. Лели, впоследствии руководитель грандиозного проекта осушения залива Зейдерзе. Академики сразу же попросили Оннеса представить материалы о правилах безопасности в других криогенных лабораториях. Он написал корифеям техники сжижения газов — Дж. Дьюару в Лондон, К. Ольшевскому в Краков и Р. Пикте в Берлин.

Уже в мае Ван-дер-Ваальс представил отделению обстоятельный отчет комиссии [145], в котором на основании детального изучения принятых в различных странах технических норм по изготовлению, испытаниям и хранению баллонов высокого давления, а также опубликованных результатов расследований несчастных случаев было вынесено однозначное заключение о совершенной беспочвенности панической боязни баллонов со сжатыми газами. Говорить о взрывах таких баллонов, как по-яснялось в отчете, вообще неправомерно, ибо само это слово вызывает в воображении картины страшных разрушений, человеческих жертв. Но к подобным последствиям приводят лишь взрывы, связанные с мгновенным освобождением «химической» энергии: так происходит, скажем, в случае взрыва пороха или динамита (Ван-дер-Ваальс намекал на взрыв судна с порохом, породивший лейденские Руины). Когда же лопается баллон со сжатым газом, освобождается лишь «физическая» энергия (газ быстро расширяется), которая всегда гораздо меньше «химической». Соответственно в баллоне со сжатым газом при типичных объемах и давлениях запечатая «физическая» энергия не больше «химической» энергии 3 кг пороха. А по общепринятым нормам техники безопасности ни хранение, ни перевозка таких количеств пороха никакими особыми мерами предосторожности не регламентируются.

По поводу представленных Оннесом лейденским властям объяснений в отчете говорилось, что приведенный им список мер безопасности, уже вошедших в практику Криогенной лаборатории, вполне удовлетворителен. Более того, как отмечалось не без юмора, скрупулезность Оннеса породила у его оппонентов совершенно превратное впечатление: детальность и пространность его списка они восприняли как подтверждение опасностей, исходящих от баллонов высокого давления.

«Мы считаем, — гласил общий вывод отчета, — что

Академия вполне может рекомендовать министру дать — и без каких-либо ограничительных условий — испрашиваемое разрешение» на продолжение работ Криогенной лаборатории [145, с. 10]. А в качестве последнего аргумента был приведен следующий: в густонаселенных и плотно застроенных городских районах функционируют и сооружаются заводы и фабрики, потенциально куда более опасные, чем оннесовские баллоны со сжатыми газами.

К отчету прилагались ответные письма, полученные Оннесом из Лондона, Кракова и Берлина. Особенно убедительно звучали слова Дьюара, на которые комиссия, конечно, не преминула сослаться в заключении: «Это будет катастрофа для науки Вашей страны (и для мировой науки), если муниципальным властям Лейдена удастся наложить какие-либо ограничения на Вашу великолепную Криогенную лабораторию и на ту прекрасную работу, которую Вы ведете. Я не могу понять подобное отношение...». «...без малейших колебаний, — писал Дьюар, — я проделал все мои эксперименты с аппаратами высокого давления перед принцем Уэльским и герцогиней Альбани, сестрой Вашей вдовствующей королевы, и при этом никаких разговоров об опасности даже не возникало». В отчете также говорилось, что пятью годами ранее один из членов комиссии имел случай осмотреть оборудование Дьюара в Лондонском королевском институте, что в нескольких шагах от Пиккадилли — одной из самых оживленных площадей английской столицы. «Одним из членов комиссии» был сам Ван-дер-Ваальс [66].

В споре Оннеса с лейденскими ретроградами Ван-дер-Ваальс ни в коей мере не был лицом индифферентным, ибо работы Криогенной лаборатории находились в центре его научных интересов, а с ее директором его связывали тесные профессиональные и дружеские отношения. Однако едва ли можно сомневаться в полной объективности Ван-дер-Ваальса как главы комиссии: по существу ее заключение основано на тех же принципах, что и экспертизы по грозозащите, — анализ мирового опыта, трезвая оценка ситуации, решительное отмещение невежественных страхов и гордое нежелание прятаться за ширму перестраховки.

Только в 1898 г. — после множества бюрократических проволочек — Камерлинг-Оннес получил официальное разрешение на продолжение и расширение своих замеча-

тельных исследований. А в течение следующего десятилетия Криогенная лаборатория, гордость голландской науки, стала мировым центром исследований по физике и технике низких температур. Но нисколько не преуменьшая заслуг Оннеса, можно утверждать, что, займи ван-дер-ваальсовская комиссия иную позицию, ему едва ли удалось бы осуществить свои замыслы.

VI. Научная работа в 1880—1890-х годах

Соответственные состояния

В июне 1881 г. появился немецкий перевод «Непрерывности» [1d₁]. Эта книга стала классической в науке конца XIX в. Из плена «засекреченного» языка [67, с. 3] научный шедевр был вызволен немецким физиком Т. Ф. Ротом. (Годом ранее Рот защитил в Лейпциге под руководством Г. и Э. Видеманов докторскую диссертацию, посвященную экспериментальному исследованию сжимаемости газов [68]). В предисловии Рот писал, что к переводу он «уже давно был побужден» Э. Видеманом, оказавшим ему немалую помощь [1d, с. V]. Немецкая версия могла бы выйти гораздо раньше [68, с. 22], но ее публикацию задержал сам автор. И дело совсем не в том, что он счел необходимым внимательно просмотреть перевод и внести кое-какие поправки и добавления. К осени 1880 г. ученый добился нового, фундаментального развития идей «Непрерывности», и стало совершенно очевидно, что перевод должен быть дополнен.

На сентябрьском и ноябрьском заседаниях Физико-математического отделения (ФМО) Ван-дер-Ваальс изложил плодотворную молекулярно-физическую концепцию, получившую название закона соответственных состояний [12ас], в том же году были опубликованы по-голландски две основополагающие статьи [12, 15]. Надо сказать, что в Лейпциге действовали весьма оперативно: составленные Ротом рефераты этих статей¹ появились в «*Weißblätter*» в январе и апреле 1881 г., а его полные (и даже расширенные по сравнению с голландскими оригиналами) переводы статей Ван-дер-Ваальса — в немецком издании «Непрерывности».

¹ Рот, один из активнейших сотрудников «*Weißblätter*», долгое время был как бы «персональным референтом» Ван-дер-Ваальса.

К закону соответственных состояний, или, как говорили раньше, к учению о соответственных состояниях, Ван-дер-Ваальс пришел, анализируя переход от газообразного к жидкому состоянию. Этому переходу отвечает волнообразный участок $BCDEFGH$ (см. рис. 11) изотермы, который соединяет ее правую и левую ветви, относящиеся соответственно к газообразной и жидкой фазе. В опытах «серпантин», описывающий неустойчивые состояния, естественно, не наблюдается и экспериментальные точки, как впервые было показано Эндрюсом, ложатся на горизонтальную прямую CG , пронизывающую волну $BCDEFGH$. Но на какой высоте должна проходить эта прямая, т. е. какому давлению она должна соответствовать? В «Непрерывности» издания 1873 г. никакого ответа на этот важнейший вопрос Ван-дер-Ваальс предложить не смог. Он лишь заметил, что аргументы, которыми Максвелл в первом издании «Теории теплоты» (1871) обосновал ее вычерчивание внутри «серпантина», представляются ему «неудачными» [1, с. 121]. Неизвестно, как отнесся к этому замечанию Максвелл, но в 4-м издании, вышедшем в 1875 г., после того как он прочитал «Непрерывность», эти аргументы были выпущены и горизонтальная прямая вычерчивалась без комментариев. В том же году великий англичанин в упоминавшейся популярной лекции — той самой, в которой произнес историческую фразу о пользе изучения голландского языка, — дал обоснованный способ построения прямой. Ордината P прямой CG должна быть такой, чтобы обеспечивалось равенство площадей полувогн, лежащих сверху и снизу от нее [40],

$$\int_{V_C}^{V_G} P dV = P (V_G - V_C), \quad (1)$$

где V_C и V_G — отвечающие точкам C и G изотермы (рис. 11) удельные объемы жидкости и ее насыщенных паров.

Другой, но приводящий к тому же результату способ устранения «серпантина» предложил Клаузиус² в докладе, прочитанном в сентябре 1879 г. и опубликованном в марте 1880 г. [44]. О том, что Максвелл его опередил,

² Независимо от Клаузиуса аналогичный вывод дал в 1880 г. молодой М. Планк в своей диссертации на право чтения лекций в Мюнхенском университете (см. [69, с. 536]).

Клаузиус вскоре узнал из «любезного сообщения» Ван-дер-Ваальса [45, с. 280].

Концевые точки C , G прямолинейных участков изотерм, относящихся к последовательно возрастающим температурам, образуют так называемую пограничную кривую (или бинодаль), ограничивающую на плоскости PV область сосуществования жидкости и пара.³ Теория пограничной кривой с давних пор была предметом особого внимания физиков, химиков и специалистов по паровым машинам. В самом деле, знание этой кривой позволяло бы интерпретировать и предвычислять такие важные — в научном и в прикладном отношении — характеристики насыщенных паров, как температурная зависимость их упругости, зависимость их плотности от температуры и давления, открылась бы возможность расчета параметров двухфазных парожидкостных систем. Изучением этих в общем легко доступных измерению характеристик и параметров занималось множество экспериментаторов, но дальше чистой эмпирики исследователи не шли.

Дополненное правилом Максвелла—Клаузиуса ван-дер-ваальсовское уравнение состояния дает полную картину поведения вещества в газообразном состоянии и его перехода в жидкое состояние, а значит, в принципе «содержит в себе» пограничную кривую. Казалось бы, дело только за тем, чтобы суметь извлечь ее в явном виде.

Действительно, такие попытки были предприняты (в них вместо ван-дер-ваальсовского уравнения состояния использовался несколько отличающийся клаузиусовский вариант [44], который лучше соответствовал данным Эндрюса по углекислоте). В июне 1881 г. расчет температурной зависимости упругости насыщенных паров опубликовал М. Планк⁴ [69]. В августе того же года Клаузиус отправил в печать статью [45], в которой писал, что аналогичными расчетами начал заниматься задолго до того как появились немецкий перевод «Непрерывности» и работа Планка и что его задержала лишь кропотливость вычислений. К началу 1882 г. близкие к планковским

³ Первым изобразил эту кривую Максвелл в 1871 г. в «Теории теплоты».

⁴ В этой работе Планк ссылается на оригинальный голландский текст «Непрерывности», причем видно [69, с. 536], что он читал именно его, а не реферат 1877 г. Из этого можно заключить, что лейденская диссертация была в свое время послана учителю Планка, мюнхенскому профессору физики Ф. Жолли.

расчеты провели в Москве П. А. Зилев и А. Г. Столетов [70]. Однако даже сами авторы едва ли могли считать полученные результаты достаточно удовлетворительными: замкнутого и обозримого выражения для температурной зависимости упругости паров вывести не удалось, а достигнутое неплохое согласие расчетных предсказаний с экспериментальными данными отнюдь не убеждало в том, что найден общий закон, — скорее походило на подгонку, тем более что при использовании клаузиусовского уравнения состояния для каждого вещества требовалось подбирать уже три численные константы.

Тем же путем следовал вначале и Ван-дер-Ваальс: «Я снова и снова пытался найти уравнение [пограничной] кривой. . .» — писал он в 1880 г. [1d₁, с. 125—126]. Но от публикации полученных результатов, очевидно, близких к планковским и клаузиусовским, голландский физик в отличие от коллег воздержался и, как он сам пояснил, «не только из-за нудности расчетов и сложности конечного уравнения» [1d₁, с. 126]. Лучше чем кто-либо другой, Ван-дер-Ваальс понимал, что с приближением к жидкому состоянию, т. е. к области малых удельных объемов, и открытое им уравнение состояния, так же как его «улучшенный» клаузиусовский вариант, становится справедливым скорее качественно, и поэтому основанные на нем скрупулезные математические расчеты по существу бессмысленны. А решение чисто математической задачи, пусть хитроумной, никакого интереса для автора «Непрерывности» не представляло.

Но нет ли пути к установлению общих характеристик пограничной кривой, не связанного с неизменно заходящим в тупик выводом ее уравнения в явном виде? В поисках такого пути Ван-дер-Ваальса вела его давняя идея [1d₁, с. 125]: одни тела отличаются от других лишь значениями констант a и b уравнения состояния. Можно ли записать это уравнение так, чтобы константы a и b в него не входили? Легко определяются значения переменных P , V и T , соответствующие критической точке:

$$P_{\text{к}} = \frac{a}{27b^2}, \quad V_{\text{к}} = 3b, \quad T_{\text{к}} = \frac{8}{27} \frac{a}{bR}; \quad (2)$$

подстановка

$$P = \varepsilon P_{\text{к}}, \quad V = n V_{\text{к}}, \quad T = m T_{\text{к}} \quad (3)$$

приводит к универсальному уравнению состояния

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n - 1) = 8m. \quad (4)$$

Универсальному, поскольку никаких индивидуальных характеристик вещества оно не содержит и, следовательно, одинаково справедливо для всех веществ. «Специфика исчезла», — сдержанно, но выразительно комментирует Ван-дер-Ваальс полученный результат [1d₁, с. 127], который при всей своей простоте и очевидности, несомненно, произвел на него сильное впечатление.

Переменные ε , n , m ученый назвал «приведенными», а уравнение (4) — уравнением «приведенных изотерм». Таким образом, полученный результат допускает следующую формулировку: в приведенных координатах изотермы всех веществ одинаковы. А это означает, что в приведенных координатах пограничная кривая для всех веществ одна и та же, поскольку с введением приведенных переменных универсальным становится и выражение (1) для правила Максвелла—Клаузиуса. Но коль скоро это так, проблему пограничной кривой можно считать в известном смысле решенной, ибо, даже не ставя вопрос о явном виде определяющего уравнения, универсальную для всех веществ пограничную кривую можно построить по экспериментальным точкам для одного или нескольких веществ, нужно лишь привести имеющиеся данные измерений к соответствующим критическим величинам.

Ван-дер-Ваальс искал пограничную кривую, однако открыл он нечто большее — то, что им было названо «законом соответственных состояний» (далее з. с. с.). Этот закон гласит: термодинамические свойства тел, находящихся в соответственных состояниях, идентичны. Соответственными называют состояния, характеризующиеся равенством каких-либо двух из полных тройных наборов приведенных параметров.⁵ Ясно, что з. с. с. — прямое и простое следствие уравнения (4), вернее, даже самого факта существования подобного уравнения, ибо если для двух или большего числа тел какие-либо пары

⁵ Так, например, P_k и T_k для эфира составляют соответственно 36 атм. и 468 К, а для бензола — 49 атм. и 563 К. Поэтому состояния, когда эфир находится под давлением 3 атм. и при температуре 234 К, а бензол — под давлением 4 атм. и при температуре 282 К, соответственные: $\varepsilon=1/12$, $m=1/2$.

приведенных параметров одинаковы, то одинаковы и полные тройные наборы. А это и означает, что все термодинамические свойства этих тел идентичны.

Вот некоторые следствия з. с. с., указанные Ван-дер-Ваальсом и подкрепленные им сопоставлением с экспериментальными данными. При равных приведенных температурах равны приведенные упругости паров всех жидкостей, приведенные удельные объемы парообразной и жидкой фаз, произведения скрытых теплот испарения на молекулярные веса; при равных приведенных давлениях равны произведения разностей приведенных удельных объемов пара и жидкости на молекулярные веса, при равных приведенных температурах и давлениях коэффициенты сжимаемости обратно пропорциональны критическим температурам.

Конечно, суждения о соотношении творческих потенциалов больших ученых всегда рискованны, но все же ван-дер-ваальсовское понимание существа молекулярно-физических проблем предстает более глубоким, чем у кого-либо из его современников, исключая, может быть, Гиббса. Об этом свидетельствуют и эпизод с правилом Максвелла — Клаузиуса, и коллизия пограничной кривой — задачу одновременно решали и Ван-дер-Ваальс, и Планк, и Клаузиус, но успеха добился только голландский физик. А то, что его результат действительно выдающийся, было признано сразу и всеми. Значение з. с. с. трудно переоценить: открылась возможность сведения разрозненных данных, полученных для самых различных веществ и в самых различных условиях, в единую и обозримую картину, был указан путь предвычисления (или по меньшей мере оценки) термодинамических параметров, недоступных или трудно доступных измерениям, мощный импульс получило развитие технологии сжижения газов. . . Открытие з. с. с. ознаменовало рождение нового и важного направления молекулярной физики — учения о термодинамическом подобии, для множества экспериментаторов и на долгие десятилетия этот закон приобрел значение исследовательской программы. Недаром Дж. Дьюар однажды заявил: «Пожалуй, не будет преувеличением сказать, что в поисках утверждения большей предсказательной силы, чем теория соответственных состояний, потребовалось бы вернуться к циклу Карно» [71, с. 29]. И неудивительно, что с выходом немецкого перевода «Непрерывности», содержавшего уже получившие из-

вестность уравнение состояния и новый замечательный закон, ограниченное признание Ван-дер-Ваальса переросло в подлинную мировую славу.

Первым откликнулся на достижение Ван-дер-Ваальса Камерлинг-Оннес, в то время ассистент Босхи в Делфтском политехникуме. Узнав о з. с. с. только понаслышке — ван-дер-ваальсовские сообщения еще были в печати [74, с. 86], — он предложил существенно более общий вывод этого закона, основанный на совершенно иных принципах — принципах механического подобия. 24 декабря 1880 г. Ван-дер-Ваальс представил статью Оннеса в Триппенхейсе [127], и, видимо, к этому времени относятся первые контакты двух ученых, впоследствии превратившиеся в тесные профессиональные и дружеские отношения. Наряду с прочим работа Оннеса подтвердила интуитивную догадку Ван-дер-Ваальса о том, что з. с. с. точнее, чем его уравнение состояния, из которого он был первоначально выведен. Действительно, вывод з. с. с. из более общих принципов означал, что закон не связан жестко с частным видом уравнения состояния и, следовательно, вовсе не должен воспроизводить все его огрехи.

И тем не менее при всей своей плодотворности з. с. с. — только приближенный. В этом Ван-дер-Ваальс убедился в результате огромной вычислительной работы, поскольку предсказания его расчетов, естественно, никогда точно не совпадали с экспериментальными данными и всякий раз возникал вопрос, с чем связаны расхождения — с неточностью закона или с ошибками измерений, качество которых чаще всего оставляло желать лучшего. Тот факт, что з. с. с. оказался лишь приближенным, поверг ученого в глубокие сомнения: «Вначале я полагал должным требовать [от физического закона] абсолютной точности, если мы только желаем приписывать ему какую-либо ценность. Я рассуждал так: „То, что неточно, негодно“». И с того момента, когда пришлось признать, что теорема⁶ лишь приближенная, я колебался, заслуживает ли она того, чтобы увидеть свет. Впоследствии я часто думал, что тогда упускал из виду следующее: все наше знание — лишь сумма приближений, и существенное достоинство этой теоремы в констатации принадлежности всех веществ к одному и тому же роду, подобно тому

⁶ З. с. с. также называют теоремой о соответственных состояниях.

как все люди принадлежат к одному человеческому роду»⁷ [102].

Кажется, что з. с. с. был любимым детищем Ван-дер-Ваальса. Ему — единственному из своих научных достижений — ученый посвятил популярную статью [73], к сочинению которых обычно склонности не питал; по существу только по поводу з. с. с. он позволял себе выступать с высказываниями отвлеченного, философского характера. Снова и снова возвращался Ван-дер-Ваальс к навеянной ему з. с. с. захватывающей воображении идее: все вещества — лишь многообразные обличья одной универсальной субстанции, материи. И «если мы, скажем, уподобим высоту температуре, ширину — давлению, а длину — объему, то мы сможем сказать, что все вещества — копии друг друга» [155]. Но коль скоро это так, то возникает не менее волнующая проблема, которая, по-видимому, осталась вне поля зрения философов. «Сознавая, что все люди принадлежат к одному человеческому роду, — рассуждал голландский физик, — мы удивляемся огромным различиям, существующим между их умственными способностями, условиями их жизни. Когда мы допускаем, что все вещества принадлежат одному роду, мы также поражаемся тем колоссальным различиям, которые имеются не только между их размерами, но главным образом между их качествами. Одно вещество полезно, другое — смертельный яд. Откуда берется это разнообразие?» [102].

Высказывания Ван-дер-Ваальса по поводу з. с. с. дают редкую возможность приоткрыть завесу над сокровенными мыслями ученого относительно тех общих целей, которые он ставил перед собой в своих исследованиях: «Увидеть единство во всех различиях материального мира»; «...материальный мир надлежит рассматривать не как игру случая, но как построенный и живущий по простым законам...»; «Физик, которого я мог бы сравнивать с художником и который стремится к определению со скрупулезнейшей точностью определенного свойства определенного вещества, вероятно, сочтет этот принцип [з. с. с.] для себя бесполезным. Но рядом с ним

⁷ Подобная постановка вопроса представляется чрезвычайно оригинальной и глубокой, и в ней можно усмотреть предвосхищение получившей в теоретической физике в наши дни мощное развитие идеи приближенных симметрий.

стоит другой, которого я бы мог сравнить с философом среди физиков и который осознает, что понятие „соответственности“ позволяет ему видеть единство и обнаруживать гармонию там, где, как казалось прежде, царят произвол и неразбериха» [73, с. 285]. И едва ли можно сомневаться в том, что Ван-дер-Ваальс был именно таким «философом среди физиков», хотя и философом, так сказать, потаенным.

Термодинамика и теория растворов

Одиннадцатая глава «Непрерывности» и статьи [7, 8] свидетельствуют, что ученый превосходно владел всем, что имела в своем арсенале европейская термодинамика, но отношение его к этой науке было сдержанным, пожалуй, даже прохладным. Вот что он написал в «Непрерывности» по поводу «несомненных истин» термодинамики: «Нельзя пренебрегать исследованием сущности вещей из боязни выйти за круг несомненных истин, ибо это значило бы сознательно закрыть себе другой путь, ведущий к скрытым тайнам природы» [1d₁, с. 119; 1e, с. 446]. И несколько позже — о двух путях изучения тепловых явлений: «Один путь, который следует законам механической теории теплоты и который опирается на прочную основу, ведет к надежному результату, но этот путь имеет ту теневую сторону, что оставляет в неизвестности механизм, производящий явление. На другом пути, следуя рассуждениям кинетической теории молекул, пытаются прежде всего проникнуть в механизм; таким образом, идущие этим путем видят перед собой гораздо более высокую цель. Но так как сама теория еще содержит ряд нерешенных проблем, они подвергаются опасности установить неверный механизм» [10, с. 199—200]. Ван-дер-Ваальс явно склонялся ко второму пути, сулящему достижение более высокой цели.

Однако в 1879 г. в жизни Ван-дер-Ваальса произошло внешне незначительное событие, которое постепенно повело к «потеплению» отношений с термодинамикой: Гиббс прислал ему обе части «Равновесия гетерогенных веществ» (первая часть была издана в 1876 г., вторая — в 1878 г.) и оттиск статьи 1879 г. о плотности диссоциирующих паров⁸ [73, с. 243]. Возможно, Гиббс узнал

⁸ Позже Гиббс послал Ван-дер-Ваальсу свои работы по оптике и статью памяти Клаузиуса, а еще позже — «Статистическую механику».

о Ван-дер-Ваальсе из реферата «Непрерывности», а может быть, и просто внес в числе прочих в список рассылки, включавший почти всех европейских профессоров физики и химии.

Итак, Ван-дер-Ваальс стал одним из девяти обладателей «Равновесия гетерогенных веществ» и единственным из них, кто сумел развить исследования Гиббса. Поначалу реакция голландца была довольно критической: как видно из доклада в ФМО, Ван-дер-Ваальс считал, что исходная посылка Гиббса (принцип равновесия) «может быть подвержена сомнению»⁹ [10 ас], и сопоставил расчет диссоциации традиционным термодинамическим методом (полных дифференциалов) с расчетом по Гиббсу. Совпадение результатов явилось одним из выводов статьи «О соотношении между давлением, объемом и температурой при диссоциации» [10]. Эта малоизвестная работа (Ван-дер-Ваальс сдал ее в печать в январе 1880 г.) — важная веха его научной биографии. Прежде всего это начало заочного сотрудничества с Гиббсом. Критический выпад в статье уже опущен, а во введении сказано, что термодинамический метод «с отменным успехом, по крайней мере по отношению к смесям газов, применен Виллардом Гиббсом». Далее, эта статья означает обращение ученого к новой для него чисто физико-химической области исследования: понятие «диссоциация» было одним из главнейших в той области знания, которую называли тогда «химической механикой». «Диссоциация, понимаемая в самом общем смысле, — писал Ван-дер-Ваальс, — включает явления в равной мере из области физики и из области химии. К области химии всегда относится другое группирование атомов в менее сложных молекулах, к области физики — другое группирование молекул, переход в другое агрегатное состояние» [10, с. 199]. Наконец, автор осознает, что при достигнутом уровне науки по феноменологическому пути исследова-

⁹ Три десятилетия спустя Ван-дер-Ваальс по поводу принципа равновесия высказался так: «Гиббс ограничивается формулированием закона; доказательства же он не дает, и таковое едва ли можно дать при теперешнем состоянии нашего знания. Этот закон следует понимать просто как весьма широкое обобщение, единственное доказательство которого можно искать, по крайней мере пока что, во всеобъемлющем опытным подтверждении, которое находят выведенные из него следствия» [113, с. 116]. (Оговорка «по крайней мере пока что» относится к работам Больцмана и Гиббса по статистической механике).

ния — как показал Гиббс — можно пройти дальше, чем представлялось прежде. (Заслуживает упоминания, что свои формулы Ван-дер-Ваальс преобразовал также к виду, отвечающему закону действия масс Гульдберга и Вааге, на работу которых 1879 г. он с уважением ссылается; для этого потребовалось ввести парциальные давления по закону Дальтона).

Все три отмеченных пункта знаменательны как отражение роста Ван-дер-Ваальса как ученого, но принципиально нового не содержат. Однако в работе, о которой идет речь, прозвучало и совершенно новое слово. В статье ясно проведена мысль, что для решения задач равновесия чисто термодинамический подход недостаточен, уравнения должны быть дополнены $P-V-T$ -соотношением смеси. (Отсюда оговорка в характеристике труда Гиббса «по крайней мере по отношению к смесям газов»). Эту мысль о необходимости сочетания термодинамики с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса затем будет развивать и отстаивать до конца жизни. Больше того, в качестве уравнения состояния «также и для газовой смеси» впервые предложена формула, найденная автором для чистого вещества, но с параметрами a_x и b_x , зависящими от состава смеси (от степени диссоциации x). Однако, как признает Ван-дер-Ваальс, «еще не найдено, каким образом константы, которые входят в формулу, дающую соотношение между давлением и температурой при неизменном составе смеси, зависят от отношения, в каком присутствуют составные части» [10, с. 204].

Очень характерно для Ван-дер-Ваальса, что окончание статьи напоминает галилеевское «А все-таки она вертится!». «Хотя способ, посредством которого получена температурная функция диссоциации, лежит еще вне рассуждений кинетической теории, я не верю, — пишет автор, — что ее выводу из этой теории противостоят большие трудности. Я питаю надежду, что вскоре смогу дать доказательство вывода этой температурной функции из теории молекулярных движений» [10, с. 217]. Но вернулся Ван-дер-Ваальс к этой задаче лишь десять лет спустя. По уставу университета один раз в два года каждый факультет имел право на выдвижение своей темы конкурсного сочинения («премиального вопроса»). В течение первых десяти лет Ван-дер-Ваальс не включал своей тематики в «премиальные вопросы» физико-математического факультета, возможно, отчасти из-за отсут-

ствия подходящих студентов. Только на 1888/89 учебный год он выдвинул тему «Исследование влияния диссоциации на законы, управляющие плотностью, давлением насыщенного пара, скоростью звука, соотношением между теплоемкостями при постоянном давлении и при постоянном объеме, скрытой теплотой и т. д. при нормальных условиях». Золотой медали (со словами Шиллера «Только сильный победит судьбу») был удостоен А. Я. Сварт, кандидат Амстердамского университета, вскоре развивший свое сочинение в докторскую диссертацию (1890). Однако и эта работа фактически оказалась лишь заявкой на создание кинетической теории газовых смесей.

О работе Ван-дер-Ваальса в 1880-х годах известно мало: после смерти жены наступает долгое молчание, публикуются только обязательные отзывы и отчеты по Академии. Но известно, что работа не прекращалась и была направлена на освоение и развитие гиббсовской термодинамики. В 1885—1886 гг. Ван-дер-Ваальс сделал в Академии семь сообщений по термодинамике фазовых равновесий [21—26]. Только по первому из них он составил краткий реферат [21]. Констамм писал об этой полосе жизни Ван-дер-Ваальса: «Подавленный также и телесными страданиями, он впал в состояние, при котором публикация добытых результатов утратила для него всякую привлекательность. Не то чтобы научная работа прекратилась, не работать он не мог... Но зачем ему, лишенному малейшего честолюбия и раненному столь глубоко, что почти все общество было ему безразлично, нужны были хлопоты по изложению своих результатов в форме, доступной для других? Грозившая опасность была все же в конце концов отведена благодаря инициативе Каммерлинг-Оннеса и сильному сознанию дисциплины и долга» [197, с. 24—25].

Как это произошло, впоследствии рассказал сам Ван-дер-Ваальс: «Оннес познакомил меня с намерением поставить в своей лаборатории исследования, касающиеся смесей. Для одного вещества было известно, что при этом подлежит исследованию. Со смесями же двигались в совершенном тумане. В чем при этом были проблемы? Не только не хватало теории, которая могла бы указывать и вести, но, казалось, был такой хаос, что не знали, с чего начинать и как продолжать» [74, с. 82].

Подчеркнем: таким дело представлялось не только Оннесу. Проблемы поведения газовых смесей, и особенно

критических явлений в них, волновали и Максвелла, и Эндрюса, и Кальете, и Столетова, и никому из них не удалось вырваться из заколдованного круга идей, выработанных для однокомпонентной системы и для смесей газов, подчиняющихся закону Дальтона (о равенстве общего давления сумме парциальных давлений компонентов).

«Я был изумлен этим сообщением, — продолжает Ван-дер-Ваальс, — и смог ему сказать, также и к его изумлению, что я не только уже давно занят исследованиями в области теории двойных смесей, но в основных чертах вижу ее уже завершенной. И что для себя самого я уже получил уверенность относительно основ, но не разработал деталей. Я тогда смог сообщить ему вкратце некоторые из результатов. В этой беседе, хотя она продолжалась, может быть, пару часов, не было времени для обсуждения теоретической основы, но о правиле для сосуществующих фаз, даже о петле, которая может объяснить критические явления, точке складки и критической точке поворота речь зашла. Задним числом я осознал, что не все казалось убедительным. Как раз теоретические основы остались в стороне, а для Оннеса эта масса утверждений, конечно, должна была казаться проблематичной. . . И когда я ему сказал, что если бы я ему показал основу всех вычислений, то он больше не сомневался бы, он стал настаивать на публикации этой теории. Я тогда переживал годы, когда публикация полученных результатов утратила для меня всякий интерес, и, наверное, и тогда бы я на это не пошел. Но Оннес выдвинул аргумент в пользу публикации, к которому я тогда был чувствителен: он не хотел ставить исследований, направленных этой теорией, если не мог на нее сослаться» [74, с. 82—83]. После этого разговора в лекции по математической физике 1888/89 учебного года вводится «молекулярная теория смесей» [74]. Что же сделал Ван-дер-Ваальс? Суть его теории смесей — объединение, лучше даже сказать, синтез законов термодинамики и уравнения состояния, обобщенного на смеси (т. е. с a и b , определенным образом зависящими от состава), — синтез, который Лоренц назвал счастливым [187, с. 308]. Ван-дер-Ваальс сумел перейти границу заколдованного круга, оказавшуюся непреодолимой даже для Максвелла.

Идейная основа обобщенного уравнения состояния та же, что и в «Непрерывности»: в смеси, как и в чистом

веществе, жидкость и пар состоят из одних и тех же «подвижных неизменных частиц, наделенных протяженностью и притяжением» [58, с. 583—584] (случаи аномальных веществ и систем с химическим взаимодействием теорией не рассматриваются). «При этом, естественно, все вопросы, на которые не дано ответа для чистого вещества, остаются без ответа и для смесей» [61, с. 51].

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальс создал сам, термодинамический же аппарат он получил почти готовым от Гиббса. По сохранившимся воспоминаниям, в частности по свидетельству сына, Ван-дер-Ваальс, кроме Максвелла, «никого из физиков-современников не ставил выше, чем Гиббса» [75, с. 410]. Дань уважения великому американцу Ван-дер-Ваальс отдал своеобразно, в своих исследованиях он использовал гиббсовские обозначения¹⁰ и особо отметил это: «В его честь я назвал поверхность равновесия двойной системы ψ -поверхностью» [103, с. 11].

Термодинамические поверхности — изобретение Гиббса (1875—1876). Он нашел, что геометрическое представление зависимости термодинамической функции от ее аргументов (например, энергии от энтропии и объема) позволяет охарактеризовать условия равновесия между агрегатными состояниями и вообще между фазами гораздо более обозримо, чем при аналитическом рассмотрении: если можно построить плоскость, которая касается термодинамической поверхности в двух точках, то эти точки касания и будут изображать сосуществующие фазы.

Геометрический метод Гиббса нашел горячего пропагандиста в лице Максвелла. Начиная с 4-го издания «Теории теплоты» (1875) он подробно излагал работу Гиббса; Максвелл предложил и практический способ нахождения особых линий и точек термодинамической поверхности: стеклянную пластинку смазывают жиром и катят по модели термодинамической поверхности, всегда касаясь ее в двух точках. В точках контакта жир пристаёт к поверхности модели, образуя линии (геометрические места фигуративных точек сосуществующих фаз), а на стекле прочерчиваются соответствующие плоские кривые. Вскоре после получения от Гиббса «Равновесия гетерогенных веществ» Максвелл посвятил этой работе доклад

¹⁰ ε — энергия, η — энтропия, ψ — свободная энергия, ζ — термодинамический потенциал, μ — химический потенциал.

на Международной выставке научных приборов в Лондоне в мае 1876 г. и показал там модели термодинамических поверхностей [76].

Вероятно, участвовавшие в выставке Рейке и Босха сообщили Ван-дер-Ваальсу о докладе Максвелла. Да и сам Ван-дер-Ваальс при его геометрическом мышлении должен был заинтересоваться возможностями геометрических методов в термодинамике смесей, познакомившись с «Равновесием гетерогенных веществ». Так или иначе, но воплощением синтеза термодинамики и уравнения состояния стал геометрический образ — знаменитая ψ -поверхность Ван-дер-Ваальса, изображение свободной энергии однородной смеси в функции от аргументов — объема (V) и состава (мольной доли x) для некоторой постоянной температуры.

Построение это возможно потому, что с помощью уравнения состояния функция ψ получается в явном виде. Форма ψ -поверхности однозначно характеризует систему: участки, выпуклые по отношению к горизонтальной плоскости объем—состав, представляют области устойчивого существования смесей в однородном состоянии; участки, вогнутые по отношению к этой плоскости (складки), отвечают смесям, неустойчивым к распаду на две сосуществующие фазы. Особые точки, в которых заканчивается складка, относятся к критическим состояниям. Угол наклона плоскости, касательной к ψ -поверхности, выражает давление системы. При наличии складки имеются две точки касания ψ -поверхности и плоскости, они-то и изображают сосуществующие фазы. Качение такой касательной плоскости показывает, как будут изменяться составы сосуществующих фаз при изменении давления для данной температуры. В зависимости от температуры и от значений параметров уравнения состояния формы ψ -поверхности могут быть весьма различными.

Все это Ван-дер-Ваальс впервые публично сообщил 23 февраля 1889 г. на заседании ФМО. Доклад «Некоторые результаты, полученные при исследованиях по теории смеси двух веществ» сопровождался демонстрацией модели ψ -поверхности системы жидкость—жидкость—пар. Автореферат доклада [29] поражает насыщенностью содержания: обобщение уравнения состояния на двойные системы, построение выражения свободной энергии в явном виде, геометрическое представление этого выражения ψ -поверхностью для исследования меж-

фазных соотношений, связь особых мест ψ -поверхности с устойчивостью фаз и распадом одной фазы на две или три — все эти главные моменты теории уже указаны в докладе.

Вскоре из доклада была сделана большая статья для «Нидерландских архивов». «Она, — поделился впоследствии автор, — написана была мною на голландском языке, но мой высокоуважаемый друг Босха принял на себя трудную задачу перевести ее на французский язык. Это было тем труднее, что я написал ее в крайне сжатой форме» [103, с. 10—11]. Так, наконец, увидела свет знаменитая «Молекулярная теория тела, составленного из двух различных веществ» [31]. «Достопримечательное сочинение, — говорит Ф. Констамм, — почти на каждой странице чувствуется то преодоление себя, которое было необходимо автору, чтобы начать писать. Если что-то можно сказать в десяти словах, никогда не использовано двадцать, а часто лишь пять или два. Поэтому его так трудно читать или, точнее, полностью понять. . . На протяжении десяти с лишним лет я эти пятьдесят страниц прочитал двадцать или тридцать раз и каждый раз по мере собственного роста находил еще то или другое спрятанное замечание или тонкость, которые я раньше пропустил. И я и сейчас не уверен, что исчерпал ее содержание» [197, с. 27].

Уже представив Босхе «Молекулярную теорию», Ван-дер-Ваальс приписал во введении к ней: «Поскольку мои исследования относительно нескольких специальных вопросов еще не закончены, может пройти еще некоторое время, прежде чем я буду в состоянии обработать предмет с должною полнотою» [31, с. 1]. Автору было мучительно трудно расставаться с незавершенным исследованием.

Каковы же были стимулы, породившие эту линию творчества Ван-дер-Ваальса? Сам автор сообщил: «Я рассудил, что раз моя теория даже с постоянным b оказалась полезной для одного вещества, то можно надеяться получить качественное объяснение многих явлений и для смесей, если ввести подходящие значения для a и b » [103, с. 11]. Кроме естественного стремления расширить свою первоначальную теорию можно угадать здесь еще одно невысказанное соображение: работы по смесям позволяли как бы извне взглянуть на собственные исследования по уравнению состояния чистого вещества.

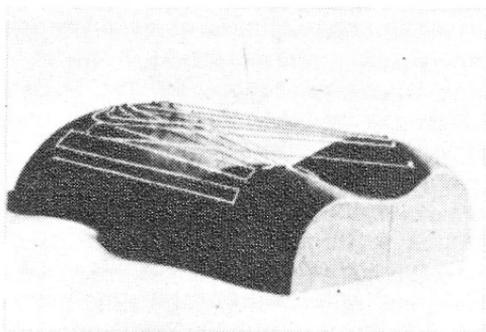


Рис. 16. Модель ψ -поверхности, изготовленная Ван-дер-Ваальсом

Иначе говоря, в иерархии изучаемых систем двойные смеси стали для Ван-дер-Ваальса надсистемой по отношению к системам из одного вещества. Действительно, впоследствии из данных о двойных смесях Ван-дер-Ваальс делал и выводы о величинах a и b компонентов, а в статьях о квазиассоциации он непосредственно использовал свою теорию смесей.

Наконец, отметим и внешнее влияние, обнаруживающееся, едва мы обратим внимание на время первого сообщения: конец 1880-х и начало 1890-х годов — это краткая, но беспримерная по интенсивности исследований и дискуссий полоса в истории учения о растворах, взлет физических теорий Вант-Гоффа—Аррениуса. Исследование Ван-дер-Ваальса относится в целом вовсе не к разбавленным, а к концентрированным растворам; по своей направленности оно идет скорее против течения в изучении растворов или, точнее, опережая течение. Но автор не остался равнодушным к злобе дня: три параграфа в конце «Молекулярной теории» фактически посвящены теории Вант-Гоффа.

Вант-Гофф сообщил об этом Аррениусу (письмо из Амстердама от 5 января 1890 г.): «...может быть, даже уже в печати находится статья Ван-дер-Ваальса, в которой он разработал уравнение состояния для смеси двух веществ; как он мне рассказал, оно содержит в себе также осмотические законы для разбавленных растворов, равно как и расширенный закон Авогадро. Это, я думаю, успокоит многих физиков» [21, с. 278]. Явно благодаря Вант-Гоффу уже в марте того же года «Молекулярная теория» публикуется и в немецком переводе Оствальда

[31d]. Выводы Ван-дер-Ваальса Вант-Гофф считал весьма важными для подтверждения своей теории и указал на них в нескольких публикациях, в частности в знаменитой дискуссии по растворам летом 1890 г. в Лидсе [21, с. 282]. Все это заставляет прислушаться к утверждению Оннеса, что научному влиянию Ван-дер-Ваальса «Вант-Гофф обязан гораздо большим, чем это известно» [223].

Здесь уместно остановиться на двух работах Ван-дер-Ваальса по растворам электролитов [32, 33]. Хотя это лишь небольшое ответвление от главного ствода его теории, но оно интересно и как документ эпохи, и как свидетельство участия голландского ученого в страстных спорах, кипевших вокруг теорий Вант-Гоффа—Аррениуса. Как мы видели, теорию разбавленных растворов Вант-Гоффа Ван-дер-Ваальс принял вполне сочувственно. Отношение его к взглядам Аррениуса было сложнее. Дело в том, что в первоначальном варианте гипотеза электролитической диссоциации оставляла без рассмотрения причину диссоциации — взаимодействие растворимого электролита с водой. Для Ван-дер-Ваальса же, который вошел в науку как исследователь неидеальных систем, необходимость учета взаимодействия между частицами в растворе была просто самоочевидной. Он проводит теоретический анализ давления пара растворов электролитов и сопоставляет расчеты с экспериментальными данными «прежде всего с целью указать, что неправильно отрицать действие растворителя на растворенное вещество, как это часто делают в последнее время» [32d, с. 214].

Выводя из общих уравнений для двойных смесей зависимости давления пара растворов от концентрации, Ван-дер-Ваальс сопоставляет свои формулы с экспериментальными данными Реньо и Таммана, в особенности для давления пара разбавленной серной кислоты, причем первоначально использует зависимость, еще не учитывающую диссоциацию растворенного вещества: «Я, конечно, мог бы непосредственно принять во внимание диссоциацию, но я хотел испытать, в какой мере поведение давления к этому понуждает», — поясняет он такой ход исследования. Главный и общий вывод из скрупулезного анализа таков: «...наблюдения не согласуются с гипотезой электролитической диссоциации, если не принять одновременно, что растворитель оказывает сильное

воздействие на растворенное вещество, и обратно, растворенное вещество — на растворитель» [33d, с. 215].

В дальнейшем Ван-дер-Ваальс развивает этот вывод, показывая, что: «1) рекомбинация ионов, растворенных в воде, должна быть сопряжена с поглощением теплоты; 2) степень диссоциации одного и того же вещества, но растворенного в разных средах, может быть весьма различной; 3) с ростом концентрации растворенного вещества доля распавшихся молекул должна проходить через максимум — вывод, способствующий объяснению максимума электропроводности, который проявляют электролиты при определенной концентрации» [33 ас]. Достоинно внимания, что эти статьи — одно из первых конструктивных выступлений против примитивного варианта идеи электролитической диссоциации¹¹ и первое, которое было обосновано серьезным количественным анализом экспериментальных данных.

По поводу этих статей Вант-Гофф писал Оствальду (18 мая 1891 г.): «Вероятно, Вы тоже получили последние (голландские) работы Ван-дер-Ваальса об электролитической диссоциации. Я охотно сделаю перевод для журнала и управлюсь за несколько дней. Результат вполне благоприятен для новых воззрений. Ваша формула диссоциации сделана пригодной также и для концентрированных растворов, хотя насчет практического результата я сомневаюсь». 20 мая Оствальд ответил: «Я уже попросил Ван-дер-Ваальса приготовить для меня перевод его последних статей, он согласился. Будьте так добры, сообщите ему о Вашем намерении переводить самому, чтобы избежать двойной работы». Через месяц, 18 июня, Вант-Гофф известил Оствальда: «Ван-дер-Ваальс доставил свой перевод» [17, с. 238—239]. К этому переводу Ван-дер-Ваальс сделал несколько дополнений; статьи появились в июльском выпуске «*Zeitschrift für physikalische Chemie*». Вскоре они были отмечены в известном «Курсе общей химии» В. Оствальда (в главе о растворах электролитов).

Возвратимся к «Молекулярной теории» и к тому, что последовало непосредственно за ее публикацией. В 1890-х годах главные события разворачивались в лаборатории Камерлинг-Оннеса. Едва вышел из печати номер «Нидер-

¹¹ Самые первые исходили от русских химиков И. А. Каблукова и В. А. Кистяковского (см. [77]).

ландских архивов» со статьей Ван-дер-Ваальса, как Оннес в Лейденском университете выдвинул конкурсную тему: «Требуются наблюдения, пригодные для проверки теории Ван-дер-Ваальса о смесях двух веществ». Ответ уже с 1889 г. подготавливался исследованием И. П. Кюнена — одного из самых любимых и талантливых учеников Оннеса. По словам Ван-дер-Ваальса, «мастерская работа Кюнена стала испытанием огнем, которому подверглась теория» [74, с. 83]. Так в Лейденской лаборатории началось систематическое экспериментальное изучение ψ -поверхности для различных двойных систем. Ван-дер-Ваальс жадно ждал новых данных для сравнения теории и опыта (вот яркая деталь: в одной из статей он ссылается на «график, присланный г-ном Кюненом тотчас по окончании измерений»); почти немедленно он выступал с обсуждением тех или иных конкретных случаев. Итоги первых десяти лет совместных усилий были подведены в докладе на Международном конгрессе физиков в Париже [58] и подробнее — во второй части «Непрерывности» [61], посвященной Камерлинг-Оннесу. «Вы неослабно и щедро дарите свой талант постановке исследований, результаты которых идут на благо также и теории», — написал Ван-дер-Ваальс.

Капиллярность

В 1893 г. в «Трудах» Амстердамской Академии была опубликована большая — 56 страниц — и, как обычно, несколько тяжеловесная и весьма нелегкая для уразумения работа Ван-дер-Ваальса «Термодинамическая теория капиллярности в предположении плавного изменения плотности» [37] — работа, значение которой в полной мере выяснилось лишь более полувека спустя.

Уже говорилось, что размышления над теорией капиллярности Лапласа стали отправной точкой «Непрерывности». Но увенчанные великолепным плодом — уравнением состояния, — эти размышления фактически не дали более глубокого, чем лапласовское, понимания самих капиллярных явлений. Это и понятно, ведь построение микроскопической, т. е. чисто молекулярно-кинетической, теории капиллярности сопряжено с колоссальными вычислительными трудностями, пути к преодолению которых наметились только в наше время. Что же касается теории

феноменологической, то тот «термодинамический язык», на котором такую только и можно излагать, Ван-дер-Ваальс не знал. . . Не знал, пока не изучил фундаментальные труды Гиббса по термодинамике. Впрочем, из них можно было бы сделать вывод о том, что задача уже решена и проблема капиллярности полностью исчерпана. Термодинамическая теория капиллярности Гиббса (1878), охватывающая практически всю совокупность поверхностных явлений, в известном смысле может считаться образцом физической теории вообще: безупречная в логике, она чисто дедуктивным путем получена на основе минимального числа посылок — собственно говоря, только первого и второго начал термодинамики.

Ван-дер-Ваальс по достоинству оценил мощь и плодотворность гиббсовских методов. Но он отнюдь не считал логику главным инструментом теоретика, и, как кажется, холодная и монотонная абстрактность безупречно логичного американца в его лице наталкивалась на упорное сопротивление темпераментного интуитивиста. Думается, что именно этим объясняется довольно странная фраза в адрес Гиббса по введению: «Автор тратит больше ста страниц, чтобы объяснить их [капиллярных явлений] природу и обсудить как хорошо известные, так и менее известные приложения» [37е, с. 201].

Однако главное не в этом: в теории Гиббса Ван-дер-Ваальс усмотрел упущение, которое счел весьма существенным. Дело в том, что, подобно Лапласу и множеству других исследователей капиллярности, американский теоретик исходил из предположения о скачкообразном изменении плотности на границе между жидкостью и ее парами, считая эту границу «математической» поверхностью нулевой толщины. В то же время это предположение не согласуется с термодинамикой, ибо распределение плотности в термодинамической системе определяется температурой и давлением и его нельзя задавать по собственному желанию. Да и простые физические соображения показывают, что плотность жидкости не может оставаться постоянной вплоть до самой границы, поскольку вблизи поверхности молекулярное давление меньше, чем в толще (так как у пара плотность гораздо ниже, чем у жидкости, у поверхности в единице объема жидкости находится существенно меньше молекул, взаимное притяжение которых порождает молекулярное давление).

Собственно и сам Гиббс вполне сознавал этот изъян

теории — уже в первых строках его работы по капиллярности указано, что предположение о «математической» поверхности раздела, «строго говоря, неверно» [78, с. 219]. Однако никаких сведений о толщине поверхностного слоя — Ван-дер-Ваальс называл его «капиллярным» — в те времена не существовало, ясно было лишь, что он очень тонкий, и Гиббс «стремился сформулировать такой термодинамический метод, в котором не фигурировала бы толщина поверхностных слоев» [79, с. 27].

Название ван-дер-ваальсовской статьи по капиллярности мы во избежание искажения смысла перевели как «Термодинамическая теория капиллярности в предположении плавного изменения плотности». Кажется, это наиболее удачный русский эквивалент. Но в оригинале стоит «continue dichtheidsverandering — непрерывное изменение плотности». . . Снова непрерывность — слово, выступающее как девиз всего научного творчества голландского ученого. Велик соблазн заключить, что стимулом создания собственной теории капиллярности явилось для Ван-дер-Ваальса нежелание смириться с узаконенным Гиббсом скачкообразным изменением плотности, неизменное стремление к выявлению непрерывности в природных явлениях. Однако это не так или во всяком случае не совсем так. Плотность в поверхностных слоях жидкости должна изменяться, пишет Ван-дер-Ваальс, это изменение может быть и скачкообразным, и плавным. Но первое предположение приводит к огромным расчетным трудностям, и поэтому ученый далее рассматривает только второе. Что же касается мотивов исследования, то они, вероятно, более естественны и прозаичны: проблема капиллярности издавна занимала Ван-дер-Ваальса, его первая попытка разобраться в ней к успеху не привела, и вот теперь, вооруженный методами Гиббса, он предпринимает следующую атаку.

И надо сказать, что атака эта великолепна в своей смелости: впервые речь идет о применении термодинамики к неоднородным системам, ибо именно таковой и является рассмотренный Ван-дер-Ваальсом капиллярный слой с переменной по толщине плотностью. Но капиллярный слой все-таки тонкий. Допустимо ли в таком случае термодинамическое рассмотрение, связанное с разбиением (в духе стандартных приемов математического анализа) этого и так тонкого слоя на бесконечно узкие прослойки,

которым приписываются обычные термодинамические характеристики — плотность, температура, давление, потенциалы? Ответ на этот вопрос был для Ван-дер-Ваальса неясен, и поэтому, построив свою теорию капиллярности еще в 1888—1889 гг., он от публикации воздерживался, ограничившись двумя краткими сообщениями в ФМО [27, 28], на которые, по-видимому, мало кто обратил внимание.

Все сомнения отпали лишь 25 февраля 1892 г., когда на очередном заседании ФМО Камерлинг-Оннес выступил с докладом [80] о выполненной в его лаборатории докторской диссертации Е. К. де Фриза. Работа состояла в прецизионном определении температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения эфира. О том, что при критической температуре поверхностное натяжение падает до нуля, было давно известно, но считалось, что это падение следует линейному закону. Впервые проведя подробные измерения вблизи T_k , ученик Камерлинг-Оннеса обнаружил, что кривая температурной зависимости поверхностного натяжения падает плавно, так что при $T=T_k$ касательная к этой кривой горизонтальна.

Вслед за Камерлинг-Оннесом слово взял Ван-дер-Ваальс [35]. Кратко изложив существо своей теории, он отметил, что предположение о скачкообразном изменении плотности при переходе от жидкости к пару приводит к выводу о линейном падении¹² поверхностного натяжения при приближении к T_k . Результат, полученный де Фризом, свидетельствует о том, что это предположение, по крайней мере при температурах, близких к T_k , не соответствует действительности. С другой стороны, новые данные хорошо согласуются с предсказаниями теории, исходящей из предположения о плавном изменении плотности в капиллярном слое.

В опубликованном на следующий год обстоятельном изложении теории [37] Ван-дер-Ваальс рассматривает горизонтальный капиллярный слой на поверхности жидкости, находящейся в равновесии со своими парами. Тот непрерывный переход от жидкого состояния к газообразному, который в опытах Эндрюса осуществлялся, так сказать, во времени — путем надлежащих манипуляций с давлением или (и) температурой, в капиллярном слое реали-

¹² До де Фриза эксперименты как будто подтверждали это, что, вероятно, усиливало сомнения Ван-дер-Ваальса в своей теории.

зается в пространстве — в направлении по нормали к поверхности жидкости. Однако в отличие от эндрюсовского этот переход неправомерно описывать с помощью обычного уравнения состояния, например с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса.

Дело в том, что в капиллярном слое жидкость сильно неоднородна (ее плотность быстро меняется по толщине), а в таком случае конечность радиуса действия молекулярных сил требует учета того, что состояние в точке капиллярного слоя определяется не только плотностью в этой точке (как было бы в случае однородной системы постоянной плотности), но и распределением плотности в соседних точках. Пренебрежение этим обстоятельством привело бы к тому, что капиллярные эффекты оказались бы «за бортом». Поэтому свободную энергию для точек капиллярного слоя Ван-дер-Ваальс представляет в виде суммы

$$\psi(z) = \psi_0[\rho(z)] + \psi[\rho(z)], \quad (5)$$

где z — координата вдоль нормали к поверхности жидкости, $\rho(z)$ — распределение плотности в капиллярном слое.

В сумме (5) $\psi_0[\rho(z)]$ — свободная энергия гипотетической однородной жидкости, описываемой обычным уравнением состояния, а $\psi[\rho(z)]$ — член, на который перенесена «вся ответственность» за неоднородность. Из рассмотрения баланса сил молекулярного притяжения в капиллярном слое Ван-дер-Ваальс, ограничиваясь первым приближением, получает:

$$\psi[\rho(z)] = -\frac{1}{2} C_2 \left(\frac{\partial \rho(z)}{\partial z} \right)^2. \quad (6)$$

В выражении (6) C_2 — второй момент потенциала $U(x)$ сил молекулярного притяжения (x — расстояние между молекулами),

$$C_2 = \int_0^{\infty} x^2 U(x) dx. \quad (7)$$

Путем выбора профиля $\rho(z)$, минимизирующего свободную энергию всего капиллярного слоя, и из условия его термодинамической стабильности для поверхностного натяжения получаются следующие два соотношения:

$$\sigma = C_2 \int_{\rho_2}^{\rho_1} \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right)^2 dz, \quad (8)$$

$$\sigma = \sqrt{2C_2} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^{3/2}} \left\{ P(V - V_1) - \int_{V_1}^V P dV \right\}^{1/2}; \quad (9)$$

Здесь ρ_1 и V_1 — плотность и удельный объем жидкости за пределами капиллярного слоя, ρ_2 и V_2 — те же характеристики для пара над жидкостью, V — удельный объем в точке капиллярного слоя, P — давление, соответствующее V (согласно обычному уравнению состояния) в случае гипотетической однородной жидкости.

Соотношение (8) чрезвычайно интересно тем, что дает микроскопическую интерпретацию поверхностного натяжения как прямого следствия существования градиента плотности вблизи поверхности жидкой фазы. Еще более интересно соотношение (9), позволяющее определить, как изменяется поверхностное натяжение при приближении к критической точке. Принимая, что зависимость $P(V)$ описывается уравнением состояния $(P + a/V^2)(V - b) = RT$, разлагая в критической точке выражение в фигурных скобках в ряд Тейлора по степеням $(V - V_1)$ и переходя к приведенным переменным $p = P/P_k$ и $v = V/V_k$, Ван-дер-Ваальс получает:

$$\sigma = \sqrt{C_2 a} \rho_k^2 \left(\frac{v_2 - v_1}{12} \right)^3. \quad (10)$$

И, наконец, подставляя в (10) найденную с помощью уравнения состояния зависимость $(v_2 - v_1)$ от приведенной температуры $t = T/T_k$ (вблизи критической точки), ученый приходит к температурному закону падения поверхностного натяжения с приближением к T_k :

$$\sigma(t) = \frac{2}{3} (aC_2)^{1/2} \rho_k^2 \beta^3 (1 - t)^{3/2}, \quad (11)$$

где β — численный коэффициент.

Согласно (11), производная $(\partial\sigma(T)/\partial T)_{T=T_k} = 0$, и именно этот результат был независимым образом получен де Фризом. Но прямое экспериментальное подтверждение одного из следствий ван-дер-ваальсовской теории, естественно, означало косвенное доказательство справедливости и других ее выводов, в частности вывода о быстром

расширении¹³ капиллярного слоя при $T \rightarrow T_k$. А из этого следовало, что в критической области гипотеза граничной поверхности нулевой толщины терпит фиаско, а ван-дер-ваальсовское рассмотрение капиллярного слоя, напротив, становится оправданным.

Для показателя степени в температурной зависимости поверхностного натяжения де Фриз нашел значение 1.23, тогда как, согласно теории, должно быть 1.50. Ван-дер-Ваальс посчитал это расхождение не слишком существенным: он полагал, что оно исчезнет, когда экспериментаторы в своих измерениях еще ближе, подойдут к T_k . Лишь более полувека спустя выяснилось, что в этом вопросе Ван-дер-Ваальс все-таки заблуждался...¹⁴ Но исправить ошибку оказалось возможно только благодаря огромным успехам, достигнутым статистической термодинамикой уже в современную эпоху, — успехам, которые, бесспорно, принадлежат к важнейшим достижениям физики наших дней.

И еще несколько слов непосредственно о судьбе ван-дер-ваальсовской теории. Как и большинство других работ ученого, она была хорошо встречена специалистами и фактически породила целое направление молекулярно-физических исследований. Однако к 1920-м годам интерес постепенно иссяк и теорию забыли. В 1958 г. появилась статья американских теоретиков Дж. Кана и Дж. Хиллиарда «Свободная энергия неоднородной системы. Часть 1» [81]. На следующий год Каном была опубликована часть 2 [82]; первую же страницу ее сопровождала сноска, в которой говорилось, что после публикации части 1 статьи авторы обратили внимание на то, что их метод «во многих отношениях аналогичен развитому Ван-дер-Ваальсом» [37]. Так через шестьдесят пять лет вновь была открыта ван-дер-ваальсовская теория капиллярности! При этом небезынтересно, что и в части 1 статьи американских теоретиков была ссылка на основополагающую голландскую работу [37]: речь шла о соотношении (11), которое было охарактеризовано как эмпирическое. Из текста статьи видно, что в первоисточник авторы, конечно, не заглядывали — они пользовались капитальной моногра-

¹³ По оценкам Ван-дер-Ваальса, при температуре, не доходящей до T_k на доли процента, толщина капиллярного слоя становится порядка сотен межатомных расстояний [37e, с. 234].

¹⁴ Современное значение показателя степени ближе к де-фризовскому — 1.28 (см. гл. XI).

фией по капиллярности, написанной учеником Ван-дер-Ваальса Баккером [164]. Но так как в книге Баккера теории учителя уделено едва ли не главное внимание, очевидно, что Кан и Хиллиард почерпнули из этой монографии только формулу и библиографическую ссылку на Ван-дер-Ваальса. Но кто бы мог подумать, что теория, разработанная еще в прошлом веке, окажется столь современной. В самом деле, в именном указателе новейшей монографии о капиллярности [178] Ван-дер-Ваальс занимает по числу ссылок второе место!

VII. Предварительные итоги

К середине 1890-х годов главные научные свершения Ван-дер-Ваальса остались уже позади. Приближалось 60-летие, казалось бы, пора сбора урожая. Для Ван-дер-Ваальса же это было отнюдь не так: он не спешил подводить черту. Скорее наоборот, пришло «второе дыхание». Жизнь Ван-дер-Ваальса стабилизировалась, бесконечно трудные годы были преодолены. Вероятно, это простое совпадение, но кажется, что стабилизации помогло и то, что как раз в середине 90-х годов в жизнь Ван-дер-Ваальса вошел человек, который стал его ближайшим учеником и которому сам он оказался обязан многим: в 1893 г. на Физико-математический факультет университета записался юноша по фамилии Констамм. Духовная близость учителя и ученика установилась еще в годы студенчества Констамма; впоследствии он вспоминал о Ван-дер-Ваальсе: «Он мог быть душевным и добрым утешителем, как отец. Я сам пережил это, когда еще студентом, угнетенный заботами и болезнью, попросил его прийти ко мне и поговорить „не как профессор со студентом, а как учитель с учеником“» [197, с. 5].

«Его связи с Ван-дер-Ваальсом старшим имели очень глубокие корни, — сообщает о Констамме его сын. — Пример Ван-дер-Ваальса — убежденного христианина, сочетавшего точное физическое мышление с глубокой христианской религиозностью, — был важным фактором в обращении моего отца к христианству» [231]. А сам Констамм писал в автобиографии, что влияние Ван-дер-Ваальса «было не только научным, оно шло гораздо глубже. . . Я пришел в тесное соприкосновение с естествоиспытателем высшего ранга и с характером, чистым, как золото, не знавшим и следов соглашательства в поиске истины» [83, с. 18]. Статьи Констамма — ценнейший источник сведений о Ван-дер-Ваальсе, его работа — продолжение работы Ван-дер-Ваальса. И вместе с тем этот незаурядный человек —

крупная и самостоятельная фигура в истории науки и культуры Нидерландов, и в этом тоже есть заслуга Ван-дер-Ваальса.

Филипп Абрагам Констамм родился в Бонне, но еще ребенком вместе с семьей переехал в Амстердам, где учился сначала в частной школе, а затем, в 1887—1892 гг., — в амстердамской ПГШ. В университете он колебался в выборе специальности. «Решение пришло, когда я в первый раз посетил Ваши лекции для докторантов, — впоследствии говорил Констамм, обращаясь к Ван-дер-Ваальсу. — Потому что еще выше, чем собственно содержание лекций, для меня прозвучали два положения: существует одна истина, и мы, люди, обязаны ее искать. Тогда я понял, что мое дальнейшее развитие должно быть предоставлено Вашему влиянию» [109, с. 38]. В 1900 г. Констамм становится ассистентом физической лаборатории, а в 1901 г. защищает *sum laude* докторскую диссертацию о соотношениях давление—температура—состав в двойных системах жидкость—пар [84]. Это сочинение замечательно не только громадным количеством труда, затраченного на критическое изучение различных методов исследования фазовых равновесий, не только полученными при этом полезными экспериментальными данными, но и тем широким кругозором автора, который виден в положениях. Значительная часть их относится к философской и общекультурной тематике.

После защиты диссертации Констамм остается ассистентом на кафедре Ван-дер-Ваальса (в 1907 г. он пробует себя и в чтении лекций по логике), а с 1908 г. наследует Ван-дер-Ваальсу в качестве профессора термодинамики. С 1919 г. Констамм, не оставляя термодинамики, становится также профессором педагогики, а в 1928 г. целиком переключается на гуманитарную проблематику. Как деятель нидерландской культуры и образования Констамм сделал для своей страны необычайно много; ему принадлежит около ста книг и больших статей по вопросам образования, воспитания, психологии, философии и религии. После прихода к власти Гитлера Констамм публикует антифашистские книги («Демократия, диктатура и воспитание», «Психология антисемитизма», «Национал-социализм как духовная опасность», «Демократия в огне»). Констамм пережил войну и имел счастье видеть освобождение своей страны от фашистской оккупации. Он скончался 31 декабря 1951 г.; для сообщения об этом радио и

телевидение Нидерландов прервало новогодние развлекательные передачи.

В работе Констамма как ученика Ван-дер-Ваальса нужно отметить большой цикл исследований по фазовым равновесиям при высоких давлениях; важные результаты о влиянии давления на взаимную растворимость жидкостей были получены совместно с Ж. Тиммермансом — им удалось достигнуть давлений 3 тыс. атм., а затем с А. Михельсом, ассистентом и впоследствии преемником Констамма, искуснейшим умельцем, уже в 1920 г. расширившим диапазон исследований до 30 тыс. атм., рекордное достижение тех лет. Помимо десятков статей по отдельным вопросам термодинамики фазовых равновесий Констамму принадлежат прекрасный учебник «Учение о теплоте», неоднократно переиздававшийся в Нидерландах, и важный обзор «Термодинамика смесей» [163]. Но главное, что он сделал для мировой науки, — это издание (и переиздание) «Курса термодинамики», о чем позже будет рассказано специально.

В 1896 г. ко всем заботам Ван-дер-Ваальса добавились обязанности неперменного секретаря Академии, и преподавательская нагрузка стала его тяготить, тем более что число студентов росло. Помощь стала насущно необходимой, и Ван-дер-Ваальс добивается приглашения экстраординарного профессора для чтения курса экспериментальной физики. Эту должность в 1897 г. занял ученик Оннеса Р. Сиссинг, специалист по оптике. Одновременно на кафедру приняли ученика Оннеса П. Зеемана, годом ранее открывшего замечательный эффект — расщепление спектральных линий в магнитном поле. Зееман взял на себя большую часть работы по практикуму; кроме того, он читал избранные разделы физики. Он с успехом продолжил исследование открытого им эффекта на более совершенном оборудовании. В 1902 г. Зеемана и Лоренца (объяснившего эффект) удостоили Нобелевской премии.

С приходом коллег и помощников Ван-дер-Ваальс смог вздохнуть свободнее; за ним остались только теоретическая физика и курс термодинамики.¹ Это было подарком

¹ Впрочем, организационные заботы заведующего кафедрой и директора физической лаборатории, конечно, тоже остались за ним. Так, в 1906 г., когда исследованиям начало мешать движение «электрического трамвая» вблизи лаборатории на Муйдерхрахт, Ван-дер-Ваальс добивался и с помощью бургомистра добился от муниципалитета откры-

к шестидесятилетию ученого. Как была отмечена эта дата, свидетельств не сохранилось, следовательно, тихо и незаметно. По-настоящему юбилейным стал для Ван-дер-Ваальса следующий год.

Весной 1898 г. Босха подготовил и, собрав подписи ряда ученых, разослал широкому кругу лиц и организаций обращение, начинающееся словами: «День 14 июня 1873 г. стал значительным для нидерландской науки. Тогда в Лейдене была публично защищена знаменитая диссертация Иоганнеса Дидерика Ван-дер-Ваальса „О непрерывности газообразного и жидкого состояния“». Обращение призывало к пожертвованиям на учреждение фонда Ван-дер-Ваальса на благо науки и в знак благодарности ученому. Фонд должен был, «например, в продолжение предстоящих десяти лет обеспечивать денежную поддержку экспериментальным исследованиям, которые будут связаны с теоретическими представлениями, развитыми знаменитым ученым, и которые будут выполняться в Амстердаме при столь необходимых ежедневно разъяснениях основателя теории» [85].

14 июня 1898 г. в дом на П. К. Хофтстрат непрерывно шла почта. Еще рано утром был доставлен адрес от Лейденского университета; Ван-дер-Ваальса особенно тронуло, что это приветствие было подписано и престарелым Рейке. Из-за рубежа первой пришла телеграмма от Московского общества испытателей природы; потом были и другие телеграммы из России. Прислали «поздравления и добрые пожелания» заокеанские коллеги; в бумагах Гиббса сохранилось письмо Ван-дер-Ваальса от 20 июня с просьбой передать благодарности подписавшим приветствие американским ученым [73, с. 232]. Это — единственный след переписки двух ученых! [234]. Остроумная телеграмма поступила от Физико-химического института в Лейпциге: «Исследователю непрерывности желаем непрерывности исследований» (кроме Оствальда ее подписали еще 36 ученых разных стран, работавших в это время в Лейпциге) [234].

Ван-дер-Ваальс ответил вежливыми благодарностями на каждое из поздравлений и свел на нет юбилейные торжества (хотя и должен был выслушать официальные приветствия в Физико-математическом отделении и

тия счета на 20 тыс. гульденов для создания защищенной от помех аппаратуры [72].



Рис. 17. Дом Ван-дер-Ваальса на П. К. Хофтстрат (фото 1984 г.)

в Сенате университета). В частности, он наотрез отказался, чтобы писали его портрет. Стоит добавить, что то же повторилось через четыре года, когда отмечали двадцатипятилетие профессорской деятельности Ван-дер-Ваальса, совпавшее с юбилеем университета, — и поздравления, и уклонение от юбилейной шумихи, и отказ позировать для портрета, причем на приветствие ректора виновник торжества «ответил несколькими словами благодарности за снисходительность Сената к его недостаткам по части формальностей» [180 бис, с. 80].

«Серебряную годовщину» [223] диссертации отметили просто: дома у Ван-дер-Ваальса собрались близкие, коллеги и ученики. Простота, отсутствие помпезности только подчеркивали значительность происходящего: фактически это было подведение итогов. Произносили приветствия, Юлиус от имени учеников и почитателей передал юбиляру «фонд Ван-дер-Ваальса». ² Собранными деньгами Ван-дер-Ваальс по собственному усмотрению мог распоряжаться для расширения исследований в своей лаборатории. «Та-

² Фонд Ван-дер-Ваальса жив и по сей день и продолжает использоваться для поддержки исследований по молекулярной физике и термодинамике.

ким способом, — писал Оннес, — мы хотели посылно облегчить ему материальные затруднения в развитии его идей» [223]. В ответ на все поздравления Ван-дер-Ваальс рассказал гостям о своем научном пути и о стимулах своей работы. Вот тогда-то он и признался, — а Оннес записал [223], и мы теперь благодарны ему за это, — что собирался стать математиком, но под влиянием Рейке и, позже, Босхи обратился к физике.

И здесь уместно попытаться воссоздать главные черты Ван-дер-Ваальса как ученого и человека. Необычайная цельность личности Ван-дер-Ваальса отразилась и в цельности его научного творчества, главная тема которого была: из свойств молекул вывести свойства тел — газов и жидкостей — и, далее, свойства смесей тел. В других областях физики Ван-дер-Ваальс почти не работал, но нужно еще раз подчеркнуть его упорное внимание к электрическим и магнитным явлениям, а позже — и к проблемам зарождавшейся на рубеже веков атомной физики.

Вот отрывки из малоизвестной статьи 1903 г.: «Во-первых, существует вещественный атом, т. е. весомое вещество. Это должно быть подчеркнуто. Во-вторых, при излучении света электричество в этом атоме приводится в колебательное движение... В-третьих, мы представляем себе, что электричество атомистически распределено в весомом веществе, следовательно, полагаем, что и для электричества, равно как для весомого вещества, существуют мельчайшие частицы, которые не могут быть разделены далее. К такому представлению мы уже были приведены явлениями электролиза. И, в-четвертых... в атоме движется электричество не само по себе, но будучи связанным с малой частью атома весомого вещества. Это означает, что весомый атом не неделим далее, как полагали ранее, но что существуют частицы, меньшие, чем атомы...» [69, с. 508—509]. «Однако для нас еще совершенно необъясним тот факт, что одновременно излучается так много сортов света... Нашему представлению о сущности излучающего атома недостает чего-то фундаментального, того, что, как только оно будет найдено, позволит представить всю сложность как результат простой и, просто действующей причины» [69, с. 511—512].

О внимании Ван-дер-Ваальса к подобной проблематике рассказал и сам Зеeman; его воспоминание, относящееся к концу 1890-х годов, важно и для общей характеристики Ван-дер-Ваальса: «Самобытность его духа делала то, что он

нелегко или по крайней мере неохотно следовал рассуждениям других. Своеобразное представление об этом я получил, когда собрался сообщить ему о знаменитой формуле Бальмера; она тогда была ему еще неизвестна. Он сказал: „Не вздумай мне рассказывать, будто закон природы можно найти гаданьем“. Убедить его не удавалось. Через несколько месяцев я вернулся к этому, изложив данные сызнова и в иной форме. Тогда он сказал: „Кажется, ты крепко веришь этой формуле. Что ж, чуть-чуть и я в нее поверил“» [196, с. 111—112].

Эта же самобытность проявилась и в эпизоде, рассказанном Констаммом. «По окончании лекции, явно его утомившей, я спросил его, в чем было дело. Оказалось, что он боролся с выводом формулы, который ему не удался также и накануне вечером. Я не скрыл своего удивления, потому что эта формула, не имевшая отношения к его собственной работе, была из тех, подробный вывод которых есть в учебниках. „Да видишь ли, — был ответ, — тогда надо было бы подниматься, доставать из шкафа какую-то книгу и отыскивать. Нет уж, лучше я эту формулу выведу сам“. Нужно понять, как переживались лекции такого человека. Ничего не заимствовалось, все было свое. И первым требованием к ученикам было: собственная работа, собственное размышление. . .» [197, с. 30—31].

Из ранних работ Ван-дер-Ваальса обнаруживается превосходное знание физической литературы. Однако в поздние годы читал он мало, по мягкой формулировке Ван-Лаара, он «лишь в ограниченной мере берет знания из литературы по своей специальности» [180d, с. 42]. Тем не менее сразу по поступлении свежих журналов Ван-дер-Ваальс просматривал их, чтобы увидеть, не появились ли новые полезные экспериментальные данные; на разного рода выводы и обсуждения он почти не обращал внимания. «В этом просмотре, — вспоминал Констамм, — он достиг необычайной виртуозности, чаще всего в считанные минуты он знал, можно ли в статье „кое-что использовать“. Отчасти этот острый взгляд был приобретен за счет невероятного количества работы, длинных выкладок и расчетов, относящихся к области, которой он владел как никто другой» [197, с. 30].

Углубляясь в работу, Ван-дер-Ваальс полностью отключался от окружающей обстановки, и Зеeman удивлялся, как это профессору не мешают стук молотка и вой токарного станка за стеной кабинета. «Я занят своей рабо-

той», — объяснил ему Ван-дер-Ваальс [196, с. 111]. И вместе с тем: «Он всегда был полон интереса, когда я ему показывал тот или иной эксперимент. Он охотно слушал о работе других и так же охотно рассказывал о собственной работе. Много раз мне случалось слышать краткое изложение того нового, что он готовил для своих лекций или для сообщения в Академии. Все пояснялось характерными, как он говаривал, „закорючками“ или „кривульками“»³ [196, с. 111].

Если от этих внешних примет пойти глубже и попытаться охарактеризовать, так сказать, стиль умственной работы Ван-дер-Ваальса, то на первое место нужно поставить яркую образность мышления: и свои молекулы, и свои кривые, и поверхности он скорее видел, чем описывал формулами. Именно поэтому его не слишком пугали математические и порой логические нестрогости в собственных теоретических выводах, и именно поэтому так широко использовал ученый геометрические представления: они больше подходили складу его ума. Это проявилось в работах Ван-дер-Ваальса на самые разные темы, но наиболее выразительны термодинамические исследования; автор столь увлеченно описывает особенности и взаимные отношения различных геометрических мест на сложных поверхностях, проявляет столь развитое пространственное воображение, что остро чувствуется: геометрические образы живут в сознании ученого, он мыслит ими.

Образность мышления неразрывно связана с ролью интуиции в творчестве Ван-дер-Ваальса. Если Гиббс — логик, аналитик, математик, то «Ван-дер-Ваальс был гораздо больше интуитивный мыслитель, чем строго логичный систематик» [209, с. 35]. Ближе, чем к Гиббсу, Ван-дер-Ваальс и по научному мировоззрению, и по стилю мышления стоял к Максвеллу, которого ставил выше всех физиков-современников. С полным основанием ученики отмечали конгенитальность Максвелла и Ван-дер-Ваальса [180d, с. 33—35; 209, с. 36]. И при этом в сочинениях Ван-дер-Ваальса чуть ли не каждое упоминание о Максвелле не обходится без точных критических замечаний относительно уязвимых мест в рассуждениях великого англичанина. Не стоит гадать, действовала ли подсозна-

³ Здесь авторы не могут удержаться, чтобы не отметить чудовищной трудности ван-дер-ваальсовского почерка — этих «закорючек», тщетно пытающихся угнаться за мыслью.

тельно обида на разнос «Непрерывности» или ревнивая зоркость конгенитальности, но факт остается фактом: даже в популярной статье [69, с. 510] и в нобелевской лекции [103, с. 2] есть «шпильки» против Максвелла! Особенности интуитивного мышления Ван-дер-Ваальса удивительным образом отражаются в стиле его научных работ. Его изложение — одновременно и пространное, и сжатое: характерно, по словам А. В. Раковского, «в некоторых случаях наличие ряда подчас скрытых мыслей в одной фразе, которая становится понятной только после прочтения дальнейших глав» [122г, с. 8].

Раньше всего и сильнее всего интуиция Ван-дер-Ваальса проявилась в «Непрерывности». Вполне справедливо уже цитировавшиеся слова Больцмана об уравнении состояния, «найденном Ван-дер-Ваальсом в некотором смысле по наитию».⁴ Поэтому и обоснованность жестокой критики, которой подверг Максвелл способ введения объемной поправки, ни у кого не вызывала сомнений, в том числе и у Ван-дер-Ваальса. Констамм рассказал: «„Как все же случилось, что Вы ввели заведомо неверное представление?“ — спросил я его однажды. — „Видишь ли, когда я это писал, я хорошо знал, что это нестрого, — был ответ, — но я знал, что результат верен, и у меня не было охоты искать долгий окольный путь, чтобы к нему прийти“» [197, с. 16—17]. Наверно, позицию интуитивиста трудно сформулировать лучше.

Образность мышления, повышенное внимание к геометрическим методам отражает и другое: качественная характеристика объекта, так сказать, его структура для Ван-дер-Ваальса важнее, чем численные соотношения. Поэтому физики, увлекавшиеся вычислениями и забывавшие о сущности явления, его страшно сердили, он называл их «цифиркиными» и — хотя сам много считал — мог прийти в ярость, когда его ученики впадали в этот грех.⁵

⁴ «К такому наитию, — прокомментировал эти слова Оннес, — приходят лишь подлинно великие естествоиспытатели после того как они неутомимо и множество раз в самых разных направлениях продельвали работу, большую, чем можно себе представить, и всякий раз останавливались, как во мраке перед непроницаемой стеной» [188].

⁵ Сюда добавим выразительную черточку к портрету Ван-дер-Ваальса, выступающую из рассказа немецкого физика В. Фойгта (из письма Фойгта Лоренцу от 11 мая 1899 г., которое любезно предоставил авторам д-р А. И. Кокс): «С господином Ван-дер-Ваальсом я попал

В других словах и в несколько ином ракурсе эти особенности творчества Ван-дер-Ваальса можно выразить так: его мышление скорее «физично», чем «математично». О недооценке математики, конечно, и речи нет. Но рассуждает Ван-дер-Ваальс именно как физик. Особенно ясно это видно из постановки вопроса (речь идет о работе Кортвега по геометрии ψ -поверхностей): «Представляют ли соотношения между параметрами. . . некоторую действительность природы или же они суть просто математические отношения, лишённые физического смысла?» [58, с. 611]. Для чистого математика такого рода вопросы не существуют, а если и возникают, то как посторонние. В разговоре с Констаммом Ван-дер-Ваальс сказал куда сочнее: «Математик всегда склонен насиловать и перекраивать природу по своей идее. Нужно иметь сотню экспериментаторов, чтобы удержать в упряжке одного математика» [197, с. 9]. «Из этого мы должны ясно предвидеть, — добавляет Констамм, — какой движущей силой была для Ван-дер-Ваальса остро ощущаемая зависимость от реальности, даваемой экспериментом» [197, с. 10].

И тут мы приблизились к наиважнейшему в научном мировоззрении Ван-дер-Ваальса. «Он знал, что каждая из его конструкций есть лишь приближение, что каждый шаг он должен поверять экспериментом, что существует сила, перед которой он должен смиренно склониться и которая снова и снова убеждает его в его близорукости» [197, с. 9]. Это сознание молчаливо присутствует во всех работах Ван-дер-Ваальса, но у него был случай и заявить о нем: «Пусть приложение ранее открытого явления важно, но открытие нового явления для физика,

в неудобное положение из-за того, что не полностью возражал против бальцмановского понимания молекулярной теории. Я выразился примерно так, что для достижения совершенной картины механизма наша фантазия обычно добавляет к элементам процесса, выраженым в уравнениях, другие, которые не имеют выражения в формулах и потому могут легко вступить в противоречие с действительностью, хотя формулы и подтверждаются опытом. Это представление столь явно раздражило господина Ван-дер-Ваальса, что я поспешил откланяться. С одной стороны, мне досадно, что я произвел неблагоприятное впечатление на столь высокочтимого мною исследователя, а с другой — для меня была очень поучительной его страстная приверженность к своей „картине“. Нас легче всего вывести из себя как раз тогда, когда нет возможности прийти к строгим заключениям» (разрядка Фойгта).

и не только для него одного, еще важнее. Для физика каждое новое явление есть средство исследовать, верны ли наши воззрения на сущность природы и в какой степени эти воззрения нуждаются в расширении и улучшении » [69, с. 500—501]. Не нужно доказывать, что за этим стоит убежденность в независимости природы и ее законов от человеческого сознания.

Однако эта убежденность уживалась в ученом с глубокой религиозностью. В печати он упомянул о своем кредо лишь единожды — при обсуждении природы излучающего атома: «То, что и это сложное явление обязательно удастся объяснить простым образом, ожидается большинством физиков. Во всяком случае теми, кто во всей природе и во всем сущем видит всеохватывающий и все же неделимый замысел бога» [69, с. 512]. Констамм свидетельствовал: «Он не служил созданному людьми кумиру под названием „Наука“. Поиск истины означал для него сильное раскрытие замысла творца. . . Это хорошо подметил Л. Больцман: „Когда беседеешь с Ван-дер-Ваальсом о физической гипотезе, кажется, будто для него речь идет почти о религиозной истине“» [197, с. 3].

Но едва ли можно думать, что религия была непосредственным стимулом научного творчества. Ван-дер-Ваальс искал истину ради нее самой. Если семидесятитрехлетний человек говорит (об учете собственного объема молекул): «Я снова и снова спрашиваю себя: существует ли лучший путь? Этот вопрос постоянно преследует меня, он никогда не оставляет меня даже во сне» [103, с. 3], — то какая же научная страсть обуревала его в молодости!

«Существует одна истина, и мы, люди, обязаны ее искать», — говорил Ван-дер-Ваальс ученикам [209, с. 38]. Но лишь бескорыстный поиск может привести к действительно высоким достижениям. Вот как писал об этом ученый (по поводу присуждения Нобелевской премии Зееману и Лоренцу): «Еще в ту пору, когда о Нобелевских премиях не было и речи, мысль, что выполнены теоретические исследования Лоренца и экспериментальные исследования Зеемана, радовала всех, кто любит научное исследование ради самой науки. Эти премии можно присуждать как последующую награду. Но — это мое твердое убеждение — они не в состоянии содействовать научной работе высшего достоинства. Тот, кого не ведет к ней непреодолимое внутреннее побуждение, никогда не сможет совершить такую работу в расчете на материальный выигрыш» [69, с. 512].

И здесь опять хорошо видно, как Ван-дер-Ваальс ученый неотделим от Ван-дер-Ваальса человека. Но «говорить много о частной жизни противоречило бы характеру Ван-дер-Ваальса» [223]. И в самом деле, что можно узнать о внутренней жизни человека, который даже о научном творчестве однажды высказался так (благо речь шла не о собственной работе): «Любое открытие, теоретическое или экспериментальное, имеет свою интимную историю. Как возникла первая мысль, что за влияния действовали извне, какие разочарования были вначале и что побуждало выстоять — обычно внешний мир об этом ничего не знает. Для самого автора все эти вещи незабываемы, но чаще всего они остаются невысказанными, ибо то, что нас потрясло, мы сохраняем лишь в сердце. Я далек от утверждения, что знаю интимную историю этого открытия [эффекта Зеемана], а если бы и знал, то считал бы непроизводительным о ней говорить» [69, с. 509—510].

И все же сохранилось немало свидетельств — пусть отрывочных и относящихся только ко второй половине жизни, но все-таки дающих в совокупности некоторое представление о Ван-дер-Ваальсе — человеке. При поверхностном знакомстве ученый казался скучным и малосимпатичным педантом. Аккуратный и немногословный человек небольшого роста, однообразный в жизненном укладе, — он всегда был точен, его лекции и семинары приходились всегда на одни и те же часы, с 9 до 10 и с 10 до 11, — он строго в одно время гулял, ел, ложился спать. Единственная необычная черта его внешности — яркосиние блестящие детские глаза — была понятна лишь тем, кто знал его близко: «Притворство и фальшь были ему бесконечно чужды. . . Сделать или сказать что-либо, чего он не думал, было для него физически невозможно» [195, с. 154]. «Ван-дер-Ваальс был меньше всего таким, кого называют мягким или добродушным. В нем было нечто от мощи библейских пророков. И так же как и они, он мог быть резким и суровым» [197, с. 4]. «От всего его существа исходит упорная, сознающая себя сила, которая вместе с некоторой резкостью и замкнутостью поведения, без экспансивности, на мало знающего его легко производит впечатление недоброжелательности» [180d, с. 45]. Тонко чувствующий людей Коэн впоследствии объяснил: «Кажущаяся угрюмость была у него, как у столь многих, следствием некоторой застенчивости» [60, с. 498].

По отношению к большинству Ван-дер-Ваальс был тру-

ден в общении — молчалив, упорен в своих мнениях, в симпатиях и антипатиях, слишком безыскусствен, свободен от распространенных условностей и потому часто неудобен. (Так, когда умер академик, который был Ван-дер-Ваальсу антипатичен, и кто-то заметил, что секретарь должен пойти на похороны, Ван-дер-Ваальс ответил: «Должен? Если я это должен, я больше не секретарь!» [195]).

Об общекультурных интересах Ван-дер-Ваальса мы знаем крайне мало. Статья «Явление Зеемана» [69] слегка приоткрывает широкий кругозор автора; в ней обнаруживаются и тонкое понимание исторического развития картины мира, и знакомство с едким остроумием Вольтера и Гейне («...при его особой манере надо знать, сколько серьезного примешано к его циничным шуткам», — замечает автор о Гейне), и любовь к музыке. Вероятно, благодаря влиянию брата-санскритолога Ван-дер-Ваальса привлекала индийская литература: «„Мудрость браминов“ Рюккерта⁶ и другие подобные обработки индийской мудрости и поэзии — его наиболее любимое чтение» [180d, с. 45].

Известность не изменила ни поведения, ни привычек ученого. «Как на острове, уединенно и тихо жил он со своими дочерьми» [195, с. 151]; «Этот человек отодвинулся от мира в свой тихий кабинет» [180d, с. 45], — свидетельствовали современники. Но дом на улице П. К. Хофта вовсе не был мрачной кельей отшельника. Старый Ян — так звали его домашние — «меньше всего был кабинетным ученым, которого вы никогда не видите, потому что он сидит у себя, зарывшись в книги, и который, когда вы его все же видите, собственно все-таки отсутствует, погруженный в свои размышления. Мало кто так, как он, был занят домом, участвовал в заботах семьи, был полон интереса ко всем обычным ежедневным мелочам» [195, с. 151]. Трудная и трудовая молодость сделала главу семьи крайне непритязательным в потребностях и, — хотя сам став на ноги, он помогал младшим братьям, — весьма бережливым, даже прижимистым. Как раз об этом — один из самых знаменитых семейных анекдотов, сообщенный правнуком ученого: «Когда разнеслась весть о Нобелевской премии,

⁶ Фридрих Рюккерт — немецкий поэт и профессор восточной литературы — прославился переводами и переложениями с восточных языков. Шеститомная «Мудрость браминов» издана в 1836 г.

внуки отправились поздравить деда. Вернувшись домой, один из них сказал: „Дедушка сорит деньгами“, — каждому был подарен гривенник» [232].

Аккуратный и точный в делах, Ван-дер-Ваальс по меньшей мере беззаботно обходился с многочисленными письмами, которые приходили ему на дом. «Он их не хранил, а чистые оборотные стороны использовал для черновых вычислений и заметок. Эти листки оставались на столе в середине комнаты, со временем пласт достигал толщины 5—6 см. Тогда старшая дочь (Анни), которая вела хозяйство, в пору весенней уборки уговаривала его отправиться в гости к друзьям или родным: иногда она ловила случай, когда он был на каком-нибудь конгрессе. Верхний слой, 1—2 см, она раскладывала по полу, остальное шло в мусорную корзину. Затем она переносила бумаги с пола на стол по возможности на те же места, откуда их сняла» [232].

Устои дома были незыблемыми и строгими, девиз главы семьи «если делать, то делать хорошо» был обязателен и для детей [222, с. 15], но духовная атмосфера дома была возвышенной, чистой и... веселой. «Ах, что за великолепные дни там были прожиты, с их серьезностью, но сверх всего с их радостью и весельем, искренним смехом, юмором, детским удовольствием, когда он, „мировая знаменитость“, был мишенью всех шуток и тщетно пытался защищаться» [197, с. 5]. «Когда с Ван-дер-Ваальсом говорили, он никогда долго не оставался серьезным — юмор вскоре прорывался», «серьезность и шутка всегда тесно уживались в Ван-дер-Ваальсе» [195, с. 154, 152].

Весенние каникулы Ван-дер-Ваальс с семьей обычно проводил на взморье, так, в 1889—1891 гг. они отдохали в доме Аудемансов близ Пюттена. Летом нередко совершали путешествия «в Европу» (Тироль, Германия, горные маршруты Швейцарии). На лето также обязательно выезжали на дачу, выбирая самые живописные уголки Голландии. В течение ряда лет Ван-дер-Ваальс арендовали дом на юго-востоке страны, неподалеку от Грусбека, по соседству с виллой Шантепи де ла Соссэ.

«Живо вспоминаю, — писал Зеeman, — пару дней, проведенных в Сант-Янсберге близ Грусбека,⁷ где Ван-дер-Ваальс снимал дом. В великолепную летнюю погоду, сидя под цветущими благоухающими липами с непрерывно

⁷ Осенью 1898 г. на этой даче у Ван-дер-Ваальса гостил Больцман.

жужжащими пчелами, я увидел Ван-дер-Ваальса совсем другим, чем в лаборатории или кабинете. Я заметил, как чувствителен он был к красоте природы и с какой готовностью откликался на шутки и веселье. В начале седьмого десятка он еще оставался хорошим ходяком. Он отмечал красоты ландшафта, показывал, где Неймеген, где Клеф, где Кейк, где кончается Мокерхейде, где железная дорога и где течет Маас. Во время таких прогулок Ван-дер-Ваальс обычно шел впереди. Внезапно он давал компании пять минут отдыха, причем все усаживались, а он один оставался стоять, и точно, секунда в секунду, подавал сигнал шагать дальше» [196, с. 112].

Вечерами на даче Ван-дер-Ваальс любил раскладывать пасьянс, изредка скрываясь в кабинет кое-что записать, «потому что работа продолжалась в нем и на отдыхе» [195, с. 153]. Одним из его любимых развлечений был бильярд,⁸ и, может быть, поэтому в «Непрерывности» отмечено, что столкновение многоатомных молекул сложнее, чем соударение бильярдных шаров. Во время же учебного года отдых сводился главным образом к прогулкам.

О своих близких глава семьи радел не меньше, чем о своей науке, и когда появились внуки, дед любил играть с ними, как он однажды сознался, больше, чем работать в университете. Одного из внуков назвали в честь деда и отца Иоганнес Дидерик. Он прожил недолго (1907—1927) — погиб, заразившись трупным ядом в анатомическом кабинете. Последний же внук ученого, И. К. Ван-дер-Ваальс, скончался в Амстердаме в феврале 1984 г. Можно не сомневаться, что гордостью и надеждой Ван-дер-Ваальса был сын — не только младший ребенок и единственный наследник по мужской линии, но и наследник научный. Отец учил его сначала дома, потом сын поступил в университет на Физико-математический факультет (в 1892 г.). И, конечно, крупным событием в жизни обоих стала защита сыном и учеником докторской диссертации. Она состоялась 21 декабря 1900 г.

Работа Ван-дер-Ваальса младшего «Статистическая трактовка явлений излучения» [86] интересна историку науки как свидетельство кризиса, назревшего в теории излучения и не сразу устраненного знаменитой гипотезой

⁸ С. Браш [170] остроумно подметил, что приверженцами этой игры были все основоположники кинетической теории газов.



Рис. 18. И. Д. Ван-дер-Ваальс младший

Планка о квантовании энергии. (Так, в одном из положений диссертанта сказано: «Истинная теоретическая формула для распределения энергии черного излучения по длинам волн еще не установлена. На основании существующих данных еще невозможно решить с достоверностью, чья из формул — Луммера и Прингсгейма или Планка⁹ может быть выбрана в качестве эмпирической»). Автор получил новые результаты в термодинамике излучения и высказал ряд остроумных догадок о природе межмолекулярных взаимодействий и их связи с излучением. Оценка *cum laude* дана Сенатом, очевидно, не из одного только уважения к отцу. Диссертация интересна и несколькими штрихами личного характера. По традиции тексту предшествуют посвящение («моему отцу, памяти матери и моей невесте», — написал Йоганнес Диде-

⁹ Речь идет о первой из формул Планка (1899). Работа, в которой введен квант, была доложена 14 декабря, за неделю до защиты Ван-дер-Ваальса младшего.

рик-сын) и предисловие с благодарностью учителям и всем, кто помог автору. Это предисловие, после всех общепринятых фраз, заканчивается нестандартно: «Но более всего моя благодарность принадлежит Вам, мой отец. Все, кто Вас знает, должны понимать, чем я Вам обязан. И первейшее чувство, которое воодушевляет меня при защите диссертации, — это серьезное желание быть достойным Вас, и не только в области науки, но и во всей моей дальнейшей жизни».

С 1898 г. Ван-дер-Ваальс младший работал в физической лаборатории ассистентом у Сиссинга, а после защиты и до весны 1903 г. читал лекции по теоретической физике (главным образом по кинетической теории газов) в качестве приват-доцента. Осенью 1903 г. он получил место профессора теоретической физики в Гронингене, а через пять лет возвратился в Амстердам как преемник своего отца. Его работы несопоставимы по значению с трудами отца, но в Нидерландах он был значительной фигурой. Он выполнил многочисленные исследования по теоретической физике, в том числе по теории уравнения состояния, был избран академиком, возглавлял редакции журналов «Наш век» и «Вожатый». . . И все-таки жаль, что об Иоганнесе Дидерике старшем он почти ничего не рассказал.

С 1901 г. сын жил своей семьей, дочери же — дома их звали Анни, Лина и Ио — оставались с отцом. Анни, которая походила на мать мягким и ровным характером и на плечах которой держался дом, до конца дней оставалась в тени. Две другие дочери, обе с сильным интеллектом и развитым чувством юмора, были сестры-подруги. Они любили шутки и розыгрыши; в более поздние годы, когда приходил «молодой Ян» с детьми, затевали с племянниками и племянницами восхитительные фантастические игры. Обе получили специальность учителя начальной школы, но только Ио почти всю жизнь преподавала английский язык и английскую литературу. Лина же пошла по пути литератора и лишь время от времени работала преподавателем истории в средних школах Дорна и Блумендала. Из трех своих дочерей Ван-дер-Ваальс больше всего любил среднюю, Жаклин, которая духовно была очень близка ему. Она стала известной писательницей и поэтессой,¹⁰ и вероятно не без влияния отца. Ван-дер-

¹⁰ Произведения Ж. Ван-дер-Ваальс переиздаются до сих пор, и кажется, рядовому голландцу ее имя говорит больше, чем имя ее отца.



Рис. 19. Дочери Ван-дер-Ваальса Жаклин и Анн

Ваальс имел вкус к поэзии и сам легко слагал стихи, чаще всего в альбом Жаклин.

Небогатая внешними событиями жизнь Жаклин Элизабет Ван-дер-Ваальс [222] была до предела насыщена внутренне: литературное творчество, изучение искусства, занятия философией, историей, эстетикой, иностранными языками (помимо обязательных английского, немецкого, французского, она овладела также норвежским и датским языками). Подобно отцу, Жаклин живо интересовалась ботаникой — собранный ею обширный и любовно оформленный гербарий до сих пор хранится в лаборатории им. Г. де Фриза в Амстердаме. Большая часть жизни Жаклин прошла в доме отца, в узком кругу его друзей, связанных общими интеллектуальными интересами. Это были семьи Зеемана, Оннеса, Констамма и Шантепи де ла Соссэ. С последним у Жаклин установились особо сердечные отношения; профессор теологии первым уверовал в ее литературный талант, и лишь благодаря его авторитету и настойчивости на нее обратили внимание издатели. Зимой 1893/94 г. Жаклин прослушала в актовом зале Амстердамского университета цикл из четырех лекций Шантепи де ла Соссэ под общим названием «Уверенность и сомнение».

Творческое наследие Жаклин Ван-дер-Ваальс оценивается в литературоведении как «истинная и самостоятельная поэзия» [87, с. 370]. Это роман, несколько повестей, четыре сборника стихотворений, а также ряд эссе, из которых «Кьеркегор» — наиболее известное. Ее «Последние стихотворения», причисляемые к шедеврам голландской поэзии, «лучше любых других слов передают высоту и благородство мира, в котором она жила» [197, с. 6].

Замкнутость Ван-дер-Ваальса во второй половине жизни выражалась между прочим в том, что он избегал участия в собраниях разного рода объединений и обществ. Так, он пренебрегал съездами нидерландских естествоиспытателей и врачей, в которых участвовали и Босха, и Лоренц, и его друг Камерлинг-Оннес. Он не состоял ни в одной из церковных общин, хотя, как уже говорилось, был глубоко верующим человеком. Даже в выборах он участвовал лишь один-единственный раз в жизни, над чем потом много подшучивал. Но это не было узким индивидуализмом: Ван-дер-Ваальс выделялся как страстный патриот даже среди голландцев с присущим им развитым чувством национального достоинства, чувством, которое особенно усилилось в период общественного подъема конца прошлого — начала нынешнего века.

Ван-дер-Ваальс был «сознательным и пламенным голландцем» [197, с. 31]. Внешне это выражалось только в том, что почти все его работы публиковались по-голландски и лишь впоследствии — в переводах на другие языки (главные исключения — вторая часть «Непрерывности» [61] и «Курс термодинамики» [91, 113]). О своей любви к отечеству, как и о других серьезных и сокровенных вещах, Ван-дер-Ваальс не распространялся, но дважды высказался публично и с полной определенностью. Статью «Явление Зеемана» [69] открывают слова: «То обстоятельство, что Нобелевская премия по физике за 1902 г. была присуждена двум голландцам, вызвало в нашей стране всеобщее радостное возбуждение. Поскольку это признак того, что наше национальное чувство еще живо и не расплылось в дряблый космополитизм, постольку это отрадно. Но то, что возбуждение столь велико, говорит о незнакомстве с высоким уровнем, который достигнут физикой в нашей стране в течение последнего десятка лет . . . и это значит, что то освещение всего замечательного, что происходит в религиозной, интеллектуальной и научной области, которое получает наш народ, является недостаточным».

A1

Biele Amme 5/10

Oere arme meesje is niet
 verlouwd. Bitter behoefte my dat
 en heel ook plein. Bitter betrou-
 wen. De arme jongen haat de vrouwen
 gewenst en is een arm
 teleurstelling van hem. Maar
 God wegen den niet onsewigen.
 En wy jongen en meisjes zal je
 vertrouwen, dat de vromden
 armen jongen haat beide te de
 Chastiteit is. Ik hoop dat hij
 den niet met verhoort, en dat
 hem een middel te om de
 amant leiding te vertrouwen.
 We het vertrouwen, dat de kergemeet
 dat wy en dan hebben wy geen
 reden om dany te handelen
 te te maken als te danyen hoop
 hebben.

En was zelfs veel vroeger te vte te
 ongen blek om uit te doen dan
 van je te spreken. Alleen de te
 die Zandgruete vromden was
 dueren te de te 12 was met dany
 thomson ^{stichting} ^{van} ^{ten} ^{den} ^{de}

Рис. 20. Факсимиле Ван-дер-Ваальса — письмо к дочери

В статье по поводу юбилея Камерлинг-Оннеса Ван-дер-Ваальс писал: «Побудительные причины выбора объектов, на которые Оннес хотел направить . . . Лейденскую лабораторию, в большой степени крылись в желании, чтобы наше отечество приняло собственное надлежащее участие в развитии физической науки. . . Разумеется, можно утверждать, и с вескими основаниями, что наука имеет космополитический характер. Но наряду с этим можно — и с не меньшими основаниями — защищать положение, что один раздел той или иной науки больше, чем другой, может согласоваться с особыми дарованиями и с особыми чертами характера народа, что один раздел науки больше, чем другой, может быть пригоден для удачной разработки, поскольку больше подходит к развитию, даваемому господствующей системой образования. . . При обзоре работ по физике в Нидерландах за последние двадцать пять лет получаешь впечатление, что уже можно говорить об отечественной физике» [74, с. 73—74]. Начало этого второго «золотого века» голландской науки можно отсчитывать как раз от «Непрерывности». Как упоминалось, европейская известность пришла к ученому с выходом в свет немецкого перевода «Непрерывности»¹¹ и росла в течение 1880-х годов. Тем не менее в Англии признание наталкивалось на оппозицию. Когда в 1890 г. английский перевод великого труда был все же издан [1e'], полемика вокруг Ван-дер-Ваальса выплеснулась на страницы печати [89]. Начал Дж. Т. Боттомли, первый ассистент Эндрюса (и племянник, а затем и помощник Кельвина). Его письмо в «Nature», опубликованное 5 марта 1891 г., полное несправедливых нападок на Ван-дер-Ваальса, включая намек на плагиат у Эндрюса, заканчивается заявлением: «. . . я не могу найти ни малейших признаков новых идей относительно непрерывности в очерке Ван-дер-Ваальса» [89, с. 416]. Через неделю последовал сдержанный ответ профессора А. В. Рюккера, одного из организаторов ан-

¹¹ После появления реферата 1877 г. остатки тиража диссертации разошлись и удовлетворить читательский спрос было невозможно. Так, уже в 1879 г. референт Берлинского физического общества отметил, что из-за недоступности оригинала реферат [1 с.] составлен по рецензии Максвелла. В начале 1881 г. один из амстердамских книгопродавцев жаловался Ван-дер-Ваальсу: «Мы непрерывно получаем из Англии, Германии и Америки запросы на Вашу книгу и не в силах их выполнить» [221, с. 149]. Однако среди первых обладателей и пропагандистов «Непрерывности» оказались такие ученые, как Вюрц во Франции [88], Столетов и Менделеев в России (см. гл. IX).

лийского издания «Непрерывности», с указанием на искажения фактов в письме Боттомли. Последний, признав фактическую ошибку, настаивал, что в целом его «критика очерка Ван-дер-Ваальса никоим образом не изменяется» [89, с. 437]. Наконец, 26 марта итоги спора подвел серьезный английский физик Р. Э. Байнес, давно разрабатывавший вопросы молекулярной теории и термодинамики. Он показал, со ссылками на голландский оригинал, что единственный упрек, который можно было бы предъявить автору «Непрерывности», — это недостаток пиетета в адрес Эндрюса в предисловии к книге.

4 мая 1891 г., в связи со столетием со дня рождения М. Фарадея, Ван-дер-Ваальс наряду с двадцатью другими крупнейшими учеными мира (среди них — М. Бертоло, Г. Гельмгольц, Дж. В. Гиббс, С. Канницаро, Д. И. Менделеев, Ю. Томсен) был избран почетным членом Британского королевского института [66]. Но даже и после этого борьба вокруг Ван-дер-Ваальса не кончилась. Явной демонстрацией выглядит отсутствие его имени в докладе В. Рамзая «Жидкости и газы» [90], прочитанном в Британском королевском институте через четыре дня после избрания. И ученый, прибывший в Лондон на Фарадеевские торжества, не мог не почувствовать этого. «Мне непонятно еще, — писал он Жаклин, — каким образом я попал в этот очень узкий круг высокознаменитых людей, большей частью завершающих свой путь. Вероятно, дело решило только то, что рядом с Францией, Германией, Италией, Данией хотели поместить еще и Голландию» [222, с. 25].

Но к концу 1890-х годов юбилей «Непрерывности» продемонстрировал и для страны, и для всего мира значение Ван-дер-Ваальса как великого ученого, и тот же Рамзай, рассказывая на VII съезде голландских естествоиспытателей и врачей (апрель 1899) о только что открытых новых газах, уже с уважением ссылаясь на Ван-дер-Ваальса. Овещественным выражением мировой славы Ван-дер-Ваальса стали также «сувениры», преподнесенные ему в октябре 1902 г., к двадцатипятилетию профессорской деятельности: «тяжелый, как свинец, памятный альбом с подписанными фотографиями ста семидесяти отечественных и зарубежных физиков» [224, с. 152] и библиотека книг и оттисков статей «на темы Ван-дер-Ваальса» [188].

Расширилось и официальное признание заслуг ученого. В начале 1900 г., по представлению Планка, поддержанному Вант-Гоффом, его избирают иностранным членом

Берлинской Академии наук, а в апреле того же года, по представлению А. Пуанкаре, — членом-корреспондентом Французской Академии наук по Отделению физики (в 1910 г. Ван-дер-Ваальс стал одним из двенадцати иностранных членов этой Академии).

В августе 1900 г. Ван-дер-Ваальс прибыл в Париж на Первый международный физический конгресс. Восемьсот делегатов из разных стран мира съехались в столицу Франции; четыре толстых тома докладов, представленных конгрессу, охватывают всю тогдашнюю физику. Сам Ван-дер-Ваальс не выступал, реферат по его обширному докладу «Статика флюидов (смеси)» [58] прочитал 11 августа Д. Бергло. Неделя в Париже (с 6 по 12 августа) была переполнена: и личное общение с коллегами, и посещение парижских физических лабораторий, и знакомство со знаменитой Всемирной выставкой, и такие развлечения, как подъем на Эйфелеву башню. Ван-дер-Ваальсу этот «выход в свет» дал возможность пропаганды теории смесей, дотоле почти не воспринимавшейся за пределами Голландии.

Итак, на грани веков Ван-дер-Ваальс волею разных обстоятельств вступил в новую полосу жизни. Для него это был и выход на новый уровень исследований: стало больше и свободного времени, и материальных возможностей. Наиболее крупная работа этого времени — весьма важный по результатам цикл статей о тройных системах [65]. Быстрее начинает расти и число диссертантов. Вот перечень докторских работ, выполненных под руководством Ван-дер-Ваальса в последние десять лет его профессорства: 1898 — И. Н. Ван-дер-Ле, «Влияние давления на критическую температуру смешения»; 1900 — Х. Хулсхоф, «Непосредственный вывод значения молекулярной постоянной a , рассматриваемой как натяжение в поверхности», Н. Квинт, «Определение изотерм для смесей хлористого водорода и этана», Э. Х. Я. Кунаус, «Измерение показателя преломления как метод исследования состава сосуществующих паровой и жидкой фаз», И. Д. Ван-дер-Ваальс младший (см. выше); 1901 — Ф. А. Констамм (см. выше); 1902 — И. Я. Халло, «Магнитное вращение плоскости поляризации вблизи полосы поглощения»; 1904 — К. Х. Бринкман, «Определение изотерм для смесей хлористого метила и углекислоты», Г. К. Герритс, «Определения P - X -линий бинарных систем»; 1906 — Б. М. Ван-Далфсен, «Поверхности насыщения тройных смесей»;

1908 — К. Дорсман, «Изотермы смесей хлористого водорода и углекислоты», Г. Ван-Рей, «Кажущаяся ассоциация — к объяснению различий между результатами эксперимента и уравнением состояния Ван-дер-Ваальса». Особняком стоит работа Халло по магнитооптике — напоминание о том, что интересы Ван-дер-Ваальса к таким вопросам не увядали. Кстати, Халло вошел в историю исследований своего учителя еще и иначе: овладев стенографией, он фиксировал лекции и доклады Ван-дер-Ваальса, и эти записи не раз были использованы учениками.

Приведенный список неполон, он может быть назван предварительным. Но он подводит к одному из главнейших окончательных итогов жизни и деятельности Ван-дер-Ваальса — к созданию голландской физико-химической школы.

VIII. Учитель и его школа

«Сколь ни велик он как исследователь, но, может быть, не менее велик он как учитель», — сказано о Ван-дер-Ваальсе у Констанма [197, с. 3]. В его лице «Нидерланды потеряли едва ли не самого замечательного из своих учителей», — написал Зеeman в первых строках некролога [196]. Действительно, для своей страны Ван-дер-Ваальс прежде всего учитель. Даже чисто номинально вся служебная деятельность Ван-дер-Ваальса — это работа учителя, от скромного преподавателя начальной школы до университетского профессора. Да и в Академии наук он оставался учителем в общем и высоком значении этого слова.

И как профессор университета, и как академик, представлявший статьи коллег в «Доклады», Ван-дер-Ваальс постоянно общался с младшими поколениями исследователей и сам, видимо, нуждался в этом. В его статьях нередко признания вроде следующего: «Привлеченный вопросами д-ра Смитса к объектам, в которых встречаются такие особенности, и по его просьбе я кратко обсужу по крайней мере главные случаи» [78е, с. 194] (речь идет о равновесиях твердой фазы с флюидными в критической области). Невозможно восстановить, сколько было обсуждений такого рода, но во всяком случае не меньше, чем число статей, представленных Ван-дер-Ваальсом в «Доклады»: подавляющее большинство их содержит указания на ту или иную помощь Ван-дер-Ваальса. Среди представленных работ — а их много десятков — исследования не только физиков, но и химиков и даже биологов (если последние привлекали физико-химические представления и методы). Один из интересных примеров такого малоприметного стимулирующего влияния Ван-дер-Ваальса — биохимическое исследование [91] по адсорбции с обсуждением возможной формы потенциала молекулярного притяжения. И другой пример, более ранний, — статья П. Зеemана «Эксперимент по так называемому аномальному распространению волн» [92]; как говорит Зее-

ман, Ван-дер-Ваальс обратил его внимание на это явление и поддержал в постановке опыта.

Значение Ван-дер-Ваальса как учителя голландских физиков и химиков наиболее выпукло проявилось в сотрудничестве с двумя крупнейшими представителями голландской науки, которые и сами возглавили научные школы, — с Х. Камерлинг-Оннесом и Х. В. Бакхёйс-Розебомом. Первым должен быть назван Хейке Камерлинг-Оннес — и хронологически, и по значению для науки, и по взаимному влиянию, которое он и Ван-дер-Ваальс оказывали друг на друга. В 1882 г. Оннес¹ сменил ушедшего в отставку Рейке и до 1923 г. руководил кафедрой экспериментальной физики в Лейдене. Об общей методологической направленности всей деятельности Оннеса можно судить по теме его вступительной лекции — «О значении количественного исследования в физике» с главным тезисом «Door meten tot weten (к законам — через измерения)» и по характеристике, которую дал работе Оннеса Лоренц (он воспользовался словами Гельмгольца): «...при развитии состоянии науки плодотворно экспериментировать может лишь тот, кто глубоко проник в теорию и в соответствии с ней умеет ставить и преследовать правильные вопросы, и, с другой стороны, лишь тот может плодотворно теоретизировать, кто имеет широкий практический опыт в эксперименте» [93, с. 292].

Камерлинг-Оннес не только удовлетворял этим критериям, но и проявил редкостные деловые качества: упорство, целеустремленность, хозяйственную хватку — как организатор новой физической лаборатории при своей кафедре. Он предназначал ее в особенности для исследований при низких температурах, чтобы «упростить условия, при которых происходят явления, уменьшая тепловое движение» [94, с. 221]. В нобелевской лекции Оннес говорил: «Что дало с самого начала лейденским работам особый отпечаток — это то, что моим путеводителем была теория Ван-дер-Ваальса, в особенности закон соответственных состояний, полученный Ван-дер-Ваальсом как раз в это время. Этот закон еще потому обладал для меня особой привлекательностью, что я думал найти его причину в стационарном механическом подобии веществ. С этой точки зрения было особенно важно изучить отступления

¹ Несомненно, при поддержке Ван-дер-Ваальса, которому предлагали это место.

у веществ с простым химическим строением и низкими критическими температурами. Эта задача — точные измерения при низких температурах — меня особенно привлекала» [94, с. 219—220].

С 1890-х годов, когда техника эксперимента в Лейденской лаборатории была достаточно усовершенствована, а ван-дер-ваальсовская теория двойных смесей была опубликована, Камерлинг-Оннес приступил к многолетнему циклу исследований под общим названием «О ψ-поверхности Ван-дер-Ваальса». «Почти регулярно я приезжал в Амстердам на „ежемесячный приватиссимум“², как я это называл. . . — вспоминал об этом времени Оннес. — Я всегда заставлял Ван-дер-Ваальса за столом, покрытым бумагами, полными выкладок. . . Его беседы дали мне также возможность получить впечатление о громадном объеме вычислений, которые он выполнял, но никогда не публиковал; большей частью они служили лишь для подготовки его статей, но кроме того содержали много ценных пояснений. Именно такие вычисления вели его к счастливым упрощениям, с помощью которых он строил свои теории. И на основе долгого опыта подобных выкладок Ван-дер-Ваальс часто мог судить об особенностях в ходе той или иной линии на графиках, которые представляли результаты исследований, проводившихся в тот момент в Лейдене. Не раз он указывал, что такая-то особенность, скорее всего, ошибка, и почти всегда при продолжении работы его замечание оказывалось основательным» [192].

Первой из работ предпринятого Оннесом цикла исследований стала уже упоминавшаяся диссертация Кюнена. Наиболее яркий ее результат — открытие обратной конденсации, «путь к которому уже был указан самим г-ном Ван-дер-Ваальсом» [95, с. 377]. Первое сообщение Кюнена заканчивалось словами: «То, что такой экспериментатор, как Эндрюс, не увидел истинного положения дел, обусловлено его незнакомством с теорией Ван-дер-Ваальса, без которой обратную конденсацию было бы трудно открыть» [96, с. 19]. Ван-дер-Ваальс с огромным интересом следил за этими работами и позже, во второй части «Непрерывности», подробно рассмотрел их [61, с. 128—130].

На фоне открытия обратной конденсации менее заметна и менее известна другая заслуга Кюнена, имевшая не мень-

² Приватиссимум — занятия по узкому вопросу, которые профессор проводил у себя дома для нескольких студентов.

шее принципиальное значение: его блестящие эксперименты сыграли важнейшую роль в защите и утверждении классической теории критического состояния, которую, как он писал, «мы можем назвать теорией Эндрюса — Ван-дер-Ваальса» [97, с. 278].

Монументальный массив исследований Лейденской лаборатории включает и разработку экспериментальной техники для работы под давлением и в широком диапазоне температур, и скрупулезнейшие измерения P — V — T -соотношений и фазовых равновесий, особенно в критической области, и серьезную математическую обработку данных, и, наконец, их теоретическое обсуждение на созданной Ван-дер-Ваальсом основе.

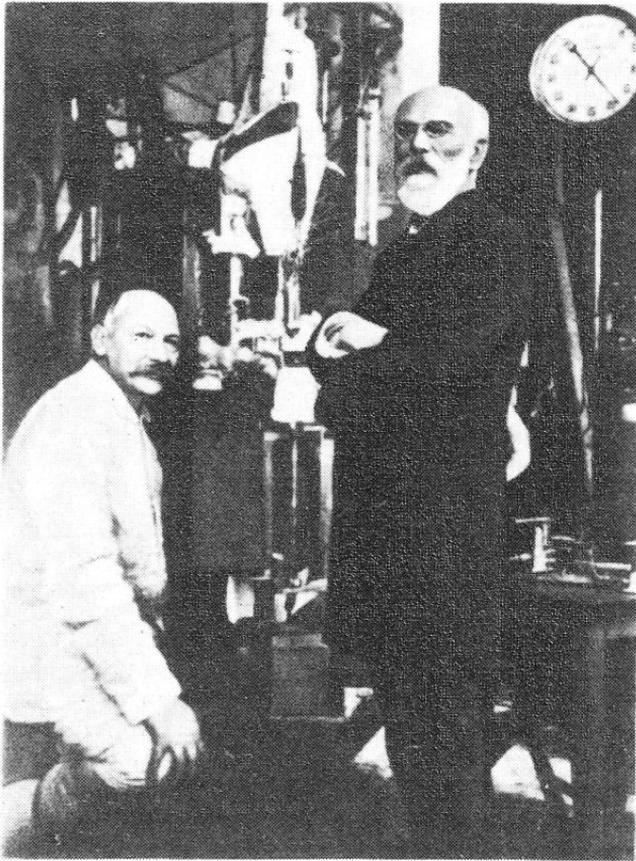
Приведем лишь немногие примеры работ разного масштаба и значения, в которых наглядно обнаруживаются связи лейденских физиков с Ван-дер-Ваальсом. Первая модель ψ -поверхности, изготовленная самим Ван-дер-Ваальсом, была схематической. Камерлинг-Оннес, вскоре после того как в его лаборатории были получены первые надежные экспериментальные данные, задумал создать гипсовые модели ψ -поверхностей, изображающие действительно существующие системы. Эта трудоемкая работа, выполненная им вместе с М. Рейнганумом (немецким физиком, который в 1899—1900 гг. стажировался в Лейдене и Амстердаме), увенчалась в конце концов внушительным изделием размерами $40 \times 60 \times 80$ см; «модель, даже полая внутри, получилась тяжелой (80 кг), но в высшей степени пригодной для различных построений» [98, с. 280]. Анализ подобных моделей ψ -поверхности оказался впоследствии весьма полезным для системы водород—гелий, в которой обнаружили неизвестные ранее парадоксальные явления.

В ноябре 1906 г. Камерлинг-Оннес выступил с сообщением «Газ, который тонет в жидкости» [99]. Исходное рассуждение Камерлинг-Оннеса несложно: «Если мы имеем идеальный газ и несжимаемую нелетучую жидкость, в которой газ нерастворим, то газ соберется над жидкостью под действием тяжести, сжатый же газ потонет в жидкости, если сделать давление достаточно большим». В действительности описанная картина фиктивна: газ растворяется в жидкости, а жидкость в газе, и с ростом давления будут изменяться и состав, и плотность обеих сосуществующих фаз. Поэтому «любой эксперимент, в котором газ сжимают над жидкостью, есть фактически приложение теории

бинарных смесей Ван-дер-Ваальса». Возможности реализации предполагаемого явления Камерлинг-Оннес из теории, однако, сначала не вывел, а обнаружил его в эксперименте на смеси одной части гелия и шести частей водорода при -253°C . При сжатии ее в стеклянной трубке «вплоть до 49 атм. было видно, что жидкий водород находится внизу и отделен от гелия отчетливым плоским мениском. При 49 атм. гелий, или, точнее, газовая фаза, состоящая главным образом из гелия, опустился вниз, как вода сквозь масло, и оставался на дне в виде большой капли. При дальнейшем сжатии до 60 атм. и снижении давления до 32 атм. объем этого пузыря изменялся вслед за давлением, как объем газа. При 32 атм. пузырь вновь всплыл наверх. Изменяя давление, можно было по желанию заставить пузырь подниматься и опускаться».

Ван-дер-Ваальс откликнулся тотчас же: на следующем заседании ФМО он дал общий критерий возможности возникновения открытого Оннесом эффекта [83]. Камерлинг-Оннес и Кеезом в то же время провели более детальное рассмотрение этого явления, которое они называли баротропным. Дальнейшее развитие теоретического исследования систем, обнаруживающих баротропное явление, привело авторов к возрождению предсказания Ван-дер-Ваальса о возможности расслоения газовых смесей [100]. Примечательно, что ссылки на предвидение Ван-дер-Ваальса в голландском оригинале еще нет, она появилась только в английском переводе «Докладов»: явный след обсуждения вопроса с Ван-дер-Ваальсом после сообщения Оннеса. Уже предварительные попытки построения ψ -поверхности для системы гелий—водород привели авторов к заключению, что «две различные фазы, каждая из которых должна рассматриваться как газовая, могут находиться в равновесии», т. е. два вещества, образующих эти смеси, «даже в газовом состоянии не смешиваются между собой во всех отношениях» [100, с. 786]. О том, как удалось подтвердить эти прогнозы, рассказано в гл. XII.

Наконец, несколько слов о сжижении гелия — знаменитом и эффектным достижении Лейденской лаборатории, которое, как писал Лоренц, «увенчало труд, выполненный по твердому плану, совершенно в духе Ван-дер-Ваальса» [187, с. 314]. Лишь после того как удалось осуществить точные измерения PV -изотерм гелия при водородных температурах и рассчитать по Ван-дер-Ваальсу точку Бойля и точку Джоуля для гелия, вопрос о том, возможна



*Рис. 21. Ван-дер-Ваальс и Камерлинг-Оннес в Криогенной лаборатории
(фото 1911 г.)*

ли конденсация гелия в процессе Линде, получил утвердительный ответ. «Без ведущей теории Ван-дер-Ваальса великое предприятие Камерлинг-Оннеса разбилось бы из-за недостаточной осведомленности» [190, с. 703]. Ван-дер-Ваальс особо отметил сжижение гелия в годовом отчете неперменного секретаря на общем собрании Академии. Оннес же не уставал повторять: «Изучение уравнения состояния в связи с монументальной теорией Ван-дер-Ваальса всегда было главным предметом исследований в Лейденской лаборатории». И дальше: «Я был счастлив, что мог показать сжиженный гелий своему многоуважаемому другу Ван-дер-Ваальсу, теория которого при кон-

денсации газов до конца оставалась путеводной нитью» [94, с. 230, 238].

Неудивительно; что сдержанный Ван-дер-Ваальс высказался о термодинамических исследованиях Лейденской лаборатории столь личным образом: «Хотя я редко присутствовал при этих исследованиях и только эпизодически мог наблюдать их собственными глазами, они не были мне незнакомы. Относительно многих из этих исследований я знал не только что они предприняты, но был полностью осведомлен об их цели. Я знал, на какой вопрос Оннес ищет ответ в экспериментальном исследовании. Мне были вполне известны трудности, представлявшиеся при постановке работы, путь, на котором был достигнут первоначальный успех, постепенно развивавшиеся точки зрения и, наконец, полученные результаты. Все это я знал либо из разговоров, либо из многочисленных писем,³ а порой из представленных сообщений, охватывавших ряд статей и сопровождавшихся рисунками и диапозитивами. Кроме того, эти исследования (я говорю о термодинамических, в расширенном смысле слова, работах) близко примыкали к вопросам, ответ на которые я искал или предполагал, что нашел. Зачастую как раз результаты, к которым меня привела теория, Оннес подвергал суду эксперимента, и каков будет приговор, я ожидал с не меньшим напряжением, чем сам экспериментатор. А в том, что на этот приговор я могу положиться как на справедливый, у меня никогда не бывало сомнений. Во многих исследованиях Лейденской лаборатории я чувствовал себя почти соучастником. Это сердечное содействие Оннеса в вопросах, занимавших и меня, я считаю одной из больших личных удач, выпавших на мою долю» [74, с. 72—73].

Если научное содружество Ван-дер-Ваальса с Оннесом расцвело на почве физики, то его сотрудничество с Розебом воплощало взаимодействие физики и химии. Хенрик Виллем Бакхёйс-Розебом в 1872 г. окончил ПГШ в Алкмаре первым по Северной Голландии (т. е. оказался лучшим среди выпускников ПГШ Амстердама, Харлема и Алкмара). Его первый учитель химии и директор школы

³ Здесь стоит сказать, что хотя ни Ван-дер-Ваальс, ни Оннес корреспонденцию не сохраняли, удалось собрать более ста писем Оннеса Ван-дер-Ваальсу.

рекомендовал способного юношу своему шурину Ван-Беммелену, который привлек Розебома к работам по химическому анализу почв, а позже, будучи уже профессором Лейденского университета, помог получить удовлетворительно оплачиваемую работу на химической фабрике. Лишь в 1878 г. Ван-Беммелену удалось устроить Розебома к себе в лабораторию на должность лекционного ассистента. Работая в это время (как, впрочем, и всю жизнь) в «форсированном режиме», Розебом проводил дни в лаборатории, а вечера за книгами и уже в феврале 1881 г. отлично закончил университетский курс, а еще через три с небольшим года защитил докторскую диссертацию «О гидратах сернистой кислоты, хлористого, бромистого и йодистого водорода». Одним из главных результатов диссертации было установление того, что если давление над растворами выше, чем давление диссоциации гидрата, то кристаллы этого гидрата выпадают и из раствора. Соотношения между температурой и давлением диссоциации Розебом изображал графически. Для гидратов бромистого водорода, уже после защиты диссертации, им был найден странный ход $P-T$ -кривой с максимумом и минимумом температуры диссоциации; это означало, что имеется область температур, где при изотермическом повышении давления из раствора выпадают кристаллы гидрата, затем вновь растворяются и, наконец, из раствора опять выделяются твердые кристаллы.

Ван-Беммелен регулярно докладывал в Академии о работах Розебома; сообщение о необычной кривой было сделано 27 декабря 1884 г. Уже потом докладчик вспоминал, что Ван-дер-Ваальс слушал его с чрезвычайным вниманием, но вопросов не задавал [101, с. 257]. Через два месяца, в феврале 1885 г., Ван-дер-Ваальс объявил, что нашел интерпретацию «поразительным явлениям, которые были обнаружены недавним исследованием г-на Розебома» [21, с. 379]. В сообщении Ван-дер-Ваальса было приведено приближенное дифференциальное уравнение — аналог уравнения Клапейрона—Клаузиуса, но с правой частью, зависящей от состава раствора x и состава гидрата s . Наклон $P-T$ -кривой определяется знаком разности $s-x$, чем и объясняется сложный вид зависимости, обнаруженный Розебомом.

Розебом продолжил исследование и получил результаты, которые ему не удавалось согласовать с формулой Ван-дер-Ваальса. Тогда он написал непосредственно

автору формулы. Последовала переписка, о которой стало известно через полвека [211]; оказалось, что хотя письма Розебома утрачены, но сохранилось семь ответных писем Ван-дер-Ваальса, и содержание переписки достаточно ясно. В первом письме, от 13 декабря 1885 г., Ван-дер-Ваальс сообщает лишь, что надеется заняться вопросом на предстоящих рождественских каникулах. Второе письмо, от 22 марта 1886 г. (возможно, вызванное новой просьбой Розебома), содержит описание нормального хода трехфазной $P-T$ -кривой и указание, что этот ход может нарушаться при появлении второго твердого тела. Через три дня, 25 марта, следует подробное письмо (оно опубликовано полностью, см. [211, с. 57—60]), посвященное анализу содержания обсуждаемой формулы и различных ее следствий; в частности, Ван-дер-Ваальс предполагает, что, помимо дигидрата бромистого водорода, о котором писал Розебом, существует и твердый моногидрат. В следующих трех письмах (от 5, 12 и 31 октября 1886 г.) Ван-дер-Ваальс анализирует экспериментальные данные Розебома по ходу их получения. Наконец, седьмое письмо Ван-дер-Ваальса, от 30 декабря 1886 г., — отклик на присланную ему рукопись итоговой статьи Розебома. «Ван-дер-Ваальс пишет, что прочел рукопись с большим удовлетворением, и, несмотря на то что здесь и там кое-что дает повод к вопросам и размышлениям, он охотно признает, что Бакхёйс-Розебом создал добротное целое, за которое он совершенно спокоен» [211, с. 64].

На другой день, 31 декабря 1886 г., статья Розебома «Об условиях равновесия двух тел в трех состояниях, твердом, жидком и газообразном, по Ван-дер-Ваальсу» была сдана в печать. Во введении автор писал: «Я весьма сожалею, что г-н Ван-дер-Ваальс еще не смог решиться опубликовать более подробно свои взгляды, которые дают повод к разнообразным и интересным приложениям.⁴ Однако поскольку применения его формулы не очень понятны без предварительного изложения теории, он любезно позволил мне привести здесь необходимые сведения. Я приношу ему мою искреннюю благодарность» [102, с. 335].

Между мартом и октябрем 1886 г. состоялась встреча Розебома с Ван-дер-Ваальсом, которая вошла в историю

⁴ Ван-дер-Ваальс опубликовал свою формулу без вывода и без того подробного обсуждения, которое дано в письмах к Розебому. Это была мрачная пора его молчания.



Рис. 22. X. В. Баклëйс-Розебом

науки. Ван-дер-Ваальс приехал в Лейден и перед узкой аудиторией (Ван-Беммелен, Лоренц, Камерлинг-Оннес и Розебом) сделал доклад по гиббсовской термодинамике фазовых равновесий; в частности, он изложил правило фаз и отметил, что данные Розебома указывают на возникновение второй твердой фазы, чем и объясняется кажущееся противоречие между теорией и экспериментом. «Убежденность, с которой говорил Ван-дер-Ваальс, стала для Розебома откровением», — вспоминал Ван-Беммелен [101, с. 260]. Розебом принялся за изучение «Равновесия гетерогенных веществ» Гиббса и записей лекций Ван-дер-Ваальса по термодинамике. А вот свидетельство Вант-Гоффа: «Дело жизни Розебома определилось, когда Ван-дер-Ваальс, натура во многих отношениях близкая Розебому, склонил его внимание к знаменитому труду Вилларда-Гиббса и содержащемуся в нем правилу фаз» [103]. С этого времени задуманные Розебом систематические исследования соотношений между «агрегатными состояниями» — отныне «фазами»! — приобрели теоретическую основу; Розебом сам напомнил об этом через четверть века [104, ч. 1, с. 7]. Ван-дер-Ваальс же «открыл в исследованиях Розебома связующее звено между учением Гиббса о фазах и областью химических проблем, которая до Розебома оставалась совершенно неразработанной» [101, с. 260].

В 1896 г., после переезда Вант-Гоффа в Берлин, в Амстердаме открылась вакансия профессора неорганической химии, и по настоянию Ван-дер-Ваальса на это место был приглашен Розебом, с 1890 г. уже академик. Вступительное слово нового профессора по традиции завершилось обращением к руководству университета и к коллегам. «С совершенно особенным чувством обращаюсь я к Вам, глубокоуважаемый Ван-дер-Ваальс, — говорил Розебом. — Я не ожидал, что стану когда-нибудь Вашим коллегой, когда десять лет тому назад Вы познакомились с моей работой и дали столь мощный толчок моему научному развитию. . . Без этого я бы, конечно, не стоял сейчас здесь. И я взываю к сотрудничеству с Вами: для дальнейшего плодотворного развития физическая химия должна постоянно опираться на теоретическую физику, и к кому же иному, как не к Вам, я мог бы обратиться за разъяснениями. Память о прошлом вселяет в меня надежду, что и в будущем Вы не поколеблетесь в своей благосклонности» [105, с. 25—26].

Годы в Амстердаме стали для Розебома наиболее плодотворными. Здесь он приобрел много учеников и сотрудников и сформировал школу. Здесь задумал и частично осуществил фундаментальный труд «Гетерогенные равновесия с точки зрения учения о фазах» [104]. Здесь выполнил свои наиболее значительные теоретические работы, в том числе самую известную из них — «Точки затвердевания смешанных кристаллов двух веществ», в которой дал вывод диаграмм состояния из кривых термодинамического потенциала и обобщил на конденсированные системы законы Коновалова. Несомненно, одним из факторов расцвета творчества Розебома в Амстердаме было его общение с Ван-дер-Ваальсом. По мнению Лоренца, одна из заслуг Ван-дер-Ваальса перед голландской наукой — «поощрение и поддержка, которые он оказывал Розебому» [187, с. 314]. Указание тем более важно, что Лоренц не забыл его сделать в краткой статье по поводу присуждения Ван-дер-Ваальсу Нобелевской премии.

В 1900-х годах на физико-математическом факультете сложилось курьезное разграничение: те, кто работали в лаборатории Розебома, занимались исследованием гетерогенных равновесий с участием твердых фаз и считались химиками, а те, кто работали в лаборатории Ван-дер-Ваальса, изучали равновесие во флюидных системах и считались физиками. Несмотря на это, многие диссертанты

Розебома консультировались у Ван-дер-Ваальса, а диссертанты Ван-дер-Ваальса — у Розебома. В сущности же на обеих кафедрах велись физико-химические исследования, и неоспоримо влияние Ван-дер-Ваальса на работы, выполнявшиеся по обе стороны границы между лабораториями. Вот начало доклада Ван-дер-Ваальса в октябре 1903 г.: «После того как в сентябрьском заседании профессор Бакхёйс-Розебом обнародовал опыты д-ра А. Смитса, мы с ним обсуждали преимущественно вопрос о том, каким образом можно представить теоретической кривой связь жидкостных и газовых равновесий, существующих в присутствии твердой фазы, имея в виду непрерывность жидкости и газа. Именно по желанию профессора Бакхёйс-Розебома я сообщаю следующие соображения» [71e, с. 230].

Теория равновесия твердых фаз с критическими флюидными (см. гл. XII), зародившаяся в обсуждениях с Розебомом, предсказала, в частности, «обратное затвердевание». Во втором томе «Гетерогенных равновесий» Розебом отметил: «Смитс смог отчетливо констатировать это явление при продолжении своих исследований на системе эфир—антрахинон . . . и, таким образом, подтвердил выведенный Ван-дер-Ваальсом вид кривой давления пара» [104, ч. 2, с. 392]. Обсуждение этих опытов со Смитсом дало Ван-дер-Ваальсу толчок к дальнейшему развитию теории, которой пользовался Смитс: системе эфир—антрахинон Смитс посвятил около десяти лет экспериментальных и теоретических исследований, он нашел в ней ряд нетривиальных явлений, которые не были бы обнаружены без опоры на идеи Ван-дер-Ваальса.

В начале 1907 г. Розебом безвременно скончался, но Ван-дер-Ваальс не перестал поддерживать его дело: он стал одним из участников создания фонда Розебома; на вакантное же место, вероятно, при поддержке Ван-дер-Ваальса, был приглашен один из виднейших учеников Розебома, А. Смитс,⁵ и сотрудничество кафедры неорганической химии с Ван-дер-Ваальсом продолжалось даже после выхода его в отставку. Именно на это время приходится создание прославившей Смитса теории аллотропии, которая трактует вещества с полиморфными модифика-

⁵ Первое предложение было сделано лейденскому ученику Розебома и преемнику Ван-Беммелена Ф. Схрейнемакерсу, но он предпочел остаться в Лейдене.

циями как псевдобинарные системы. Общая идейная база теории Смита — термодинамика фазовых равновесий, и едва ли такая теория могла бы возникнуть вне поля влияния Ван-дер-Ваальса.

Из других учеников Розебома, которые продолжали сотрудничество с Ван-дер-Ваальсом, надо упомянуть Ф. Э. К. Схеффера. Свои теоретические исследования по трехфазным равновесиям Схеффер обсуждал с Ван-дер-Ваальсом, который представлял их в «Доклады». Много лет спустя в статье о значении Ван-дер-Ваальса для химии Схеффер писал: «Я всегда буду с благодарностью вспоминать участие и ободрение, которое мне давал мой великий учитель» [198].

Конечно, у Ван-дер-Ваальса были и прямые ученики, продолжавшие дело его жизни; среди них едва ли не самый известный — Иоганнес Якобус Ван-Лаар. Он оставил нам ценный очерк о Ван-дер-Ваальсе [180], перевел на немецкий язык «Термодинамическую теорию капиллярности» и вторую часть «Непрерывности»⁶ — но это лишь малая толика сделанного им.

Некоторая напряженность и полемичность многих работ Ван-Лаара, особенно ранних, в какой-то мере объясняется его трудной судьбой. (Он был вспыльчив, и на многолетнюю дружбу с ним оказался способен только выдержанный Коэн, говоривший о нем: «Все понять — значит все простить» [60, с. 500]). Полтора лет он остался без матери, а тринадцати — также и без отца. Родственники вынудили его прервать обучение в ПГШ и стать моряком. В 1879 г. он окончил Королевский морской институт (где успел хорошо овладеть математикой) и в звании морского кадета 1-го класса совершил три больших плавания на кораблях голландского флота (Ост- и Вест-Индия, Южная Америка, Мадейра, Канарские острова). Через пару лет он получил повышение по службе, но к этому времени окончательно осознал, что море — не его призвание. Добившись отставки, Ван-Лаар возвратился на родину и осенью 1881 г. записался в Амстердамский университет;

⁶ В ходе подготовки этой книги к печати автор многое добавлял и многое изменял в голландской рукописи, что сильно усложнило задачу переводчика. И не случайно в послесловии Ван-дер-Ваальс подчеркнул, что «вдвойне благодарен» Ван-Лаару, который «с любовью и тщанием довел этот перевод до конца».



Рис. 23. И. Я. Ван-Лаар

посещал он (в 1881—1884 гг.) только семинары Вант-Гоффа, Ван-дер-Ваальса и Кортвега. Потом Ван-Лаар работал учителем в Мидделбурге и Утрехте.

За время учительства Ван-Лаар написал несколько школьных учебников по математике, монографию по физической химии («Термодинамика в химии», 1893) и ряд статей в «Zeitschrift für physikalische Chemie». В 1896 г. из-за туберкулеза Ван-Лаар ушел на пенсию, но с 1898 г. получил место приват-доцента математической химии в Амстердамском университете и сотрудничал с Ван-дер-Ваальсом, в особенности в 1899—1905 гг. в теории уравнения состояния, и с Розебомом (в 1903—1907 гг. он — ассистент Розебома). В 1908 г. Ван-Лаар занял штатную должность лектора теоретической химии в Амстердамском университете, но через четыре года по состоянию здоровья вышел в отставку и уехал в Швейцарию. Он предпринял несколько попыток возвратиться домой, но в конце концов должен был поселиться в Швейцарии, где и прожил до старости, сохраняя большую работоспособность и живой характер. Он не порывал связей с родиной. В 1914 г. Гронингенский университет присвоил Ван-Лаару степень доктора физико-математических наук *honoris causa*; в 1929 г. ему была присуждена медаль Розебома, а в 1930 г.

Академия наук в Амстердаме избрала его своим членом-корреспондентом.

На амстердамский период деятельности Ван-Лаара приходится многочисленные публикации по теории уравнения состояния и по химической термодинамике, в том числе известные книги «Курс математической химии» (1901), «Шесть лекций о термодинамическом потенциале» (1906; эта книга издана по-русски), а также «Курс теоретической электрохимии на основе термодинамики» (1907). Из отдельных результатов должно быть упомянуто впервые выдвинутое Ван-Лааром положение о полной диссоциации сильных электролитов (1900).

Непосредственной разработке идей Ван-дер-Ваальса посвящены также исследования Ван-Лаара по теории расслоения жидкостных смесей на основе явного учета ассоциации и по критическим явлениям в смесях нормальных веществ. В теорию растворов вошли предложенные Ван-Лааром выражения для парциальных давлений паров компонентов, донныне применяемые в расчетах перегонки и ректификации. Много публикаций Ван-Лаар посвятил пропаганде аналитического метода Гиббса в химической термодинамике и идеи Ван-дер-Ваальса об объединении термодинамики с уравнением состояния. Не все они достигали цели, будучи чрезмерно экспансивными и полемичными, но в конце концов сыграли положительную роль в утверждении метода Гиббса—Ван-дер-Ваальса в физической химии. Итоговый труд Ван-Лаара — монография «Термодинамика чистых веществ и двойных смесей» [165] — наиболее выразительное воплощение его вклада в физическую химию. Предложенные в этой книге подходы, при жизни Ван-Лаара безнадежные из-за вычислительных трудностей, в нашу компьютерную эпоху заслуживают внимания и могут оказаться полезными.

По сохранившимся свидетельствам, роль Ван-дер-Ваальса — учителя во многом заключалась в непосредственном воздействии его личности. «Для того, кто имеет преимущество почти ежедневно видеть Вас, это общение значит бесконечно больше, чем может дать даже превосходнейшая теория или изощреннейший эксперимент», — написал Констамм в благодарности руководителю [84, с. IX]. «Могучее влияние, которое удивительный учитель оказывал на своих учеников» [190, с. 703], было отражением отношения Ван-дер-Ваальса к науке. Научный руко-

водитель должен уметь отдавать. Эта истина и для Ван-дер-Ваальса, и для Камерлинг-Оннеса, и для Розебома была аксиомой, которой они следовали, может быть, даже неосознанно — так просто и естественно отдавали они свои мысли ученикам и коллегам. И когда Ван-дер-Ваальс напоминал, обращаясь к Камерлинг-Оннесу: «... в какой большой степени работа Ваших учеников есть и Ваша работа» [61, с. II], — он этим выражал и свою позицию учителя. Действительно, ни под одной из десятков статей, написанных по диссертациям учеников, нет подписи Ван-дер-Ваальса. А ведь его руководство подчас содержало и явный вклад в работу диссертанта. Так, для Н. Ван-дер-Ле он проделал общий расчет дифференциальной теплоты растворения одной фазы в другой, и диссертант благодарил за готовность, с какой учитель позволил «взять некоторые еще не опубликованные расчеты» [106]. Ван-дер-Ваальс так и не издал этих теоретических выкладок, и лишь по инициативе Констамма они потом вошли в «Курс термодинамики» в виде приложения.

Пройдя у Ван-дер-Ваальса диссертационную школу, Констамм засвидетельствовал: «Всегда готовый помочь, всегда дружески предупредительный, когда вам нужна его поддержка, он все же на первое место ставит — развить ваши собственные силы, научить вас стоять на своих собственных ногах, пробудить вашу собственную инициативу». Поэтому Ван-дер-Ваальс, «обладая редким экспериментальным чутьем», тем не менее не навязывает ученику своих рекомендаций и, если тот имеет собственную идею, предоставляет ему испытать ее на практике. «Но обычно через несколько месяцев работы, бесплодной для поставленной цели, но не бесплодной для вас благодаря тому многому, чему вы за это время научились, вы убеждаетесь, что нет лучшего пути к цели, чем тот, что он вам рекомендовал» [180 бис, с. 58].

Ван-дер-Ваальс гордился своими учениками, множеством их работ, в которых получили развитие его идеи; в 1900-х годах он все чаще говорил о голландской школе физики: его гордость была высокой и свободной от тщеславия. Последнее, быть может, всего ярче проявлялось в отношении к ошибкам в собственных работах, иногда обнаруживаемым учениками. Заблуждения в поиске истины Ван-дер-Ваальс считал естественными, но одно дело — признавать это отвлеченно, и совсем другое — представить в печать статью учеников (Констамма и Тиммерманса),

в которой показано, что предположение учителя ошибочно. «В нем никогда не было мелочности, или честолюбия, или низменных личных мотивов, — впоследствии рассказал Констамм. — Он был сама чистота, и поэтому его никогда не ранило, задет ли его „престиж“ — этот отвратительный жупел. И поэтому он вел себя снисходительно и отечески там, где имел право и причины для возмущения. Однажды я испытал это на себе. Как раз после моей защиты я написал статью относительно одной частности кинетической теории газов, которой уже занимались многие — Масквелл и Клаузиус, а также Кортевег и Ван-дер-Ваальс. Я полагал, что смог показать, почему последние заблуждались, а результат Клаузиуса был верен. Я думал, что сделал хорошую работу, но Ван-дер-Ваальс не хотел принимать статью в „Доклады“. Теперь я знаю почему. То что я написал, было верно, но это была мелкая работа, крохоборская. „Тебе не нужно стараться быть таким логичным“, — сказал он мне после обсуждения всего этого. Но тогда я этого еще не понимал. И был так раздражен отказом поместить мою статью, что у меня вырвались слова: „Я думал, что Вы хотите служить только делу“. — „Ну, раз ты такое говоришь, я ее, конечно, опубликую“, — был спокойный и дружелюбный ответ. И никогда впоследствии я не почувствовал ни следа язвительности или неприязни» [197, с. 4—5].

Поле влияния Ван-дер-Ваальса порождало не только прямых учеников. Важный канал этого влияния — записи лекций Ван-дер-Ваальса, в конце концов воплотившихся в «Курс термодинамики», на это потребовалось более четверти века. Уже с 1880-х годов записи лекций Ван-дер-Ваальса, и именно его лекций по термодинамике, представляли большую ценность для будущих физиков и химиков: удовлетворительных учебников еще не было, и хорошо составленные конспекты ходили по рукам годами. Известны записи Г. П. Вейсмана начала 1880-х годов, по которым учился Розебом [101, с. 260]. В конце 1890-х годов хороший конспект лекций по термодинамике создали два друга, Д. Я. Хиссинк, впоследствии крупный почвовед, и В. Рейндерс, будущий профессор физической и коллоидной химии. Хиссинк вспоминал [107], что оба садились на переднюю скамью и усердно строчили, а после семинаров (по четвергам и пятницам с 9 до 10 утра занятия вел Ван-дер-Ваальс, с 10 до 11 — Розебом) по горячим следам разбирали свои записи и готовили окончательный текст

конспекта. Этими конспектами потом широко пользовались аспиранты.

На семинарах Ван-дер-Ваальс рассказывал преимущественно о результатах собственных исследований, которые потом публиковал; так, во второй части «Непрерывности» изложено «главным образом» содержание его «лекций по термодинамике, поскольку оно касается приложений к смесям» [61, с. 50]. Однако, как заметил Ван-Лаар, «Ван-дер-Ваальс ни разу не обработал свои исследования в законченное целое, так что всякому, кто хочет овладеть результатами его работ, необходимо усвоить все статьи в их историческом развитии, что требует много времени и труда. . . Это достойно сожаления, и тот, кто когда-нибудь напишет заверченный и полный труд, учебник по теориям Ван-дер-Ваальса, наверняка обяжет очень и очень многих» [180d, с. 35].

Таким человеком, благодарностью к которому и ныне должны испытывать студенты и исследователи, стал Констамм, ближайший из учеников Ван-дер-Ваальса. Именно он превратил лекции учителя в классическое руководство по химической термодинамике. Вот что рассказал сам Ван-дер-Ваальс: «Ученики и друзья уже не раз побуждали меня опубликовать содержание моих лекций по термодинамике. Но я всегда полагал необходимым отклонять это пожелание. Одной из причин была мысль, что публикация этих лекций была бы преждевременной. . . Но когда стали просить моего согласия по крайней мере на то, чтобы один из моих учеников подготовил мои лекции для печати, я счел, что больше не должен препятствовать такому плану, тем более что для этой работы предоставил себя в мое распоряжение один из моих прежних учеников, которому я мог отдать ее с полным доверием» [91, с. V].

Сначала казалось, что работа будет не слишком сложной: Халло стенографирует лекции учителя, а Констамм редактирует стенограмму и показывает Ван-дер-Ваальсу. Но неожиданные трудности встретились уже на первых порах: при чтении стенограмм к их изумлению обнаружилось, что значительная часть надежд не согласуется. «К нашему изумлению, — пояснил Констамм, — потому что в качестве слушателей мы никогда ничего подобного не замечали. И отсюда видно, какова была сила этого кажущегося несовершенства. Ван-дер-Ваальс никогда не давал гладкого и цельного вывода, которому можно безмятежно внимать в приятной и столь обманчивой уверенности,



Рис. 24. Ф. А. Констамм (фото 1916 г.)

что и мы теперь это уже знаем. Он боролся с материалом, снова переживал трудность и радость открытия и так понуждал слушателя к собственной работе. И слушатель был этим столь прикован, или, точнее, раскован и погружен в работу, что грамматический строй фраз его больше не интересовал» [197, с. 3].

Еще большие заботы вызвало упорядочение содержания лекций. «К учебнику, — писал Ван-дер-Ваальс, — предъявляется требование систематического изложения и сгла-

живания материала, и само собой разумеется, что здесь и там он немало отходит от читанных лекций, что усугубляется и переводом на другой язык» [91, с. V—VI]. Поэтому подготовка получилась долгой: Констамм критически прорабатывал записи лекций, обсуждая вопросы и сомнения с Ван-дер-Ваальсом, и прошло по меньшей мере два года до завершения первого тома. Книгу назвали «Курс термодинамики в ее приложениях к равновесию систем с газообразно-жидкими фазами», она вышла в свет в начале 1908 г. В предисловии Ван-дер-Ваальс сердечно поблагодарил Констамма «за массу труда и изобретательности», положенных на создание книги, и заверил: «...во всех крупных чертах, в особенности в главной мысли книги, изложение отвечает смыслу моих устных лекций» [91, с. V—VI].

Для содержания книги характерно четкое выделение трех главных частей, относящихся соответственно к первому началу термодинамики, ко второму началу (в смысле утверждения о существовании энтропии) и к принципу равновесия Гиббса. Кроме того, особый раздел, составленный по оригинальному сочинению Ван-дер-Ваальса [37], посвящен термодинамической теории капиллярности. Весьма интересны главы о приложениях принципа равновесия. В них рассмотрены фазовые равновесия применительно к однокомпонентной системе и химическое равновесие в однородных системах для случая диссоциации, а после обобщения принципа на случай действия внешних сил — электрохимические и капиллярные системы. Оригинальность содержания и построения, последовательное применение аналитического метода Гиббса и сочетание его с удачными геометрическими иллюстрациями (особенно при обсуждении условий устойчивости) сделали первый том «Курса» незаурядным событием в тогдашней уже довольно богатой литературе по термодинамике. «Читателю предстоит работать с книгой большого своеобразия, которая во многих местах — если не сказать повсюду — идет иным путем, чем привычные для нас руководства по термодинамике. . . В сочинении применяются главным образом методы голландской школы; показанные рукою мастера, они должны предоставить исключительный интерес для всех специалистов», — писал один из рецензентов [91 а₁].

Второй том «Курса» вышел в свет лишь в конце 1912 г. [113]: исследования по теории двойных смесей продол-

жались и никак не поддавались завершению. И даже в корректуру вносились дополнительные уточнения. Первый раздел этого тома содержит вывод и анализ правила фаз, оригинальное изложение термодинамики двойных двухфазных систем и ее приложение к теории разбавленных растворов, следующие разделы посвящены теории двойных газообразно-жидких систем и сосуществованию газовых и жидких фаз с твердыми. Второй том «Курса» завершается рассмотрением систем переменного состава в поле внешних сил (в особенности влияния тяжести на критические явления в смесях и электрохимического равновесия) и общих случаев равновесия в системах с изменяющимися молекулами.

В целом «Курс термодинамики» явился событием не только учебной, но и главным образом научной литературы. Пожалуй, после «Равновесия гетерогенных веществ» Гиббса химическая термодинамика не получала столь значительного и оригинального сочинения. Именно в «Курсе» впервые была изложена химическая термодинамика по Гиббсу—Ван-дер-Ваальсу, и здесь же были наконец систематизированы результаты разработки теории двойных смесей. Главное впечатление от «Курса», если попытаться сжать его в одно слово, — глубина (подчеркнутое в рецензии «спокойное здравомыслие» книги [113аз] лучше отнести к ее стилю, а не к содержанию). Сильная и самостоятельная мысль чувствуется буквально в каждом параграфе. Громадный материал, большей частью новый, полученный Ван-дер-Ваальсом, преподносится строго, обстоятельно и серьезно, с уверенностью в силах и в трудолюбии читателя и вместе с тем с заботой о нем. Но в книге полностью отсутствует то, что можно было бы назвать популярностью изложения. Забота же о читателе, педагогическое мастерство более всего проявляются в искусстве возвращений к одному и тому же вопросу, но каждый раз в несколько ином аспекте и на более высоком уровне знаний. Эти возвращения, цементирующие «Курс», связаны с главными мыслями книги о сочетании термодинамики с уравнением состояния (или с опытными данными), о сущности принципа равновесия, о понятии фазы и уравнения фазы.

Судя по напечатанному тексту, Ван-дер-Ваальс не входил в обсуждение вопросов, непосредственно к предмету курса не относившихся; возможно, что, по замкнутости во всем, что касается более отвлеченных тем, метафизику

в конкретную науку он не допускал. Вот как он обошелся с самой философской проблемой термодинамики — проблемой «тепловой смерти». Приведем знаменитые слова Клаузиуса о том, что «энергия мира постоянна, энтропия мира стремится к максимуму», Ван-дер-Ваальс замечает: «В этой форме закон возбуждает, однако, тяжелые сомнения. Не говоря о том, может ли „мир“ быть предметом научного исследования, мы до сих пор всегда толковали об энтропии систем, находящихся в равновесии, а „мир“ во всяком случае не является системой в равновесии. По вопросу же, что есть энтропия системы, которая не пребывает в равновесии, мы до сих пор можем кое-что сказать лишь для самых простейших случаев. Далее, здесь вовсе забыто, что на величину энтропии могут влиять и совсем иные обстоятельства, нежели постоянство энергии. . . и, наконец, такой закон, если бы даже он был безукоризненным, не помог бы нам в дальнейшем ни в одном практическом вопросе, поскольку он говорит о мире в целом, а не об отдельной системе» [91, с. 114—115]. Но отказ от отвлеченного философствования на страницах книги не был отказом от глубокого осмысления ее предмета.

Первый том «Курса» был переиздан практически без изменений в год смерти Ван-дер-Ваальса [91₂], а в 1927 г. Констамм опубликовал новое, переработанное издание [122, 123], впоследствии переведенное на русский язык и широко известное в нашей стране. Существенные, крупномасштабные изменения в этом издании таковы: введены новые главы и параграфы, связанные с аксиоматическим обоснованием термодинамики и местом теории уравнения состояния и принципа равновесия в системе этой аксиоматики; введена глава о тепловом законе. Кроме того, произведено перераспределение материала: общие вопросы химической термодинамики вошли в первый том, а второй стал изложением ван-дер-ваальсовской теории двойных систем, основанной на сочетании термодинамики с уравнением состояния и на геометрическом изучении получающихся соотношений. Несмотря на эти большие изменения, надо согласиться с Констаммом, что он «не изменил мыслей своего великого учителя» [122, с. V]. Даже смена названия («Курс термостатики») была предложена Ван-дер-Ваальсом в 1900 г. [58].

Все стороны преподавательской деятельности Ван-дер-Ваальса — и собственно профессорская работа в универ-

ситете, и сотрудничество с младшими коллегами, и курс лекций, «столь счастливо изданный Констаммом» [190, с. 703], — подтверждают: Ван-дер-Ваальс — учитель так же велик, как и Ван-дер-Ваальс — ученый. Думается, однако, что значение преподавательской деятельности Ван-дер-Ваальса для развития физической химии все же выше, чем для развития физики. И не только потому, что, как заметил Ван-дер-Ваальс по поводу своей теории смесей, «получился бы внушительный ряд имен, если бы я назвал тех физиков и химиков, которые занимались и занимаются исследованиями двойных смесей, руководствуясь этой теорией» [103, с. 12]. Суть дела точнее и лучше всего можно передать словами Ван-Лаара: «Ван-дер-Ваальс читал по учению о теплоте одни и те же лекции и будущим физикам, и будущим химикам. Химики должны были знать о термодинамических равновесиях во всех их многообразных деталях не меньше, чем собственно физики. И голландские химики должны быть благодарны тому, что их физическое образование было и ныне остается столь разносторонним и основательным; они должны радоваться, что имели такого требовательного учителя, как Ван-дер-Ваальс (и как Лоренц в Лейдене). Ибо благодаря этому в наше время стремительных успехов теоретической и математической химии поток непрерывно развивающейся науки не захватил их врасплох, с недостаточными знаниями математики и физики» [180 d, с. 38—39].

Ван-дер-Ваальсу Голландия обязана тем, что ее физико-химики проложили путь к освоению гиббсовской химической термодинамики мировой наукой. И еще одно соображение в пользу тезиса об экстраординарной роли преподавательской деятельности Ван-дер-Ваальса именно для химиков Голландии; оно возникает при ознакомлении с уровнем и характером работ по химии, публиковавшихся в 1900-х годах в Голландии и в соседней Германии: физико-математическая культура голландских публикаций заметно выше, и это проявляется даже в работах по органической химии — дисциплине, которая стала «математизироваться» позже других химических дисциплин. И в этом нельзя не усматривать отдаленных последствий влияния преподавательской деятельности Ван-дер-Ваальса. Подобно тому как многие годы «Ван-дер-Ваальс был душой Правления Академии» [199], хотя это было видно не многим, и в науке Нидерландов несомненно «тихое», но мощное влияние Ван-дер-Ваальса на современников.

Здесь уместно обсудить отличительные черты голландской научной школы, поскольку такое обсуждение было начато самим Ван-дер-Ваальсом [74]. По его мнению, две особенности отечественных исследований позволяют говорить о голландской термодинамической школе. Одна, «несколько формального характера», состоит в широком и последовательном применении геометрических методов: «Результаты нашего исследования мы можем передать формулами или представить графически. Конечно, использование графического метода не является свойством исключительно голландских ученых, но столь последовательное, как у нас, приложение этих методов к проблемам равновесия и распространение их на построение поверхностей равновесия — как раз то, что заставляет говорить о голландской школе. У нас оно достигло большого расцвета, и данный Гиббсом образец в названной в его честь поверхности принес весьма богатые плоды. В значительной степени такой расцвет можно приписать тому, что математика, в особенности характерные свойства геометрических поверхностей, среди голландских физиков и химиков изучается шире и более общим образом, чем где-либо. Стало быть, мы должны благодарить занятия по математике, которые направлены так, что приносят плоды не только чистым математикам. У нас стало почти заповедью, что наши физики и даже наши химики, работающие в области физики, должны иметь такие математические познания, чтобы быть в состоянии не только постичь изображение явлений геометрической поверхностью, но и вывести из особенностей такой поверхности заключения непосредственно об особенностях хода явлений. За рубежом эти математические познания распространены не столь широко: я думаю так, в частности, потому, что один зарубежный физик, воскурив много фимиама нашим исследованиям, все же не удержался и сказал мне, что заметил лишь один недостаток в нашей стране: мы даем своим ученикам слишком много работы по математике. Это замечание все-таки заставило меня несколько усомниться в чистоте его фимиама» [74, с. 74—75].

И вторая особенность: «На нашей земле осознали более ясно, чем у наших соседей, что термодинамика может и чего она не может» [74, с. 76]. Термодинамика дает дифференциальные уравнения, связывающие «термические» величины (A) с «калорическими» (B), символически $A=B$ (выбор названий величин соответствует двум главным раз-

делам учения о теплоте — термометрии и калориметрии). Однако, продолжает Ван-дер-Ваальс, «если мне дали уравнение $A=B$, то это уравнение бесплодно, пока у меня нет средств узнать либо A , либо B ». И только зная одну из этих величин, можно извлечь пользу из уравнений термодинамики, «иначе их следует рассматривать лишь как круг в доказательстве» [74, с. 78—79]. «Теперь, если есть две величины, A и B , можно поставить вопрос, для какой из этих величин может быть отыскан общий закон? Для термической, A , или для калорической, B ? . . . Мы ответили на этот вопрос таким образом, что в качестве первичной величины следует рассматривать A » [74, с. 79].

Имеются два аргумента в пользу такого выбора. Во-первых для термических величин возможны теоретические расчеты на основе молекулярно-кинетических представлений, что и реализовано для флюидов в уравнении состояния. Для калорических величин, особенно в случае смесей, ничто подобное не удастся. Во-вторых, для калорических величин, например энергии и энтропии, известны лишь их изменения, но не абсолютные значения, тогда как величины термического характера, например давление, объем, температура, определяются как абсолютные. Отсюда и вытекает генеральная идея творчества Ван-дер-Ваальса и его последователей — соединение термодинамики с уравнением состояния. Действительно, такое соединение — характернейшее отличие голландской термодинамической школы, и к нему еще придется возвращаться.

В историческом плане замечательно — и это тоже характеризует голландскую научную школу, — что изложенная идеология оказалась скрытой основой той оппозиции, которую встретили в Нидерландах работы В. Нернста по тепловому закону. Отчасти виной этому был «инженерный» подход школы Нернста к термодинамике, т. е. поиск не строгих, но удовлетворяющих экспериментатора решений. Последователи Ван-дер-Ваальса, напротив, ценили прежде всего анализ вопросов на основе первых принципов и подвергали критике обилие сомнительных упрощающих допущений в работах школы Нернста. Однако противостояние имело гораздо более глубокие корни. Вот что писал Ван-дер-Ваальс: «Уравнения $A=B$ всегда суть дифференциальные уравнения, только интегрированием одна группа величин узнается из другой. Незвестная постоянная, вводимая в результате интегрирования при вычислении калорических величин из терми-

ческих отношений, лежит, следовательно, в природе этих величин, тогда как обратное не имеет места. Я хорошо знаю, что это замечание не все находят убедительным и что дело не так просто, как я его здесь представляю. Все же в моем мнении есть зерно истины. Во всяком случае если бы оказался возможным также и противоположный путь, все мы обрадовались бы. Но это еще не проверено, и каждому, кто отвергает выбранный путь, мы вправе сказать: „Укажи нам другой“» [74, с. 80—81].

Именно этот другой путь и указал Нернст (1906). Но семидесятилетний Ван-дер-Ваальс, видимо, уже не смог этому обрадоваться и даже не смог принять открытие, возможность которого он обдумывал так давно: ни в первом, ни во втором томе «Курса термодинамики» о тепловой теореме Нернста не сказано ни слова; правда, рассуждения о двух путях оплодотворения термодинамики (1904) в «Курс» тоже не вошли. Много лет спустя, когда страсти уже улеглись, Констамм включил главу о тепловом законе в «Курс термостатики» (1927), но сдержанное и даже холодное отношение автора к этому предмету бросается в глаза и остается непонятным, если не знать о его истоках. А изданная в 1924 г. книга Ван-Лаара об уравнении состояния и вовсе, по выражению автора, «получилась свободной от тепловой теоремы» [161, с. IV].

Вместе с тем и для школы Нернста, и для голландской школы характерен последовательный атомизм. В отличие от термодинамики Дюгема, «в которой было много интегралов и не было атомов» [108], термодинамика Ван-дер-Ваальса и его учеников всегда предполагала атомно-молекулярную основу. С этим и связано отрицательное отношение голландских естествоиспытателей к натурфилософии Оствальда. (Например, рецензию на «Энергию» Оствальда заключает восклицание: «Нет, автора „Общей химии“ мы ставим гораздо выше, чем энергетического философа» [109]).

К характерным чертам голландской научной школы относится и гораздо более тесное, чем в других странах, взаимодействие математики, физики и химии, как на стадии подготовки молодых исследователей, так и в ходе их дальнейшей работы. Отчасти это видно и из сказанного выше; сошлемся еще и на интересное показание Босхи. В апреле 1889 г., открывая заседание секции физики и химии Второго съезда нидерландских естествоиспытателей и врачей, он произнес речь об усилении взаимосвязи

наук в Нидерландах. «Каждая из наук безгранична, и можно было бы ожидать, что исследователи будут отдаляться друг от друга. Но продвижение науки, напротив, приводит их друг к другу. Так, мы укажем на ряд взаимосвязанных исследований последнего времени, которые выходят из чисто химического эксперимента и ведут через области теоретической химии, далее физики, механики молекулярных агрегатов — к геометрическим выводам, к применению и обобщению свойств искривленных поверхностей, объектов, занимающих абстрактное мышление. . . математиков. И в каждой области. . . мы встречаем соотечественников, о которых без преувеличения можно сказать, что они выполняют дело, животворная сила которого должна быть признана за пределами нашей страны и за пределами нашего времени. И все они сознательно собрались работать над решением единой важной проблемы» [110, с. 72]. (Обратим внимание и на частный смысл слов Босхи: это отклик на доклад Ван-дер-Ваальса о теории смесей, прочитанный двумя месяцами раньше).

Творчество голландской школы не было ни монолитным, ни безошибочным: оно дышит живой жизнью с ее противоречиями, спорами, несходством личностей и их точек зрения. Так, не раз возникали дискуссии, отраженные в печати, между Кюненом и Ван-дер-Ваальсом, между Ван-Лааром и Констаммом. И все же несомненно — с расстояния в несколько десятилетий это отчетливо видно — у Ван-дер-Ваальса действительно были основания говорить о голландской научной школе. Ученые Нидерландов были активными участниками мирового научного процесса. Они вмешивались в него, пропагандируя свои результаты и используя зарубежные достижения. Криогенная лаборатория Оннеса была таким же международным научным центром, как, например, Физико-химический институт Оствальда в Лейпциге. Однако для голландской термодинамической школы характерна все же некоторая замкнутость: дело не в стремлении к изоляции, просто уровень работ школы Ван-дер-Ваальса был настолько высок, что массив ее публикаций оказался малодоступным для исследователей других стран. Но в конце концов барьер этот был все же преодолен.

IX. Ван-дер-Ваальс и русская наука

Проблемы, которым посвятил жизнь Ван-дер-Ваальс, занимали одно из главных мест в творчестве русских физиков и химиков, начиная с Менделеева, и не случайно наша страна стала лидером в освоении и развитии трудов голландского ученого.¹ Впервые о теории Ван-дер-Ваальса в России узнали от А. Г. Столетова, одного из немногих владельцев оригинала «Непрерывности». В знаменитом «Очерке развития наших сведений о газах» (январь 1879 г.) [112] кратко изложено существо «Нового закона» (уравнения состояния Ван-дер-Ваальса); особенно отмечены рассуждения Ван-дер-Ваальса, позволяющие «узнать, какова величина частиц газа и каково их взаимное притяжение», т. е. «решить самые недоступные, по-видимому, вопросы из мира атомов» [112, с. 173]. Камерлинг-Оннес с полным основанием отмечал: «К первым, кто понял Ван-дер-Ваальса, конечно, следует причислить Столетова» [223].

Столетов и его ученики уделили значительное внимание теоретическому анализу уравнения состояния. Подробное обсуждение теории Ван-дер-Ваальса Столетов включил в курс лекций по теоретической физике, который он прочитал в Московском университете в 1881/82 г. (По этому курсу были изданы составленные Д. А. Гольдгаммером литографированные записки). О расчетах пограничной кривой, выполненных Столетовым совместно с Зиловым [70], уже говорилось. В 1884 г. вывод уравнения состояния по Ван-дер-Ваальсу был изложен в диссертации Б. В. Станкевича «Кинетическая теория газов в математическом изложении» (удостоенной премии Московского университета). В том же году было издано кандидатское

¹ Подробная библиография соответствующих работ и обзор важнейших из них приведены в книге [111, с. 49—53, 195—198, 223—224, 266—280].

сочинение Гольдгаммера «Термодинамическая поверхность воды (по Гиббсу и Ван-дер-Ваальсу)»; по настоянию Больцмана чертежи и выводы этой работы экспонировались в 1893 г. на Мюнхенской математической выставке [113, с. 281].

Из других исследований по уравнению состояния следует упомянуть анализ проблемы вириального вывода уравнения Ван-дер-Ваальса (Н. Н. Пирогов, 1888), рассмотрение термодинамически допустимых форм уравнения состояния (К. Д. Краевич, 1886; Н. Н. Шиллер, 1890), а из работ позднейшего времени — капитальный труд М. П. Вукаловича и И. И. Новикова [167]. Не случайно столетие уравнения состояния Ван-дер-Ваальса было отмечено не только в Нидерландах, но и в СССР [175].

Отечественная наука традиционно занимала ведущие позиции в исследованиях критического состояния и я. Как уже говорилось, представление о критической точке было введено Менделеевым еще в 1860 г. С 1873 г., еще до появления «Непрерывности», развертывал комплексное изучение критических явлений киевский физик М. П. Авенариус, к которому с 1875 г. подключились молодые физики созданной им великолепной школы — В. И. Зайончевский, К. Н. Жук, И. И. Косоногов, А. И. Надеждин, О. Э. Страус и др. За несколько лет этими исследователями был получен огромный массив экспериментальных значений критических и других теплофизических параметров различных веществ. По словам Столетова, из всего набора критических температур, приведенных в известных таблицах Ландольта и Бернштейна (1894 г., 2-е изд.), около четверти было найдено киевской группой. А некоторые из критических параметров, определенных Надеждиным и Зайончевским, воспроизводились в справочнике еще в конце 40-х годов [114, с. 593]. В 1878 г. Зайончевский опубликовал результаты измерений температурной зависимости (вплоть до T_k) упругости насыщенных паров сернистого эфира, сернистого ангидрида, бензола, ацетона и других жидкостей. Эти данные, для своего времени выдающиеся по полноте и достоверности, послужили Ван-дер-Ваальсу главной экспериментальной базой в открытии закона соответственных состояний (з. с. с.) [1d, с. 130—161].

Важными достижениями отмечена научная деятельность не дожившего до 28 лет Надеждина. В марте 1885 г. с помощью весьма остроумной методики молодой физик

произвел первое в истории науки прямое экспериментальное определение критической температуры воды. (До этого косвенным способом, по данным для спиртоводных смесей, весьма близкое к истинному значению T_k воды нашел Страус). Результаты измерений критических значений давления и объема для восемнадцати веществ Надеждин резюмировал в магистерской диссертации «Этюды по сравнительной физике» [115], замечательном по богатству и глубине содержания сочинении, которое в большой степени опирается на теорию Ван-дер-Ваальса — «этот самый блестящий образец научного синтеза прошлого десятилетия» [115, с. 7].

С середины 1880-х годов в молекулярной физике возникает оппозиция классической теории, рассматривавшей критическое состояние как точку, в которой кончается двухфазное равновесие. В защиту классической концепции энергично выступил Столетов [116]. Собственных экспериментов он не проводил, но, проанализировав большое число опытных исследований других авторов, убедительно показал, что так называемые «аномальные эффекты» связаны с недостаточно тщательным учетом экспериментальных условий. В частности, Столетов впервые объяснил тот приводивший экспериментаторов в недоумение факт, что температура исчезновения мениска, разделяющего в запаянной трубке жидкую и газообразную фазы (т. е. критическая температура), зависит от количества находящейся в этой трубке жидкости. По вопросу о критических явлениях между Столетовым и рядом русских и зарубежных физиков завязалась дискуссия, особенно острой была полемика с Б. Б. Голицыным, который находился в лагере противников классической концепции и доказывал, что исчезновение мениска еще не означает равенства плотностей вещества вдоль всей трубки и что, следовательно, при определяемой обычным образом критической температуре сосуществующие фазы не обязательно должны становиться тождественными.

Содержательную статью, посвященную тому, что в наше время называют проблемой критических индексов, опубликовал в 1910 г. Гольдгаммер. Анализируя в духе з. с. с. результаты собственных экспериментов и многочисленные литературные данные, он получил следующие зависимости (вблизи критической точки) соответственно для разности плотностей жидкой и газообразной фазы и

для коэффициента поверхностного натяжения:

$$(\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{г}}) \sim (T_{\text{к}} - T)^{1/3} \text{ и } \sigma \sim (T_{\text{к}} - T)^{5/4}.$$

Значение критического индекса $1/3$, совпадающее с современным, было указано Гольдгаммером впервые. Значение критического индекса 1.25 на 0.03 отличается от принятого в настоящее время.

Почва для восприятия з. с. с. в России подготавливалась еще ранними работами Менделеева. Подробное рассмотрение з. с. с. в русской литературе впервые было выполнено Надеждиным. Главным идейным результатом его «Этюдов» следует считать начало объединения теории соответственных состояний и сравнительного изучения веществ с точки зрения зависимости физических свойств от состава. После Надеждина к з. с. с. обращалось множество русских ученых. В 1889 г. занимавший антиван-дер-ваальсовскую позицию математик Н. Я. Сонин едва ли не первым указал на то, что з. с. с. не связан с конкретной формой уравнения состояния. В 90-х годах обширные исследования провел Л. Г. Богаевский, выявивший ряд аспектов влияния химического состава веществ на их отклонения от з. с. с. Им же было показано, что вдали от $T_{\text{к}}$ для большинства веществ вследствие ассоциации з. с. с. теряет справедливость. С 1901 по 1913 г. ряд конкретных данных о степени ассоциации различных жидкостей в терминах ван-дер-ваальсовской теории получил А. И. Бачинский. Ван-дер-Ваальс проявил живой интерес к работам Бачинского и дал им высокую оценку [73, с. 286].

В химические исследования идеи Ван-дер-Ваальса вводятся Менделеевым и его преемником Д. П. Коноваловым. В библиотеке Менделеева хранится экземпляр диссертации Ван-дер-Ваальса (по-видимому, вывезенный из поездки на празднование трехсотлетия Лейденского университета); уже тогда эта диссертация была редкостью, как видно из записи в составленном Д. И. Менделеевым каталоге («ориг. редк.»). На титульном листе фамилия автора дважды подчеркнута, что у владельца всегда означало «важно!». Впоследствии Менделеев приобрел (и изучал) французское издание «Непрерывности». (В его библиотеке имеется также отиск большой статьи Ван-дер-Ваальса [65f] о тройных системах с дарственной надписью автора) [117]. Начиная с 5-го издания Менделеев подробно рассматривал уравнение Ван-дер-Ваальса в «Основах химии» [118]. Хотя вывод Ван-дер-Ваальса,

писал Менделеев, «нельзя считать совершенным и окончательным, тем не менее он столь глубоко проникает в сущность дела, что его значение не только отражается во множестве физических исследований, но и в области химии». И в заключение: «Дальнейшие исследования, конечно, дадут дальнейшие приближения к истине, и покажут связь между составом и постоянными (a и b), но и в современной форме уравнения состояний должно видеть крупный успех естествознания» [118, с. 100, 101]. Вероятно, не без участия Менделеева (одного из редакторов издания) в 1891 г. Ван-дер-Ваальс удостоивается места в «Энциклопедическом словаре» Брокгауза и Ефрона: «Непрерывности» посвящена большая статья профессора физики С.-Петербургского университета И. И. Боргмана «Ваальса формула».

Весьма оригинальное и интересное применение идей Ван-дер-Ваальса к расслаивающимся растворам содержится в классической диссертации Коновалова «Об упругости пара растворов» (1884). Автор последовательно использовал давление пара как величину, характеризующую равновесие [111, с. 208, 229, 277], и с этой точки зрения провел аналогию между равновесием жидкость—пар для одного вещества и равновесием жидкость—жидкость для раствора. Первый случай описывается изотермой Ван-дер Ваальса, второй — вполне аналогичной изотермой зависимости давления пара от состава. Если последняя изотерма имеет максимум и минимум, то раствор неустойчив и распадается на «два раствора различной концентрации, но обладающие равной упругостью пара. Температура полного смещения таких жидкостей будет своего рода критической температурой. Смещение во всех пропорциях возможно будет при температуре, при которой исчезнет только что описанный *maximum* и *minimum* в кривой упругости пара и она делается постепенно падающей» [119, с. 52]. Так идеи Ван-дер-Ваальса послужили для объединения с помощью единого понятия о критическом состоянии двух рядов явлений, ранее рассматривавшихся раздельно. В мировой химической литературе это обобщение впервые было сделано в цитированном сочинении. Коновалову же принадлежит вывод менделеевской формулы расширения жидкостей из уравнения Ван-дер-Ваальса.

С начала XX в. (после выхода в свет второй части «Непрерывности») приобретают известность работы Ван-

дер-Ваальса по термодинамике фазовых равновесий и по теории смесей. Эти работы явились фундаментом исследований Е. В. Бирона и Р. Ф. Холлмана, которых следует причислить к наиболее значительным последователям Ван-дер-Ваальса в физической химии начала XX в. И Бирон, и Холлман солидарны с главной стратегической линией Ван-дер-Ваальса — необходимостью соединения уравнения состояния и термодинамики, но фактически исследования первого связаны с уравнением состояния, а второго — с разработкой термодинамических проблем.

Исследования Бирона [120] были направлены в основном на отыскание связи между сжатием при образовании раствора и внутренним давлением компонентов. Для сравнительно простой категории растворов, ныне называемых регулярными, автор вывел теоретически и подтвердил экспериментально простую формулу сжатия; он показал при этом, что его теория есть конкретизация одного из случаев, рассмотренных в теории смесей Ван-дер-Ваальса. Эту последнюю Бирон называет, «несомненно, наиболее общей из всех, предложенных по настоящее время; многие выводы ее подтвердились экспериментально, и она осветила многие темные и неясные стороны концентрированных растворов: считаться с этой теорией необходимо каждому, работающему в области растворов» [120, с. VII]. Выдающееся исследование Бирона, положившее начало теории регулярных растворов, вошло в историю науки [111, с. 198].

Холлман, который в 1902 г. работал в Амстердаме у Розебома и остался верен духу голландской школы физико-химиков, посвятил свои исследования термодинамике гетерогенных конденсированных систем. Выполненные в 1900-х годах, но опубликованные с большим опозданием, его работы донные сохраняют научное значение. Капитальный теоретический труд Холлмана «К термодинамике насыщенных растворов» (1917) [111, с. 253—257] указывает пути экспериментального исследования плавления и кристаллизации двойных систем на основе термодинамических результатов Ван-дер-Ваальса.

В творчестве других русских физико-химиков преемственность идей в разработке наследия Ван-дер-Ваальса не столь непосредственна, как у Бирона и Холлмана, но ее можно усмотреть и в выдающейся «Теории сплавов» Н. М. Витторфа (1909), и в исследованиях критических

явлений в смесях (Д. П. Коновалов, 1902—1904; М. Г. Центнершвер, 1903—1909; Г. Н. Антонов, 1906—1907; А. Н. Щукарев, 1908—1909), и в физико-химическом анализе Н. С. Курнакова, прежде всего в его принципе непрерывности.

Первенство в разработке и развитии наследия Ван-дер-Ваальса сохранила советская физическая химия; это своеобразно символизируется тем фактом, что только в нашей стране был издан перевод «Курса» Ван-дер-Ваальса и Констамма [122г]. В СССР выполнены классические исследования фазовых равновесий и критических явлений в растворах [121; 122], а также важнейшие теоретические исследования по термодинамике гетерогенных систем и поверхностных явлений [123—126], развивающие и обобщающие результаты Ван-дер-Ваальса (см. гл. XII).

В заключение — два штриха к участию русских ученых в юбилеях Ван-дер-Ваальса. Вот составленный Н. А. Умовым текст приветственной телеграммы Ван-дер-Ваальсу (1898):

«Амстердам, профессору Ван-дер-Ваальсу. Московское императорское общество испытателей природы поздравляет автора знаменитого открытия, подчинившего одному и тому же закону жидкое и газообразное состояние». 20 июня Ван-дер-Ваальс ответил письмом на имя «господина президента Умова»: «Я получил от Московского общества испытателей природы поздравительную телеграмму, которая меня глубоко тронула. Примите уверения в моей признательности и добрые пожелания процветания Вашему обществу. Преданный Вам И. Д. Ван-дер-Ваальс» [127].

Приводимое ниже письмо Шиллера Кистяковскому от 9 сентября 1902 г. интересно как деталь подготовки библиотеки ван-дер-ваальсовской литературы в 1902 г.: «Многоуважаемый Вл. Ал., позвольте обратиться к Вам с просьбой по поруч[ению] проф. Zeeman'a в Амст[ердаме]. Голландцы собирают коллекцию брошюр и книг по молекулярной физике, чтобы поднести оную Van-der-Waals'у. . . Поэтому они просят русских ученых не отказывать в присылке статей упом[янутого] содержания на всяких языках. . . Особ[енно] желательны те статьи, которые значатся в особ[ом] списке, присланном мне Zeeman'ом. А именно из В[аших] печатных работ — 1) „К теории растворов Вант-Гоффа—Аррениуса“ . . . 2) „К учению о растворах“ . . . Русский язык их не затрудняет. Надеюсь, что Вы откликнетесь на этот призыв» [128].

Х. За пределами «предельного возраста»

23 ноября 1907 года Ван-дер-Ваальсу исполнилось семьдесят лет. Дата была отмечена весьма скромно: «как и ожидалось» [181], ученый предупредил все попытки празднования юбилея. Он был еще полон сил и увлеченно работал над общей теорией двойных смесей: лишь незадолго до того ему удалось найти новый геометрический метод исследования ψ -поверхностей, которым «легче пользоваться, чем аналитическим», и который «проливает новый свет» на поведение двойных систем [84е, с. 622].

Однако семьдесят лет — «предельный возраст» — это юридическая граница между трудом и отдыхом в академической жизни Нидерландов. Академик, достигший этой границы, из действительного члена превращается в отставного: он сохраняет права, но освобождается от обязанностей, в частности от непременно посещения заседаний своего отделения. Преподавателям же закон о высшем образовании предписывает отставку по окончании учебного года, в котором профессор или лектор достиг семидесятилетнего возраста. Ван-дер-Ваальс был готов к этому, но в лекциях последнего учебного года оттенков расставания или подведения итогов не ощущалось. Как и в прошлые годы, Ван-дер-Ваальс без пропусков появлялся в лаборатории в девять утра. Однажды в эту последнюю зиму всю ночь бушевала невиданная снежная вьюга. «Профессор, который тем не менее, как всегда, был на месте, встретил свою сильно поредевшую аудиторию легким смешком: „Я в полной мере ценю, господа, что отвратительная погода не отвратила вас от выхода из дому“» [183, с. 328].

Как и все предшествующее десятилетие, Ван-дер-Ваальс читал главы теоретической физики, относящиеся к двум его любимым областям — к электричеству и магнетизму и к термодинамике и теории смесей. В осеннем семестре Ван-дер-Ваальс читал математическую теорию статического электричества — 2 ч в неделю и теорию



Рис. 25. Ван-дер-Ваальс на амстердамской улице (фото, сделанное без ведома Ван-дер-Ваальса 12 XI.1910)

двойных смесей (ход « p - и q -линий», реализуемые и запрещенные точки складки и кривые точек складки) — 1 ч в неделю. В весеннем семестре — «электричество» (конденсаторы, магнитная индукция и сила, электрические токи и индукция) для старшекурсников и механическую теорию теплоты, также 2 и 1 ч в неделю [129, с. 64]. Все как обычно, только теория смесей излагалась уже на основе исследования геометрии ψ -поверхности. Заканчивая последнюю лекцию, Ван-дер-Ваальс сказал (он имел в виду свои статьи, которые должны были выйти в свет): «Я надеюсь, что вы это с успехом сумеете разработать». Это были его прощальные слова [183].

Уходящего профессора провожали в июне 1908 г. В одном отношении традиция была нарушена: Ван-дер-Ваальс пребывал «в непоколебимом убеждении, что не личность человека, а его труд имеет значение для будущего» [129, с. 7], и вместо портрета профессора в физической лаборатории установили памятную мраморную доску с перечислением его главных научных достижений. И все же, прощаясь с Ван-дер-Ваальсом на торжественном акте в начале следующего учебного года, ректор вновь просил разрешения написать его портрет — от имени будущих историков и биологов. Для историка «личность творца и его труд неразделимы. Биологи же займутся „сравнительной физиогномстикой“ — результатов еще даже нельзя предвидеть. И разве Вы хотите, чтобы впоследствии говорили: „Как жаль, что в нашем сравнительном анализе



Рис. 26. Памятная доска в физической лаборатории Амстердамского университета

не исследована как раз голова Ван-дер-Ваальса!“» [129, с. 7]. Эта аргументация не подействовала.

Буквально через несколько дней после проводов Ван-дер-Ваальса, словно подтверждая жизненность его трудов, Оннес сообщил из Лейдена: «Гелий сжижен!». Это двойное торжество — теории и эксперимента¹ — было вскоре увенчано присуждением Ван-дер-Ваальсу и Камерлинг-Оннесу золотых медалей Общества содействия естественным и медицинским наукам. За сто с лишним лет существования общества впервые присудило такую награду физикам. Церемония награждения состоялась 18 ноября в актовом зале университета.

Председательствовал Зеeman. В обращенной к Ван-дер-Ваальсу речи он кратко обрисовал идеи «Непрерывности» и закона соответственных состояний (з. с. с.): этими трудами, сказал он, «Вы дали нам заглянуть во внутреннюю гармонию мира. Гармонию, которая лучше всего и красивее всего выражена в законах природы» [130, с. 136]. Но значение творчества Ван-дер-Ваальса, продолжал председатель, не только в этом. В первой половине прошлого века научных открытий ожидали из Парижа, Берлина, Лондона или Геттингена. Ныне же достижения нидерланд-

¹ Символично, что I Международный конгресс по холоду — он собрался в Сорбонне в октябре 1908 г. под председательством Оннеса — избрал Ван-дер-Ваальса почетным председателем.

ской физики сравнимы с лучшим из того, что дают другие народы. «Как голландцы, — закончил Зеeman, — мы гордимся, что нам принадлежит Ваше имя, которое мы смеем поместить в первых рядах физиков всех народов, убежденные в непрерывности Вашей работы в будущем» [130, с. 138].

Медаль Оннесу вручал Ван-дер-Ваальс — это должно было символизировать связь их исследований. Обращаясь к другу, Ван-дер-Ваальс перечислил громадные трудности долгой подготовки, предшествовавшей «достопамятному дню 10 июля». «В этот длинный летний день Вы должны были работать еще дольше, чем потребовалось Солнцу, чтобы описать на небе свой сияющий путь, — и Вы обратили гелий в жидкость! Этим Вы сделали возможным в ряде научных вопросов, в которых нужно следить за влиянием низких температур, подойти к абсолютному нулю в несколько раз ближе, чем было доступно прежде. И поэтому с чувством восхищения перед достигнутым Вами результатом, с чувством почтения к Вашему характеру как человека и исследователя, с чувством радостной благодарности за продвижение нидерландской науки и с чувством сердечной дружбы . . . вручаю я Вам эту медаль» [155].

Выйдя в отставку, Ван-дер-Ваальс не ушел ни от науки, ни от сотрудничества с более молодыми исследователями. По его просьбе освободившуюся в университете должность разделили. Кафедру физики унаследовал тридцатилетний Ван-дер-Ваальс младший, вернувшийся в Амстердам из Гронингена; кроме того, была учреждена должность экстраординарного профессора термодинамики, на которую пригласили Констамма. Кроме чтения лекций на Констамма легло руководство экспериментальными исследованиями смесей. Тесные связи Ван-дер-Ваальса с такими преемниками понятны без слов. Оставался Ван-дер-Ваальс и секретарем Академии, по-прежнему представлял в «Доклады» работы своих последователей. Главным же его делом стало систематическое изложение теории смесей. Геометрический метод открывал новые возможности, и Ван-дер-Ваальс, оставив все другие темы, углубился в лабиринт сложнейших соотношений между стабильными, метастабильными и лабильными состояниями смесей. Цикл из двадцати одного сообщения под общим названием «К теории двойных смесей» был опубликован в «Докладах» с февраля 1907 по октябрь 1912 г.

В этой череде лет и трудов лишь одно событие перебило размеренный рабочий ритм жизни старого ученого. 6 ноября 1910 г. Ван-дер-Ваальсу вручили телеграмму из Стокгольма: «Вам присуждена Нобелевская премия по физике, подробности письмом» [234]. Ван-дер-Ваальс был награжден «за основополагающие исследования физического состояния жидкостей и газов». Из обоснования Нобелевского комитета становится понятно, почему так запоздало присуждение премии (для учеников и коллег Ван-дер-Ваальса оно стало «уже не чайной радостью» [189]): «Теория Ван-дер-Ваальса отметила блестящие победы благодаря своим предсказаниям, давшим возможность рассчитать устройства для обращения газов в жидкость. На этом пути два года тому назад наиболее значительный из учеников Ван-дер-Ваальса, Камерлинг-Оннес, сумел понудить последний из постоянных газов, гелий, перейти в жидкую форму. Однако исследования Ван-дер-Ваальса имели величайшее значение не для одних лишь чистых изысканий. Современная холодильная техника, которая ныне играет столь большую роль в нашем хозяйстве и в промышленности, в большей части строит свои методы на теоретической работе Ван-дер-Ваальса» [131]. Очевидно, теория Ван-дер-Ваальса должна была принести практические плоды, чтобы ее значение стало бесспорным для Нобелевского комитета.

В декабре ученый, невзирая на простуду, в сопровождении сына отправился в Стокгольм; как всегда, торжественный церемониал состоялся 10 декабря, в годовщину смерти Нобеля. Президент Шведской Академии наук обратился к лауреату со словами: «Господин профессор Ван-дер-Ваальс! Королевская Академия наук присудила Вам Нобелевскую премию этого года по физике в признание ваших основополагающих исследований о физическом состоянии жидкостей и газов. Законы Хаммурапи и Моисея — большой древности и большого значения. Законы природы еще древнее и еще значительнее. Они действительны не только для некоторых местностей на этой земле, но и для всего мира. Однако их трудно понять. Вам, господин профессор, удалось расшифровать несколько параграфов этих законов. Как высшая награда, которую может дать наша Академия, Вам вручается Нобелевская премия» [131, с. 14—15].

На другой день, открывая торжественный банкет, президент Академии отметил, обращаясь к Ван-дер-

Ваальсу, что уже четвертый голландец завоевал Нобелевскую премию и что это — доказательство способности малого народа внести большой вклад в мировую науку. Надо думать, «пламенному голландцу» это было приятно. Но речь Ван-дер-Ваальса — он попросил разрешения сказать несколько слов о з. с. с. — была, так сказать, интернациональной. Ван-дер-Ваальс начал говорить по-немецки, а затем перешел на французский язык. И, обсуждая свой закон, он прибегнул к излюбленному сравнению: вещества во всех их проявлениях принадлежат к одному роду, подобно тому как едино человечество, несмотря на различия расовые, национальные и индивидуальные. «Идея единого рода, охватывающего бесчисленное множество вариаций, порождает массу вопросов, и тот, кто на них ответит, делает большое дело. . . И вы его увенчаете», — заключил Ван-дер-Ваальс [102].

Предусмотренная ритуалом торжеств нобелевская лекция Ван-дер-Ваальса — единственное выступление ученого, в котором ему пришлось «преодолеть стеснение и говорить о самом себе и о собственной работе» [103, с. 1]. Лауреат подробно рассказал о своем уравнении состояния и попытках его усовершенствования, в частности о гипотезе квазиассоциации, и коротко — о теории смесей. Закончил он горьковато-ироничной фразой: «То, что высокая Королевская Академия Швеции увенчала меня премией, дает мне большое удовлетворение и наполняет меня благодарностью, я не скажу „вечной“, при моем возрасте не могу обещать даже, что она будет „долгой“, но, может быть, как раз поэтому она будет тем более интенсивной».

В письме же дочерям в Амстердам Ван-дер-Ваальс отчитался так: «Понедельник 12 декабря 1910 — большой день. В 2 часа доклад, в котором я довольно много пропустил, чтобы не слишком затягивать. Хотя голос еще не совсем вернулся, обошлось, мне кажется, если не хорошо, но все же сносно». А дальше — о банкете, и видно, как мало был избалован вниманием этот человек: «Все очень мило, и когда я не мог сразу найти свое место, подошел один из высоких господ проводить меня под руку. . . Короче, все старались делать все, чтобы нам было приятно» [221, с. 152].

Конечно же, присуждение Нобелевской премии Ван-дер-Ваальсу было широко и торжественно отмечено на родине. 27 ноября Лоренц от лица Физико-математического отделения (ФМО) тепло поздравил своего секретаря. По

возвращении из Стокгольма на родину от Ван-дер-Ваальса потребовали «выступления на бис»: 7 января 1911 г. на объединенном собрании Химического общества Нидерландов и Физической секции Общества содействия естественным и медицинским наукам Ван-дер-Ваальс прочитал доклад «О трудностях, которые надо было преодолеть при установлении уравнения состояния». В конце января эта голландская версия нобелевской лекции была опубликована [103h₁], а весной редакция «Химического еженедельника» сообщила, что запросов на отдельные оттиски статьи слишком много, чтобы их можно было удовлетворить [103a₂]. Редактор рекомендовал обратиться к только что вышедшему немецкому изданию нобелевского доклада [103₂].

Присуждение Нобелевской премии Ван-дер-Ваальсу имело следствие, счастлиное для истории науки. Ученый терпеть не мог фотографироваться, но был вынужден подчиниться неукоснительному правилу Нобелевского комитета. Так появился фотопортрет (он на обложке книги), по которому ученые мира знают творца «Непрерывности». Тогда же удалось сделать и рисунок для памятной медали [189, 206].

Весной 1912 г. Ван-дер-Ваальс попросил освободить его от должности неперменного секретаря Академии. Годичное собрание 26 апреля началось как обычно вступительным словом президента, потом последовал обширный отчет Ван-дер-Ваальса о деятельности Академии и ее членов, отчеты финансовой и библиотечной комиссий. Затем состоялись внеочередные выборы неперменного секретаря;² на этот пост избрали Зеемана.

В конце заседания в зал были приглашены дети Ван-дер-Ваальса, и слово вновь взял Лоренц, выразительно обрисовавший различные направления деятельности уходящего секретаря. Затем слова сердечной симпатии произнес Шантепи де ла Соссэ, сменявший Лоренца на посту президента. «Многие из нас, — сказал он в заключение, — почитают Ван-дер-Ваальса не только за его науку, но также — и прежде всего — за его характер» [65].

«Глубоко тронутый профессор Ван-дер-Ваальс благодарил за все сказанное ему и за весомое свидетельство

² Ван-дер-Ваальса избирали на новые пять лет трижды, в 1901, 1906 и 1911 гг., каждый раз единогласно, при одном воздержавшемся; воздержавшимся был он сам [235].



Рис. 27. Медаль в честь Ван-дер-Ваальса

симпатии» (т. е. за комплекты «Докладов»). Главная причина, по которой он хотел сложить с себя секретарство, объяснил он, в том, что он «не желал бы оставаться до тех пор, когда силы его станут убывать». Подчас работа была тяжелой, но впоследствии, когда пришла помощь в редактировании «Докладов», все стало гораздо приятнее и легче. Затем Ван-дер-Ваальс напомнил о своем сотрудничестве с друзьями и коллегами по работе в правлении Академии — Ван-де Санде-Бакхёйзенем, Кортевегом и Шантепи де ла Соссэ. Тепло отозвался уходящий секретарь и о постоянных делопроизводителях Академии, их важной помощи. Свое выступление он закончил пожеланием процветания Академии [156].

Уход с поста секретаря не был еще для Ван-дер-Ваальса уходом из науки. Осенью 1912 г. были опубликованы последние, двадцать первая из статей по теории двойных смесей и объемистый второй том «Курса термодинамики». Закончив, насколько это было возможно, исследования смесей, Ван-дер-Ваальс вновь обратился к теории уравнения состояния чистого вещества. В 1913 г. в Лейпциге вышла его брошюра «Дальнейшие исследования по уравнению состояния» [118], в которой он еще раз вернулся к большому вопросу зависимости объемной поправки (b) от плотности. Как писал ученый, он «чувствовал необходимость, даже считал своим долгом, снова попытаться установить причину этой зависимости, а если определить ее вид $b=f(V)$ все же окажется невозможным, то хотя бы показать, как такая зависимость, возможно, неодинаковая для различных веществ, может приводить к отклонениям от закона соответственных состояний». Однако и на этот раз



Рис. 28. Ван-дер-Ваальс (фото 1910 г.)

сколько-нибудь определенных выводов Ван-дер-Ваальсу получить не удалось, равно как и не удалось достичь ясности в проблеме квазиассоциации молекул.

Оставив пост неперменного секретаря, Ван-дер-Ваальс все реже появлялся на заседаниях отделения и на других академических собраниях. Освободился он и от последних временных поручений. Так, в частности, он сложил с себя обязанности председателя академической комиссии по организации Нидерландского института мозга. Но до 1916 г. Ван-дер-Ваальс продолжал оставаться в числе пяти кураторов Лейденского университета. В этом своем качестве в ноябре 1912 г. он принял П. Эренфеста, только что прибывшего из России, чтобы сменить Лоренца на посту профессора теоретической физики.

Ван-дер-Ваальс не произвел на 32-летнего Павла Сигизмундовича — так называли в России Эренфеста — силь-

ного впечатления. «...старенький человек (далеко за семьдесят) и, кажется, более ничего», — писал он в Петербург своему ближайшему другу [14, с. 98]. Впрочем, следующее письмо Эренфеста несколько сглаживает этот отзыв. Оно написано после традиционной вступительной речи, темой которой Эренфест избрал «кризис гипотезы о световом эфире». Слушали нового профессора лейденские студенты, профессоры, их жены и сидевшие на самом почетном месте кураторы, среди которых был и Ван-дер-Ваальс. После официального приема в отеле Павел Сигизмундович и его жена Татьяна Алексеевна в тот же вечер устроили у себя дома «дискуссионный клуб». «Получилось очень удачно! Ван-дер-Ваальс, — не без гордости сообщал Эренфест Иоффе, — был у нас до половины двенадцатого (он специально приехал из Амстердама, чтобы присутствовать на моем выступлении)» [14, с. 107]. «До половины двенадцатого» — это было по голландским порядкам неслышанно поздно. Вероятно, «живой классик» оказался не только памятником физики прошлого (стоит заметить, что первая работа Эренфеста 1903 г. была посвящена уравнению Ван-дер-Ваальса), и молодой профессор мог увидеть неподдельный интерес старого ученого, ждавшего от новейшей науки и разгадки тяготения, и раскрытия природы излучающего атома.

Летом 1914 г. началась мировая война. Открывая после летнего перерыва сентябрьское заседание ФМО, его председатель Лоренц сказал: «Со времени последнего заседания отделения произошло многое, что всех нас наполнило скорбью и озабоченностью. И все же это благо, что научные исследования продолжают, несмотря ни на что. Нам посчастливилось, ибо в нашей стране, которую пока пощадили бедствия войны, научная работа остается для многих возможной. Мы горячо желаем наступления лучших времен, когда прерванные исследования смогут возобновиться и за пределами Голландии» [132].

Наверное, то же думал и Ван-дер-Ваальс, но для него возможность научной работы зависела уже больше всего от состояния здоровья. За четыре года европейского бедствия он лишь однажды — в июне 1916 г. — выступил с научным сообщением о возрастании параметра a при высоких плотностях [121]. Ван-дер-Ваальс признал, что последние расчеты, основанные на гипотезе квазиассоциации, «не оправдали надежды получить хотя бы качественное согласие с опытом». «И чем больше я размышляю над этим, —

продолжал он, — тем сильнее крепнет во мне уверенность в том, что в случае плотной среды взаимодействие частиц следует рассматривать с учетом их пространственной протяженности». На собственные силы он уже полагаться не мог и закончил пожеланием, чтобы «и другие исследователи также занялись этой проблемой». Это была его последняя статья. Больше в работе Академии Ван-дер-Ваальс не участвовал, и еще один раз его имя появилось в протоколах только в марте 1919 г.: через Лоренца он представил в «Доклады» статью сына, посвященную теории внутреннего трения в жидкостях.

Осенью 1917 г. Ван-дер-Ваальсу исполнилось восемьдесят лет. Время для торжеств было явно неподходящим, но Зеeman все же поместил в широко читаемом в Европе немецком естественнонаучном журнале «Naturwissenschaften» — номер вышел как раз в день рождения ученого — сжатый, но весьма содержательный обзор научного творчества юбиляра [190]. Охарактеризовав главные достижения ученого — уравнение состояния, з. с. с. и теорию двойных смесей, Зеeman подчеркнул, что это ни в коей мере не отдельные внезапные наития. «В действительности, — писал он, — озарения нисходят лишь в результате напряженнейшей внутренней работы. Нас восхищает в Ван-дер-Ваальсе не только величие его идей, но и „труд, не знавший отступлений“³, неустанная верность заветной цели. . .». Заканчивается статья Зеемана на щемящей ноте: «Мы желаем великому физик-у еще многих лет подкрепляющего досуга и возможности видеть, как созревают новые плоды в той области физики, где на первый план выступают общие характеристики вещества».

Но годы брали свое, вынужденный досуг подкрепляющего действия не оказывал. Силы уходили, и круг близких становился все уже. В 1920 г. умер самый дорогой из друзей, Шантепи де ла Соссэ. Затем последовал еще более тяжелый удар: отцу выпало пережить свою дочь. 29 апреля 1922 г. в мучениях умерла от рака Жаклин, давно знавшая, что приговорена. Жизнь Ван-дер-Ваальса обратилась в «терпеливо выносимое, но остро осознаваемое страдание. . . Он не жаловался, он не роптал, он пребывал в покое, хотя глаза утратили свой блеск и мощный голос — свое звучание. Он покоился и ждал, вздыхая, что смерть так

³ Из стихотворения Ф. Шиллера «Идеал и жизнь»: «Только труд, не знавший отступлений, истину постигнет до конца» (пер. В. Левика).

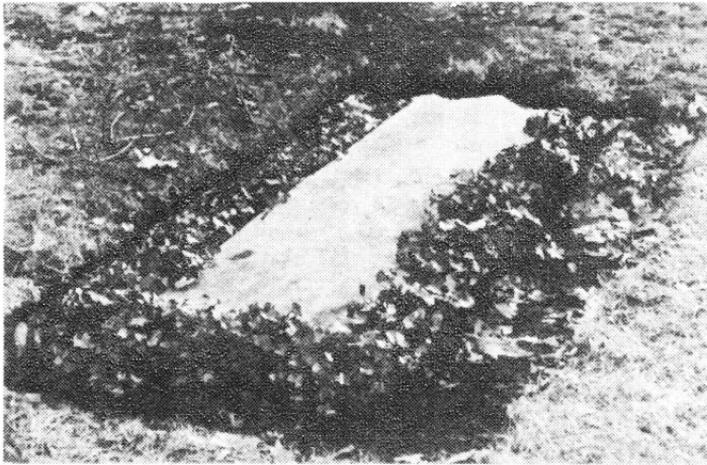


Рис. 29. Могила Ван-дер-Ваальса в Амстердаме (фото 1983 г.)

медлит» [197, с. 6]. В памяти внука остался ворчливый старик, который не желал учиться ходить (года за два до смерти он сломал ногу); сигара его то и дело гасла, и дочь Анни заботливо зажигала ее снова [232].

В начале 1923 г. при разборке бумаг случайно были найдены рекомендательные письма Кайзера (те самые, что были приведены выше). Ван-дер-Ваальс согласился, чтобы дочь прочитала ему эти пожелтевшие листки, и — об этой трогательной подробности рассказал Зеeman — «угасавшее пламя его жизни на мгновение вспыхнуло вновь, когда душа его возвратилась к началу жизненного пути» [196, с. 109]. 8 марта 1923 г. Ван-дер-Ваальс скончался. Его похоронили рядом с женой и Жаклин на амстердамском кладбище Ниве остербеграфилатс; время уже почти совсем стерло надписи на простом надгробном камне.

XI. Молекулярная физика

1. Уравнение состояния

1.1. Предыстория. Осенью 1879 г. Клаузиус, впервые упомянув о «Непрерывности» как «о весьма интересном сочинении», указал на неточность ван-дер-ваальсовского уравнения состояния (у. с.) [44]. При этом он не преминул отметить, что голландская диссертация появилась после работ Эндрюса, и указал также на то, что и до Ван-дер-Ваальса предлагались более или менее аналогичные у. с. реальных газов:¹

а) 1854 г.: $PV = RT - \alpha/TV$ — Дж. Ранкин;

б) 1865 г.: $(P + \beta)(V - \gamma) = RT$ — Г. Гирн;

в) 1871 г.: $PV = RT(1 - F_T/V)$ — Г. Рекнагель (F_T — некоторая функция температуры).

Клаузиус не забыл добавить, что Гирн, его давний оппонент, кстати, так и не признавший кинетической теории газов, называл γ суммой объемов атомов, а β — суммой внутренних действий, или внутренним давлением. Клаузиус скрупулезно отметил, что в 1872 г., опять-таки до «Непрерывности», мюнхенский физик Рекнагель выполнил еще одну, более основательную работу на ту же тему [133]. Она датирована октябрём 1872 г., но опубликована только в 1874 г. В ней Рекнагель, подобно Ван-дер-Ваальсу, использовал для вывода у. с. теорему вириала — факт, почему-то не отмеченный Клаузиусом.

Для полноты в клаузиусовский список следовало бы добавить:

г) 1738 г.: $P(V - \delta) = \varepsilon$ — Д. Бернулли [134, с. 282];

д) 1846 г.: $PV = \xi T - \eta/V$ — Э. Риттер (см. [168]) (строгий вывод из теории теплорода (!), причем η — по существу вириал межатомных сил [168]);

¹ В приводимых ниже формулах греческие буквы означают константы.

е) 1869 г.: $P(V-\omega) = RT$ — А. Дюпре (см. [160, с. 57]; Дюпре назвал величину ω «ковольмом»; этот популярный в прошлом термин в наше время постепенно исчезает из употребления).

Уместно еще отметить, что на необходимость введения в у. с. пропорциональной квадрату плотности, т. е. $1/V^2$, поправки на внутреннее давление до Ван-дер-Ваальса указывали Риттер, Ранкин, Джоуль, Дюпре и Дж. Томсон (см. [171]). Но ни одно из предложенных ранее уравнений не предсказывало фазового перехода.

1.2. Правомерность у. с. Ван-дер-Ваальса. Перепишем у. с. в виде

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (1)$$

После критики Максвелла (1874 г.) и ответной аргументации Кортвега и Ван-дер-Ваальса (1875 г.) в 1881 г. Лоренц² получил из теоремы вириала для термического давления (т. е. для давления, не зависящего от взаимного притяжения молекул) выражение

$$P_T = RT \left(\frac{1}{V} + \frac{b}{V^2} \right), \quad (2)$$

которое в первом порядке по $1/V$ (т. е. при не слишком высоких плотностях) совпадает с ван-дер-ваальсовским выражением (1). Но уже в следующем приближении результат Лоренца расходится с ван-дер-ваальсовским. Кубического члена в разложении $1/V$ по плотности ему вычислить не удалось, и свой анализ Лоренц резюмировал так: хотя в случае сильно сжатых газов отклонения от (1) возможны, «ввиду сложности вопроса никакого другого пути, кроме избранного Ван-дер-Ваальсом, предложить нельзя» [135, с. 136].

В 1891 г., сделав основной упор именно на этом расхождении, П. Г. Тэт с присущим ему полемическим рвением атаковал у. с. (1) как «неверное в принципе» [41]. За у. с. Ван-дер-Ваальса энергично вступились Рэлей и Кортвег, наряду с прочим показавшие, независимо один от другого, что в одномерном случае у. с. (1) — точное³ (см. [168, 136]).

² Эта работа Лоренца, появившаяся в январе 1881 г., была изложена в немецком издании «Непрерывности» [1d].

³ «Крайне невероятно, — рассуждал Кортвег, — чтобы для линейного и трехмерного пространств ответы на этот вопрос были различны» [136]. Прошло лет семьдесят, и крайне невероятное стало очевидным.

Итог этим теоретическим спорам подвел в 1896 г. Больцман, который в своих классических «Лекциях по теории газов» пророчески указал: несмотря на недостаточную теоретическую обоснованность, «формула Ван-дер-Ваальса столь удачна, что нелегко будет получить формулу, существенно более пригодную» [33, с. 417].

1.3. Проблема уточнения у. с. (1). Надо сказать, созданию «Непрерывности» сопутствовал элемент везения. Столь важное для становления новой теории «поразительное», по выражению Ван-дер-Ваальса [1е, с. 408], совпадение расчетных критических параметров с измеренными в опытах Эндрюса с углекислотой было по сути дела случайным! Ибо Ван-дер-Ваальс нашел критические параметры с помощью величин a и b , определенных из данных Реньо по сжимаемости и тепловому расширению углекислоты — данных, как оказалось впоследствии, весьма неточных [160, с. 61].

Ван-дер-Ваальс с самого начала прекрасно понимал, что «константа» b — отнюдь не константа, а убывающая «по пока еще не известному закону» функция плотности [1е, с. 409]. И поэтому ему было ясно, что к использованию у. с. (1) в областях P , V , T , далеко отстоящих от области определения величин a и b , нужно подходить во всяком случае с большой осмотрительностью. Однако когда начиная с 80-х годов у. с. (1) получило широкую известность, им стали пользоваться, конечно, в отрыве от контекста «Непрерывности», полагая — не мудрствуя, — что, по Ван-дер-Ваальсу, a и b — истинные константы. Это обстоятельство, а также то, что экспериментальные данные множились и уточнялись, привело к накоплению примеров расхождений ван-дер-ваальсовской теории с экспериментом и, как следствие, — к известной дискредитации у. с. (1). Тогда же началась не прекращающаяся по сей день (и полезная, но только для прикладных задач) деятельность по составлению формул, заменяющих ван-дер-ваальсовскую, как чисто эмпирических, так и подкрепляемых более или менее основательными физическими соображениями. Начало положил Клаузиус, опубликовавший в 1880 г. формулу, «построенную», как он выразился, для описания эндрюсовских результатов [44]:

$$P = \frac{RT}{V - a} - \frac{\gamma}{T(V + \beta)} \cdot \quad (3)$$

Уравнение (3), которое действительно лучше, чем (1), согласовывалось с данными по углекислоте (это, впрочем, неудивительно: в него входят три подгоночных параметра, α , β , γ), надолго оттеснило ван-дер-ваальсовское при описании экспериментальных данных.⁴

За формулой Клаузиуса последовали десятки и десятки всевозможных вариантов: даже в далеко не полной сводке [167, с. 43] 150 разных у. с. Однако не так важно общее число предложенных формул, как тот о многом говорящий факт, что ни одна из них не оказалась в состоянии соперничать по значению с у. с. (1), уникальным образом сочетающим богатство и глубину содержания, а также высокую эвристическую ценность с наглядностью исходных модельных представлений, крайней простотой, удобством аналитического выражения и отсутствием элемента беспочвенного формулоторчества и каких-либо специализированных теоретических предположений.

Стоившие огромного труда попытки уточнения у. с. (1) в течение почти трех десятилетий предпринимал и Ван-дер-Ваальс. «Важнейшая значимость точного знания уравнения состояния общепризнанна, ибо в совокупности со следствиями термодинамики оно [это знание] позволит нам объяснить все явления, присущие весомой материи» [64, с. 185], — такова была сверхзадача Ван-дер-Ваальса, но его усилия в конечном счете оказались не более, — а может быть, и менее — результативными, чем у других ученых, работавших в том же направлении.

Уточнение объемной поправки b . Больше всего усилий было затрачено Ван-дер-Ваальсом на определение зависимости величины b от плотности: он долго сохранял надежду на то, что таким образом удастся обеспечить полное согласие у. с. (1) с экспериментом.

В 1896 г. сначала Г. Егеру, а потом его знаменитому коллеге по Венскому университету Больцману удалось различными способами рассчитать следующий (кубичный) член в лоренцевском разложении P_T по плотности $(5/8) (b^2/V^3)$

⁴ «Внимание ученых, — писал в 1894 г. видный специалист по проблематике у. с. французский физик Э. Маттас, — зафиксировалось исключительно на той форме, которую придал Ван-дер-Ваальс характеристическому уравнению [у. с.] флюидных тел. Модифицированное уравнение, предложенное Клаузиусом как лучше согласующееся с экспериментом почти сразу же заменило его, и множество результатов, к которым Ван-дер-Ваальс пришел в своей знаменитой теории газообразного и жидкого состояний, довольно долго осталось неизвестным» [1f, с. 270].

[33, с. 428]. В том же году Ван-дер-Ваальс ответил на это сложным расчетом по своему излюбленному методу укорочения средней длины свободного пробега молекул, получив для того же члена выражение $(17/32) (b^2/V^3)$ [43]. Автор «Непрерывности» ошибся, но свою неправоту признал только в 1903 г., после того как Ван-дер-Ваальс младший получил результат, совпадавший с результатом Егера и Больцмана [70]. Небезынтересно, что в 1899 г. Ван-дер-Ваальс не уклонился от весьма благожелательного, но задорного больцмановского приглашения к открытой дискуссии, однако заметил, что сам он предпочел бы подождать, пока спор решит время [56е, с. 468] (см. также [137]).

Но еще раньше Ван-дер-Ваальс по существу сам выступил с вызовом. Осенью 1898 г. он приступил к вычислению следующего члена разложения [50]. Но, не доведя вычисления сложных интегралов до конца, поручил задачу Ван-Лаару, который «должен был выполнить вычисления ужасающей длины» [103, с. 3]. Расчеты Ван-Лаара были опубликованы в январе 1899 г., а в марте Больцман представил свое решение задачи. Результаты снова не совпали — венский коэффициент при b^3/V^4 приблизительно на 0.17 превышал амстердамский.⁵ Впоследствии, с разработкой теории графов, подобные вычисления сильно упростились; оказалось, что и на этот раз правота была на стороне Больцмана, который «обнаружил удивительную проникательность и, не обладая строгим расчетным методом, на каждом этапе избирал верный путь» [137, с. 504]. Но ни Больцману, ни Ван-дер-Ваальсу узнать об этом уже не довелось.

В 1904 г. Констамм пришел к выводу, что расчеты следующих членов разложения сопряжены с трудностями, преодолеть которые едва ли удастся [160, с. 136], и Ван-дер-Ваальс вынужден был отказаться от этого пути. Но не от поисков зависимости b от плотности. «Я постоянно спрашиваю себя — признался он в нобелевской лекции, — есть ли лучший путь? Этот вопрос постоянно преследует меня, он никогда не оставляет меня, даже во сне». В 1901—1904 гг. Ван-дер-Ваальс посвятил несколько статей [62, 63, 70] возникшей у него в 1898 г. идее, что

⁵ «Поскольку наши результаты столь различны, то остается только полагать, что мы рассматриваем разные задачи», — заметил по этому поводу Ван-дер-Ваальс [56е, с. 468].

лучший путь, возможно, состоит в учете в у. с. внутренних степеней свободы молекул [50].

В попытках реализации этой программы ученый отошел от исходной модели твердых сфер и рискнул ввести уравнение состояния молекулы, описывающее ее макроскопическими параметрами P , V , T и определяющее реальные изменения ее размеров. Но и этот путь, — а в том, что Ван-дер-Ваальс испробовал его, можно усмотреть и акт отчаяния, и азарт, и известную смелость, — оказался тупиковым и после 1903 г. был оставлен.

Уточнение влияния межмолекулярного притяжения. Параллельно с настойчивыми попытками привести у. с. (1) в полное согласие с опытом путем учета зависимости b от плотности Ван-дер-Ваальс, по крайней мере с начала 90-х годов, обдумывал возможности достижения этой цели посредством модификации описывающего внутреннее давление члена a/V^2 [160, с. 178]. В «Непрерывности» это выражение было выведено сугубо качественно, хотя и с опорой на клаузиусовскую теорему вириала. Ван-дер-Ваальса мало привлекала по существу скорее математическая и чрезвычайно сложная задача строгого «микроскопического» расчета внутреннего давления,⁶ тем более что для расчета подобного рода все равно пришлось бы прибегнуть к зыбким гипотезам относительно закона межмолекулярного взаимодействия. Несомненно, гораздо более рациональным представлялся ему феноменологический подход, базирующийся на анализе накопленных к тому времени данных с позиций открытого им закона соответственных состояний (з. с. с.).

Этот анализ, с определенностью продемонстрировавший существенные различия в поведении нормальных и химически ассоциированных веществ, все больше и больше склонял ученого к признанию правомерности идеи о том, что и в нормальных жидкостях и газах молекулы могут быть распределены в пространстве неоднородно, что наряду с «простыми», т. е. одиночными, молекулами могут существовать комплексы или, как тогда было принято говорить, конгломераты из нескольких молекул, участвующие в тепловом движении «как новая, более круп-

⁶ Этой задачей в конце прошлого—начале нынешнего века занимались австралиец В. Сузерленд, немец Рейнганум и ученик Столетова Шиллер.

ная единица» [103, с. 9]. Впервые высказанная Клаузиусом в 1881 г. [45] и поддержанная затем польским физиком В. Натансоном, Больцманом и его учеником Х. Махе, бельгийцем П. де Генном, эта идея шла вразрез с одним из основных положений «Непрерывности» — с положением об однородном распределении молекул в среде. Неудивительно поэтому, что Ван-дер-Ваальс долго медлил с ее признанием.

Только в 1906 г. он выступил в Триппенхёйсе с докладом [82] о квазиассоциации.⁷ Однако от публикации этого доклада Ван-дер-Ваальс тогда воздержался, поскольку «все еще сомневался относительно различных частных» [101e, с. 107], и обнародовал свои результаты лишь в 1910 г. «То, что я изложил это исследование, — пояснил ученый, — вызвано среди других причин тем обстоятельством, что при изучении броуновского движения и связанных с ним явлений снова недавно обнаружилось, что большие молекулярные комплексы ведут себя кинетически как отдельные молекулы» [101e, с. 107]. Совершенно очевидно, что речь идет об опытах Ж. Перрена (1908—1909), блестяще подтвердивших эйнштейновскую теорию броуновского движения.

Носившую предварительный характер теорию квазиассоциации Ван-дер-Ваальс развил, введя упрощающее предположение о том, что вещество состоит из частиц только двух родов — простых молекул и n -кратных комплексов. Следовательно, им была использована модель бинарной смеси. Как отметил ученый в нобелевской лекции, «очень счастливым обстоятельством» оказалось то, что он «в течение многих лет ревностно исследовал законы бинарных смесей» [103, с. 10]. С учетом квазиассоциации Ван-дер-Ваальс получил следующее выражение для у. с. [101, 104, 105]:

$$\left(p + \frac{a \left[1 - \frac{(1-k)x}{V^2} \right]^2}{V^2} \right) (V - b) = RT \left(1 - \frac{n-1}{n} x \right), \quad (4)$$

где k — численная постоянная, близкая к 0.5, а x — степень диссоциации, т. е. отношение числа простых молекул в комплексах к общему числу молекул.

⁷ Явление образования молекулярных комплексов за счет сил межмолекулярного притяжения Ван-дер-Ваальс называл «квазиассоциацией», или «кажущейся ассоциацией», чтобы подчеркнуть ее отличие от давно известной химикам ассоциации молекул под влиянием сил химической природы (типичный пример — ассоциация за счет водородных связей).

Таким образом, квазиассоциация приводит к понижению внутреннего давления — силы притяжения части молекул как бы «замыкаются» внутри отдельных комплексов — и к эффективному уменьшению числа частиц, участвующих в тепловом движении, — правая часть (4). Безусловно, на раннем этапе развития идеи квазиассоциации вклад Ван-дер-Ваальса был наиболее весомым. Однако нельзя все же сказать, что эта заманчивая концепция оправдала первоначально возлагавшиеся на нее надежды. К идее квазиассоциации после Ван-дер-Ваальса обращались многие физики, имеет она своих сторонников и в наши дни, однако полученные на этом пути результаты едва ли носят достаточно фундаментальный и принципиальный характер и во всяком случае не являются общепризнанными [167, 138].

Замечательно, что к концепции квазиассоциации ведет не только феноменологический путь, в наибольшей мере связанный с именем Ван-дер-Ваальса. Эту же концепцию подсказывают и самые строгие методы статистической термодинамики (Г. Урселл — 1927 г., Дж. Майер — 1937), развитые для вывода уравнения состояния из первых принципов. В выражение для конфигурационного интеграла (основная для теории величина, определяющая свободную энергию системы) входят групповые интегралы для молекулярных пар, троек, четверок и т. д. Групповые интегралы определяются межчастичным взаимодействием в молекулярных «роях», а сами эти «рои» выступают как «имеющие физическое значение независимые сущности», в частности «каждая группа содействует давлению в той же мере, как и одиночная молекула» (Майер; цит. по: [167, с. 237]). Однако вопрос о степени реальности подобных молекулярных образований, т. е. об их устойчивости, времени жизни, до сих пор полностью не выяснен. Тем не менее базирующийся на подобных — в сущности родственных ван-дер-ваальсовским — представлениях подход, получивший название квазихимического, широко используется в расчетах, хотя и сопряжен с определенными трудностями.

Размышляя о квазиассоциации, Ван-дер-Ваальс имел в виду главным образом область высоких плотностей, и в частности жидкое состояние. Однако как раз в последнем случае это явление, по-видимому, не имеет места, ибо плотная «укладка» молекул в жидкостях не оставляет достаточной «свободы» для подразделения на

комплексы. Правда, тот факт, что молекулы в жидкости распределены не вполне однородно, надежно доказан структурными исследованиями. Но эта неоднородность (так называемый ближний порядок) с квазиассоциацией ничего общего не имеет, ибо связана она не с межмолекулярным притяжением, а с геометрическими эффектами «упаковки» твердых сфер-молекул, т. е. с силами отталкивания, возникающими при тесном сближении молекул.

1.4. Строгий вывод у. с. Прошло около ста лет, пока удалось математически строго доказать, что открытое Ван-дер-Ваальсом у. с. (дополненное правилом Максвелла — Клаузиуса для двухфазной области) — точное, но только для молекулярных систем, которым отвечает модель абсолютно жестких сфер, связанных слабыми, но обладающими бесконечным радиусом действия силами взаимного притяжения. Это доказательство, данное в 1966 г. Дж. Лебовицем и О. Пенроузом, завершило серию фундаментальных работ Дж. Бейкера, М. Каца, Дж. Уленбека, П. Хеммера и Н. Г. Ван-Кампена, работ, в которых последовательно были преодолены огромные трудности, стоявшие на пути решения задачи (см., например, [172]).

Таким образом, стала наконец проясняться проблема «непостижимой эффективности» у. с. (1), его неоспоримого преимущества перед сотнями других предложенных взамен формул: оказалось что под ван-дер-ваальсовское уравнение может быть подведен незыблемый теоретический фундамент! Но тем не менее нельзя утверждать, что доказательство Лебовица и Пенроуза ознаменовало исчерпывающее решение загадки успеха ван-дер-ваальсовского уравнения. В 1973 г. один из ведущих современных специалистов по проблематике у. с. американский физик Б. Дж. Олдер, выступая в Амстердамском университете на международной конференции, посвященной вековому юбилею «Непрерывности», сказал: «Сомнительно, чтобы мы стали отмечать столетие уравнения Ван-дер-Ваальса, если бы оно было применимо только в тех случаях, для которых его справедливость была строго доказана. Эмпирически надежно установлено, что с моделью Ван-дер-Ваальса почти количественно согласуются многие системы из молекул, притягательные потенциалы которых не являются ни дальнедействующими, ни слабыми» [139, с. 143].

И действительно, уже в конце 50—начале 60-х годов

было достигнуто понимание глубинных и в общем-то очень простых причин, лежащих в основе успеха теории Ван-дер-Ваальса, обуславливающих ее эффективность и широкую применимость. Об этих причинах мы скажем несколько ниже, а пока отметим лишь, что к новому пониманию пришли не с помощью изощренных математических построений, а путем, который в сущности следует считать опытным, — путем машинных экспериментов, или, как принято говорить, методом численного моделирования.

Однако если проследить за развитием проблемы у. с. реальных газов в историческом плане, то можно убедиться, что строгий вывод у. с. (1) отнюдь не составлял главную цель работавших в этом направлении физиков. Прекрасно понимая уязвимость построений «Непрерывности» для критики, ученые пытались по возможности строго вывести «свое» у. с., причем отличающееся от (1) как не вполне точное. До появления в 1902 г. статистической механики Гиббса к у. с. вел только указанный Ван-дер-Ваальсом путь, базирующийся на клаузиусовской теореме вириала. После работ Лоренца 1881 г. [135] и Больцмана 1898 г. [33] стало ясно, что этот путь в отношении строгого вывода у. с. фактически бесперспективен ввиду как вычислительных, так и принципиальных трудностей (так, в частности, не поддаются учету одновременные столкновения трех и более молекул [167, с. 74]).

Впервые статистический метод Гиббса в выводе у. с. реального газа был использован Л. Орнстейном⁸ в его лейденской диссертации 1908 г. (промотором был Лоренц). Ему удалось получить у. с. (1), но ценой того, что основная трудность гиббсовского метода — вычисление конфигурационного интеграла — была обойдена путем введения ряда недостаточно обоснованных упрощений и предположений. Только в 1927 г. Урселл разработал последовательный метод вычисления конфигурационного интеграла, но довести решение задач до конца ему не удалось.

В 1937 г. в Амстердаме была проведена международная физическая конференция, посвященная столетию со дня рождения Ван-дер-Ваальса. Выступая на ней, М. Борн говорил: «Если вы ознакомитесь с литературой по теории

⁸ Несколько странно, что Ван-дер-Ваальс никак не откликнулся на этот результат, хотя гиббсовские «Элементарные принципы статистической механики» сумел, видимо, оценить по достоинству [103].

уравнения состояния неидеальных газов, то обнаружите, что положение дел довольно неутешительное. Знаменитое уравнение было модифицировано множеством авторов, но ни одно из этих более или менее полезных уравнений состояния не опирается на надежный теоретический фундамент. В принципе методы статистической механики должны привести к определенной формуле, если закон сил, [действующих] между молекулами, задан. Но математические трудности столь неимоверно велики, что большинство исследователей предпочитает использовать разумные догадки, подкрепленные знанием экспериментальных фактов» [140].

Эта пессимистическая констатация понадобилась Борну лишь для того, чтобы ярче оттенить тот факт, что в 1937 г. «положение дел резко изменилось к лучшему». Ибо далее он рассказал о недавно появившейся работе Майера, который, выйдя победителем в сражении с «неимоверными математическими трудностями», довел начатое Урселлом до конца и получил совершенно строгое и общее выражение для у. с. реального газа в виде бесконечного ряда по степеням плотности с коэффициентами, каждый из которых может быть вычислен, если известны температура и вид потенциала межмолекулярного взаимодействия (правда, с ростом порядкового номера члена ряда эти вычисления быстро становятся крайне сложными).

Еще более мощный и общий метод вывода у. с. из первых принципов был разработан в 40-х годах Дж. Кирквудом, Н. Н. Боголюбовым, М. Борном и Х. Грином. Этот метод, в котором прямой расчет конфигурационного интеграла заменяется анализом корреляционных функций пространственного распределения пар, троек и т. д. молекул, в отличие от формализма Урселла—Майера применим и в случае высоких плотностей, в частности плотностей, характерных для жидкого состояния [141].

1.5. Определение молекулярных величин. В ходе вывода у. с. (1) Ван-дер-Ваальс получил формулу для средней длины свободного пробега молекул, учитывающую их конечную трехмерную протяженность:

$$l = \frac{V - b}{2b} s \quad (5)$$

(s — диаметр молекулы). Для случая воздуха, воспользовавшись максвелловскими измерениями l и вычислив с помощью у. с. (1) величину b из данных Л. Кальете по сжимаемости, ученый из (5) нашел для диаметра

молекул значение $2.8 \cdot 10^{-8}$ см, а для их числа в 1 см^3 (при нормальном давлении и температуре 15°C) — значение $5.1 \cdot 10^{19}$; исходя из последнего результата и закона Авогадро, Ван-дер-Ваальс оценил массу атома водорода в 10^{-24} г [1, с. 102—106]. Современные значения диаметров атомов азота и кислорода, числа Лошмидта (число молекул в 1 см^3 идеального газа при нормальных условиях) и массы атома водорода равны соответственно $3 \cdot 10^{-8}$ и $2.9 \cdot 10^{-8}$, $2.7 \cdot 10^{19}$ и $1.7 \cdot 10^{-24}$ г [142].

Именно это ван-дер-ваальсовское определение молекулярных величин произвело наибольшее впечатление и положило начало международной известности ученого [56, с. 231—234; 55; 112, с. 478—479; 88, с. 233]. Но произошло это не потому, что подобные определения до него не делались — в данном случае Ван-дер-Ваальс был одним из первых, но не первый. Причина скорее состояла в том, что его результаты обладали гораздо большей убедительностью, нежели более ранние оценки, полученные с использованием порой весьма остроумных, но все же сомнительных соображений. Оценки значений молекулярных диаметров опубликовали: в 1865 г. — австрийский физик, учитель Больцмана И. Лошмидт, в 1868 г. — «крестный отец» электрона, англичанин Дж. Стони, в 1870 г. — знаменитый У. Томсон (в 1890 г. Рэлей обнаружил, что еще до 1810 г. (!) Т. Юнг дал для диаметра молекулы воды оценку 10^{-8} см [143]); осенью 1873 г. Максвелл, до того как прочитал «Непрерывность», оценил массу атома водорода в $4.6 \cdot 10^{-24}$ г [26]. Однако все эти оценки Максвелл⁹ тогда же квалифицировал как «просто вероятные догадки» [26, с. 91].

В 1877 г. О. Э. Мейер попытался улучшить ван-дер-ваальсовские оценки, учтя в расчете величин l максвелловское распределение по скоростям, но, по-видимому, не был точен в вычислениях и получил более далекие от истины значения [56, с. 230—235; 112, с. 477]. В немецком издании «Непрерывности» 1881 г. Ван-дер-Ваальс также учел максвелловское распределение, но пришел к результатам, мало чем отличавшимся от первоначальных.

⁹ Прочитав «Непрерывность», Максвелл в 1875 г. отозвался о ван-дер-ваальсовском методе определения молекулярных размеров как о «более тонком» [49, с. 41], чем предложенные ранее, и сбавил свою оценку массы атома водорода до $0.5 \cdot 10^{-24}$ г.

Нужно сказать, что получившие широкую известность ван-дер-ваальсовские оценки молекулярных величин сыграли огромную роль в распространении признания реальности атомов и молекул. Что же касается самого принципа расчета, то, несмотря на всю условность понятия «диаметр молекулы», метод определения этой величины по объемной поправке b сохранил значение и до наших дней (см., например, [142, с. 45]).

2. Силы Ван-дер-Ваальса

В представляющейся нам сегодня столь естественной концепции универсальных сил взаимного притяжения молекул во всех агрегатных состояниях вещества (включая газовое) у Ван-дер-Ваальса предшественников не было [144]. О введенных им силах межмолекулярного притяжения речь так или иначе шла фактически во всех молекулярно-физических публикациях Ван-дер-Ваальса. Но лишь при рассмотрении задачи о капиллярности ученый позволил себе ввести конкретное выражение для этих сил, записав их потенциал в виде $\Pi = -Ae^{-r/\lambda}/r$, где A — положительный коэффициент, r — расстояние, а λ — величина порядка молекулярных размеров [37; 122г, с. 363]. Однако сделано это было скорее с иллюстративной целью — фундаментального значения таким формулам ученый не придавал. Что касается общего характера сил межмолекулярного притяжения, то, приступая к диссертации, Ван-дер-Ваальс исходил из старинного лапласовского определения их как «незаметных на заметных расстояниях» [27, с. 251]. Полученные в «Непрерывности» результаты позволили ему это определение существенно уточнить.

Для коэффициента поверхностного натяжения α и для молекулярного давления K Лаплас в своей теории капиллярности (1805) получил выражения

$$\alpha = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} x\Psi(x) dx \quad \text{и} \quad K = \int_0^{\infty} \Psi(x) dx, \quad (6)$$

где $\Psi(x)$ — сила притяжения между двумя молекулами на расстоянии x , быстро падающая при их взаимном удалении. Коэффициент α непосредственно измеряется

в опытах в противоположность величине K , неизменно ускользающей от экспериментального определения. Именно последнее обстоятельство побудило Ван-дер-Ваальса попытаться «определить ее посредством теоретических рассуждений» [1, с. 1]. В «Непрерывности» задача была решена: удалось показать, что величине K соответствует поправка a/V^2 у. с. (1), которая может быть определена по термодинамическим свойствам газов или по их критическим параметрам.

Если ρ — радиус действия силы молекулярного притяжения, т. е. такое расстояние, на котором $\Psi(x)$ спадает до нуля, то для некоторой части δ этого радиуса

$$a = \frac{1}{2} \delta \int_0^{\infty} \Psi(x) dx = \frac{1}{2} \delta K = \frac{1}{2} \delta \frac{a}{V^2}. \quad (7)$$

Определив для нескольких веществ с помощью равенства (7) значения δ , которые должны быть лишь в несколько раз меньше радиуса действия силы («сферы действия»), и сопоставив их со своими оценками диаметров молекул, Ван-дер-Ваальс пришел к выводу: «... молекулярное притяжение в высшей степени быстро уменьшается с увеличением расстояния, так что притяжение является заметным только на расстояниях, близких к молекулярным размерам» [103, с. 9]. И хотя ученый отнюдь не питал иллюзий относительно точности расчета, уже ничто больше не могло заставить его усомниться в правильности этого вывода, гармонизировавшего с его интуитивными представлениями.

В 1896 г. вышла из печати первая часть классических больцмановских «Лекций по теории газов», где ван-дер-ваальсовские силы трактовались следующим образом: «Притяжение между двумя молекулами действует хотя и на малых расстояниях, но все же на таких, которые в среднем велики по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами вещества» [33, с. 264]. Вторая часть «Лекций» под названием «Теория Ван-дер-Ваальса, газы со сложными молекулами...» появилась в конце 1898 г., после того как Больцман в сентябре в течение нескольких дней гостил у Ван-дер-Ваальса на даче под Грусбеком и обсуждал с ним проблемы молекулярной физики [103, с. 9; 196, с. 112]. И вернувшись в Вену, Больцман при корректуре второй части лек-

ций внес дополнение: «Ван-дер-Ваальс нигде явно не делает. . . предположения о том, что сила притяжения молекул так медленно уменьшается с увеличением расстояния между ними, что в пределах расстояний, которые велики по сравнению со средним расстоянием между двумя соседними молекулами, она еще приблизительно постоянна, а также не считает такой закон действующих сил вероятным; я, однако, не смог без этого предположения получить точного обоснования его уравнения состояния» [33, с. 439]. Таким образом, каждый из корифеев физики остался при своем мнении.¹⁰ В связи с этим Камерлинг-Оннес и Кеезом в своем капитальном «Уравнении состояния» проводят четкое различие между «силами Ван-дер-Ваальса» и «больцмановскими силами Ван-дер-Ваальса» [160, с. 91].

Кто же был прав? Ответить на этот вопрос не просто. Что касается математики, то, как и в случае расчетов по объемной поправке b , Больцман оказался значительно ближе к истине: член $-a/V^2$ в у. с. (1) соответствует дальнедействующим силам межмолекулярного притяжения. Как уже говорилось, это было подтверждено в 1966 г. строгим выводом. Поэтому на первый взгляд кажется, что Ван-дер-Ваальс, так сказать, получил верное уравнение из неверных соображений — ситуация, впрочем, далеко не редкая в истории науки. Но такой вывод был бы преждевременным. Мы уже приводили слова Олдера о том, что у. с. (1) не значило бы так много для физики, если бы оно было справедливо только в тех предположениях, из которых исходит строгий вывод. Действительно, у. с. (1) неплохо описывает, например, аргон (излюбленный объект теоретических расчетов), а между тем в этом случае ван-дер-ваальсовские силы простираются от атома лишь на расстояние его радиуса [139]. Вообще же, как правило, «силы притяжения между реальными молекулами становятся пренебрежимо малыми уже начиная с расстояний порядка пяти молекулярных диаметров» [146, с. 19]. А пять молекулярных диаметров — это все-таки не дальнедействие! И, таким образом, создается впечатление, что в физическую сущ-

¹⁰ В 1911 г. А. Эйнштейн, анализируя капиллярный закон Этвеша, пришел к согласующемуся с мнением Ван-дер-Ваальса выводу о том, что «в сфере действия молекулы находятся не все, а только соседние молекулы» (разрядка Эйнштейна) [145].

ность задачи Ван-дер-Ваальс проникал глубже.¹¹ Впрочем, в дискуссии о соотношении между адекватностью ван-дер-ваальсовского u . с. и характером ван-дер-ваальсовских сил последнее слово еще не сказано [139].

Какова же природа ван-дер-ваальсовских сил? Несомненно, этот вопрос глубоко интересовал их первооткрывателя. Но «Непрерывность» по этому поводу хранит молчание. Прошло тридцать лет, и ученый безрадостно констатировал: «Что касается причины этого притяжения, то мы все еще находимся в темноте. . .» [64, с. 185]. И только в 1908 г. Ван-дер-Ваальс впервые поделился своими размышлениями о природе межмолекулярных сил [92, с. 144—145]. Сопоставив константы a и b своего u . с., он отметил, что введены они «не с одинаково достаточными основаниями». Введение константы b совершенно естественно «для всякого, кто принимает существование материи как реальное», так как материя всегда обладает протяженностью. Но совсем другое дело — константа a . «Почему молекулярное притяжение должно быть непременно атрибутом материи? Из положения „материя есть нечто, обязательно занимающее пространство“, не следует, что она должна обладать притяжением». Далее Ван-дер-Ваальс упомянул первые попытки истолкования сил молекулярного притяжения — работы Реинганума (1901), Сузерленда (1902) и Ван-дер-Ваальса младшего (1908). Все эти авторы исходили из предположения об электростатической природе сил и постулировали наличие у молекул дипольных моментов. Такая гипотеза особого доверия у Ван-дер-Ваальса не вызывала, ибо вопрос, почему этим свойством должны обладать молекулы всех веществ, оставался без ответа. А ученый все же был склонен считать молекулярное притяжение универсальным.

Ван-дер-Ваальс напомнил, что в «Непрерывности» он предсказал возможность сжижения водорода,¹² но лишь на следующем основании, которое все же оставляет место для сомнений: «. . . материя всегда будет проявлять свой-

¹¹ С предположением о дальнедействующем характере межмолекулярного притяжения не согласуется также сингулярное поведение вещества в критической точке.

¹² Водород был впервые сжижен Дьюаром в 1898 г. В рецензии на «Непрерывность» Максвелл писал: «Возможно, что он [водород] никогда не будет сжижен, поскольку сила притяжения столь мала» [23, с. 479].

ство притяжения» (см. [1, с. 92]). «Нельзя отрицать, что все признаваемое нами материей подвержено силе тяжести, но заключать отсюда, что из существования ньютоновского притяжения следует также обладание притяжением молекулярным, более чем рискованно».¹³ И затем Ван-дер-Ваальс коротко коснулся чрезвычайно актуальной в те времена проблемы сжижения последнего «постоянного» газа, гелия, — проблемы, согласно его теории разрешимой только в случае ненулевого значения константы a для этого газа: «Все это [сказанное выше] не направлено на то, чтобы поставить под сомнение существование a , например, для гелия; поскольку все другие вещества обладают ненулевой величиной a , то мы можем снова повторить сказанное мною ранее в отношении водорода» [92, с. 145]. Это говорилось Ван-дер-Ваальсом 27 июня 1908 г., а 10 июля подлинным триумфом голландской физики стало сжижение гелия Камерлинг-Оннесом [148]. Стоит отметить, что предсказание Ван-дер-Ваальса было все же сделано с «позиций здравого смысла», хотя «метафизическому» аргументу — «материя всегда будет проявлять свойство притяжения» — он, безусловно, придавал важное значение.

Немалых трудов потребовало от физиков — и экспериментаторов, и теоретиков — решение загадки природы ван-дер-ваальсовских сил [149—151]. Основная трудность состояла именно в их универсальности, поскольку требовалось изыскать механизм взаимного притяжения, пригодный для всех молекул, а значит, и для молекул, не обладающих ни дипольным, ни квадрупольным, ни каким-либо другим электрическим (или магнитным) моментом. Наиболее основательные попытки объяснить эти силы были предприняты в 1912, 1916, 1921 и 1922 гг. Кеезомом и в 1920 г. П. Дебаем. Важным вкладом явились работы 1924—1926 гг. английского теоретика Дж. Э. Леннард-Джонса, предложившего чрезвычайно удачный и широко используемый и в современных расчетах закон сил для межмолекулярного взаимодействия: $F(r) = -e/r^7 + f/r^{13}$

¹³ Возможность сведения молекулярного притяжения к всемирному тяготению в те времена отнюдь не представлялась фантастической. Вот, например, что писал в 1900 г. Эйнштейн в своей первой научной работе «Следствия из явлений капиллярности»: «Вопрос о том, нет ли какой-либо связи между нашими силами молекулярного притяжения и силами гравитационными, должен оставаться пока совершенно открытым» [147].

(притяжению, т. е. силам Ван-дер-Ваальса, отвечает первый член; r — расстояние между молекулами, e и f — константы).

И только в 1930 г. выдающимся немецким теоретиком Ф. Лондоном было дано правильное истолкование природы ван-дер-ваальсовских сил, сразу позволившее понять, почему они универсальны. Лондон обратил внимание на то обстоятельство, что даже в случае полной сферической симметрии электронной оболочки атома его дипольный момент равен нулю только в среднем. Но в каждый данный момент времени электрон всегда «немного больше по одну сторону ядра, нежели по другую», и, следовательно, мгновенное значение дипольного момента — ненулевое. Когда два атома находятся достаточно близко один от другого, между их мгновенными дипольными моментами возникает электростатическое взаимодействие (электроны двух атомов как бы начинают вращаться синфазно), сила которого, как было предугадано Леннард-Джонсом, обратно пропорциональна седьмой степени расстояния.

Очень важно также то, что, согласно теории Лондона, силы межмолекулярного притяжения в противоположность обычным химическим связям аддитивны. В «Непрерывности» это их свойство считалось само собой разумеющимся: «внутреннее давление» выступало как сумма всех парных сил взаимного притяжения молекул. Теория Лондона ознаменовала огромный прогресс в углублении представлений о строении материи, но, как показало последующее развитие, ее главное достижение состояло в том, что она дала физикам качественную картину ван-дер-ваальсовских сил. Что же касается их точного закона, то ясность в этом вопросе отсутствует и по сей день.

Ван-дер-Ваальс ограничивался лишь общей характеристикой введенных им сил и избегал уточнять свои представления, полагая, что для интерпретации макроскопических эффектов в однородных системах детальной микроскопической информации не требуется [64]. Кажется, что после почти вековых попыток найти точный закон сил молекулярного взаимодействия именно такого взгляда придерживается теперь большинство специалистов. Действительно, современные компьютерные методы численного моделирования позволяют, задавшись довольно произвольным, но «реалистическим» законом сил, воспроизвести многие свойства конкретных веществ в полном

согласии с опытом, и причем с точностью, недоступной эксперименту [152].

В конце 40-х годов в исследованиях сил Ван-дер-Ваальса возникло еще одно необычайно интересное направление. Речь идет об открытии ван-дер-ваальсовского притяжения между макроскопическими телами, отстоящими друг от друга на макроскопические расстояния, — это притяжение уже измерено к настоящему времени на расстояниях свыше 1 мкм! Лондонский механизм в этом случае модифицируется, поскольку взаимодействие между атомами становится запаздывающим: распространение электрического поля от одного атома к другому занимает время, сравнимое с периодом обращения электронов по орбитам. Синфазность этих вращений, таким образом, несколько нарушается, и для сил ван-дер-ваальсовского притяжения: вместо закона $1/r^7$ возникает закон $1/r^8$. Теорию запаздывающих сил Ван-дер-Ваальса впервые предложил в 1948 г. голландский физик Х. Казимир, а в 1954 г. исчерпывающий и уже ставший классическим анализ явления был дан известным советским теоретиком И. М. Лифшицем [151].

3. Ван-дер-ваальсовская картина вещества

3.1. «Модель Ван-дер-Ваальса». В последние десятилетия необычайно популярна модель, уподобляющая газ или жидкость системе твердых шариков — молекул, связанных очень слабыми, но дальнедействующими силами взаимного притяжения. Ее обычно называют «модель Ван-дер-Ваальса». Однако в этом названии заключена терминологическая неточность. Дело в том, что, говоря о модели Ван-дер-Ваальса, физики имеют в виду модель, отвечающую уравнению Ван-дер-Ваальса. А это далеко не то же самое, ибо Ван-дер-Ваальс действительно уподоблял молекулы твердым шарикам, но от предположения о дальнедействующем характере сил молекулярного притяжения всячески откращивался (см., например, [33, с. 439]). Он был убежден, что силы эти простираются самое большее на расстояние в несколько молекулярных диаметров, и предпочитал не вникать в трудности логической стыковки подобного представления с у. с. (1). Вероятно, своим выводам относительно характера молекулярного

притяжения ученый склонен был придавать больший вес, нежели у. с. (1), которое никогда не считал «конечной истиной». Но как бы там ни было, плодотворными оказались и его представления о молекулярных силах, и знаменитое уравнение состояния, и модель Ван-дер-Ваальса.

3.2. Концепция внутреннего поля. В 1895 г. П. Кюри в широком цикле экспериментальных исследований магнитных свойств различных материалов обратил внимание на оказавшуюся впоследствии чрезвычайно глубокой «аналогию между функцией $f(M, H, T) = 0$, относящейся к магнитному телу, и функцией $g(\rho, P, T)$, относящейся к жидкости. Намагниченность M соответствует плотности ρ , напряженность магнитного поля H — давлению P , а абсолютная температура T играет одинаковую роль в обоих случаях» [153, с. 79—80]. При температурах выше некоторой — ее называют точкой Кюри — свойственный ферромагнитным телам огромный магнитный момент не возникает, какова бы ни была напряженность магнитного поля, подобно тому как выше критической температуры T_k ни при каком давлении газ не может быть сжижен.

Замеченная Кюри аналогия легла в основу знаменитой теории ферромагнетизма, выдвинутой в 1907 г. цюрихским профессором П. Вейссом. Согласно этой теории, ферромагнетизм возникает вследствие того, что в ферромагнетиках в отличие от парамагнитных тел на элементарные атомные магнитные моменты действует (при температурах ниже точки Кюри) не только внешнее магнитное поле H , но и внутреннее (или молекулярное) магнитное поле, пропорциональное самопроизвольной намагниченности M_0 : $H_i = \Lambda M_0$. «Величину ΛM_0 можно было бы назвать внутренним полем, чтобы подчеркнуть аналогию с внутренним давлением Ван-дер-Ваальса», — писал Вейсс в статье, излагающей новую теорию (цит. по [171]).

Действительно, согласно Вейссу,

$$M = F(H + H_i) = F(H + \Lambda M_0), \quad (8)$$

тогда как, обозначив внутреннее давление $a\rho^2$ через P_i , у. с. (1) можно переписать так:

$$\rho = G(P + P_i) = G(P + a\rho^2); \quad (9)$$

величины H_i и P_i выступают как некоторые поля, «стремя-

щиеся» удерживать в «конденсированном» состоянии соответственно атомные магнитные моменты частиц и сами частицы.

Начиная с 30-х годов концепция внутреннего поля получила широкое применение в качестве общего и весьма плодотворного подхода при построении феноменологических теорий фазовых переходов самой различной природы (связанных с процессами упорядочения в сплавах или расслоения в растворах, с явлениями в магнетиках, сегнетоэлектриках, жидких кристаллах и т. д.). И хотя впоследствии стало ясно, что такие теории в критических точках фазовых переходов, как правило, неадекватны, они принесли и продолжают приносить большую пользу как эффективно сочетающие качественный охват физических явлений с универсальностью подхода и математической простотой.

Важно подчеркнуть, что концепция внутреннего поля отнюдь не относится к категории научных результатов, значение которых не осознавалось самими авторами, результатов, которые усматриваются лишь через увеличительное стекло последующего развития науки. Внутреннее давление Ван-дер-Ваальса трактовал именно как действующее на каждую частицу потенциальное поле, возникающее за счет ее взаимодействия с окружающими молекулами¹⁴ [1е, с. 360—361, 345]. И именно на этой трактовке он существенно базировался в выводе своего у. с. (1), совершенно по-разному учитывая эффекты, связанные с конечностью молекулярных размеров, и влияние межмолекулярного притяжения. По Ван-дер-Ваальсу, на молекулы, движущиеся в однородном внутреннем (когезионном) поле, не действуют никакие векторные силы: в толще жидкости притяжения, действующие на данную частицу со стороны других, ввиду симметрии скомпенсированы, а в газе молекулярное притяжение вступает в игру только при столкновениях частиц [1е, с. 343], и поэтому можно считать, что «кинетическое» давление $RT / (V - b)$ порождено тепловым движением свободных молекул, а их взаимное притяжение приводит лишь к добавке $P_i = a\rho^2$ к внешнему давлению.

Между тем в модели, уподобляющей молекулы твердым

¹⁴ Ван-дер-Ваальсу было также вполне ясно, что необходимое условие такого рассмотрения — однородность распределения молекул [1е, с. 340].

шарикам, эффекты конечности их размеров могут быть естественным образом учтены введением больших, но чрезвычайно короткодействующих сил, локализованных на самой поверхности шариков. В таком случае обе ван-дер-ваальсовские поправки выступают как связанные с молекулярными силами. А раз так, то рассмотрение Ван-дер-Ваальса выглядит как будто нелогичным или во всяком случае непоследовательным. И на это сразу же указал в рецензии на «Непрерывность» Максвелл. Там же он дал свой вывод вириала отталкивательных сил, как вскоре оказалось, ошибочный. В 1881 г. попытку единообразного вывода из теоремы вириала предпринял Лоренц, результат которого соответствовал ван-дер-ваальсовскому лишь в первом приближении [135]. В дальнейшем проблеме единообразного вывода у. с. разрабатывали многие теоретики.

И только в 60-х годах, после работ Дж. Баркера, Дж. Олдера, Дж. Роулинсона и др., стало понятно, что в столь долго считавшейся непоследовательной ван-дер-ваальсовской раздельной трактовке молекулярных сил отталкивания и притяжения заключен глубокий физический смысл. И дело тут совсем не в том, что силы эти совершенно различной природы: притяжение обеспечивается лондоновским механизмом, а отталкивание возникает из-за запрещения принципом Паули перекрытия электронных оболочек соседних атомов. Оказалось, что ван-дер-ваальсовский подход удивительно верно передает реальную картину вещества, особенно жидкости.

3.3. Теория жидкости. В 1873 г., провозгласив в «Непрерывности», что жидкость есть не что иное, как полный газ, Ван-дер-Ваальс в первые распространил на жидкое состояние понятия молекулярно-кинетической теории, очертил представления о ее строении и, объединив уравнения термодинамики и у. с., в принципе открыл путь к расчетам равновесных свойств жидкости. Важную роль в углублении понимания специфики жидкого состояния и в систематизации соответствующих опытных данных сыграл и закон соответственных состояний (з. с. с.), тематически и исторически тесно связанный с у. с. (1). Верный идее непрерывности, ученый фактически не признавал за понятием «жидкость» права на самостоятельное существование, он даже говорил «так называемые жидкости» [103, с. 2]. Но тем не менее уже в диссертации Ван-дер-Ваальс

высказал твердое мнение о том, что его у. с., удовлетворительно описывающее газы, в случае больших плотностей, типичных для состояния, называемого в обиходе жидким, становится справедливым в лучшем случае качественно [1е, с. 410]. Однако ни его собственные попытки, ни попытки его коллег подправить у. с. (1) так, чтобы оно лучше воспроизводило свойства жидкости, к успеху не привели (см. 1.3).

Фактически никакого дальнейшего прогресса в теории жидкости не отмечалось до середины 20-х годов, когда выдающийся советский теоретик Я. И. Френкель после появления рентгеновских данных о существовании в жидкостях ближнего порядка приступил к плодотворной разработке идеи близости жидкого состояния к кристаллическому [141, с. 10]. Этот подход диаметрально противоположен ван-дер-ваальсовскому, поскольку непрерывно трактуется на базе общности у фаз не хаотического, а регулярного начала [154]. С середины 30-х годов к теоретическому анализу жидкого состояния были привлечены мощные методы корреляционных функций и статистической термодинамики, разработка которых связана главным образом с именами Кирквуда, Боголюбова, Борна и Грина [141, с. 13]. Эти строгие методы, потенциально позволяющие рассчитать все свойства жидкости из первых принципов, наталкиваются, однако, на необычайные математические трудности, неизбежные по самой сущности проблемы, поскольку должно быть учтено сильное взаимодействие огромного числа молекул [155].

С конца 50-х годов обрела жизнь компьютерная физика, и в теории жидкости начался новый и отмеченный внушительными успехами период широкого применения численных методов на базе быстродействующей электронно-вычислительной техники. Основой этих новейших успехов стало использование классической ван-дер-ваальсовской картины вещества: абсолютно твердые микросферы — молекулы, совершающие хаотическое тепловое движение в слабом однородном внутреннем поле, заставляющем их по возможности сокращать взаимные расстояния, иными словами, притягиваться друг к другу. Оказалось, что эта модель воплощает в себе те важнейшие принципы, по которым «устроена» жидкость. Вот эти принципы: А) микроструктура жидкости почти полностью определяется эффектами конечного объема молекул, или — в других понятиях — огромными силами отталки-

вания, возникающими при малейшей попытке вдавнить одну молекулу в другую; Б) однородный слабый фон поля межмолекулярного притяжения почти никакой роли ни в формировании микроструктуры, ни в ее динамике не играет и лишь обеспечивает сцепление молекулярной системы, сообщаящее ей стабильность на определенном уровне плотности в данных внешних условиях.

Результаты базирующихся на ван-дер-ваальсовской модели компьютерных расчетов строения простых жидкостей (например, жидкого аргона) и ряда жидкостей с многоатомными молекулами — CCl_4 , C_6H_6 , CH_3CN и др. — прекрасно согласуются с данными структурного анализа по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов, во многих случаях хорошее согласие с экспериментом достигнуто в расчетах термодинамических и кинетических свойств простых жидкостей и даже смесей [154].

Весьма важно также следующее обстоятельство. Многие десятилетия прогрессу теории жидкости более всего препятствовало отсутствие пригодной для дальнейшего уточнения простой и легкообозримой модели, подобной идеальному газу в случае газообразного состояния или идеальному кристаллу в случае твердого тела. В настоящее время имеются все основания полагать, что ван-дер-ваальсовская картина жидкости восполняет этот пробел [156].

В рецензии на «Непрерывность» Максвелл высказал мнение, что построение универсального уравнения состояния жидкости вообще невозможно, поскольку «в конденсированном состоянии свойства вещества зависят от взаимодействия молекул, входящих в тесное соприкосновение, а оно [это взаимодействие] определяется конкретным строением сталкивающихся молекул» [23]. Аналогичным образом этот же вывод спустя сто лет аргументирован в курсе статистической физики Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица: в жидкости «взаимодействие между молекулами велико, и свойства этого взаимодействия (а потому и свойства жидкости) сильно зависят от конкретного рода жидкости. По этой причине невозможно... установить какие-либо общие формулы, которые бы количественно описывали свойства жидкости» [157, с. 257]. Наивно ожидать, что новый подход в теории жидкости опровергнет это заключение и позволит получить некое замкнутое аналитическое выражение для уравнения состояния, общее для всех жидкостей. Тем не менее

создается впечатление, что на базе ван-дер-ваальсовской модели вырабатывается не требующий детального знания межмолекулярного взаимодействия метод полного расчета всех термодинамических свойств, универсальный по крайней мере для широкого класса жидкостей и фактически заменяющий уравнение состояния.

Возникает, однако, вопрос: как может быть адекватной реальности ван-дер-ваальсовская модель со сведением всех межмолекулярных притяжений к однородному внутреннему полю, если такое сведение корректно только в нереалистическом случае бесконечного радиуса действия этих сил (когда каждая частица «чувствует» притяжение со стороны всех остальных частиц), тогда как в действительности они простираются — в согласии с точкой зрения Ван-дер-Ваальса — всего лишь на расстояние в несколько молекулярных диаметров? Ответ на этот вопрос состоит в том, что упаковка микросфер-молекул, окружающих каждую частицу жидкости, достаточно плотная, а следовательно, и достаточно единообразная по всей жидкости. Поэтому пространственные вариации реального притяжения невелики и его трактовка как однородного среднего поля остается в силе [154].

Но если это так, может спросить читатель, то в случае газа, когда низкая плотность никакой упаковки обеспечить уже не может, недостаточное дальное действие молекулярного притяжения может нарушить однородность внутреннего поля и тем самым сделать неверным ван-дер-ваальсовское разделение отталкивательного и притягательного взаимодействий. И читатель будет прав: парадоксально, но в случае низких плотностей модель Ван-дер-Ваальса становится неприменимой [158, с. 106] — ван-дер-ваальсовская теория терпит поражение как раз в той области, в которой она почти сто лет чувствовала себя в наибольшей безопасности. Но зато — и это кажется не менее парадоксальным — с помощью современных численных методов удалось показать, что ван-дер-ваальсовская картина справедлива для самых высоких плотностей, т. е. в случае твердого тела (правда, только вблизи точки плавления) [158, с. 103].

Ван-дер-Ваальса чрезвычайно интересовала возможность распространения концепции непрерывности и на твердую фазу, однако никаких определенных результатов в этом направлении получить ему не удалось [122r, с. 165, 177—180], и в нобелевской лекции он вынужден

был констатировать: «Кристаллическое состояние представляет собой, конечно, нечто другое по сравнению с газом и жидкостью. Но этот вопрос я должен обойти молчанием» [103, с. 2]. Спустя полвека выяснилось, что это «конечно, нечто другое» по меньшей мере слишком категорично. Ибо, во-первых, путем численного моделирования обнаружено, что модель твердых сфер воспроизводит переход твердое тело — жидкость [154], и, во-вторых, о ван-дер-ваальсовской модели говорят сейчас как о «дающей, по-видимому, более точное описание твердого тела вблизи точки плавления, чем обычная модель гармонических осцилляторов» [158, с. 103]. На подобных представлениях основана и признанная классической кинетической теорией жидкости, разработанная Френкелем.

4. Критические явления

4.1. Предыстория. Экспериментальные исследования критических явлений (далее к. я.) ведут начало от знаменитых опытов французского физика Ш. Каньяр-де-Латура с нагреванием жидкостей в замкнутых объемах. В этих опытах было обнаружено, что при температурах выше некоторой вещество, несмотря на малую величину доступного для расширения пространства, переходит в однородное состояние, более всего похожее на парообразное. В 1840-х годах М. Фарадей, именовавший это состояние «каньяр-де-латуровским», первым оценил фундаментальность открытия и высказал догадку, что при температурах выше «каньяр-де-латуровской» сжижение газа невозможно.

В 1860 г. Менделеев, установив в серии прецизионных опытов, что коэффициент поверхностного натяжения жидкостей обращается в нуль при нагревании до некоторой характеристической для каждого вещества температуры, назвал последнюю «температурой абсолютного кипения» [31, с. 15]. Глубоко осмыслив физическое значение введенного им параметра, великий химик в 1861 г. дал следующее развернутое определение: «Абсолютную температуру кипения должно считать ту температуру: 1) при которой сцепление жидкости = 0; 2) скрытая теплота выпаривания также равна 0 и 3) при которой жидкость обращается в пар, несмотря ни на давление, ни на объем. . .» [31, с. 63].

В том же году к систематическим и тщательно продуманным исследованиям изотерм приступил Эндрюс. Итог первой фазе этих исследований он подвел в бейкеррианской лекции 1869 г., в которой вместо менделеевского термина ввел, вероятно, более удачный — «критическая точка», или «критическая температура». В отличие от предшественников, интерпретировавших критическую точку, так сказать, односторонне — как некий предел существования жидкой фазы, ирландский ученый выявил «симметрию» явления, т. е. тот чрезвычайно существенный факт, что критическая точка в равной мере принадлежит и жидкому, и газообразному состоянию¹⁵ [169]. Эндрюс также первым исследовал критическую опалесценцию и ряд других особенностей критического состояния.

4.2. Классическая теория к. я. Начало теоретическому изучению критического состояния положили опубликованные в 1873 г. «Непрерывность» Ван-дер-Ваальса и «Метод геометрического представления термодинамических свойств при помощи поверхностей» Гиббса. Эти основополагающие работы стали отправными точками молекулярно-физической и термодинамической линий учения о к. я., линий, которые спустя десятилетие с небольшим — в основном благодаря влиянию Ван-дер-Ваальса — начали тесно переплетаться, взаимно обогащая друг друга. К. я. как таковые ученый анализировал с позиций этого комплексного подхода в работах по многокомпонентным системам (см. гл. XII). Что же касается молекулярно-физического направления его исследований, то здесь он интересовался к. я. скорее в аспекте получения дополнительных сведений по проблемам непрерывности, у. с., з. с. с. и теории капиллярности.

Фактически побочным следствием у. с. (1) явилась исторически первая и сохранившая значение и до наших дней ван-дер-ваальсовская интерпретация критической точки, базирующаяся на модельных представлениях о микроскопическом строении вещества. В «Непрерывности» впервые были получены соотношения, позволяющие

¹⁵ Стоит отметить, что Эндрюс в своих работах ссылался на всех предшественников, довольно странным образом обходя молчанием Менделеева, соответствующие результаты которого были хорошо известны научному миру (см., например, [54, 56, 160, 169]). Впрочем, отписки своих статей он Менделееву послал!

предвычислять критические параметры из независимых экспериментов (собственно до Ван-дер-Ваальса о возможности существования других критических параметров, кроме температуры, речь не заходила), соотношения, определяющие области лабильных и метастабильных состояний (представления об этих состояниях до «Непрерывности» были самые смутные), и, наконец, из у. с. (1), а в особенности из з. с. с., следовало, что общая картина к. я. одинакова для всех веществ.

Также побочным результатом, но другого ван-дер-ваальсовского исследования — работы 1893 г., посвященной проблеме капиллярности [37], стала, как ее в наши дни называют физики, «классическая теория к. я.». Задавшись целью, не прибегая к эмпирическим формулам, определить, как изменяется коэффициент поверхностного натяжения при приближении к T_k , Ван-дер-Ваальс разложил у. с. (1) вблизи критической точки в ряд Тейлора по степеням $(T - T_k)$ и $(V - V_k)$. Воспользовавшись правилом Максвелла—Клаузиуса, а также тем, что в критической точке¹⁶

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad (10)$$

он получил соотношения для критической изотермы

$$(P - P_k) \sim (V - V_k)^\delta, \quad \delta = 3, \quad (11)$$

для температурной зависимости разности плотностей сосуществующих вблизи T_k жидкой и газообразной фаз —

$$(\rho_j - \rho_g) \sim (T_k - T)^\beta, \quad \beta = 0.5, \quad (12)$$

для температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения —

$$\sigma \sim (T_k - T)^\mu, \quad \mu = 1.5 \quad (13)$$

(показатели степеней δ , β , μ в современной терминологии называются критическими индексами).

¹⁶ На это важное обстоятельство впервые указал в 1880 г. английский физик Дж. Диксон, а затем, независимо от него, в 1881 г. — Камерлинг-Оннес [160, с. 60].

Ван-дер-Ваальс вполне осознавал, что эти соотношения (11) — (13) имеют значительно более общее значение, чем у. с. (1), поскольку с частным видом последнего они фактически не связаны. Экспериментальные данные, казалось бы, подтверждали теоретические выводы. Так, соотношение (11) соответствовало эмпирическому правилу прямолинейного диаметра Кальете и Матиаса (1886), а для критического индекса μ в соотношении (13) де Фриз из измерений на эфире получил значение 1.23 (Ван-дер-Ваальс считал расхождение непринципиальным и связывал его лишь с тем, что экспериментальные точки сняты недостаточно близко к T_k).

Фактически до 1920-х годов тщательной проверкой выводов классической теории относительно поведения жидкостей и газов вблизи критической точки занимался лишь один физик. Это был тесно связанный с голландской физической школой бельгийский ученый Ж. Е. Ферсхаффельт. Комбинируя результаты собственных опытов с обработкой подходящих данных других экспериментаторов, Ферсхаффельт начиная с 1895 г. многократно указывал, что критические индексы δ , β , μ отличаются от ван-дер-ваальсовских (он приводил соответственно значения 4.26, 0.34—0.37, 1.22—1.33), и все с большей уверенностью утверждал, что эти расхождения не связаны с недостаточным приближением к критической точке. Но поколебать классическую теорию было не так-то просто. В 1924 г. Ван-Лаар вынужден был согласиться, что значение $\beta=1/3$ экспериментально подтверждается до температур, почти равных T_k , но при этом добавил: «... этот степенной закон $1/3$ — не закон природы. Конечно, нет, поскольку теория говорит нам, что в окрестности T_k $(\rho_j - \rho_r)$ обязательно должно быть пропорционально $|\Delta T|^{1/2}$ » (цит. по [174]). Именно Ван-Лаар первым акцентировал внимание на том, что ван-дер-ваальсовские значения критических индексов неотвратимы, если только в критической точке допустимо разложение свободной энергии в ряд Тейлора. В последнем он не сомневался, с чем и связано его редкое по категоричности утверждение.

Что же касается Ван-дер-Ваальса, то он в 1910—1912 гг. предложил несколько явно противоречивших результатам 1893 г., но лучше согласовавшихся с экспериментами соотношений для сосуществующих в критической области плотностей [101, 105]. Однако как бы там ни было, но обнаружившиеся неувязки с критическими индексами

так и остались не выясненными — попросту говоря, о них забыли, ибо в этот период классическую молекулярную физику уже оттесняли далеко на задний план новые и стремительно развивающиеся отрасли физического знания.

В 30-х годах проблемы фазовых превращений снова привлекли внимание ученых. Но усилия сосредоточились не на традиционной системе жидкость—пар, а на объектах, представлявших значительно более интересными, таких как упорядочивающиеся сплавы, магнетики, сегнетоэлектрики, сверхпроводники, жидкий гелий. Экспериментаторы исследовали, как изменяются при соответствующих фазовых переходах различные физические свойства, в частности теплоемкость, магнитная восприимчивость и др. Найденные в таких измерениях зависимости очень подошли на соотношения (11) — (13) с целыми числами или простыми дробями в качестве критических индексов. Было предложено несколько феноменологических теорий, вполне удовлетворительно интерпретировавших эти результаты, и среди них наиболее глубокая и универсальная — знаменитая теория фазовых переходов II рода, развитая в 1937 г. Ландау. Все эти теории основываются на разложении свободной энергии или у. с. в точке перехода в ряд Тейлора, и в этом смысле их можно считать разновидностями ван-дер-ваальсовской классической теории к. я.

Надо сказать, что измерения хода изменения свойств при фазовых превращениях сопряжены с рядом специфических трудностей, резко возрастающих по мере приближения к точке перехода, т. е. именно в той области, которая представляет наибольший интерес и в которой от измерений требуется максимальная точность. По этой причине действительно надежных опытных данных на раннем этапе исследований получено не было. Когда же в 50-х годах трудности удалось наконец в достаточной мере преодолеть, оказалось, что найденные значения критических индексов с предсказаниями классической теории не совпадают. Таким образом, классическая теория потерпела сокрушительное поражение, а это означало лишь одно: операция разложения в ряд, столь обыденная для физиков, в критической точке недопустима, т. е. у. с. и свободная энергия в этой точке не являются аналитическими функциями!

О том, что «невинное» разложение в ряд таит в себе тонкий подвох, не помышляли ни Ван-дер-Ваальс, ни Ван-Лаар. В последующие десятилетия опасения относи-

тельно того, что критическая точка может представлять собой особенность в математическом смысле, неоднократно высказывались. Но только в 50-х годах конфликт между экспериментом и классической теорией предстал со всей очевидностью. Быстро осознав фундаментальный и совершенно общий, т. е. не зависящий от природы конкретных фазовых переходов, характер противоречий, физики восприняли этот конфликт как вызов. Проблема к. я. сразу же стала одной из центральных в физике, началась ее массированная осада, в ходе которой было выдвинуто несколько совершенно новых, глубоких и чрезвычайно красивых идей. Но только в 1971 г. настойчивые попытки выработать взамен ван-дер-ваальсовской альтернативную теорию, позволяющую рассчитывать критические индексы, наконец увенчались выдающимся успехом молодого американского теоретика К. Г. Вильсона¹⁷ (см., например, [159]).

Новая теория, естественно, объяснила¹⁸ также и причину поражения старой: выяснилось, что в точке фазового перехода свободную энергию лишает аналитичности (и тем самым «губит» классическую теорию) интенсивное развитие флуктуаций. С давних пор было известно, что перед самым фазовым переходом в старой фазе флуктуационным образом возникают «предвестники» новой фазы, например, в парах это — капельки жидкости, а в парамагнетиках — микрообласти с ненулевым магнитным моментом. Чем ближе к критической точке, тем на большие объемы распространяются подобные флуктуации. И именно эти крупномасштабные флуктуации лишают свободную энергию аналитичности. Дело в том, что, согласно статистической механике, свободная энергия определяется некоторой суммой по всем частицам тела, движение которых описывается аналитическими выражениями. Число частиц в макроскопическом объеме практически бесконечно, и аналитичность при таком суммировании сохраняется только, если допустим переход от учета каждой отдельной частицы к учету вкладов от несравненно меньшего числа объемов, физически весьма малых, но все же содержащих каждый огромное число молекул. Крупномасштабные

¹⁷ В 1982 г. Вильсону за создание теории к. я. была присуждена Нобелевская премия.

¹⁸ Это объяснение в значительной мере использовало работу известного советского теоретика В. Л. Гинзбурга [160].

флуктуации лишают критическую точку аналитичности именно потому, что делают такой переход невозможным, поскольку в условиях развитого флуктуационного режима частицы внутри малых объемов уже нельзя считать находящимися в одинаковых условиях и само разбиение на подобные объемы теряет физический смысл [159, 161].

Заметим, что требование однородности внутри объемов, содержащих огромное число молекул, эквивалентно условию допустимости ван-дер-ваальсовского приближения внутреннего поля. И, следовательно, в критической точке это приближение становится столь же неприемлемым, как и основанное на нем у. с. (1) [162]. Однако в ряде случаев ван-дер-ваальсовская классическая теория к. я. все-таки оказывается почти справедливой: таковы некоторые сегнетоэлектрические структурные переходы [162, 163]. Это связано с тем, что «ответственные» за данные переходы взаимодействия имеют дальнедействующий характер и, создавая устойчивое однородное «внутреннее поле», препятствуют развитию крупномасштабных флуктуаций. Но такие случаи — редкое исключение.

И, таким образом, мы снова, уже в который раз, сталкиваемся с коренным противоречием молекулярно-физических работ Ван-дер-Ваальса. То, что взаимное притяжение молекул простирается лишь на расстояния в несколько молекулярных диаметров, он признавал совершенно верно. Однако если бы он попытался воплотить это представление в конкретные законы и формулы, у него, скорее всего, ничего бы не получилось: эта задача под силу лишь современной физике. Полученные же Ван-дер-Ваальсом результаты соответствуют, вообще говоря, нереалистическому предположению о дальнедействующих молекулярных силах. Не будучи строгими и последовательными, эти результаты тем не менее качественно справедливы в очень широкой области, но только — за редкими исключениями — не в критических точках.

5. Закон соответственных состояний

5.1. Предыстория. Едва ли не основной целью теоретических исследований, которые привели Ван-дер-Ваальса к открытию з. с. с., было изыскание способа предсказания температурной зависимости давления паров различных жидкостей. Ранее подобную задачу пытались решить —

но сугубо эмпирически — многие ученые (см. в особенности [164]), предлагавшие различные словесные или алгебраические формулировки одной и той же идеи: соотношение упругостей паров различных жидкостей при различных температурах определяется тем, насколько эти температуры выше соответствующих температур кипения. При этом, как правило, имели в виду температуру кипения при атмосферном давлении, не осознавая тем самым, что без всяких оснований ставят эту величину давления в привилегированное положение. Попытки такого рода предприняли:¹⁹ в 1801 г. — Дж. Дальтон, в 1848 г. — М. Фарадей, в 1858 г. — роттердамский нотариус и ученый-любитель И. А. Гросганс, в 1874 г. — немецкий физик Э. Будде. В 1851 г. Клаузиус путем термодинамического рассмотрения показал, что «та же функция, которая определяет температурную зависимость упругости паров одной жидкости, была бы применима и к другим жидкостям, но только при температурах, умноженных на некоторые константы» [164, с. 56]. Однако это заключение не выглядело вполне надежным, так как Клаузиус исходил из установленного сорбонским профессором С. М. Депре эмпирического правила о равенстве для всех жидкостей скрытых теплот получения единицы объема пара. Стоит сказать, что отклик Клаузиуса на открытие з. с. с. был во многом аналогичен его реакции на ван-дер-ваальсовское у. с.: он постарался преуменьшить новизну результата, заметив, что близкие к з. с. с. положения были даны Дальтоном, Гросгансом и им самим. Познакомившись с работой Ван-дер-Ваальса, Клаузиус стал пользоваться приведенными значениями термодинамических величин... но без ссылки на голландского физика [45].

Любопытный эпизод предыстории з. с. с. связан с Е. Дюрингом, в наше время известным в основном по «Анти-Дюрингу» Ф. Энгельса. В опубликованной в 1878 г. брошюре «Новые основные законы рациональной физики и химии» Дюринг одним махом «привел в систему» все точное естествознание, «открыв» ни много, ни мало, как пять (!) новых (!!) основных (!!!) законов. В числе последних был следующий:

¹⁹ С некоторой натяжкой в этот ряд можно включить немецкого химика Г. Коппа, открывшего в 1842 г. правило аддитивности молекулярных объемов жидкостей при температуре кипения.

$$\frac{T_1' - T_1}{T_2' - T_2} = \frac{q_1}{q_2}, \quad (14)$$

где T_1' и T_2' — температуры, при которых давления паров жидкостей 1 и 2 равны атмосферному, T_1 и T_2 — температуры, при которых эти давления имеют одинаковое значение, q_1 , q_2 — характеристические для каждой жидкости константы [165, с. 73].

Как стало ясно после открытия з. с. с., прежние законы для давления паров в лучшем случае имеют очень ограниченное значение и соблюдаются лишь в тех условиях, в которых их можно считать частными формами з. с. с. Так, закон Дюринга получается из з. с. с. в качестве частного случая, если критические температуры жидкостей 1 и 2 совпадают. Да к тому же Клаузиус в 1887 г. заявил, что закон Дюринга есть не что иное, как вариант записи предложений Фарадея и Гросганса. Но на Дюринга подобные аргументы не действовали, и с упорством маньяка он — мобилизовав в соавторы сына — в течение двух с лишним десятилетий яростно отстаивал свой приоритет. Вот пример его беспардонной полемики. В опубликованную в 1887 г. «Критическую историю общих принципов механики» Дюринг ввел параграф, который специально посвятил «плагиату из первой части „Новых основных законов физики и химии“» и в котором, в частности, писал: «Один голландский профессор Ваальс и один прусский профессор Клаузиус, по-разному, но плохо замаскировавшись, введя искажения, воспроизвели закон Дюринга под своими именами как их собственный». Заодно Дюринг объявил плагиатом (у Д. Бернулли и у него самого) ван-дер-ваальсовское у. с. [166, с. 609].

Вероятно, до Ван-дер-Ваальса ближе всего подошел к идее соответственных состояний Менделеев, который в 1870 г. подчеркнул, что свойства различных жидкостей рациональней всего сравнивать при их «температурах абсолютного кипения» [167].

Несомненно, что во всяком случае некоторые из перечисленных работ были известны Ван-дер-Ваальсу; так, на Дюринга он непосредственно ссылался [1е, с. 468]. Несомненно также, что из этих работ он заимствовал термин «соответственный», вероятно, впервые введенный еще в 1840 г. Реньо. Однако, как это было нами показано ранее, к открытию з. с. с. Ван-дер-Ваальса привел его анализ у. с. (1) — предшествовавшие попытки установле-

ния кривой давления паров никакой существенной роли не сыграли.

5.2. Становление и развитие з. с. с. В свете сказанного о предыстории неудивительно, что в первых работах Ван-дер-Ваальса по з. с. с. главным объектом приложения новой концепции стала кривая давления паров. Ученый аппроксимировал эту кривую эмпирической формулой

$$-\log \varepsilon = f \frac{1-m}{m} \quad (15)$$

и, мобилизовав все известные и, как теперь принято говорить, релевантные экспериментальные данные, нашел, что численный коэффициент f — за редкими исключениями — близок к 3.0. Тем самым, несмотря на скудость и невысокую точность проанализированных данных, Ван-дер-Ваальсу удалось вполне убедительно продемонстрировать, что в приведенных координатах кривая давления паров универсальна. Вывод был сформулирован приблизительно так: з. с. с. точен или почти точен, а что касается редких отклонений от него, то именно выяснение их причин должно стать целью дальнейших исследований [1е, с. 479]. Одну из таких причин Ван-дер-Ваальс очевидным образом усматривал в недостаточной чистоте жидкостей, исследованных экспериментаторами, и не может быть никаких сомнений в том, что размышления над влиянием примесей явились одним из важнейших истоков ван-дер-ваальсовской термодинамической теории смесей (см., например, [1е, с. 473]).

Открытый в 1880 г. з. с. с. быстро привлек к себе широкое внимание ученых и в последующее десятилетие был проверен целым рядом экспериментальных исследований; находили подтверждение также и другие, не указанные самим Ван-дер-Ваальсом выводы из з. с. с. относительно универсальности различных величин, представляемых в виде той или иной комбинации приведенных параметров. Важное значение имели в этот период обширные исследования талантливого киевского физика Надеждина, который в 1886 г. писал: «... что этот закон [з. с. с.] действительно общий, можно заключить как из проверки, произведенной Ван-дер-Ваальсом на основании данных Зайончевского, Эндрюса, Фарадея и Реньо, так и из всесторонней проверки, произведенной мной самим, пользуясь

всеми кем бы то ни было полученными результатами» [115, с. 145].

Думается, однако, что согласие данных измерений с предсказаниями з. с. с. все же несколько переоценивалось, причем в известной мере по причине психологического порядка: сильное впечатление производил тот факт, что после несложного и очевидного пересчета одинаковыми или близкими оказывались величины, найденные для самых различных веществ и в весьма различных условиях. Явно недостаточное внимание было уделено появившейся еще в 1881 г. работе Камерлинг-Оннеса,²⁰ в которой он вывел з. с. с., исходя из принципов механического подобия [168]. Эту работу считали лишь более общим, чем базировавшееся на у. с. (1) ван-дер-ваальсовское, обоснованием з. с. с. А между тем из анализа Камерлинг-Оннеса следовало, что этот закон может соблюдаться лишь для веществ из подобных молекул, т. е. молекул, различающихся только «масштабом» молекулярных размеров и межмолекулярных сил.

Уже в начале 90-х годов ограниченность з. с. с. стала очевидной. Главную роль тут сыграли чрезвычайно точные и охватившие широкий класс веществ измерения английского физико-химика С. Юнга. Во-первых, было показано, что жидкости можно подразделить на группы, которым в формуле (15) отвечают различные значения коэффициента f , причем в случае веществ, обнаруживающих химическую ассоциацию, f может достигать значений 3.3 и выше. Во-вторых, оказалось, что различным группам веществ (подобных, в терминологии Камерлинг-Оннеса) отвечают различные значения критического коэффициента $s = P_k V_k / R T_k$: для «одноатомных» веществ (благородные газы, азот, кислород) $s \cong 0.3$, для большинства других веществ (кроме состоящих из высокополярных молекул) $0.23 < s < 0.27$, для высокоассоциированных веществ $s \leq 0.23$. В то же время несложные выкладки показывают, что, согласно у. с. (1), $f = 1.74$, а $s = 0.375$. Таким образом, у. с. (1), как правило, несправедливо (если ван-дер-ваальсовские величины считать константами), тогда как з. с. с. внутри отдельных групп оправдывается с хорошей точностью. Только после того как опыты обнаружили это противоречие, рядом исследователей

²⁰ Может быть, потому, что работа эта была переведена с голландского на французский только в 1897 г.

было замечено фактически тривиальное обстоятельство: з. с. с. по существу с конкретным видом у. с. не связан и является следствием того, что в это уравнение входят всего две постоянные, a и b (собственно этот результат уже содержался в работе Камерлинг-Оннеса).

Если вначале Ван-дер-Ваальс считал свой з. с. с. точным или почти точным для всех нормальных²¹ веществ и склонен был видеть в этом законе свидетельство того, что все вещества относятся к одному «роду» под названием «материя», то впоследствии под давлением экспериментальных фактов он вынужден был допустить деление этого «рода» на «виды» [115]. Тем не менее почти до конца жизни ученый не прекращал настойчивых попыток придать своему з. с. с. возможно более универсальный характер. Собственно, именно в этом и состояла сверхзадача его беспрестанных поисков путей к улучшению у. с. (1). Ван-дер-Ваальс полагал, что если ему путем учета квазиассоциации или зависимости величин «констант» у. с. (1) от плотности удастся добиться полного согласия с экспериментом в широкой области значений P , V , T , то з. с. с., построенный на основе такого усовершенствованного у. с., автоматически обретет универсальность [114, 116]. Однако решить эту задачу ученому не удалось, да и последующие исследования показали, что прогресс в этом направлении может быть достигнут лишь на пути введения дополнительных параметров, — вывод, к которому подспудно приходил и Ван-дер-Ваальс [118].

Даже в пору, когда престиж у. с. (1) упал до самого низкого уровня, видный английский физико-химик Э. А. Гуггенгейм писал: «Принцип соответственных состояний, несомненно, можно считать наиболее полезным побочным продуктом ван-дер-ваальсовского уравнения состояния. В то время как это уравнение состояния в наши дни считается малопригодным или совсем непригодным, принцип соответственных состояний, если он применяется верно, чрезвычайно полезен и замечательно точен» [169]. И действительно, несмотря на безусловную ограниченность, з. с. с. оказался чрезвычайно полезным как для теоретических задач определения характера межмолекулярного взаимодействия в различных веществах [170], так и для сугубо прикладных расчетов химической технологии,

²¹ Веществ, молекулы которых во всем диапазоне плотностей остаются неизменными (в частности, отсутствуют ассоциация и диссоциация).

технической термодинамики, теплотехники и криогенной техники [171]. Что же касается новейшего этапа развития молекулярной физики, то фундаментальное значение в настоящее время придается понятию «универсальности» критических явлений — понятию, которое, по словам Вильсона, «ведет происхождение от з. с. с., представляющего собой гипотезу о том, что все жидкости и газы описываются одним и тем же уравнением состояния, если отвлечься от перенормировки масштабов длины и энергии» [159, с. 79]. И, наконец, с чисто историко-научной точки зрения важно отметить, что именно от ван-дер-ваальсовского з. с. с. берет начало получивший столь широкое распространение во всех областях физики метод использования приведенных, т. е. отнесенных к какой-либо характеристической величине, параметров.

ХII. Физическая химия

Ван-дер-Ваальс работал в той области, о которой Эндрюс еще в 1876 г. удачно сказал: «Часто трудно провести отчетливую линию раздела между физическими и химическими науками, и можно сомневаться в том, что в действительности деление не является искусственным» [52, с. LXXVII]. И уравнение состояния (у. с.), и закон соответственных состояний (з. с. с.), и теория капиллярности принадлежат не только молекулярной физике, но и физической химии. Но значительная часть наследия Ван-дер-Ваальса — ей и посвящена эта глава — относится к физической химии полностью. Это — термодинамика сложных неидеальных систем, т. е. реальных растворов и фазовых равновесий между ними.

1. Общие идеи и методы

1.1. Термодинамика и у. с. В конце XIX в. никто (кроме, вероятно, Гиббса) не осознавал сколько-нибудь четко, что термодинамика во всех ее разделах — и общая, и техническая, и возникавшая в этот период химическая — начиная с Карно складывалась и развивалась как термодинамика идеальных систем. Это порождало иллюзию, будто проблемы равновесия исчерпывающим образом решаются чисто термодинамическим путем. Ван-дер-Ваальс первым поставил точки над *i*: «В настоящее время термодинамика находит применение в таких частях физики, где раньше это считалось невозможным; при этом, однако, речь идет о приложениях термодинамики в таких областях, в которых уже накопились знания из других источников. Но очень ошибочным является распространенное мнение, будто приобретенные таким образом знания — происхождения чисто термодинамического. Это невозможно по самой сущности предмета. Термодинамика учит выводу ряда

уравнений, в которых слева находится количество теплоты, а справа — количество работы или энергии¹ . . . Однако если нам неизвестна из других источников ни одна из обеих сторон уравнения, то и все уравнение ничего не говорит нам. . . Точно так же как термодинамика сама приводит к механической, кинетической теории тел, она должна, чтобы ее можно было применять, заимствовать из кинетической теории один из ее важнейших результатов — уравнение состояния» [91, с. 24].

Во взаимоотношениях между термодинамикой и теорией у. с. есть и другая сторона. «Знание уравнения состояния недостаточно даже в случае единичного вещества: необходимо привлечь еще правило для ответа на вопрос, когда нарушается однородность и каковы свойства возникающих при этом сосуществующих фаз». И тут не обойтись без термодинамики, причем «для смесей применение термодинамического правила равновесия необходимо в еще гораздо большей степени, чем для единичного вещества» [61, с. 90, 91].

1.2. Принцип непрерывности. В синтезе термодинамики и у. с. Ван-дер-Ваальс опирался на выдвинутый им п р и н ц и п н е п р е р ы в н о с т и. По Ван-дер-Ваальсу, это не только утверждение Эндрюса о возможности непрерывного перехода от жидкой к газовой фазе через закритическую область. Главное содержание принципа ученый видел в обобщении этого утверждения: жидкая и газовая фазы описываются одним и тем же у. с., и более того, возможно построение непрерывных и непрерывно дифференцируемых термодинамических функций (ψ и ζ) соответствующих систем (см. [65е, с. 451—452]).

Непрерывный переход от жидкости к газу, вообще говоря, включает лабильные состояния, поэтому «переходные» значения ψ - (или ζ)-функции, принимаемой за непрерывную, экспериментально не могут быть реализованы, а фактические ее значения, отвечающие фазовому равновесию, являются иными (меньшими). Но именно использование непрерывности позволяет найти эти фактические значения — «связь того, что может быть реализовано на одном краю некоторого предела, и того, что может быть реализовано на другом краю другого предела, мы можем охватить лишь тогда, когда известны также условия для

¹ Эти количества Ван-дер-Ваальс предложил назвать соответственно «калорическими» и «термическими» величинами.

того, что не может быть реализовано, т. е. тогда, когда мы примем непрерывность» [65е, с. 449]. О важности рассмотрения нереализуемых состояний для полного термодинамического анализа явлений говорил и Планк, причем в качестве одного из принципиально важных примеров он приводил изотерму Ван-дер-Ваальса [172, с. 650—651].

Таким образом, ван-дер-ваальсовский принцип непрерывности — обобщение, выходящее за рамки чистой термодинамики; он относится к теории у. с., хотя и не связан с какой-либо специальной его формой. Общая идея непрерывности, психологически очень близкая Ван-дер-Ваальсу, проявлялась в его творчестве и помимо названного принципа. По-видимому, в его мышлении потребность в геометрической интерпретации объектов исследования совпадала с потребностью в непрерывности их представления (впоследствии идею непрерывности как основы геометрического описания физико-химических систем развивал Н. С. Курнаков). Роль геометрического метода в творчестве Ван-дер-Ваальса — это и роль идеи непрерывности.

1.3. Теория фаз. Определение фазы. Вклад Ван-дер-Ваальса в разработку общего понятия фазы первоначально не был замечен; и исследователи, и авторы учебников десятилетиями (вплоть до наших дней) удовлетворялись простейшим определением фазы как однородной части системы, отделенной от других частей видимой поверхностью раздела. Смысл лаконичного замечания Гиббса [78, с. 100] о том, что фаза характеризуется составом и термодинамическим состоянием, оставался не раскрытым и не понятым, поскольку в подавляющем большинстве случаев, которыми занималась физическая химия конца XIX—начала XX в., неточность и недостаточность упомянутого определения не были видны. Лишь изучение общих законов фазовых равновесий, в особенности равновесий, включающих критические явления, потребовало более глубокого анализа понятия «фаза»; неудивительно, что эта работа выпала на долю Ван-дер-Ваальса.

Вот определение фазы, по Ван-дер-Ваальсу: «Фаза, состоящая из n компонентов, должна характеризоваться родом этих компонентов и, далее, соотношением, которое, во-первых, однозначно определяет, как зависят термодинамические [т. е., в современной терминологии, химические] потенциалы и все другие термодинамические величины телесного комплекса, принадлежащего к этой фазе, от темпе-

ратуры, давления и состава этого комплекса, и, во-вторых, обратно, однозначно подчиняет соответствующее значение состава и всех остальных термодинамических величин определенным значениям давления, температуры и $n-1$ термодинамических потенциалов $n-1$ компонентов» [113, с. 11; 122г, с. 160]. Это соотношение, эта «закономерность построения фазы» может быть названа «уравнением фазы». Требование однородности в это определение сознательно не включено: к одной и той же фазе могут принадлежать различные «телесные комплексы». Обычно такие комплексы отличаются «лишь своими пространственными свойствами — расположением, формой и количеством, и при соответствующих условиях могут соединяться в единый однородный комплекс» [113, с. 11—12; 122г, с. 161] (как, скажем, капли в эмульсии). Однако это не обязательно, больше того, «телесные комплексы», относящиеся к одной фазе, могут различаться не только пространственными, но и другими нетермодинамическими свойствами, так что оптические антиподы могут составлять одну фазу [113, с. 12; 122г, с. 162]. Зато принципиально важно предъявление двух требований к уравнению фазы, прямого и обратного, поскольку каждое из них в отдельности необходимо, но недостаточно для однозначного определения фазы (см. [113, с. 336, 357; 123г, с. 133, 255]).

П р а в и л о ф а з и т е р м о д и н а м и к а. С определением фазы связано рассуждение о возможности вывода правила фаз для моновариантных систем «без применения термодинамики» [113, с. 21—23]. Для такого вывода достаточны два предположения. Первое: «состояние тела в определенной фазе последнего во всех отношениях, существенных для равновесия, однозначно определяется давлением, температурой и составом». Эта посылка «состоит в тесной связи с допущением, что для каждой фазы имеется уравнение состояния», и «содержит собственно определение фазы, причем естественно опирается на известные данные опыта, лежащие в основе этого определения» [113, с. 21]. Второе: если достигнуто равновесие, то оно не нарушается при уменьшении или увеличении количества какой-либо фазы. Эта посылка эквивалентна допущению об отсутствии влияния капиллярных сил на равновесие. Из этих двух предположений доказывается [113, с. 22—23; 122г, с. 42—43], что в n -компонентной ($n + 1$)-фазной системе давление может быть изменено лишь путем изменения температуры (но не путем изотермического сжатия или расшире-

ния). Принцип равновесия для этого доказательства не нужен (однако в нем молчаливо используется принцип существования энтропии), поэтому оно указывает на некоторую первичность представления об у. с. по отношению к началам термодинамики (точнее, к принципу равновесия). Впоследствии Ф. Констамм разработал эту идею Ван-дер-Ваальса [122г, с. 29].

К р и т и ч е с к и е ф а з ы. Столетие назад, когда термодинамика и молекулярно-кинетическая теория были резко разделены, ситуация выглядела так: чистая термодинамика не может сказать, существуют ли критические явления. Но если опыт (или молекулярная теория) укажет на существование состояния, в котором две фазы становятся тождественными, то может быть построена термодинамическая теория таких «критических» состояний. Основы этой теории заложил Гиббс, который отпиривлялся как раз от указанного определения. Он, в частности, показал, что n -компонентная критическая фаза имеет $n-1$ степень свободы. Ван-дер-Ваальс развил последнее положение именно с помощью принципа непрерывности: «Отождествление обеих сосуществующих фаз означает исчезновение... разделяющей лабильной фазы... Следовательно, критическую фазу следует рассматривать как принадлежащую к трем встречающимся в критической точке фазовым областям. При подсчете фаз, представленных в системе, критическую фазу следует считать троекратно» [113, с. 38—39; 122г, с. 179].

Два следующих замечания интересны и сами по себе, и как добавочное свидетельство глубокого проникновения в соотношения между термодинамикой, молекулярной теорией и опытом. Первое: «Можно поставить вопрос, не существуют ли критические фазы высшего порядка, т. е. такие, в которых идентичными становятся более чем две сосуществующие фазы... Во всяком случае этого нельзя ожидать для двухкомпонентных систем, и вместе с тем совсем не обязательно, что подобный случай встретится в трехкомпонентной системе... существование критических фаз высшего порядка — вопрос, решение которого предоставляется либо опыту,² либо совершенной теории уравнений состояния» [113, с. 39—40]. Это соображение стало научным фактом благодаря исследованиям школы

² «Экспериментально существование такой фазы означало бы, что в трубке Кальете одновременно исчезают два мениска» [113, с. 40].

И. Р. Кричевского в 1960-х годах: критические влияния высшего порядка открыты для систем с газовой и двумя жидкими фазами и для систем с тремя жидкими фазами [173].

Второе замечание относится к критическим явлениям с участием твердых фаз. Возражая Планку, который считал такие явления возможными, поскольку допускал одну с. для жидкой и твердой фаз, Ван-дер-Ваальс говорил: «Мы с самого начала допускаем, что между газообразными и жидкими состояниями не существует никакого различия, кроме различия в плотности и составе и вытекающих отсюда свойствах. При обоих состояниях не должно быть речи о расположении молекул. Зато расположение молекул, несомненно, играет большую роль в твердом состоянии. Поэтому вряд ли понятно, почему (при одинаковой температуре) при двух различных расположениях не может иметь место одинаковая плотность и соответственно почему не могут быть различные расположения, а тем самым и различные свойства вещества при одной и той же плотности» [113, с. 41—42; 122г, с. 178].

1.4. Особенности термодинамического аппарата. Одно из существенных видоизменений в оформлении гиббсовского изложения химической термодинамики, введенное Ван-дер-Ваальсом, — систематическое применение массовых или молярных долей (x) взамен масс или чисел молей компонентов, которыми пользовался Гиббс. Когда число компонентов мало — особенно резко это видно на двойных системах, — такой прием, уменьшающий число переменных на единицу, является чрезвычайно полезным. Правда, процентное представление состава растворов было известно с начала XIX в., а в термодинамике до Ван-дер-Ваальса Гульдберг (1870), а затем Дюгем (1886) пользовались, преследуя ту же цель уменьшения числа переменных, отношением количеств компонентов двойной системы, но этот прием непригоден не только для перехода к трем и большему числу компонентов, но и для перехода к одному из чистых компонентов: отношение обращается в бесконечность. Гиббс, когда ему понадобилось представить состав тройной системы на плоскости, применил условие $m_1 + m_2 + m_3 = 1$, но в других случаях долями не пользовался. Только Ван-дер-Ваальс ввел эти переменные в аппарат химической термодинамики (1889—1890).

Не математический, а принципиальный характер имеет другое отличие термодинамических работ Ван-дер-Ваальса

от работ Гиббса. Оно представляется психологически естественным следствием принципа непрерывности и состоит в следующем. Если «Гиббс постоянно имеет в виду конечное число фаз», то у Ван-дер-Ваальса, по его словам, «мыслится более общий случай, когда это число может быть бесконечно большим. При действии внешней силы, например силы тяжести, этот случай в самом деле имеет место; то же и при учете капиллярных явлений» [61, с. 92]. Это замечание можно истолковать следующим образом. Фаза, по Гиббсу (см. [78, с. 100, 219]), есть однородное тело, характеризующееся термодинамическим состоянием, но не величиной и формой. Поэтому фаза, попавшая в поле внешних сил, превращается в бесконечное число постепенно переходящих друг в друга фаз; таким же бесконечным множеством фаз, по Ван-дер-Ваальсу, является переходный слой конечной толщины между жидкостью и газом. Аналогично то, что ныне называется «фаза переменного состава» — один из основных объектов исследований Ван-дер-Ваальса, — не есть фаза в гиббсовском смысле слова: это, по меткому определению Умова, «тело в бесчисленном множестве переходящих друг в друга фаз» [111, с. 247]. Именно такое представление продиктовало Ван-дер-Ваальсу запись условия минимальности свободной энергии в форме $\int \frac{\psi}{V} dk = \min$, предполагающей непрерывное изменение ψ от одного элемента объема к другому.

С этой же точки зрения следует рассматривать и совершенный Ван-дер-Ваальсом переход от гиббсовских условий межфазного равновесия, т. е. равенства давлений, температур и химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах, к дифференциальным условиям сосуществования. Гиббсовские условия — это конечные уравнения

$$P' = P'', T' = T'', \mu'_i = \mu''_i \quad (i = 1, 2 \dots). \quad (1)$$

Пусть при бесконечно малом изменении условий равновесие сохраняется, тогда после сдвига будет $P' + dP' = P'' + dP''$ и т. д., так что

$$dP' = dP'', dT' = dT'', d\mu'_i = d\mu''_i. \quad (2)$$

Этот подход означает рассмотрение фаз, бесконечно мало различающихся между собой, — отчетливое проявление идеи непрерывности в методе Ван-дер-Ваальса. Условия (2) впервые сформулированы Ван-дер-Ваальсом

в 1900 г. [61, с. 108] (см. также [113, с. 77]), хотя неявно он пользовался ими и раньше. Соотношения (2) так естественно вошли в аппарат химической термодинамики, что их авторство остается почти неизвестным.

2. Термодинамика двойных и тройных систем

2.1. Условия устойчивости. Исходным пунктом анализа фазовых равновесий в двойных и тройных системах является принцип равновесия и вытекающие из него условия устойчивости. Вслед за Гиббсом сначала рассматривается устойчивость фазы по отношению к непрерывным изменениям: фаза, неустойчивая к переходу в соседнее (бесконечно близкое) состояние, лабильна, т. е. неспособна к реальному существованию. Необходимые и достаточные условия устойчивости (в смысле нелабильности) прослеживаются для одно-, двух- и трехкомпонентных фаз и выражены рядом термодинамических неравенств (для различных способов изоляции системы). Наиболее общий и интересный вывод Ван-дер-Ваальса таков: «Условия устойчивости усиливаются с ростом числа компонентов» [65e, с. 556—557]; при переходе к более сложным системам прежние условия сохраняются в силе, но перестают быть достаточными, так как не учитывают новых возможностей изменения состава рассматриваемого состояния.

Замена знака неравенства в условиях устойчивости на знак равенства, очевидно, дает уравнения границ между лабильными и нелабильными состояниями. Для двойных систем уравнение такой границы имеет вид

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}\right)_V \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial V^2}\right)_x - \left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V}\right)^2 = 0, \quad (3)$$

для тройных —

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2\psi}{\partial V^2} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial V} & \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial V} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial x} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\psi}{\partial y\partial x} \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial V\partial y} & \frac{\partial^2\psi}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} \end{vmatrix} = 0. \quad (4)$$

Поскольку граничная поверхность, заданная уравнением (4), должна включать граничные кривые двойных

систем, образующих данную тройную, выполняются и условия вида (3).

Вообще говоря, эти границы абсолютной неустойчивости системой не достигаются. Однако их исследование часто оказывается необходимым для суждения о (более узкой) области устойчивых состояний. Кроме того, что еще важнее, в критических состояниях, где, по Ван-дер-Ваальсу, сливаются две стабильные и лабильная фазы, соответствующие границы абсолютной неустойчивости действительно достигаются! Поэтому в теории критических явлений уравнения граничных кривых, и соответственно поверхностей, играют основную роль. Фаза, устойчивая по отношению к непрерывным изменениям, может быть неустойчива по отношению к расслоению — к выделению из нее сосуществующей фазы. Такие фазы называются «метастабильными» (термин предложен Оствальдом в 1893 г. как обобщение состояний, описываемых изотермой Ван-дер-Ваальса). «Аналитически нелегко указать границу между [абсолютной] стабильностью и метастабильностью: лежит ли точка в той или другой области, зависит от свойств поверхности³ не только в рассматриваемой точке, но также и в других, далеко отстоящих точках» [91, с. 133]. Или иначе: «Вопрос о лабильности или нелабильности состояния зависит лишь от свойств, господствующих в непосредственной близости от самого этого состояния, в то время как метастабильность обусловлена еще свойствами рассматриваемого тела в состояниях, совершенно отличных от того состояния, метастабильность которого подлежит установлению» [113, с. 483; 123г, с. 331].

2. 2. Сосуществование фаз двойной системы. У р а в н е н и я с о с у щ е с т в о в а н и я. В той степени, в какой это возможно в рамках чистой термодинамики, границы между абсолютно стабильными и метастабильными состояниями определяются дифференциальными уравнениями сосуществования фаз. Эти уравнения связывают между собой изменения температуры, состава и давления (или объема) сосуществующих фаз (') и (") при бесконечно малом сдвиге равновесия; они выводятся из условия сосуществования (2). В случае независимых переменных P , T и x

³ Имеется в виду соответствующая термодинамическая поверхность $\epsilon - \eta - V$ для однокомпонентной системы, или $\psi - V - x$ (при $T = \text{const}$) для двойной системы, или $\zeta - x - y$ (при $P, T = \text{const}$) для тройной системы (x и y — мольные доли второго и третьего компонентов).

дифференциальное уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$\begin{aligned} & \left[V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)'_{P, T} \right] dP = \\ & = \left[\eta'' - \eta' - (x'' - x') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)'_{P, T} \right] dT + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right)' dx'. \end{aligned} \quad (5)$$

Оно записано здесь для фазы ('). Фактически здесь имеется пара уравнений: для фазы (") справедливо точно такое же уравнение, получающееся из (5) при обмене местами индексов (' и "). Ван-дер-Ваальс считал это само собой разумеющимся; он почти всегда выписывал (5) либо для жидкости ('), либо для пара (") и лишь изредка одновременно использовал оба уравнения пары.

Если в качестве независимых переменных выбрать температуру, состав и объем (а не давление), то уравнение сосуществования фаз приобретет форму

$$\begin{aligned} & \left[\eta'' - \eta' - (V'' - V') \left(\frac{\partial \eta}{\partial V} \right)'_{x, T} - (x'' - x') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)'_{V, T} \right] dT + \\ & + \left[(V'' - V') \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial V^2} \right)'_{x, T} + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)'_T \right] dV' + \\ & + \left[(V'' - V') \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial V} \right)'_T + (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} \right)'_{V, T} \right] dx' = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Вследствие того что изменения объема сосуществующих фаз при бесконечно малом сдвиге равновесия неодинаковы, (6) выглядит несколько сложнее, чем (5). Разумеется, и (6) (записанное здесь для фазы (')) представляет пару уравнений. Уравнения (5) и (6) эквивалентны; возможен вывод (5) из (6) и обратно. В работах Ван-дер-Ваальса уравнения (5) и (6) строились, так сказать, поэтапно начиная с 1890 г. Первоначально автор использовал только свободную энергию ψ и отыскивал связь между dP и dx , а затем (1895) и между dP , dT и dx . В 1897 г., заменив ψ на ζ , Ван-дер-Ваальс дал наконец уравнение (5) в том виде, в каком оно приведено здесь; уравнение (6) опубликовано в 1900 г.

Каково содержание дифференциальных уравнений Ван-дер-Ваальса? Множители при dP и dT представляют собою, как показано автором, молярные изменения объема (V_{21}) и энтропии (η_{21}) при растворении моля одной фазы в бесконечно большом количестве другой: так, множитель при dP в (5) — изменение объема при растворении (при $P, T = \text{const}$) одного моля фазы (") в бесконечно большом

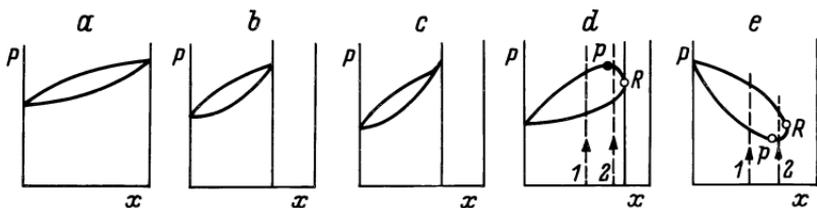


Рис. 30. Изотермы зависимости давления от состава жидкости и пара *a* — при температурах ниже критической более летучего компонента; *b, c, d, e* — в области температур между критическими точками компонентов; *b, c* — нереализуемые варианты, *d, e* — варианты, предсказываемые принципом непрерывности. Прерывистые линии — траектории фигуративной точки системы при изотермическом сжатии смеси постоянного состава в нормальной (1) и в критической (2) области составов

количестве фазы ($'$) и т. д. В уравнении (5) множитель при dx' характеризует изменение термодинамического потенциала фазы с изменением состава; его знаком определяется стабильность фазы. (В уравнении (6) множитель при dx' тоже связан с условиями стабильности, но более сложным образом). Уравнения (5) и (6), как неоднократно указывалось (см., например, [174, с. 128]), охватывают «всю термодинамику бинарных систем».

Законы Коновалова и обратная конденсация. Наиболее известен общий вывод (и установление границ применимости) законов Коновалова о соотношениях между составами сосуществующих жидкости и пара; эти результаты Ван-дер-Ваальса давно уже стали хрестоматийными для химической термодинамики [174, с. 221; 175, с. 620; 176, с. 108]. Однако один принципиальный момент обычно остается в тени. Принято указывать — и это, конечно, верно, — что изотермы давление—состав раствора и давление—состав пара (рис. 30, *a*) в области температур, более высоких, чем T_k более летучего компонента, не доходят до края диаграммы, а соединяются при $x' < 1$. Но при этом не отмечают, что априори возможны три варианта соединения: изотермы пересекаются (рис. 30, *b*), касаются друг друга (рис. 30, *c*) или сливаются в непрерывную кривую (рис. 30, *d*). Выбор одной из этих возможностей в рамках чисто термодинамического рассмотрения сделать нельзя, но если принять принцип непрерывности, то окажется, что должен реализоваться третий вариант. Это предсказание Ван-дер-Ваальса (в «Молекулярной теории» — применительно к диаграмме состав—объем) ныне имеет солидное экспериментальное подтверждение, не знающее исключений.

Ван-дер-Ваальс выявил своеобразие критического поведения смесей по сравнению с чистыми веществами: особые свойства критической точки чистого вещества «распределяются» здесь между двумя точками. В точке R (при данном давлении) достигается наивысшая температура, при которой еще возможно существование жидкости (ведь именно так первоначально определяли критическую температуру, особенно в работах по сжижению газов). В этой точке прекращается сосуществование фаз различного состава. А в точке p две фазы становятся тождественными, и именно она является критической в строгом смысле слова. Это «распределение особенностей» обусловлено тем, что сосуществование фаз в критической области описывается непрерывной кривой. И именно оно порождает замечательные эффекты — обращение закона Коновалова и обратную конденсацию. Действительно, из рис. 30, d непосредственно видно, что в интервале составов от точки p , в которой $dP/dx = 0$, до точки R , в которой $dP/dx = \infty$, справедливо утверждение, противоположное закону Коновалова: пар по сравнению с раствором обогащен компонентом, введение которого в систему снижает давление сосуществования.

Чтобы понять сущность обратной конденсации, проследим движение фигуративной точки системы на диаграмме давление—состав при изотермическом сжатии смеси постоянного состава. Для составов, принадлежащих обычной области, фигуративная точка находится сначала в однофазной области пара, затем, с ростом давления, двигаясь вверх, достигает границы двухфазной области — линии точек начала конденсации (линии «точек росы»); начиная с этого момента пар конденсируется (относительные количества жидкости и пара определяются известным правилом рычага). наконец, при дальнейшем росте давления фигуративная точка системы встречается со второй границей двухфазной области — линией точек конца конденсации («линией пузырьков»); весь пар конденсировался в жидкость, и последующее повышение давления ведет лишь к сжатию жидкой фазы. Если же состав системы лежит в области между p и R , то ситуация при изотермическом сжатии принципиально меняется. Первоначально события развиваются точно так же, как и в предыдущем случае: пар сжимается, а при достижении точки росы начинает конденсироваться. Однако при дальнейшем сжатии на пути фигуративной точки системы лежит не линия точек конца

конденсации, как в предыдущем случае, а та же самая линия точек начала конденсации. Это значит, что к моменту встречи с этой линией выделившаяся была жидкость снова полностью исчезает: рост давления вызывает не конденсацию, а испарение! В области же более высоких давлений конденсация пара вообще невозможна. В принципе возможна также предсказанная Кюененом «обратная конденсация второго рода»: если точки p и R расположены, как на рис. 30, e , то при изотермическом сжатии фигуративная точка системы дважды пересекает линию жидкости (линию конца конденсации). Из рис. 30, d , e очевидно, что необходимым условием существования обратной конденсации является наличие вертикальной касательной у кривой фазового равновесия на $P-x$ диаграмме; строго это может быть доказано с помощью дифференциального уравнения сосуществования фаз. Таково одно из элегантных следствий сочетания дифференциального уравнения сосуществования фаз двойной системы с принципом непрерывности.

Равновесия с твердыми фазами. Менее известны, но не менее изящны результаты исследования равновесий в насыщенных растворах твердых тел в критической области [71, 78]. Особенности этой категории равновесий определяются тем, что точка плавления менее летучего (твердого) компонента лежит выше T_k более летучего компонента (жидкого растворителя). Поэтому кривая растворимости твердого компонента, которая обычно заканчивается в точке его плавления, обрывается раньше — тогда, когда жидкая фаза исчезнет, совпав с паровой. На рис. 31, a показана одна из изотерм давление—состав, обсуждавшихся Ван-дер-Ваальсом [71е, с. 237]. Ниже кривой OB — область пара, находящегося в равновесии с твердым телом; горизонталь AB отвечает давлению трехфазного равновесия; кривая $EApBE$ относится к равновесиям жидкость—пар, причем часть этой кривой, лежащая ниже горизонтали AB , метастабильна, она могла бы быть реализована только при задержке выделения твердой фазы. Кривые равновесия твердой фазы с жидкостью (AF) и с паром (BO) автор рассматривает как ветви одной непрерывной кривой $OBAF$ с нереализуемой частью между B и A (показана пунктиром). Подробный анализ, основанный на использовании уравнения (5) для сосуществующих жидкой и твердой фаз, показывает, что точка касания верти-

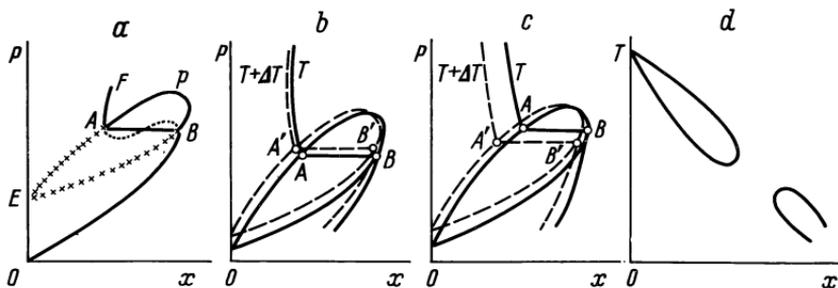


Рис. 31. Диаграммы сосуществования твердой и флюидных фаз двойных систем в критической области

a — изотермы давление—состав; *b, c* — смещение изотерм давление—состав с ростом температуры; *d* — изобары температура—состав

кальной касательной к $(P-x)$ -кривой приходится на стабильную область.

Теперь можно проследить, что происходит с кривыми рис. 31, *a* при повышении температуры. Согласно теории равновесия жидкость—пар, в двойных системах петля $EArpVE$ сжимается и сдвигается кверху (неподвижной остается лишь точка, отвечающая равенству нулю множителя при dT в дифференциальном уравнении сосуществования фаз); горизонталь же AB трехфазного давления может сдвигаться как кверху (рис. 31, *b*, $A'B'$), так и книзу (рис. 31, *c*, $A'B'$), но в обоих случаях при некоторой температуре отрезок AB должен стянуться в точку. Если отрезок AB сдвигается кверху, то содержание растворителя в насыщенном растворе x_A будет первоначально убывать, но не беспредельно: по мере приближения к наивысшей температуре, при которой еще сохраняются три фазы, состав насыщенного раствора x_A должен сближаться с составом насыщенного пара x_B , поэтому содержание растворителя в растворе пройдет через минимум. Аналогично если трехфазное давление с температурой падает, содержание растворителя в паре с ростом температуры пройдет через максимум.

Этим двум вариантам исчезновения трехфазного равновесия отвечают две трехфазные области, между которыми твердая фаза находится в равновесии с «флюидной», т. е. с закритической смесью паров. На $(T-x)$ -диаграмме образуются две петли трехфазных равновесий, как показано на рис. 31, *d* [71е, с. 239]. Наличие у каждой из петель вертикальной касательной со стабильной точкой касания и здесь порождает обратные явления, но не обратную кон-

денсацию, а «обратное затвердевание» в области более высоких температур (меньших содержаний растворителя) и «обратное растворение» в области более низких температур (больших содержаний растворителя). При обратном затвердевании сжатие вызывает первоначально выделение твердого вещества, а затем, с дальнейшим повышением давления, его испарение, точнее, растворение в плотном газе; возможно (это зависит от выбранного состава) и повторное выпадение твердого вещества из газа при еще большем сжатии.

2.3. Тройные системы. Уравнения сосуществования фаз. В сентябре 1897 г. в докладе «О графическом представлении равновесий с помощью ζ -функции» [47] Ван-дер-Ваальс впервые выступил с результатами, относящимися к тройным системам. Главный из них — уравнение,⁴ аналогичное (5):

$$\begin{aligned} & \left[V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)' - (y'' - y') \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)' \right] dP = \\ & = \left[\eta'' - \eta' - (x'' - x') \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)' - (y'' - y') \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \right)' \right] dT + \\ & + \left[(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} \right)' + (y'' - y') \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)' \right] dx' + \\ & + \left[(x'' - x') \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x \partial y} \right)' + (y'' - y') \left(\frac{\partial^2 \zeta}{\partial y^2} \right)' \right] dy'; \quad (7) \end{aligned}$$

здесь x и y — молярные доли второго и третьего компонентов; для фазы (") уравнение выглядит аналогично, но производные, а также dx и dy имеют индекс (").

Несколько лет спустя в цикле статей «Тройные системы» появилось и второе дифференциальное уравнение — аналогичное (6) [65е, с. 552, 683]. Смысл множителей при dP и dT «также и для тройной смеси и даже для смеси из произвольного числа компонентов» [65е, с. 691] такой же, как в уравнении (5), — это изменения объема и энтропии при смешении моля второй фазы с бесконечно большим количеством первой. Слова, приведенные в кавычках, многозначительны: это указание на то, что Ван-дер-Ваальс видел возможность дальнейшего обобщения дифференциальных уравнений сосуществования. Такое обобщение действительно было выполнено — через 44 го-

⁴ Авторство часто приписывают Схрейнемакерсу, который широко пользовался подобными уравнениями с 1900 г.

да! — А. В. Сторонкиным. На основе обобщенных уравнений сосуществования фаз им и его учениками была построена термодинамическая теория гетерогенных равновесий в двух- и многофазных многокомпонентных системах [123, 124].

Интересный штрих к эволюции термодинамических исследований Ван-дер-Ваальса: для тройных систем уравнение сосуществования фаз с ζ -функцией было выведено гораздо раньше (1897), чем с ψ -функцией (1902). В случае двойных систем последовательность была обратной. С позиций геометрической термодинамики в том ее варианте (сочетание с у. с.), который развивал Ван-дер-Ваальс, это естественно: для анализа равновесий в двойных системах эффективнее ψ -функция, в тройных системах — ζ -функция. Вот как он сам сформулировал эту позицию: «Хотя геометрическое представление не является необходимым для вывода условий равновесия и хотя оно даже невозможно для использования с ростом числа компонентов, все же для двойных смесей большие преимущества геометрического рассмотрения доказаны достаточно, для того чтобы продолжать применять его в той мере, в какой только возможно» [65e, с. 448].

Применения принципа непрерывности. В геометрической термодинамике тройных систем Ван-дер-Ваальс сосредоточивается на изучении соотношений между стабильными, метастабильными и лабильными частями ζ -поверхности, что необходимо ему для анализа критических явлений. Для этого он дополняет чисто термодинамические соотношения принципом непрерывности.

Сначала исследуются соотношения между разными листами ζ -поверхности тройной смеси при данных P и T , и это позволяет перейти к формам изотермических поверхностей объем—состав и давление—состав. Последние Ван-дер-Ваальс рассматривает более подробно, и вот почему: «С теоретической точки зрения соотношение между P , x' и y' при данной температуре не более важно, чем соотношение между V' , x' и y' или между V'' , x' и y' . Но даже для простых веществ экспериментальное исследование первоначально относилось к максимуму давления, и лишь в последние годы за ним последовало изучение плотностей. Точно так же мы можем ожидать, что и для тройных систем эксперимент будет в первую очередь направлен на определение давления и что исследование плотностей фаз, сосу-

существующих с другими фазами, последует позже» [65е, с. 3]. Так и произошло [121].

Для диаграммы объем—состав показано, что граничным кривым двойных систем в тройных системах отвечают поверхности — поверхность сосуществования и поверхность, разделяющая лабильные и метастабильные состояния. Эти поверхности, вообще говоря, касаются по кривой и имеют только одну общую точку в случае, когда тройная смесь имеет минимум критической температуры. Если температура достаточно высока, поверхность сосуществования сжимается и ее проекция оказывается внутри треугольника составов, а сама эта поверхность образует замкнутую полость, верхний лист которой отвечает пару, а нижний — жидкости. Точки кривой, по которой соприкасаются поверхность сосуществования и цилиндрическая поверхность, нормальная к плоскости состава, аналогичны критической точке соприкосновения двойной системы (точка R). Точки складки (фигуративные точки критических фаз) могут лежать либо на листе жидкости, либо на листе пара, чему отвечают два варианта обратной конденсации — первого и второго рода соответственно.

При исследовании изотермических поверхностей давлении—состав Ван-дер-Ваальс получил интересные результаты о смещении этих поверхностей с изменением давления. С помощью уравнения (7) при $dT=0$ он рассмотрел изменение системы в направлении от состава x', y' фазы (') к составу x'', y'' фазы (") при условии

$$\frac{dx'}{x'' - x'} = \frac{dy'}{y'' - y'} = \frac{dl}{L},$$

где L — длина прямой, соединяющей фигуративные точки этих сосуществующих фаз. Так легко находится производная dP/dl , знак которой определяет направление смещения состава фазы (') с изменением давления. Если фаза (') — жидкость, то $dP/dl > 0$ и при повышении давления ветвь жидкости смещается в сторону, где прежде была гетерогенная область. «Это правило для тройных систем эквивалентно правилу Коновалова для двойных систем, если это последнее соответственно обобщить» [65е, с. 20—21]. С другой стороны, если фаза (') — пар, то $dP/dl < 0$. Это означает, что ветвь пара на изобарах движется в сторону гетерогенной области при снижении и давления или что она движется в сторону гомогенной области при повышении температуры. Таким образом, при изменении давления

обе ветви смещаются в одну сторону — «одна ветвь гонится за другой» [65е, с. 21].

Как и закон Коновалова для двойных систем, это утверждение справедливо вдали от критической области. В критической области, подобно тому как было описано для поверхностей состав—объем, проекция поверхностей состав—давление полностью или частично попадает внутрь треугольника составов; геометрическое место перехода друг в друга листов жидкости и пара отвечает фазам, для которых член V_{21} в уравнении (7) обращается в нуль.

Обратная конденсация и сосуществование паровых фаз. Существенно, что в тройной системе экспериментальное наблюдение обратной конденсации второго рода может стать возможным: «Для легкого наблюдения обратной конденсации требуется довольно большое расстояние между двумя листами поверхности насыщения [$P(x', y')$ и ($P(x'', y'')$)], и расстояние между листами будет больше в середине, а не на краях, где мы должны иметь дело с двойными смесями, поскольку требования к устойчивости и сосуществованию для тройной системы жестче, чем для двойной» [65е, с. 122]. Это справедливо для систем без экстремума давления сосуществования.

Здесь же Ван-дер-Ваальс отчетливо говорит о возможности сосуществования двух паровых фаз. Рассматривая случай, когда температура выше критических температур второго и третьего компонентов, он обсуждает варианты взаимного положения критических точек (p) и граничных точек (R , в которых $V_{21} = 0$) в вертикальных сечениях от $x = 0$ до $y = 0$. В первом варианте точка p в таком сечении расположена, как на рис. 30, d для двойной смеси: «Если давление ниже, чем наиболее низкое из давлений точек R , две ветви кривых равного давления суть полностью отделенные друг от друга линии, которые с ростом давления будут двигаться в соответствии с указанными выше правилами. Если, однако, давление возросло так, что достигнуто давление точки R , две ветви все еще разделены, но на ветви пара существует точка, для которой $V_{21} = 0$. Такая точка не смещается с ростом давления. Геометрическое место этих точек образует предел смесей, которые могут быть расщеплены на две фазы при данной температуре. С геометрической точки зрения это развертка проекций горизонтальных сечений поверхности насыщения, или развертка проекций кривых равного давления.

Если давление возросло так, что достигло значения наименьшего из давлений точек p , то тогда две ветви кривых равного давления непрерывно переходят одна в другую. Однако если мы будем продолжать называть фазы, изображаемые нижним листком, паром, а фазы, изображаемые верхним листком, жидкостью, то фазы пара не достигнут точки (точки складки), где соединяются обе ветви, а достигают лишь точки, где значение V_{21} равно нулю, т. е. точки, где пересекаются две последовательные кривые равного давления. Для всех точек, лежащих по одну из сторон от этой точки пересечения, например лежащих на стороне точки складки, V_{21} положительно.

Эти точки с ростом давления будут сдвигаться к сопряженным точкам, а все точки, лежащие по другую сторону от точки пересечения, будут отодвигаться прочь от сопряженных точек, представляющих сосуществующие фазы. Если поэтому мы по-прежнему будем пользоваться выражениями „жидкая фаза“ и „паровая фаза“ в таком же смысле, как и до сих пор, мы должны сказать, что для точек между точкой складки и точкой, для которой $V_{21} = 0$, сосуществуют две жидкие фазы».

Если же (второй вариант) точка складки в вертикальном сечении была бы расположена так, как на рис. 30, e , то «указанные правила сохранялись бы в силе, но в этом случае мы нашли бы ряд паровых фаз, сосуществующих с паровыми же фазами между точкой складки и точкой, для которой $V_{21} = 0$. Для этих точек мы имели бы обратную конденсацию второго рода» (разрядка Ван-дер-Ваальса) [65, с. 225; 65e, с. 122; 65f, с. 422].

3. Теория сложных неидеальных систем

3.1. Принципы. Самая характерная часть наследия ученого — теория сложных систем, в которой использовано у. с. До Ван-дер-Ваальса этой области исследований фактически просто не существовало: она была создана именно в результате соединения у. с., обобщенного на смеси, и своеобразно развитого термодинамического метода. По словам Ван-дер-Ваальса младшего, труды Гиббса и Ван-дер-Ваальса «счастливым образом дополнили друг друга» [30, с. 410].

Аналитическая формулировка. Общий

тезис о необходимости оплодотворения термодинамики конкретизируется следующим образом. Выражение любого из термодинамических потенциалов включает член, определяемый только концентрацией компонентов, и член с $\int PdV$, зависящий от их природы. Так, свободная энергия двойной смеси

$$\psi = MRT [x \log x + (1-x) \log (1-x)] - \int PdV, \quad (8)$$

аналогично для ζ -функции тройных смесей [65e, с. 4]

$$\zeta = MRT [(1-x-y) \log (1-x-y) + x \log x + y \log y] + PV - \int PdV. \quad (9)$$

Появление последнего члена означает «переход от теории разбавленных смесей к теории концентрированных смесей. Теорию разбавленных смесей можно наиболее точно определить как теорию таких смесей, у которых во внимание принимается лишь логарифмическая часть термодинамических функций. Этим-то и проясняется, почему теории концентрированных растворов столь трудно добиться такого всеобщего признания, какое теория разбавленных растворов нашла в кратчайшее время. Для теории концентрированных растворов является неминуемым исследование члена $\int PdV$. Но это возможно лишь в том случае, если P известно по крайней мере приближенно как функция от V , x и T , т. е. если известно уравнение состояния. Но вступить на этот путь казалось и поныне еще часто кажется нежелательным. Таким образом, отрезывается всякий путь к рациональной количественной теории концентрированных растворов» [113, с. 119—120; 122г, с. 264—265]. Едва ли с 1912 г., когда это было написано, появлялось более прозрачное и убедительное разъяснение проблемы неидеальных систем в химической термодинамике.

Для реализации своей программы Ван-дер-Ваальс при вычислении $\int PdV$ использовал собственное уравнение состояния, но с a и b , зависящими от состава; для двойных систем

$$a_x = a_1 (1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2, \quad (10)$$

$$b_x = b_1 (1-x) + b_2x \text{ или } b_x = b_1 (1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2. \quad (11)$$

При этом «предполагается, что число молекул не меняется, т. е. не происходит ни ассоциации, ни диссоциации, ни химических соединений» [61, с. 52].

Пока смесь остается однородной, ее можно рассматривать как одно вещество, описываемое у. с. со значениями $a = a_x$ и $b = b_x$; поэтому для нее, согласно этому уравнению, следует принять следующие значения критических параметров:

$$T_k = \frac{8}{27R} \frac{a_x}{b_x}, \quad P_k = \frac{1}{27} \frac{a_x}{b_x^2}, \quad V_k = 3b_x. \quad (12)$$

Ван-дер-Ваальс подчеркивает, что критические параметры, определяемые формулами (12), суть величины в определенном смысле условные, они относятся не к реальной смеси, а к «смеси, принимаемой за одно вещество», т. е. к воображаемому веществу, которое имеет такие же значения a и b , как и реальная смесь заданной концентрации, но в отличие от этой смеси при конденсации не распадается на фазы разного состава. Представление о «смеси, принимаемой за одно вещество», оказалось полезным вспомогательным средством, так как характеристики такой условной смеси на разного рода фазовых диаграммах дают предельные значения этих же характеристик реальных смесей.

При вычислении $\int PdV$ из у. с. получается явное выражение функции ψ от ее аргументов, справедливое для двойных флюидных систем:

$$\psi = MRT \log(V - b_x) - \frac{a_x}{V} + MRT [x \log x + (1 - x) \log(1 - x)], \quad (13)$$

где a_x и b_x заданы формулами (10) и (11). Следовательно, открывается принципиальная возможность исчерпывающего исследования равновесных соотношений для таких систем. Однако воплощению этой возможности в действительности противостоят значительные математические трудности. «Явления для однородного вещества не являются запутанными, их можно легко охватить. Поэтому в высшей степени поразительно, что уже для бинарной смеси они усложняются настолько, что их нередко сравнивали с лабиринтом, в особенности когда возможно давление трех фаз» [103, с. 11].

Правда, в нескольких случаях и непосредственное использование (13) в уравнениях термодинамики привело к интересным заключениям. Наиболее важны три правила:

1) «при повышении температуры концентрация, при которой пар и жидкость имеют один и тот же состав, сме-

щается в сторону компонента с меньшей молекулой» [123г, с. 52];

2) если равновесие жидкость—пар характеризуется максимумом давления, то в системе следует ожидать минимума критической температуры [123г, с. 289];

3) если более летучее вещество имеет большую предельную плотность [т. е. M/b , где M — молекулярный вес], то газовая фаза может иметь больший удельный вес, чем жидкая [83е, с. 528].

Первые два из этих правил характеризуют азеотропные системы, третье дает критерий возникновения баротропного явления Оннеса—Кеезома.

Геометрическая формулировка — с к л а д к и. Правила, подобные приведенным, могут быть получены чисто аналитически. Однако общие вопросы аналитическому рассмотрению не поддавались, и отчасти именно поэтому Ван-дер-Ваальс строил свою теорию смесей на основе геометрического метода; главное орудие и в то же время объект исследования — ψ -поверхность. Поверхность эта строится с помощью выражения (13) свободной энергии однородной смеси для каждой заданной температуры. Она ограничена вертикальной плоскостью $V=0$ и плоскостями $x=0$ и $x=1$, к которым она асимптотически приближается. Как видно из уравнения (13), $(d\psi/dx)_{VT} \rightarrow \infty$ при $x \rightarrow 0$ и при $x \rightarrow 1$. До тех пор пока смесь находится в однородном и устойчивом состоянии, ψ -поверхность обращена выпуклостью вниз, но когда однородная смесь становится неустойчивой к распаду на две фазы, то на ψ -поверхности появляются с к л а д к и — вогнутые книзу участки, отвечающие этим неустойчивым состояниям.

В простейшем варианте складка вытянута вдоль оси состава (такие складки Ван-дер-Ваальс называл «поперечными» в отличие от «продольных», располагающихся вдоль оси объема) и простирается через всю ψ -поверхность. Это случай обычного равновесия жидкость—пар, изотерма давление—состав которого была представлена на рис. 30, *a* (сосуществующие фазы изображаются точками касания плоскости и ψ -поверхности). С ростом температуры достигается критическая область и ψ -поверхность деформируется таким образом, что складка уже не достигает ее края, а заканчивается в точке, отвечающей критическому

состоянию и названной Кортевегом «точкой складки».⁵

Кортевег, теоретическими результатами которого пользовался Ван-дер-Ваальс, определил точку складки как такую, через которую «может быть проведена касательная, имеющая с поверхностью касание более высокого порядка, чем наивысший порядок касания с касательной, проведенной через произвольно выбранную точку» [177, с. 1154]. С точками складки связаны особые линии на поверхности. Первая из них — бинодаль, геометрическое место пар точек, в которых касательная плоскость соприкасается с поверхностью (прием Максвелла — качение смазанной пластины по поверхности дает именно бинодаль). Складка, строго говоря, и есть часть поверхности, ограниченная бинодалью. Вторая особая линия — спинопаль есть геометрическое место точек с нулевой кривизной, т. е. точек перегиба; она лежит на поверхности складки и соприкасается с бинодалью в точке складки.⁶ Уравнение поверхности в окрестностях точки складки сводится к форме

$$z = cu^2 + du^2 + ey^4.$$

В зависимости от того, отрицательно или положительно выражение $4ce - d^2$, плоскость касания в точке складки пересекает или не пересекает поверхность, и этим определяются два главных типа точек складки. Если $4ce - d^2 > 0$, то касательная плоскость не пересекает поверхность, а имеет с ней одну общую точку касания — «точку складки первого рода»; в противном случае касательная плоскость пересекает поверхность в «точке складки второго рода»; сечения представляют собой две соприкасающиеся друг с другом кривые, лежащие на выпукло-вогнутой части поверхности.

Исследование закономерностей появления и исчезновения точек складки при постепенной деформации поверхности (с изменением температуры или параметров a и b) приводит к случаям $d=0$ и $d^2 - 4ce=0$. Точка складки может исчезнуть из области поверхности ($0 \leq x \leq 1$) лишь одним из двух способов: либо она где-либо выходит за пределы этой области, либо сливается с другой точкой складки, причем обе становятся мнимыми. Совпадение двух точек

⁵ В литературе на русском языке чаще используется более точный термин «конечная точка складки».

⁶ По физическому смыслу бинодаль на термодинамической поверхности есть граница абсолютно устойчивых состояний, а спинопаль — граница между лабильными и метастабильными состояниями.

складки одного и того же рода дает «двойную гомогенную точку складки»; этому отвечает $d=0$. Совпадение конечной точки складки одного рода с конечной точкой складки другого рода дает «двойную гетерогенную точку складки»; этому отвечает $d^2 - 4ce = 0$. Возникновение и исчезновение точек складки разных типов отвечает разным случаям критических явлений в системах жидкость—пар, жидкость—жидкость и жидкость—жидкость—пар. Последний случай (давление трех фаз, по терминологии Ван-дер-Ваальса) особенно сложен, и его изучение потребовало наибольших усилий.

Наиболее важным и общим вопросом в исследовании ψ -поверхностей Ван-дер-Ваальс считал следующий: «Для некоторых двойных систем складка ψ -поверхности имеет простую форму. Для других — сложную форму или вторую складку. И никто до сих пор не указал причин этого и не привел различные формы в связь с другими свойствами отдельных групп смесей» [84е, с. 621]. В первую очередь подлежит выяснению, «следует ли ожидать для данной двойной смеси трехфазного давления или нет. И все, что может пролить свет на предмет такой практической значимости, по необходимости должно считаться важным» [95е, с. 317].

Эти вопросы наметились уже в «Молекулярной теории», и там же был указан принципиальный путь их решения — изучение хода спиноподальной кривой (или кривых). Знание спиноподальных кривых позволяет построить «линию точек складки», т. е., в современной терминологии, критическую кривую. Линия точек складки — одна из важнейших геометрических характеристик фазового поведения системы;⁷ она достаточно доступна экспериментально определению, чтобы служить для проверки теории и для сопоставления различных систем между собой. Поэтому она длительное время была «особенным предметом подробных исследований» [113, с. 290; 123г, с. 189].

3.2. Сети P - и q -кривых. Вычислительные трудности при попытках аналитического исследования хода линии точек складки⁸ и классификации различных групп ψ -поверх-

⁷ «Хребтом фазовой диаграммы является критическая кривая, от хода которой зависит своеобразие фазовых равновесий» [121, с. 114].

⁸ Недостаток места не позволяет продемонстрировать, насколько тяжело выглядит уравнение спиноподы (3) при подстановке в него значения ψ из (13) и вычисления производных a_x и b_x по составу.

ностей стимулировали поиск иных подходов. «Я попытался, — писал Ван-дер-Ваальс, — найти метод разработки теории, которым было бы легче пользоваться, чем аналитическим, и который, как показали результаты, позволяет объяснить различные формы складок и вообще проливает новый свет на другие, уже более или менее известные явления» [84e, с. 622].

Найденный метод состоит в построении и последующем анализе двух систем изолиний — P -кривых и q -кривых. При заданной температуре для сосуществующих фаз должны быть равны значения трех величин: во-первых, давления $P = (\partial\psi/\partial V)_{x,T}$; во-вторых, аналогичной в математическом отношении переменной $q = (\partial\psi/\partial x)_{V,T}$, ($q = M_2\mu_2 - M_1\mu_1$ — разности «молекулярных», т. е. химических, потенциалов компонентов); в-третьих, потенциалов $M_1\mu_1$, выражаемых как $\psi - V(\partial\psi/\partial V)_{x,T} - x(\partial\psi/\partial x)_{V,T}$. Изящество метода Ван-дер-Ваальса отчасти определяется тем, что качественный анализ фазовых равновесий обходится без третьего условия.

Что же дают сети P - и q -кривых? Из уравнения спинодали (3) следует:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_q;$$

это означает, что спинодаль есть геометрическое место точек касания P - и q -кривых. «Таким образом, — резюмирует автор, — если мы в состоянии из свойств компонентов смеси вывести, каков ход P - и q -линий, мы можем вывести многое, если не все относительно формы спинодальной кривой. И если даже ход этих линий может быть предсказан лишь качественно, а точное количественное знание их отсутствует и количественно точная форма спинодали в действительности останется неизвестной, все-таки в большой степени могут быть установлены причины, почему во многих случаях форма складки столь проста, что мы обычно рассматриваем ее как нормальную, в то время как в других случаях складка является более сложной, и даже есть случаи существования второй складки» [84e, с. 623]. Сети P -кривых, т. е. проекций изобар $P = f(V, x) = \text{const}$ на плоскость $V-x$, Ван-дер-Ваальс строит на основе качественного анализа непосредственно уравнения состояния (поскольку оно дает $P = f(V, x)$ в явном виде). Для разных областей температур и для

разных соотношений между a_{12} , a_1 и a_2 получаются шесть характерных типов сетей изобар.

Аналогично этому сети q -кривых, т. е. проекций на плоскость $V-x$ линий $q=f(V, x)=\text{const}$, строятся на основе качественного анализа выражения для q , получающегося дифференцированием по составу формулы (8) для свободной энергии:

$$q = MRT \log \frac{x}{1-x} + \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_V dV,$$

где подынтегральное выражение дается уравнением состояния. Для сетей q -кривых также получаются шесть характерных типов, соответствующих типам сетей изобар.

3.3. Классификация типов расслоения. Расслоение газовой смеси. Дальнейшее исследование заключается в детальном рассмотрении возможностей взаимного расположения P - и q -линий, особенно в зависимости от того, существуют ли на ψ -поверхности геометрические места $(\partial^2\psi/\partial V^2)_x=0$ (т. е. $\partial P/\partial V=0$) и $(\partial^2\psi/\partial x^2)_V=0$. Оказалось, что весьма важно, какое из них существует, а если существуют оба, — каково их взаимное расположение. Это обуславливает формы критических кривых, использованные Ван-дер-Ваальсом и Констаммом для классификации различных случаев расслоения в двойных системах. Были выделены шесть основных типов расслоения в газожидкостных системах (см. [123, 163]).

Наибольшую известность приобрел последний из шести типов расслоения двойных смесей, соответствующий парадоксальному эффекту, который долго считался невероятным, а именно неполной смешиваемости газов в закритической области. Такая возможность была предусмотрена Ван-дер-Ваальсом еще в 1894 г. для случаев, «когда отсутствие жидкой фазы можно приписать существованию продольной складки при температурах, которые превосходят критические температуры составных частей. Этого не должно быть для веществ, которые смешиваются друг с другом с выделением тепла, потому что тогда продольной складки нет при всех температурах. Этого не должно быть и для веществ, смешение которых сопровождается небольшим поглощением тепла, потому что тогда продольная складка существует лишь при низкой темпера-

туре. Но когда смешение происходит с большим потреблением энергии, предполагаемый случай возможен» [38, с. 134—135].

Ван-дер-Ваальс не говорил здесь о расслоении газовой смеси, быть может, из нелюбви к сенсациям, а возможно, и просто потому, что не проводил границы между жидкостью и газом в закритических условиях. Но для специалистов должно быть ясно, что если речь идет о существовании критической кривой (а значит, и равновесия между фазами) в области температур, превышающих T_k менее летучего компонента, то фазы, находящиеся в равновесии, суть не обычные жидкости, а скорее «флюиды», если отказаться от слова «газ». Впервые подчеркнули это обстоятельство и не сочли нужным воздерживаться от выражения «равновесие газ—газ»⁹ Камерлинг-Оннес и Кеезом. Вслед за ними и Ван-дер-Ваальс в «Курсе термодинамики» [113, с. 401] принял это выражение. Он пришел к выводу о возможности существования двух типов расслоения газовых смесей.

Прошло почти тридцать лет. В опытах, сообщение о которых было послано в печать осенью 1940 г., И. Р. Кричевский и П. Е. Большаков установили, что в системе аммиак—азот существует баротропное явление и, больше того, что критическая кривая проходит через минимум между 85 и 90 °С и затем поворачивает в сторону высоких температур (измерения были доведены до 125 °С и 5500 атм.). На основании работ Ван-дер-Ваальса это позволило предположить, что возможен распад газовой фазы на две фазы. «Опыты, которые мы надеемся в ближайшем времени провести, — заканчивают авторы, — покажут, как поведет себя система аммиак—азот при более высоких, чем 125°, температурах и наступает ли у этой смеси распад на две газовые фазы при температурах, превышающих критическую температуру аммиака» [178, с. 191]. В сентябре 1941 г. было опубликовано краткое сообщение И. Р. Кричевского и Д. С. Циклиса: «Нам удалось исследовать ход критической кривой до температуры 148°, которой соответствует критическое давление 9500 кг/см². Таким образом, явление ограниченной взаимной растворимости наблюдается в системе азот—аммиак и выше критической

⁹ Равновесие пар—пар в тройной системе (см. 2.3) относится к температурам ниже T_k наименее летучего компонента; с ростом температуры полость сосуществования фаз стягивается в точку и исчезает.

точки аммиака (133.1 °С). Нами были также проведены исследования систем метан—аммиак, метан—азот—аммиак и азот—водород—аммиак, в которых мы также обнаружили явление взаимной ограниченной растворимости. Опыты продолжаются» [179].

Еще через тридцать пять лет Циклис писал: «... в 1941 г. И. Р. Кричевский опубликовал первые результаты экспериментальных исследований, в которых было показано, что равновесие газ—газ существует. Таким образом, ему принадлежит заслуга воскрешения забытых идей, их экспериментальной проверки и дальнейшей разработки теории этого нового вида фазовых равновесий [180, с. 1366].

В 1943 г. Циклис подтвердил предсказание Ван-дер-Ваальса о существовании двух типов равновесия газ—газ: в одном случае критическая кривая, отходящая от T_k менее летучего компонента, идет сразу в сторону высоких температур; во втором случае она вначале направляется в сторону низких температур, проходит через минимум (двойную гомогенную точку) и затем идет в сторону более высоких температур. (Поэтому во втором случае равновесие газ—газ возможно и при температурах ниже T_k менее летучего компонента, на участке между этой критической точкой и двойной гомогенной точкой). По поводу предсказанных $P-T$ и $P-x$ диаграмм первого типа расслоения Циклис впоследствии заметил: «Остается только удивляться, насколько точно они подтверждаются полученным экспериментальным материалом» [122, с. 89]. Ныне равновесия газ—газ доказаны для нескольких десятков систем.

Ван-дер-Ваальс затратил много усилий на попытки привести шесть типов расслоения в соответствие с величинами характерных параметров двойной системы; в качестве таких параметров он выбрал

$$n = \frac{b_2}{b_1}, \quad k = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{1/2}, \quad l = \left(\frac{a_{12}}{a_1 a_2}\right)^{1/2}.$$

Впоследствии Констамм, участвовавший в этой работе, признал: «... даже с помощью различных упрощающих допущений мы тогда не достигли отчетливых результатов» [123г, с. 312]. Здесь проявляется несовершенство уравнения состояния смесей — недостаточность величин входящих в него параметров для классификации поведения сме-

сей. Однако качественная картина различных явлений рас- слоения оказалась правильной.

Двойные смеси были главным объектом исследований Ван-дер-Ваальса: объект этот оказался настолько богатым, что его не успели полностью изучить ни сам Ван-дер- Ваальс, ни его непосредственные сотрудники и последо- ватели.

3.4. Тройные смеси. Понятно без пояснений, что при переходе к тройным системам сложность и многообразие равновесных соотношений становятся почти неисчерпае- мыми. Поэтому Ван-дер-Ваальс не предпринимал систе- матических исследований, подобных тем, что он выполнил для двойных систем, но путь таких исследований он указал [65]: это по-прежнему сочетание термодинамики с у. с.

Уравнение состояния для тройных смесей Ван-дер- Ваальс строит так же, как и для двойных, т. е. представ- ляет его параметры в виде однородных квадратичных функций мольных долей, поскольку в расчет принимаются только парные взаимодействия. Отсутствие кубического члена, который соответствовал бы тройным взаимодей- ствиям, имеет принципиальное значение: величины пара- метров a и b тройной системы могут считаться известными из исследования составляющих двойных систем. В этом смысле налицо своеобразное упрощение: если параметры двойной системы не поддаются расчету из параметров ком- понентов, то «теория тройных систем не требует каких- либо новых данных сверх теории двойных систем» [66е, с. 235]. Ван-дер-Ваальс продемонстрировал это утвержде- ние на примере анализа условий возникновения мини- мума T_k в тройной системе [66].

3.5. Восприятие и развитие теории смесей. В отличие от у. с. и з. с. с. теория смесей в европейской науке встретила сравнительно равнодушный прием. Очевидной причиной была просто неспособность освоить ее из-за плохой физико- математической подготовки большинства химиков: на ру- беже столетий, вероятно, только учеников Ван-дер-Ваальса не устрасали его громоздкие построения. Эта общая труд- ность усугублялась особенностями стиля статей Ван- дер-Ваальса; по мнению Констамма, если бы «Молекулярную теорию» не дополняли устные разъяснения автора, то и на родине ее бы не освоили с таким успехом. В итоге в миро- вом признании работ Ван-дер-Ваальса по смесям явно наблюдается примерно двадцатилетнее отставание от Гол- ландии.

Только с изданием второй части «Курса термодинамики» и, позже, обзоров Ван-дер-Ваальса младшего и Констамма [162, 163] теория смесей вышла на арену мировой физической химии. Но к этому времени центр тяжести исследований в науке уже сильно сместился, и уникальный фонд голландских работ был погребен последующими «культурными слоями». К раскопкам побудили потребности науки и практики уже середины нашего века.

Но в конце XIX в. дело обстояло иначе: «Разительная аналогия. . . между разбавленными растворами и газами, по-видимому, совершенно естественно приводила к тому взгляду, что законы Ван-Гоффа, будучи приложены к концентрированным растворам, должны измениться точно так же, как и законы, установленные для газов при высоких давлениях. Иными словами, пришли к мысли, что количественные отношения между осмотическим давлением и концентрацией должны выражаться уравнением, подобным уравнению Ван-дер-Ваальса для газов» [181, с. 39].

То, что этот путь учета неидеальности систем в принципе неверен, со всей очевидностью следовало из теории смесей Ван-дер-Ваальса (1890), и достойно сожаления, что в течение чуть ли не четверти века после ее публикации непрерывно появлялись статьи — всего их было около 50 — с описанием новых попыток построить теорию неидеальных растворов посредством модификации уравнения Вант-Гоффа «под Ван-дер-Ваальса».

Существовала и прямо противоположная позиция: полное отрицание тезиса о необходимости сочетания термодинамики и у. с. Главным оппонентом Ван-дер-Ваальса выступил здесь Дюгем. Одним из поводов для возражений явилось то, что в его лаборатории не обнаружили явлений обратной конденсации в системе сернистый ангидрид — хлористый метил [182]. Вывод Дюгема звучит агрессивно: «Отсюда не следует, что установленная и развитая Ван-дер-Ваальсом теория ψ -поверхности должна быть полностью отброшена. Эта теория состоит из двух различных составных частей. С одной стороны, это законы термодинамики и известные очень общие посылки, которые кажутся несомненными. С другой стороны, она включает некоторые гораздо более произвольные предположения об аналитической форме функции ψ , и в особенности о характере зависимости этой функции от концентрации x . Очевидно, важно отказаться от этих последних посылок и построить

теорию двойных смесей только на первом из упомянутых оснований. Я полагаю, что сделал это в моем „*Traité elementaire de mécanique chimique*“» [182, с. 606].

Ван-дер-Ваальс в свою очередь сдержанно отозвался об «интересных теоретических работах г-на Дюгема», заметив при этом: «Но г-н Дюгем, не допуская определенной формулы для уравнения состояния смеси, мог заниматься лишь тем, что следует из применения термодинамики, и некоторые из его результатов, по крайней мере в их первоначальной форме, отличаются от наших» [58, с. 610]. Полемика с Дюгемом прорвалась и позже, в «Курсе» [91, с. 177—178], опять-таки по этому же вопросу, который Ван-дер-Ваальс считал одним из главнейших. Между двумя крайностями — наивно-прямолинейным переносом уравнения состояния на растворы и полным отказом от него, характерным для ортодоксов чистой термодинамики,¹⁰ пролегал тот рациональный путь исследования неидеальных систем, который был указан Ван-дер-Ваальсом.

В середине 900-х годов, когда достижения догиббсовского (вант-гоффовского) направления, сосредоточившегося на разбавленных и идеальных системах, стали исчерпываться, а общие случаи равновесия оказались для него непреодолимыми, Констамм писал: «Физическая химия в ее современном состоянии сильно напоминает навигацию народа, который еще не знает компаса. Каботажное плавание идет во-всю, один и тот же район пересекают вновь и вновь, но выйти в открытое море не решаются из опасения вдали от берегов погибнуть во вздымающихся волнах случайных гипотез. Исправить это нельзя без надежного компаса. Физическая химия может получить его, если оставит метод осмотического давления и примет метод термодинамического потенциала в сочетании с хорошо обоснованным уравнением состояния» [183, с. 751].

Путь голландской школы был тернистым; исследователям приходилось преодолевать препятствия двоякого рода — заведомую неточность у. с., возместить которую мог только непосредственный эксперимент, и чрезвычайную сложность вычислений: «длину уравнений, которые получаются, можно измерять метрами» [122, с. 73]. Потребность в более простом подходе к описанию неидеальных

¹⁰ В Нидерландах к ним принадлежал Схрейнемакерс.

систем в конце концов удовлетворил известный метод активностей Г. Н. Льюиса, широко применяющийся в физической химии и ныне. Первоначально этот метод выглядел как прямой антипод теории Ван-дер-Ваальса и вызывал резкую критику его учеников; особенно Ван-Лаар пользовался любой возможностью для выпадов против «американской» термодинамики с ее «активностью», «фугативностью» и другими «словами», «поставленными взамен точных понятий» [184] (в полном согласии с ядовитым замечанием Ландау: «Теория Льюиса носит филологический характер; она по существу не дает никаких выводов, а только вводит новые названия» [185]).

Однако после того как рядом работ, от Н. Бьеррума и П. Дебая до Э. А. Гуггенгейма, метод активностей был соединен с методом химических потенциалов Гиббса, стало ясно, что здесь сохраняется тот же самый принцип, который впервые выдвинул Ван-дер-Ваальс, а именно: деление выражения термодинамических функций на две части, из которых одна («идеальная») явно зависит от концентрации и известна априори, а другая, содержащая коэффициент активности, подлежит определению из опыта или молекулярной теории. Замечательно, что жизнеспособность идей Ван-дер-Ваальса проявилась не только в факте использования этого принципа, но даже и в способах определения коэффициентов активности. Достаточно напомнить о широко используемых графиках Ньютона—Доджа (зависимости коэффициентов активности газов от приведенных температур и давлений) [175, с. 294].

И еще поразительнее, что доныне остается жизнеспособной и сохраняет определенное значение для современных исследований теория смесей, основанная на у. с. Ван-дер-Ваальса. В 1957 г. один из виднейших современных теоретиков И. Пригожин писал в своей «Молекулярной теории растворов»: «Фундаментальными работами Ван-дер-Ваальса и его школы молекулярной теории смесей был дан блестящий старт. Ван-дер-Ваальс построил детальную и последовательную теорию многокомпонентных систем, которой даже ныне мы можем лишь восхищаться... В некотором смысле модель среднего потенциала, широко использованная в этой книге, есть современная версия трактовки Ван-дер-Ваальса» [186].

Было бы неосторожно пускаться здесь в бескрайнее море современной литературы по растворам, но нужно отметить направление исследований, в которых эффек-

тивно использована непосредственно ван-дер-ваальсовская теория смесей [187]. Существенный прогресс связан не с изменением исходных посылок, а с использованием компьютеров: оно сделало возможным детальное теоретическое описание конкретных систем, преимущественно смесей углеводородов, причем расчеты получили прекрасное экспериментальное подтверждение. Помимо утилитарно-вычислительной стороны дела важна и собственно теоретическая. В наше время тяжеловесные выкладки Ван-дер-Ваальса для возможных вариантов фазовых равновесий в двойных системах в зависимости от соотношения между a_1 , a_2 , a_{12} и т. д. выглядят анахронизмом. Ныне развита несравненно более совершенная теория качественного анализа дифференциальных уравнений и, что, вероятно, еще важнее, разработаны методы численного моделирования, о которых и помышлять не могли в начале XX в. Однако общий подход Ван-дер-Ваальса — изучение сетей P - и q -кривых, пересечений $(\partial q/\partial x)_V=0$ и $(\partial P/\partial V)_x=0$ и т. п. геометрических мест — по-прежнему сохраняет значение для термодинамической теории сложных неидеальных систем (см., например, [188]).

Шестьдесят с лишним лет тому назад Оствальд писал: «Знаменитый автор дает такое изобилие новых и важных результатов, что постепенная ассимиляция их экспериментальной наукой наверное займет не годы, а десятилетия» [113а₁]. Эти слова оказались пророческими.

Основные даты жизни и деятельности Ван-дер-Ваальса

- 1837, 23 ноября. Родился в Лейдене.
1865, 27 сентября. Женился на Анне Магдалене Смит.
1865, 1 октября. Начал преподавать в ПГШ Девентера.
1866, 14 сентября. Родилась дочь Анн Мадлен.
1866, 17 сентября. Начал преподавать в ПГШ Гааги.
1868, 28 июня. Родилась дочь Жаклин Элизабет.
1871, 4 июня. Родилась дочь Иоганна Дидерика.
1873, 14 июня. Защита докторской диссертации «О непрерывности газообразного и жидкого состояния».
1873, 7 августа. Родился сын Иоганнес Дидерик.
1875, 4 мая. Избран в Амстердамскую Академию наук.
1877, 15 октября. Начал преподавать в Амстердамском университете.
1880, 25 сентября. Первое сообщение о законе соответственных состояний.
1881, 28 декабря. Смерть жены.
1889, 29 февраля. Первое сообщение по теории смесей.
1893. Опубликована «Теория капиллярности».
1896, апрель, май. Избран секретарем Физико-математического отделения и непреходящим секретарем Амстердамской Академии наук.
1897, сентябрь. Первая публикация по тройным системам.
1898, июнь. Юбилей «Непрерывности», учрежден фонд Ван-дер-Ваальса.
1908. Вышел в свет первый том «Курса термодинамики».
1908, 13 июня. Отставка с поста профессора Амстердамского университета.
1910, 10 декабря. Вручение Нобелевской премии по физике.
1912. Вышел в свет второй том «Курса термодинамики».
1912, 26 апреля. Отставка с поста секретаря Амстердамской Академии наук.
1922, 24 апреля. Смерть Жаклин Элизабет.
1923, 8 марта. Скончался в Амстердаме.

Литература

Принятые сокращения

- A. N. — Archives Néerlandaises des sciences exactes et naturelles publiées par la Société Hollandaise des sciences à Harlem
- A. Ph. — Annalen der Physik
- BAAS Rep. — Reports of British Association for Advancement of Science
- Ber. — Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft
- Beibl. — Beiblätter zu Wiedemanns Annalen der Physik
- C. R. — Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences (Paris)
- Ch. Cb. — Chemisches Centralblatt
- Ch. W. — Chemisch weekblad. Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging (Amsterdam)
- Ch. Ztg. — Chemiker-Zeitung
- F. Ph. — Die Fortschritte der Physik im Jahre. . .
- E. B. — Encyclopaedia Britannica
- Jb. AU — Jaarboek van der Universiteit van Amsterdam
- Jb. KAW — Jaarboek van de Koninklijke Akademie van Wetenschappen gevestigd te Amsterdam
- J. C. S. — Journal of the Chemical Society of London
- J. Ph. Ch. — Journal of Physical Chemistry
- Levensber. — Lebensberichten van professoren en lectoren: Het aanhangsel tot het Gedenksboek van de Universiteit van Amsterdam, uitgegeven bij de herdenking van haar 300-jarig bestaan. Amsterdam, 1932. 179 b.
- NNCC — Handelingen van het Nederlandsch Natuur- en Geneskundige Congres
- N. P. R. I. — Notices of the proceedings at the meetings of the members of the Royal Institution of Great Britain
- N. T. N. — Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
- N. V. — Maatschappij Diligentia ('s Gravenhage). Natuurkundige Voordrachten
- P. N. T. N. — Physica, Nederlandsch Tijdschrift voor Natuurkunde
- Ph. Z. — Physikalische Zeitschrift
- Proc. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Proceedings of the Section of Science
- P. V. — Processen-Verbaal van de vergaderingen der Afdeling der natuurkunde
- Rec. — Recueil de travaux chimiques de Pays-Bas
- V. M. — Verslagen en Mededelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen. Afdeling der Natuurkunde
- Verh. — Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam

- Versl. — Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Verslagen van de gewone vergaderingen der Wis- en
Natuurkundige Afdeling
- W. G. N. — Werken van het Genootschap ter Bevordering van Natuur-,
Genees- en Heelkunde te Amsterdam
- Wien. S. — Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen
-Ber. Klasse der Königl. Akademie der Wissenschaften zu
Wien
- Z. El. — Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische
Chemie
- Z. ph. Ch. — Zeitschrift für physikalische Chemie, Leipzig
- ЖРФХО — Журнал Русского физико-химического общества

Условные обозначения

a — рецензия, с — реферат, ас — автореферат, d, e, f, h, r — перевод соответственно на немецкий, английский, французский, голландский, русский язык. Штрих — указание на изменение при переводе или переиздании.

Нижний индекс указывает порядковый номер издания или рецензии (реферата), например: [1 d₂] — второе (измененное) издание работы [1] на немецком языке, [1 с₃] — третий реферат работы [1]. Названия трудов Ван-дер-Ваальса, переведенных на английский, немецкий или французский язык, даны только на одном из этих языков.

Звездочкой отмечены названия сообщений Ван-дер-Ваальса, тексты или авторефераты которых не были опубликованы. В тех нескольких случаях, когда название публикации дано составителями, оно заключено в квадратные скобки. Двумя звездочками отмечены публикации, которые не удалось просмотреть *de visu*. В этих случаях в скобках указан источник, из которого взято описание. Письма к авторам обозначены L/A.

Сочинения И. Д. Ван-дер-Ваальса ¹

Научные труды

1. The continuity of the liquid and gaseous states of matter. Leiden, 1873. VIII, 134 b.; a₁. — Nature, 1874, vol. 10, p. 477—480; c₁. — F. Ph., 1874, Bd 30, S. 691—693; c₂. — Beibl., 1877, Bd 1, S. 10—21; d₁. Leipzig, 1881. VIII, 168 S.; c₃. — F. Ph., 1881, Bd 37, S. 637—679; e'. — In: Phys. Memoirs. Phys. Soc. London, 1890, vol. 1, p. VI, 333—496; f'. Paris, 1894. XVI, 280 p.; a₂. — Arch. Sci. Phys., 1894, t. 32, p. 216—217; d₂. — Leipzig, 1899. VIII, 182 S.; c₄. — F. Ph., 1899, Bd 55, Abt. 2, S. 367—368; a₃. — J. Ph. Ch., 1899, vol. 3, p. 164; a₄. — Z. ph. Ch., 1899, Bd 30, S. 184.
2. De invloed van magneten op electriche stroomen en in 't bijzonder op electriche licht. — N. V., 1874/75. Ser. 3, b. 85—93.
3. Het lijnen-spectrum van koolstof. — P. V., 1876, N 4, b. 2—3.
4. Sur le nombre relatif des chocs que subit une molécule suivant qu'elle se meut au milieu de molécules en mouvement ou au milieu de

¹ В список не включены доклады Ван-дер-Ваальса как постоянного секретаря Академии наук (см.: Jb. KAW, 1897—1912).

- molécules supposées en repos, et sur l'influence que les dimensions des molécules, dans la direction du mouvement relatif, exercent sur le nombre de ces chocs. — V. M., 1876, d. 10, b. 321—336; f. — A. N., 1877, t. 12, p. 201—216; c. — F. Ph., 1877, Bd 33, S. 682—685.
5. Sur le nombre des chocs et la distance de choc moyenne dans les mélanges gazeux. — V. M., 1876, d. 10, b. 337—348; f. — A. N., 1877, t. 12, p. 217—228; c. — F. Ph., 1877, Bd 33, S. 682—685.
 6. [Mitteilung zu E. Wiedemann, betreffend der Formel von Andrews (Recknagel).] — Beibl., 1877, Bd 1, S. 27—28.
 7. L'influence de la pression sur la température du maximum de densité de l'eau. — V. M., 1877, d. 11, b. 119—131; c₁. — Beibl., 1877, Bd 1, S. 511—513; c₂. — F. Ph., 1877, Bd 33, S. 711—713; c₃. — Mondes, 1877, t. 44, p. 471; f. — A. N., 1877, t. 12, p. 457—469.
 8. Over de specifieke warmte van den verzadigten damp. — V. M., 1878, d. 12, b. 169—183; ac. — P. V., 1878, N 7, b. 4—5; c₁. — Beibl., 1878, Bd 2, S. 328—332; c₂. — F. Ph., 1878, Bd 34, S. 625—626.
 9. Een meetkundige voorstelling voor de voortplanting van het geluid in de lucht. — P. V., 1879, N 6, b. 8—11; c₁. — Beibl., 1880, Bd 4, S. 531—532; c₂. — F. Ph., 1880, Bd 36, S. 1108—1110.
 10. De betrekking tusschen spanning, volumen en temperatuur bij dissociatie. — V. M., 1880, d. 15, b. 199—217; ac. — P. V., 1880, N 7, b. 3; c₁. — Beibl., 1880, Bd 4, S. 749—753; c₂. — F. Ph., 1880, Bd 36, S. 551—555, 1069—1073.
 11. Over de samendrukbaarheid van ethyleengas. — V. M., 1880, d. 15, b. 426—432; ac. — P. V., 1880, N 1, b. 5; c. — Beibl., 1880, Bd 4, S. 704.
 12. Untersuchungen über die übereinstimmenden Eigenschaften der Zustandsgleichungen der verschiedenen Körper. — Verh., 1880, d. 20, N 5, b. 1—32; ac₁. — P. V., 1880, N 3, b. 4—5, N 5, b. 2—3; c₁. — Beibl., 1881, Bd 5, S. 27—28; c₂. — Beibl., 1881, Bd 5, S. 250—259; c₃. — F. Ph., 1880, Bd 36, S. 564—569; ac₂. — 1d'; ac₃. — 1e'; ac₄. — 1f'; ac₅. — 1d'.
 13. Electricische verschijnselen in ruimten bij hoogen graad van verdunning der stof, of zoogenaamde stralende stof. — N. V., 1880/81. Ser. 9, b. 42—51.
 14. Eenige opmerkingen naar aanleiding van de algemeene theorie der ponderomotorischen krachten van Dr. D. J. Korteweg. — Verh., 1880, d. 20, N 1, b. 1—12.
 15. Over de coëfficiënten van uitzetting en van samendrukking in overeenstemmende toestanden der verschillende vloeistoffen. — Verh., 1880, d. 20, N 6, b. 1—11; c₁. — Beibl., 1881, Bd 5, S. 250—259; c₂. — F. Ph., 1880, Bd 36, S. 564—569; ac₁. — d'; ac₂. — e'; ac₃. — f'; ac₄. — d'.
 16. Bijdrage tot de kennis van de wet der overeenstemmende toestanden. — Verh., 1881, d. 21, N 5, b. 1—10; c. — Beibl., 1881, Bd 65, S. 567—569.
 17. Over de physische constanten van diaethylamin. — P. V., 1881, N 7, b. 4—5.
 18. Over het stroomen van vloeistoffen en gassen door capillare buizen met elliptische doorsneden. — P. V., 1881, N 2, b. 2.
 19. Over een mogelijken temperatuursfactor van den molekulairdruk bij vloeistoffen en gazen. — P. V., 1881, N 6, b. 3.
 20. Een methode bij de terugkaatsing van gepolariseerd licht op de poolvlakte van een electromagnet (proef van Kerr) de phase en de intensiteit van den magnetischen lichtcomponent te bepalen. — P. V., 1884, N 9, b. 7—8.

21. Influence de la température sur la richesse en gaz d'une solution et sur l'équilibre entre des solutions gazeuses et des hydrates solides. — V. M., 1885, d. 1., b. 377—380; f. — Rec., 1885, t. 4, p. 135—138; c. — F. Ph., 1885, Bd 41, Abt. 1, S. 484.
- *22. Over de plaats de buigpunten in de isothermische lijnen. — V. M., 1886, d. 2, b. 165.
- *23. Over de thermodynamisch oppervlak van Gibbs. — V. M., 1886, d. 2, b. 199.
- *24. Over het stabiel evenwicht van heterogene stoffen. — V. M., 1886, d. 2, b. 199, 231.
- *25. Over de grenzen van het gebied van den vasten toestand voor enkelvoudige en samengestelde stoffen. — V. M., 1886, d. 2, b. 240.
- *26. Over de oplosbaarheid der zouten bij verschillende temperaturen. — V. M., 1886, d. 2, b. 376.
27. De samenhang tusschen de wijze waarop de dichtheid verandert in der overgangslaag van vloeistof op damp en de wijze der werking der moleculaire krachten. — V. M., 1889, d. 5, b. 171—172; c. — F. Ph., 1888, Bd 44, Abt. 2, S. 331—332.
28. De voorwaarden, wooran voldaan moet worden als een gegeven stof zich bij gegeven temperatuur T_k in een gegeven ruimte in evenwicht schikt. — V. M., 1889, d. 5, b. 199—202.
29. Eenige uitkomsten verkregen bij het zoeken naar een moleculair-theorie voor een mengsel van twee stoffen. — V. M., 1889, d. 6, b. 163—166.
30. Over het evenwicht van vaste verbindingen tegenover vloeistofen dampmengsels. — V. M., 1890, d. 7, b. 4.
31. Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes. — A. N., 1891, t. 24, p. 1—56; d. — Z. ph. Ch., 1890, Bd 5, S. 133—173; c_1 . — F. Ph., 1890, Bd 46, S. 136; c_2 . — Ch. Cb., 1890, T. 1, S. 789; c_3 . — Ber., 1890, Bd 23, Abt. 2, S. 265.
32. Die Grösse des Druckes bei koexistierenden Phasen von Mischungen, besonders bei Salz- und Säurelösungen. — V. M., 1891, d. 8, b. 409—447; ac. — V. M., 1891, d. 8, b. 397—399; d. — Z. ph. Ch., 1891, Bd 8, S. 189—214; c_1 . — Ber., 1891, Bd 24, Abt. 2, S. 163; c_2 . — JCS, 1891, vol. 60, p. 1319; c_3 . — F. Ph., 1891, Bd 47, Abt. 1, S. 343, Abt. 2, S. 241—242; f. — A. N., 1893, t. 26, p. 91—125.
33. Die Formel der elektrolytischen Dissociation. — V. M., 1891, d. 8, b. 448—459; ac. — V. M., 1892, d. 9, b. 3; d'. — Z. ph. Ch., 1891, Bd 8, S. 215—222; c_1 . — F. Ph., 1891, Bd 47, Abt. 2, S. 559—560; c_2 . — Ber., 1891, Bd 24, Abt. 2, S. 613—614; f'. — A. N., 1893, t. 26, p. 126—136.
34. Over een toepassing van de wet der overeenstemmende toestanden bij opgeloste stoffen. — V. M., 1892, d. 9, b. 346—349; c. — F. Ph., 1892, Bd 48, Abt. 1, S. 377—378.
35. Opmerking, betreffend het onderzoek van Dr. de Vries. — Versl., 1892, d. 1, b. 158—160.
36. De formule voor de wet van moleculaire attractie. — Versl., 1893, d. 2, b. 20—21.
37. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continous variation of density. — Verh., 1893, Sect. 1, d. 1, N 8, b. 1—56; d'. — Z. ph. Ch., 1894, Bd 13, S. 657—725; c_1 . — F. Ph., 1893, Bd 49, Abt. 1, S. 463—467; c_2 . — Beibl., 1894, Bd 13, S. 170—178; f'. — A. N., 1895, t. 28, p. 121—209; e'. — J. Stat. Phys., 1979, vol. 20, p. 200—244.
38. Over de afwezigheid van of wijziging in de kritische verschijnselen voor een mengsel, ten gevolge van het bestaan der lengteplooi op het

- ψ -vlak bij hogere temperaturen. — Versl., 1894, d. 3, b. 133—137; c₁. — Beibl., 1895, Bd 19, S. 557; c₂. — F. Ph., 1894, Bd 50, Abt. 2, S. 205; c₃. — F. Ph., 1895, Bd 51, Abt. 2, S. 229.
39. L'interprétation cinétique du potential thermodynamique. — Versl., 1895, d. 3, b. 205—219; f. — A. N., 1897, t. 30, p. 137—153.
40. Sur les caractères qui décident de l'allure de la courbe de plissement dans le cas d'un mélange de deux substances. — Versl., 1895, d. 4, b. 20—30; f. — A. N., 1897, t. 30, p. 266—277.
41. Sur les conditions critiques, ou de plissement d'un mélange. — Versl., 1895, d. 4, b. 82—93; c. — F. Ph., 1895, Bd 51, Abt. 2, S. 226; f. — A. N., 1897, t. 30, p. 278—290.
42. Over de wijze van uitstraling de X-stralen. — Versl., 1896, d. 4, b. 293—294; c. — F. Ph., 1896, Bd 52, Abt. 2, S. 632—633.
43. Contribution à la connaissance de l'équation d'état. — Versl., 1896, d. 5, b. 150—153; c₁. — F. Ph., 1896, Bd 52, Abt. 2, S. 199—200; c₂. — Nature, 1896, vol. 55, p. 112; f'. — A. N., 1901, t. 4, p. 299—313; c₃. — F. Ph., 1901, Bd 57, Abt. 2, S. 201.
44. L'état moléculaire du dissolvant a-t-il une influence sur la diminution des tensions de vapeur produite par des sels dissous? — Versl., 1897, d. 5, b. 342—350; c₁. — Beibl., 1897, Bd 21, S. 570; c₂. — J. Ph. Ch., 1897, vol. 1, p. 687; c₃. — F. Ph., 1897, Bd 53, Abt. 1, S. 473; f. — A. N., 1901, t. 4, p. 332—340.
45. Bijzonderheden in den loop der smeltkromme. — Versl., 1897, d. 5, b. 385—388; c₁. — Nature, 1897, vol. 55, p. 551—552; c₂. — F. Ph., 1897, Bd 53, Abt. 2, S. 291—292.
46. De l'équilibre d'un corps solide complexe en présence de gaz et de liquide. — Versl., 1897, d. 5, b. 482—491; c₁. — Beibl., 1897, Bd 21, S. 715—716; c₂. — F. Ph., 1897, Bd 53, Abt. 2, S. 180—181; f. — A. N., 1898, t. 1, p. 78—88; c₃. — F. Ph., 1897, Bd 53, Abt. 1, S. 236—237.
47. Sur la représentation graphique des équilibres à l'aide de fonction ξ . — Versl., 1897, d. 6, b. 209—218; c₁. — Beibl., 1898, Bd 22, S. 87; c₂. — F. Ph., 1897, Bd 53, Abt. 2, S. 181; f. — A. N., 1899, t. 2, p. 68—78; c₃. — F. Ph., 1898, Bd 54, Abt. 2, S. 217.
48. Une règle approchée relative à la forme de la courbe de plissement d'un mélange. — Versl., 1897, d. 6, b. 279—303; c₁. — Beibl., 1898, Bd 22, S. 87—89; c₂. — F. Ph., 1897, Bd 53, Abt. 2, S. 182—183; c₃. — Z. ph. Ch., 1899, Bd 30, S. 157; f. — A. N., 1899, t. 2, p. 79—102; c₄. — F. Ph., 1898, Bd 54, Abt. 2, S. 217—218.
49. Sur le mélange des gaz: Extrait d'une lettre à M. H. Becquerel. — C. R., 1898, t. 126, p. 1856—1857; c₁. — J. Ph. Ch., 1899, vol. 3, p. 416; c₂. — Z. ph. Ch., 1899, Bd 28, S. 565; c₃. — F. Ph., 1898, Bd 54, Abt. 2, S. 487—488.
50. Simple deduction of the characteristic equation for substances with extended and composite molecules. — Versl., 1898, d. 7, b. 160—165; e. — Proc., 1898, vol. 1, p. 138—143; c₁. — Z. ph. Ch., 1899, Bd 30, S. 157—158; c₂. — F. Ph., 1898, Bd 54, Abt. 2, S. 229; f'. — A. N., 1901, t. 4, p. 299—313; c₃. — F. Ph., 1901, Bd 57, Abt. 2, S. 201.
51. Variation of volume and of pressure in mixing. — Versl., 1898, d. 7, b. 239—250; e. — Proc., 1898, vol. 1, p. 179—191.
52. On the accurate determination of the molecular weight of gases from their density. — Versl., 1898, d. 7, b. 258—261; e. — Proc., 1898, vol. 1, p. 198—201; c₁. — Z. ph. Ch., 1899, Bd 30, S. 158—159; c₂. — F. Ph., 1898, Bd 54, Abt. 1, S. 163—164.
53. Variation of volume and of pressure in mixing. II. — Versl., 1898, d. 7, b. 270—280, 297; e. — Proc., 1898, vol. 1, p. 232—243; c. — F. Ph., 1898, Bd 54, Abt. 2, S. 214—215.

54. An anomaly in the course of the plaitpoint curve in a mixture of anomalous substances. — Versl., 1899, d. 7, b. 464—469; e. — Proc., 1899, vol. 1, p. 385—390; c. — F. Ph., 1899, Bd 55, Abt. 2, S. 258.
55. On variation of volume and pressure. III. — Versl., 1899, d. 7, b. 469—477; e. — Proc., 1899, vol. 1, p. 390—397; c₁. — F. Ph., 1899, Bd 55, Abt. 2, S. 249; c₂. — Z. ph. Ch., 1899, Bd 30, S. 159—160.
56. On the deduction of the characteristic equation-discussion with prof. Boltzmann. — Versl., 1899, d. 7, b. 537—542; e. — Proc., 1899, vol. 1, p. 468—473; c₁. — Z. ph., Ch., 1900, Bd 35, S. 504; f. — A. N., 1901, t. 4, p. 299—313; c₂. — F. Ph., 1901, Bd 57, Abt. 2, S. 201.
57. The cooling of a current of gas by sudden change of pressure. — Versl., 1900, d. 8, b. 441—451; e. — Proc., 1900, vol. 2, p. 379—389; c. — F. Ph., 1900, Bd 56, Abt. 2, S. 207—209.
58. Statique des fluides (mélanges): Rapports présentés au Congrès Intern. de Physique réuni à Paris en 1900. Paris, 1900, t. 1, p. 583—614; c₁. — F. Ph., 1900, Bd 56, Abt. 2, S. 199; a. — Ph. Z., 1900, Bd 1, S. 608—610.
59. Sur la relation entre les modifications, subies par le volume spécifique de la vapeur saturée et celui de liquide coexistant sous l'influence des variations de température. — A. N., 1900, t. 5, p. 407—416; c₁. — F. Ph., 1900, Bd 56, Abt. 2, S. 199—200; d. — Z. ph. Ch., 1901, Bd 36, S. 460—468; c₂. — Ch. Cb., 1901, T. 1, S. 871.
60. The properties of the pressure curves for coexisting phases of mixtures. — Versl., 1900, d. 9, b. 166—180; e. — Proc., 1900, vol. 3, p. 163—177; c. — F. Ph., 1900, Bd 56, Abt. 2, S. 200.
61. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. T. 2. Binäre Gemische. Leipzig, 1900. IV, 192 S; c. — F. Ph., 1900, Bd 56, Abt. 2, S. 198; a₁. — Z. ph. Ch., 1900, Bd 35, S. 507; a₂. — J. Ph. Ch., 1901, vol. 5, p. 141.
62. The equation of state and the theory of cyclic motion. — Versl., 1901, d. 9, b. 499, 556—559, 614—627, 701—712; e. — Proc., 1901, vol. 3, p. 515—528, 571—584, 643—654; f. — A. N., 1901, t. 4, p. 231—269; c₁. — F. Ph., 1901, Bd 57, Abt. 2, S. 199—201; d. — Z. ph. Ch., 1901, Bd 38, S. 257—288; c₂. — Ch. Cb., 1901, T. 1, S. 871; c₃. — F. Ph., 1901, Bd 57, Abt. 1, S. 112—113.
63. Sur une formule exacte exprimant la variation de *b* avec volume. — A. N., 1901, t. 6, p. 47—54; c. — F. Ph., 1901, Bd 57, Abt. 2, S. 201.
64. Condensation of gases. — In: E. B., 10th. ed. London, 1902, vol. 27, p. 183—188; 64₂. — In: E. B., 11th. ed. Cambridge, 1910, vol. 6, p. 844—849.
65. Ternary systems. I—V. — Versl., 1902, d. 10, b. 544—560, 665—686, 862—876; d. 11, b. 88—109, 224—243; e. — Proc., 1902, vol. 4, p. 448—463, 533—560, 681—694; vol. 5, p. 1—21, 121—139; c. — F. Ph., 1902, Bd 58, Abt. 1, S. 182—83; f. — A. N., 1902, t. 7, p. 343—442.
66. On the conditions for the occurrence of a minimum critical temperature for a ternary system. — Versl., 1902, d. 11, b. 285—294; e. — Proc., 1902, vol. 5, p. 225—235; c₁. — F. Ph., 1902, Bd 58, Abt. 1, S. 123; f. — A. N., 1903, t. 8, p. 69—81; c₂. — F. Ph., 1903, Bd 59, Abt. 2, S. 537.
67. Some observations on the course of the molecular transformation. — Versl., 1902, d. 11, p. 391—395; e. — Proc., 1902, vol. 5, b. 303—307; c₁. — F. Ph., 1902, Bd 58, Abt. 2, S. 255; f. — A. N., 1903, t. 8, p. 104—108; c₂. — F. Ph., 1903, Bd 59, Abt. 2, S. 539.
68. Critical phenomena in partially miscible liquids. — Versl., 1902, d. 11, b. 396—400; e. — Proc., 1902, vol. 5, p. 307—311; f. — A. N., 1903, t. 8, p. 109—113; c. — F. Ph., 1902, Bd 58, Abt. 2, S. 251.

69. Het Zeeman-verschijnsel. — De Gids, 1903, d. 21, b. 493—512.
70. The liquid state and the equation of condition. — Versl., 1903, d. 12, b. 82—110; e. — Proc., 1903, vol. 6, p. 123—151; c₁. — F. Ph., 1903, Bd 59, Abt. 2, S. 525; f₁. — A. N., 1904, t. 9, p. 1—33; f₂. — J. Chim. Phys., 1904, t. 2, p. 7—46; c₂. — F. Ph., 1904, Bd 60, Abt. 2, S. 664—665.
71. The equilibrium between a solid body and a fluid phase, especially in the neighbourhood of the critical state. — Versl., 1903, d. 12, b. 439—454, 606—615; e. — Proc., 1903, vol. 6, p. 230—244, 357—366; c₁. — F. Ph., 1903, Bd 59, Abt. 2, S. 531; f. — A. N., 1904, t. 9, p. 158—185; c₂. — F. Ph., 1904, Bd 60, Abt. 2, S. 664.
72. Variation de la grandeur b de l'équation d'état considérée comme une diminution apparente de la molécule. — In: Boltzmann-Festschrift. Leipzig, 1904, S. 305—312; f. — A. N., 1904, t. 9, p. 381—388; c₁. — Ch. Cb., 1905, T. 2, S. 734; c₂. — F. Ph., 1904, Bd 60, Abt. 2, S. 666.
73. Das Prinzip der Korrespondenz in der Physik der Matherie. — Deutsche Rev., 1904, Jg. 29, Bd 1, S. 275—287; h. — Wet. bladen, 1904, d. 2, b. 161—177.
74. De arbeid van Kamerlingh Onnes voor de Vaterlandsche Natuurkunde. — In: Het Natuurkundig laboratorium des Rijks-universiteit te Leiden in de jaren 1882—1904: Gedenkboek aangeboden aan ... H. Kamerlingh Onnes ... Leiden, 1904, b. 71—87.
75. The derivation of the formula which gives the relation between the concentration of coexisting phases for binary mixtures. — Versl., 1904, d. 13, b. 145—151; e. — Proc., 1904, vol. 7, p. 156—162; f. — A. N., 1905, t. 10, p. 113—120.
76. The transformation of a branch plait into a main plate and vice versa. — Versl., 1905, d. 13, b. 625—630; e. — Proc., 1905, vol. 7, p. 621—626; f. — A. N., 1905, t. 10, p. 284—290.
77. The shape of sections of the surface of saturation normal to the x -axis, in the case of a three phase pressure between two temperatures. — Versl., 1905, d. 14, b. 176—185; e. — Proc., 1905, vol. 8, p. 184—193; f. — A. N., 1905, t. 10, p. 483—485.
78. The (T, x) -equilibria of solid and fluid phases for variable values of the pressure. — Versl., 1905, d. 14, b. 185—187; e. — Proc., 1905, vol. 8, p. 193—195.
79. Properties of the critical line (plaitpoint line) on the side of the component. — Versl., 1905, d. 14, b. 230—240; e. — Proc., 1905, vol. 8, p. 271—280; f. — A. N., 1906, t. 11, p. 115—148; c. — Ch. Cb., 1906, T. 1, S. 1592.
80. The properties of the sections of the surface of saturation of a binary mixture on the side of the components. — Versl., 1905, d. 14, b. 240—249; e. — Proc., 1905, vol. 8, p. 280—289; f'. — A. N., 1906, t. 11, p. 115—148; c. — Ch. Cb., 1906, T. 1, S. 1592.
81. The exact numerical values for the properties of the plaitpoint line on the side of the components. — Versl., 1905, d. 14, b. 249—258; e. — Proc., 1905, vol. 8, p. 289—298; f'. — A. N., 1906, t. 11, p. 115—148; c. — Ch. Cb., 1906, T. 1, S. 1592.
- *82. Een onstandigheid welke in acht genomen moet worden bij de toepassing der toestandsvergelijking voor groote dichtheid der materie. — Versl., 1906, d. 14, b. 623.
83. A remark on the theory of the ψ -surface for binary mixtures. — Versl., 1907, d. 14, b. 540—555; e. — Proc., 1907, vol. 9, p. 524—528; c. — F. Ph., 1907, Bd 63, Abt. 1, S. 290.
84. Contribution to the theory of binary mixtures. — Versl., 1907, d. 15, b. 686—704; e. — Proc., 1907, vol. 9, p. 621—638.

85. *Ibid.*, II. — Versl., 1907, d. 15, b. 823—847; e. — Proc., 1907, vol. 9, p. 727—749.
86. *Ibid.*, III. — Versl., 1907, d. 15, b. 915—939; e. — Proc., 1907, vol. 9, p. 826—849.
87. *Ibid.*, IV. — Versl., 1907, d. 16, b. 12—31; e. — Proc., 1907, vol. 10, p. 56—74.
88. *Ibid.*, V. — Versl., 1907, d. 16, b. 143—161; e. — Proc., 1907, vol. 10, p. 123—141.
89. *Ibid.*, VI. The plaitpoint line. — Versl., 1907, d. 16, b. 216—232; e. — Proc., 1907, vol. 10, p. 183—199, 84—89; f. — A. N., 1908, t. 13, p. 17—90, 199—259; c. — Ch. Ch., 1908, T. 2, S. 1758.
90. The shape of the empiric isotherm for the condensation of a binary mixture. — Versl., 1907, d. 15, b. 847—851; e. — Proc., 1907, vol. 9, p. 750—753; f. — A. N., 1907, t. 12, p. 418—422.
91. Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit gasförmig-flüssigen Phasen. Nach Vorlesungen von Van der Waals... bearbeitet von Dr. Ph. Kohnstamm. T. 1. Leipzig; Amsterdam, 1908. XII, 287 S.; a₁. — F. Ph., 1908, Bd 64, Abt. 2, S. 501; a₂. — Z. ph. Ch., 1908, Bd 66, S. 381—382; a₃. — Физ. обзор., 1909, т. 10, с. 164—165; a₄. — Ph. Z., 1910, Bd 11, S. 511; **91₂. Leipzig, 1923. XII, 289 S.
92. Contribution to the theory of binary mixtures. XII. — Versl., 1908, d. 17, b. 140—151; e. — Proc., 1908, vol. 11, p. 146—157.
93. *Ibid.*, VIII. — Versl., 1908, d. 17, b. 148—161; e. — Proc., 1908, vol. 11, p. 187—200.
94. *Ibid.*, IX. — Versl., 1908, d. 17, b. 262—273; e. — Proc., 1908, vol. 11, p. 201—212.
95. *Ibid.*, X. — Versl., 1908, d. 17, b. 375—391; e. — Proc., 1908, vol. 11, p. 317—333.
96. *Ibid.*, XI. — Versl., 1908, d. 17, b. 439—457; e. — Proc., 1908, vol. 11, p. 426—444.
97. *Ibid.*, XII. — Versl., 1908, d. 17, b. 504—521; e. — Proc., 1908, vol. 11, p. 477—493.
98. *Ibid.*, XIII. — Versl., 1909, d. 17, b. 790—807; e. — Proc., 1909, vol. 11, p. 698—715.
99. *Ibid.*, XIV. Double retrograde condensation. — Versl., 1909, d. 17, b. 856—872; e. — Proc., 1909, vol. 11, p. 816—831.
100. *Ibid.*, XV. Splitting of the spinodal line. — Versl., 1909, d. 17, b. 1013—1029; e. — Proc., 1909, vol. 11, p. 890—905. № 92—100: f. — A. N., 1909, t. 14, p. 181—221, 389—465; 1911. t. 15, p. 126—160; c. — Ch. Ch., 1909, T. 2, S. 1188; 1910, T. 1, S. 127.
101. Quasi-association or molecule-complexes. — Versl., 1910, d. 19, b. 78—105, 519—561; e. — Proc., 1901, vol. 13, p. 107—134, 494—503; c₁. — Ch. Ch., 1911, T. 1, S. 110; f. — A. N., 1912, t. 1A, p. 90—135; c₂. — F. Ph., 1911, Bd 57, Abt. 2, S. 607.
102. [Le discours sur le principe des états correspondantes]. — In: Les Prix Nobel en 1910. Stockholm, 1911, p. 43—44.
103. Die Zustandsgleichung: Nobel-Vortrag . . . — In: Les Prix Nobel en 1910. Stockholm, 1911, p. 1—14; 103₂. Leipzig, 1911, 24 S.; r. — ЖРФХО 1911, Т. 43, ч. хим., отд. II, с. 175—185; a₁. — Z. ph. Ch., 1911, Bd 76, S. 510; a₂. — Ch. W., 1911, Jg. 8, b. 483; a₃. — Ph. Z., 1912, Bd 13, S. 790—791; h₁¹. — Ch. W., 1911, Jg. 8, b. 69—82; c. — Ch. Ch., 1911, T. 1, S. 1338; h₂². — W. G. N., 1912, d. 7, Afl. 1, b. 123—133; e. — In: Nobel lectures in Physics. 1901—1921. Amsterdam, 1967, p. 254—265.

104. On the value of the critical quantities. — Versl., 1911, d. 19, b. 1310—1330; e. — Proc., 1911, vol. 13, p. 1211—1231; c_1 . — Ch. Cb., 1911, T. 1, S. 1536; f. — A. N., 1912, t. 1A, p. 136—158; c_2 . — F. Ph., 1911, Bd 67, Abt. 2, S. 606—607.
105. Some remarks on the value of the volumes of the coexisting phases of a single substance. — Versl., 1911, d. 19, b. 1458—1467; e. — Proc., 1911, vol. 13, p. 1253—1262; c_1 . — Ch. Cb., 1911, T. 2, S. 333; f. — A. N., 1912, t. 1A, p. 292—303; c_2 — F. Ph., 1912, Bd 68, Abt. 2, S. 650.
106. Contribution to the theory of the binary mixtures. XVI. — Versl., 1911, d. 20, b. 597—603; e. — Proc., 1911, vol. 14, p. 503—509.
107. Ibid., XVII. The concentration of the gas phase between that of two coexisting liquid phases. — Versl., 1911, d. 20, b. 654—673; e. — Proc., 1912, vol. 14, p. 655—673.
108. Ibid., XVIII. — Versl., 1921, d. 20, b. 937—955; e. — Proc., 1912, vol. 14, p. 875—892. N 106—108; f. — A. N., 1912, t. 2A, p. 96—138; 1913, t. 3A, p. 196—227.
109. Ibid., XIX. — Versl., 1912, d. 20, b. 1215—1229; e. — Proc., 1912, vol. 14, p. 1049—1063.
110. Ibid., XX. — Versl., 1912, d. 20, b. 1366—1379; e. — Proc., 1912, vol. 14, p. 1217—1230.
111. Ibid., XXI. The conditions for the existence of minimum critical temperature. — Versl., 1912, d. 21, b. 615—627; e. — Proc., 1912, vol. 15, p. 602—614; c. — F. Ph., 1912, Bd 68, Abt. 2, S. 641—642.
112. Some remarkable relations either accurate or approximative for different substances. — Versl., 1912, d. 21, b. 800—807; e. — Proc., 1913, vol. 15, p. 903—910.
113. Lehrbuch der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Gleichgewicht von Systemen mit gasförmig-flüssigen Phasen... bearbeitet von Dr., Ph. Kohnstamm. Leipzig, 1912, T. 2. XVI, 646 S.; a_1 . — Z. ph. Ch., 1913, Bd 83, S. 761—762; a_2 . — Ch. W., 1913, Jg. 10, b. 350—351; a_3 . — J. Ph. Ch., 1914, vol. 18, p. 460.
114. The law of corresponding states for different substances. — Versl., 1912, d. 21, b. 947—957; e. — Proc., 1913, vol. 15, p. 971—981; c. — F. Ph., 1913, Bd 69, Abt. 2, S. 646—647.
115. Some remarks on the course of the variability of the quantity b of the equation of state. — Versl., 1913, d. 21, b. 1074—1088; e. — Proc., 1913, vol. 15, p. 1131—1144.
116. On the point in which the solid state disappears as an answer to the question in how far this point can be compared to the critical point of a liquid: The easiest way to do this is by means of the ψ -curve. — Versl., 1913, d. 21, b. 1187—1188; e. — Proc., 1913, vol. 16, p. 39—40.
117. Over de formule die aangeeft hoe de waarde van de grootheid b der toestandsvergelijking vermindert met verkleining van het volume. — Ch. W., 1913, Jg. 10, b. 628—634; c_1 . — Ch. Cb., 1913, T. 2, S. 1450; c_2 . — F. Ph., 1913, Bd 69, Abt. 2, S. 649.
118. Weiteres zur Zustandsgleichung. Leipzig, 1913. 55 S.; a_1 . — Z. El., 1914, Bd 20, S. 142; a_2 . — Ch. W., 1914, Jg. 11, b. 29—30.
119. The volume of molecules and the volume of the component atoms. — Versl., 1914, d. 22, b. 782—792; e. — Proc., 1914, vol. 16, p. 880—890; c. — F. Ph., 1914, Bd 70, Abt. 2, S. 543.
120. On the critical density for associating substances. — Versl., 1914, d. 22, b. 1125—1131; e. — Proc., 1914, vol. 16, p. 1076—1081; c. — Ch. W., 1914, Jg. 11, b. 426.
121. The increase of the quantity a of the equation of state for densities

- greater than the critical density. — Versl., 1916, d. 25, b. 275—284; e. — Proc., 1916, vol. 19, p. 359—367; c. — F. Ph., 1916, Bd 72, Abt. 2, S. 402—403.
122. Lehrbuch der Thermostatik, das heisst des thermischen Gleichgewichtes materieller Systeme. T. 1. Allgemeine Thermostatik. .bearbeitet von Dr. Ph. Kohnstamm. Leipzig, 1927. XVI, 390 S.; r. — M., 1936. Ч. 1. 462 с.; a₁. — Ph. Z., 1928, Bd 29, S. 913—914; a₂. — УФН, 1928, т. 8, с. 420—422.
123. Ibid. T. 2. Binäre Gemische. Leipzig, 1927. VIII, 402 S.; r. — M., 1936. 439 с.

О т з ы в ы н а с т а т ь и

124. Van H. A. Lorentz. — V. M., 1878, d. 13, b. 139—143.
125. Van. H. A. Lorentz. — V. M., 1880, d. 15, b. 345—349.
126. Van. D. J. Korteweg. — V. M., 1879, d. 14, b. 389—393.
127. Van. H. Kamerlingh Onnes. — V. M., 1881, d. 16, b. 214—243, 294—296.
128. Van H. Haga. — V. M., 1882, d. 17, b. 207—209.
129. Van J. W. Giltay. — V. M., 1884, d. 20, b. 71—77.
130. Van P. H. Dojes. — V. M., 1889, d. 5, b. 223—225.
131. Van P. H. Dojes. — Versl., 1895, d. 3, b. 242—244.
132. Van A. C. Van Rijn Van Alkemade. — V. M., 1892, d. 9, b. 333—336.
133. Van L. H. Siertsema. — Versl., 1896, d. 4, b. 208—209.
134. Van C. H. Wind. — Versl., 1896, d. 4, b. 210—215.

О т ч е т ы и д о к л а д ы к о м и с с и й

135. Betreffend bliksemafleiders. — V. M., 1880, d. 15, b. 33—37.
136. Ibid. — V. M., 1881, d. 16, b. 215—222.
137. Ibid. — V. M., 1882, d. 17, b. 254—259.
138. Ibid. — V. M., 1888, d. 4, b. 121—125.
139. Ibid. — V. M., 1889, d. 5, b. 6—8.
140. Ibid. — Versl., 1895, d. 4, b. 2—3.
141. Ibid. — Versl., 1895, d. 4, b. 158—164.
142. Ibid. — Versl., 1896, d. 5, b. 196—199.
143. Ibid. — Versl., 1897, d. 6, b. 360—361.
144. Ibid. — Versl., 1902, d. 10, b. 641—645.
145. Over het gevaar van de aanwezigheid van gecomprimeerte gassen in het Natuurkundig Laboratorium te Leiden. — Versl., 1896, d. 5, b. 3—17.
146. Betreffend de gehoorigheid gevangenissen. — Versl., 1897, d. 6, b. 103—172.
147. Ibid. — Versl., 1897, d. 6, b. 538—544.
148. Betreffend Laboratorium op den Col d'Olen. — Versl., 1909, d. 17, b. 855—856.
149. Betreffend subsidieaanvrag van het «Comité Internationale des Tables physico-chimiques». — Versl., 1910, d. 19, b. 613—615.

З а м е ч а н и я и б л а г о д а р н о с т и

150. De toekomstige bewaring der standaarden. — V. M., 1881, d. 3, b. 266—267.
151. Prof. D. Bierens de Haan. — Versl., 1895, d. 4, b. 95—96.
152. M. C. Ver Loren van Theemat. — Versl., 1900, d. 8, b. 558.

153. Missive van de Geologische Commissie. — Versl., 1906, d. 15, b. 312—313.
 154. Letter to Royal Institution of Great Britain. — N. P. R. I., 1891, vol. 13, p. 477.
 155. Toespraak bij uitreiking de gouden medaille. — W. G. N., 1909, d. 6, Afl. 2, b. 138—139.
 156. Toespraak bij neerlegging van het Secretariaat. — Jb. KAW, 1912, b. CXXXVI—CXXXVII.

П и с ь м а

157. Unpublished letters by Van der Waals to H. A. Lorentz, 8 III 1878, 13 III 1881. — Algemeen Rijksarchief, The Hague.

Основные работы о научных трудах Ван-дер-Ваальса

158. *Kuener J. P.* Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen und der fraktionierten Destillation. Leipzig, 1906. XII, 244 S.
 159. *Kuener J. P.* Die Zustandsgleichung der Gase und Flüssigkeiten und die Kontinuitätstheorie. Braunschweig, 1907. X, 241 S.
 160. *Kamerlingh Onnes H., Keesom W. H.* Die Zustandsgleichung. — Leiden Comm., 1912, Suppl. N 23. 352 S.
 161. *Van Laar J. J.* Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten: Mit besonderen Berücksichtigung der veränderlichkeit der Werte von a und b , des kritischen Zustandes und der Theorie der Dampfspannungskurven. Leipzig, 1924. X, 368 S.
 162. *Van der Waals J. D. jr.* Die Zustandsvergleiche der gasförmigen und flüssigen Körper. — In.: Handb. d. Phys. Berlin, 1926, Bd 10, S. 126—222.
 163. *Kohnstamm Ph.* Thermodynamik der Gemische. — Ibid., S. 223—274.
 164. *Bakker G.* Kapillarität und Oberflächenspannung. — Handbuch der Experimentalphysik. Leipzig, 1928, Bd 11, S. XV, 458.
 165. *Van Laar J. J.* Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedenen physikalisch-chemische Probleme. Groningen; Batavia, 1935. 379 S.
 166. Internationale Natuurkundige Congres toe Van der Waals 100-jarig jubileum. — N. T. N., 1937, Jg. 4, N 10, b. 913—1180.
 167. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Уравнение состояния реальных газов. М., 1948. 339 с.
 168. *Brush S. G.* Development of the kinetic theory of gases. 5. The equation of state. — Amer. J. Phys., 1961, vol. 29, p. 593—605.
 169. *Rowlinson J. S.* Th. Andrews and the critical point. — Nature, 1969, vol. 224, p. 541—544.
 170. *Brush S. G. J. D.* Van der Waals and the states of matter. — Phys. Teacher, 1973, vol. 11, p. 261—270.
 171. *Rowlinson J. S.* Legacy of Van der Waals. — Nature, 1973, vol. 244, p. 414—417.
 172. *De Boer J.* Van der Waals in his time and the present revival: Opening address. — Physica, 1974, vol. 73, p. 1—27.
 173. *Klein M.* The historical origins of the Van der Waals equation. — Ibid., p. 28—47.
 174. *Levelt Sengers J. M. H.* From Van der Waals equation to the scaling laws. — Ibid., p. 73—106.

175. Уравнения состояния газов и жидкостей: К столетию уравнения Ван-дер-Ваальса / Сб. под ред. И. И. Новикова. М., 1975. 260 с.
176. *Brush S. G.* The kind of motion we call heat. Amsterdam; N. Y.; Oxford, 1976, vol. 1, p. 249—273; vol. 2, p. 386—421.
177. *Rowlinson J. S.* Van der Waals revisited. — Chem. in Britain, 1980, vol. 16, p. 32—35.
178. *Rowlinson J. S., Widom B.* Molecular theory of capillarity. Oxford, 1982. XII, 327 p.

Биографические материалы

179. *Lorentz H.* Prof. J. D. Van der Waals. — Eigen Haard, 1898, N 26, b. 407—408.
180. *Van Laar J. J. J. D.* Van der Waals. — Mannen en vrouwen van beteekenis in onze dagen, 1900, Bd 31, b. 87—138. d'. — Leipzig, 1900. 51 S.; c. — Ph. Z., 1900, Bd 2, S. 96.
- 180bis. *Kohnstamm Ph.* J. D. Van der Waals, 25 October 1877—1902. — *Propria Cures*, 1902, 25 Oct., b. 56—58, 1 Nov., b. 80.
181. *Anonim.* J. D. Van der Waals. — Ch. W., 1907, Jg. 4, b. 800—801.
- **182. *Anonim.* Twee hollandsche geleerde. — Nieuws van den Tag, 1908, 2 Apr. (цит. по № 215).
183. *Van Ploeg J.* Prof. J. D. Van der Waals. — *Propria Cures*, 1908, 11 Juli, b. 328—329.
184. *Traube J. J. D.* Van der Waals und sein universelles Gesetz: Die Zustandsgleichung. — Ch. Ztg., 1908, 23 Nov., S. 1166—1169.
- **185. *K[ohnstamm] Ph.* — Amsterdam. Studentenalmanak voor 1909, b. 157 (цит. по № 207).
186. *Anonim.* Professor J. D. Van der Waals, die verleden week den Nobel-prijs outving. — Weekbl. Het Leven, 1910, 18 Nov., b. 938.
187. *Lorentz H. A.* Prof. Van der Waals bekroning met den Nobel-prijs. — In: 1) Nieuwe Rotterdam. Courant, 1910, 22 Nov.; 2) Lorentz H. A. Coll. pap. Hague, 1939, vol. 9, p. 308—314.
188. *Kamerlingh Onnes H.* De onderzoekingen van van der Waals. — De Amsterdammer, 1910, 4 Dec., b. 1—2.
189. *Kohnstamm Ph.* J. D. Van der Waals. — Ch. W., 1912, Jg. 9, b. 560—562.
190. *Zeeman P.* J. D. Van der Waals zu zeinem 80. Geburtstag. — Die Naturwiss., 1917, Bd 5, S. 701—703.
- **191. *Kohnstamm Ph.* Van der Waals. — Handelsblad, 1923, 11 Maart (цит. по № 197).
192. *Kamerlingh Onnes H.* Ter herinnering aan prof. dr. J. D. Van der Waals. — De Telegraaf, 1923, 11 Maart.
193. *Went F. A. F. C. J. D.* Van der Waals. — Versl., 1923, d. 32, b. 212—217.
194. *J. D.* Van der Waals. — Ch. W., 1923, Jg. 20, b. 141, 167.
195. *Leendertz W. J. D.* Van der Waals. — De Gids, 1923, Jg. 87, b. 151—155.
196. *Zeeman P.* Prof. Dr. J. D. Van der Waals Sr.: In memoriam. — P. N. T. N., 1923, Jg. 3, N 4, p. 101—113.
197. *Kohnstamm Ph.* Het levenswerk van J. D. Van der Waals. — Onze Eeuw, Haarlem, 1923, Jg. XXIII, N 10, b. 1—32.
198. *Scheffer F. E. C.* Over de beteekenis van het werk van Van der Waals voor de chemie. — Ch. W., 1923, Jg. 20, b. 222—225.
199. *Kamerlingh Onnes H.* Prof. J. D. Van der Waals. — 1) Nature, 1923, vol. 111, p. 609—610; 2) Great Chemists / Ed. by Ed. Farber. N. Y., 1964, p. 749—755.

200. *Haller A. Van der Waals.* — C. R., 1923, t. 176, p. 793—794.
201. *Haller A. Van der Waals.* — C. R., 1923, t. 177, p. 1350.
202. *Jeans J. H. Van der Waals memorial lecture.* — 1) J. C. S., 1923, p. 3398—3414; 2) Memorial lectures delivered before the Chemical Society 1914—1932. London, 1933, vol. 3, p. 75—90.
203. *Mathias E. Nécrologie J. D. Van der Waals.* — Rev. gén. sci. pures et appliques, 1923, t. 34, p. 354—355.
204. *Maggi G. A. Commemorazione del Socio Straniero Van der Waals.* — Rend. Accad. Nat. Lincei. Cl. fis., 1924, t. 33, p. 152—159.
- **205. *Schwab G. M. J. D. Van der Waals.* — Allgem. Ztg., 1923, 18 März. (Bibl. d. Deutsch. Ztschr. Literatur, 1923, Leipzig, 1924, Bd 2, S. 240).
206. *Lint J. G. de. Medallie illustrations of the history of science, N 6: J. D. Van der Waals.* — Isis, 1927, vol. 9, p. 258, 359.
207. *Johan Dirk Van der Waals.* — Levensber., b. 169—170.
208. *Voorwoord.* — Faraday, Groningen, 1937, Jg. 8, N 2 (Van der Waals-Nummer), b. 33.
209. *Kohnstamm Ph. Van der Waals als docent en leermeester.* — Ibid., b. 34—41.
210. *Keesom W. H. Beteekenis van Van der Waals voor het onderzoek bij lage temperaturen.* Ibid., b. 42—49.
211. *Smits A. De beteekenis van het werk van J. D. Van der Waals Sr. voor de chemische wetenschap.* — Ibid., b. 50—71.
212. *Feltkamp T. E. W. Artikel.* — Ibid., b. 71.
213. *Michels A. M. J. F. Tegenwoordige onderzoekingen in verband met de theorie van Van der Waals.* — Ibid., b. 72—77.
214. *Бачинский А. И. Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс.* — Физика в школе, 1937, № 1, с. 27—30.
215. *Debye P. J. D. Van der Waals: Rede.* — N. T. N., 1937, Jg. 4, b. 257—267.
216. *Sevensma T. R. Nederlandsche Helden der Wetenschap.* Amsterdam, 1946, b. 125—165.
217. *Gerrits G. C. Grote Nederlanders bij de opbouw der Natuurwetenschappen.* Leiden, 1948, b. 275—315.
218. *Heathoote N. H. de. Nobel prize winners in physics (1901—1950).* N. Y., 1953, p. 87—93.
219. *Oesper R. E. J. D. Van der Waals.* — J. Chem. Education, 1954, vol. 31, N 11, p. 599.
220. *Nobel lectures: Including presentation speeches and laureates biographies: Physics 1901—1921.* — Amsterdam, 1967, p. 266—268.
221. *Kox A. J. J. D. Van der Waals: De realiteit van atomen.* — 1) Intermediar, 1980, d. 16, N 32, b. 35—45; 2) In: Van Stevin tot Lorentz: Portretten van Nederlandse natuurwetenschappers / Red. A. J. Kox, M. Chamalaun. Amsterdam, 1980, b. 149—161.
222. *Van der Ent H., Kramer-Vreugdenhil J. Jacqueline E. Van der Waals: Haar leven en haar werk.* Nijkerk, 1982. 189 b.
223. *Письма Камерлинг-Оннеса Н. П. Кастерину от 8 и 10 октября 1898 г.* — Архив МГУ, ф. 219, оп. 1, № 299.
224. *Collection Municipal archives, The Hague.*
225. *Processen-Verbaal van Buitengewone Vergaderingen Wis- en Natuurkundige Afd. gehouden 27 Febr., 27 Maart en 23 Apr. 1875.* — Rijksarchief in Noord-Holland, Haarlem.
226. *Downer W. L/A, 7 XI 1983.*
227. *Tabak J. L/A, 7 VI 1983.*
228. *Bordewijk H. L/A, 17 VI 1983.*
229. *Bordewijk H. L/A, 5 III 1984.*

230. *Valenbreder J. L/A*, 5 XII 1983.
231. *Kohnstamm G. A. L/A*, 28 VII, 22 XII 1983.
232. *Van der Waals J. C., Van der Waals J. L/A*, 1 III 1984.
233. *Warfain M. L. L/A*, 7 VI 1984.
234. J. D. van der Waals' archief. Van der Waals Laboratory, Amsterdam.
235. Archief Nederlandse Akademie van Wetenschappen, Inv. vis 26, 27. — Rijksarchief in Noord-Holland, Haarlem.
236. *Maxwell J. C. Van der Waals' equation*. — Manuscript in Cambridge University Library.
237. *Явелов Б. Е., Кипнис А. Я.* Максвелл и Ван-дер-Ваальс. — В кн.: Максвелл и развитие физики XIX—XX веков. М., 1985, с. 140—157.

Дополнительная литература

1. *Gens Nostra*, 1962, d. 27, b. 226—227.
2. *Amicis E. de. La Hollande*. Paris, 1878. 413 p.
3. *Вернер М. Л.* Страна плотин. М., 1884. 230 с.
4. *Немирович-Данченко Вас. И.* По Германии и Голландии. СПб., 1892. II, 474 с.
5. *Sagra R. de la. Voyage en Hollande et en Belgique*. Paris, 1839, t. 1. Hollande, 366 p.
6. *Лавлей Э.* Народное образование: Народные школы, их современное положение и относящееся к ним законодательство во всех государствах. СПб., 1873. VI, 560 с.
7. *Лоренц Г. А.* Речь, произнесенная по случаю присуждения степени доктора медицины в связи с 50-летием профессорской деятельности (11 декабря 1925 г.). — В кн.: Лоренц Г. А. Старые и новые проблемы физики. М., 1970, с. 181—189.
8. *Heynsius A.* Discours solemnel prononcé de 8 fevr. 1875 pour le jubilé de l'Université de Leiden par le Recteur de l'Université A. Heynsius. Leiden, 1875. 42 p.
9. *Van de Sande Bakhuizen H. G.* Petrus Leonardus Rijke. — Versl., 1899, d. 7, b. 532.
10. *Loos D. de.* Organisation de l'enseignement secondaire dans le royaume des Pays-Bas. Leeuwarden, 1894. 125 p.
11. *Bottema O.* De Hoogere Burgerschool te Deventer: 1864—1939. — In: Gedenkboek: Deventer Hoogere Burgerschool 1864—1939. Deventer, 1939. 83 b.
12. Elementary and middle-class instruction in the Netherlands. Leiden, 1876, II, 120, LII p.
13. *Рыкачев В.* Три месяца во Флесингене. — Морской сб., 1856, т. 24, ч. 3, № 10, с. 102—131; № 11, с. 402—423.
14. *Эренфест—Иоффе.* Научная переписка. Л., 1973. 309 с.
15. *Kamerlingh Onnes H. J.* Bosscha. — Nature, 1911, vol. 86, p. 419.
16. *Album studiosorum Academiae Lugduno Batavae: 1575—1875.* Hagae, 1875, col. 1421, 1430.
17. Aus dem Wissenschaftlichen Briefwechsel Wilhelm Ostwalds. Berlin, 1969, t. 2. XVI, 378 S.
18. *Bosscha J.* Leerboek der natuurkunde en van hare voornaamste toepassingen. Leiden, 1875, d. 1. XII, 176, 246 b.
19. *Bosscha J.* Over drupvorming. — P. V., 1871, N 5, b. 2—4.
20. *Bosscha J.* Capillaire werkingen bij onderling mengbare vloeistoffen. — P. V., 1871, N 3, b. 5—7.
21. *Cohen E. J. H. Van't Hoff: Sein Leben und Wirken.* Leipzig, 1912. 638 S.

22. Boltzmann L., *Nabl J. Kinetische Theorie der Materie.* — In: *Encykl. d. Math. Wiss.* Berlin, 1905, Bd 5, T. 1, H. 4, S. 493—557.
23. Maxwell J. C. Van der Waals on the continuity of the gaseous and liquid states. — *Nature*, 1874, vol. 10, p. 477—480.
24. Clausius R. Ueber einem auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz. — *A. Ph.*, 1870, Bd 140, S. 124—130.
25. Clausius R. Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. — *A. Ph.*, 1857, Bd 100, S. 353—381.
26. Максвелл Дж. К. Молекулы. — В кн.: Максвелл Дж. К. Речи и статьи. М.; Л., 1940, с. 78—96.
27. Лаплас П. С. Изложение системы мира. Л., 1982. 374 с.
28. Lorentz H. A. Molecular theories in physics. — *Coll. pap.* Hague, 1939, vol. 9, p. 26—49.
29. Gibbs J. W. R. J. E. Clausius. *Collected works.* N. Y., 1928, vol. 1, p. 261—267.
30. Andrews Th. Ueber die Continuität der gasigen und flüssigen Zustände der Materie. — *A. Ph.*, 1871, *Erg.* Bd 5, S. 64—87.
31. Менделеев Д. И. 1) Частичное сцепление некоторых жидких органических соединений. *Сочинения.* М.; Л., 1947, т. 5, с. 8—32; 2) О расширении жидкостей от нагревания выше температуры кипения. Там же, с. 56—64.
32. Thomson J. Speculation on the continuity of the fluid state of matter, and on relations between gaseous, the liquid, and the solid states. — *BAAS Rep.*, 1871, vol. 41, p. 30—33.
33. Больцман Л. Лекции по теории газов. М., 1956. 554 с.
34. Вавилов С. И. И. Ньютон. М.; Л., 1943. 216 с.
35. Poincot L. *Elémens de statique.* Paris, 1848, p. 507.
36. Fokker A. D. H. A. Lorentz. — In: *Sevensma T. P. Nederlandsche helden der wetenschappen.* Amsterdam, 1946, b. 53—93.
37. Plateau J. *Statique experimental et théorique des liquides soumis aux les seules forces moléculaires.* Paris, 1873. T. 1, 450 p.; t. 2, 495 p.
38. Maxwell J. C. Plateau on soap-bubbles. — *Nature*, 1874, vol. 10, p. 119—121.
39. Campbell L., Garnett W. *The life of J. C. Maxwell.* London. 1882. XVI, 662 p.
40. Maxwell J. C. On the dynamical evidence of the molecular constitution of bodies. — *Nature*, 1875, vol. 11, p. 357—359, 374—377.
41. Tait P. G. On Van der Waals treatment of Laplace pressure in the virial equation: an answer to Lord Rayleigh. — *Nature*, 1891, vol. 44, p. 546—547.
42. Thomson J. *Collected papers in physics and engineering.* Cambridge, 1912. XIV, 484 p.
43. Tait P. G., Crum Brown A. *Memoir.* — In: *Andrews Th. The scientific papers.* London, 1889, p. IX—LXII.
44. Clausius R. Ueber das Verhalten der Kohlensäure in Bezug auf Druck: Volumen und Temperatur. — *A. Ph.*, 1880, Bd 9, S. 337—357.
45. Clausius R. Ueber die theoretische Bestimmung des Dampfdruckes und der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit. — *A. Ph.*, 1881, Bd 14, S. 279—290, 692—704.
46. Korteweg D. J. Over de betrekning van den gemiddelen botsingafstand der gasmolecules, met in achtneming van al hunne afmetingen. — *V. M.*, 1876, d. 10, b. 349—362.
47. Korteweg D. J. Over de betrekning welke de spanning

- van een das tengevolge van de botsingen der moleculen endergaat. — *Ibid.*, b. 363—370.
48. Эндрюс Т. О газообразном состоянии вещества. — В кн.: Эндрюс Т. О непрерывности газообразного и жидкого состояния вещества. М.; Л., 1933, с. 58—144.
 49. Maxwell J. C. 1) Atom. — In: E. B. Cambridge, 1875, vol. 3, p. 36—49; 2) Capillary action. — *Ibid.*, 1876, vol. 5, p. 56—71.
 50. Garnett W. The critical point of carbonic anhydride. — *Nature*, 1877, vol. 16, p. 23.
 51. Maxwell J. C. Report on dr. Andrews paper «On the gaseous state of matter». — The Library of the Queen's University of Belfast, The collection of Andrews manuscripts, MS 2/1-10.
 52. Andrews Th. Address by the President. — BAAS Rep., 1876, vol. 46, p. LXVII—LXXXVI.
 53. Maxwell J. C. On Ohm's law. — BAAS Rep., 1876, vol. 46, p. 49—52.
 54. Janssen W. J. Stickstotoxydule in den vloeibaren en gasvormigen toestand. Leiden, 1877, II, 56 b.
 55. Boltzmann L. Über eine neue Bestimmung einer auf die Messung der Molekül Bezug habenden Grösse aus der Theorie der Capillarität. — Wien. S.-Ber., 1877, Bd 75, S. 801—803.
 56. Meyer O. E. Kinetische Theorie der Gase in elementarer Darstellung mit mathematischen Zusätzen. Breslau, 1877. XV, 338 S.
 57. 's Gravenhage. Hague, 1923. 106 b.
 58. Jb. AU (1877—1884). Amsterdam, 1885. 114 b.
 59. Korteweg D. J. Over voortplantings snelheid van golven in elastische buizen. Leiden, 1878. 166 b.
 60. Cohen E. Chemie en chemische industrie te Amsterdam in den loop der eewen. — Ch. W., 1940, Jg. 37, b. 486—502.
 61. Levensber, b. 33.
 62. Эйнштейн А. В. Г. Юлиус. Собр. науч. тр. М., 1967, т. 4, с. 71—73.
 63. Cohen E. Vijftig Jaren Revolutie. — Ch. W., 1939, Jg. 36, b. 351—356.
 64. Jb. KAW, 1898, b. CII—CIII.
 65. Jb. KAW, 1912, b. CXXXVI.
 66. N. P. R. I., 1891, vol. 13, p. 362, 478.
 67. Волевич И. В. Современная литература Нидерландов. М., 1962. 48 с.
 68. Roth F. Ueber die Zusammendruckbarkeit der Gase. — A. Ph., 1880, Bd 11, S. 1—36.
 69. Planck M. Die Theorie des Sättigungsgesetzes. — A. Ph., 1881, Bd 13, S. 535—543.
 70. Столетов А. Г. Заметки о критическом состоянии тел. — ЖРФХО, 1882, т. 14, ч. физ., отд. I, с. 167—175.
 71. Dewar J. President's adress. — BAAS Rep., 1902, vol. 72, p. 3—50.
 72. *Propria Cures*, 1906, 18 Jg., b. 4, 13.
 73. Wheeler L. P. J. W. Gibbs: The history of a great mind. New Haven, 1951. 264 p.
 74. Jb. AU (1888—1889). Amsterdam, 1890, b. 48.
 75. Van der Waals J. D. jr. Gibbs' invloed op de mengseltheorie. — Ch. W., 1926, Jg. 23, b. 410—411.
 76. Maxwell J. C. On the equilibrium of heterogeneous substances. — In: South Kensington Museum Conferences held in connection with the special loan collection of scientific apparatus: Physics and Mechanics. London, 1876, p. 145—150.
 77. Соловьев Ю. И. История учения о растворах. М., 1959. 582 с.
 78. Гиббс Дж. В. О равновесии гетерогенных веществ. — В кн.:

- Гиббс Дж. В. Термодинамика: Статистическая механика. М., 1967. 584 с.
79. *Русанов А. И.* 100 лет теории капиллярности. — В кн.: Современная теория капиллярности. Л., 1980. 340 с.
 80. *Kamerlingh Onnes H., Vries E. C. de.* Metingen over den invloed van de temperatuur op de capillaire stijghoogte bij aether, tusschen den kritischen toestand en het kookpunt van aethyleen. — Versl., 1892, d. 1, b. 156—158.
 81. *Cahn J. W., Hilliard J. E.* Free energy of a nonuniform system. 1. Interfacial energy. — J. Chem. Phys., 1958, vol. 28, p. 258—267.
 82. *Cahn J. W.* Free energy of a nonuniform system. 2. Thermodynamic basis. — J. Chem. Phys., 1959, vol. 30, p. 1121—1124.
 83. *Kohnstamm Ph.* Hoe mijn «bijbelsch personalisme» ontstond. Haarlem, 1934. 43 b.
 84. *Kohnstamm Ph. A.* Experimentelle onderzoekingen naar aanleiding van de theorie van Van der Waals: Het $P-T-X$ -vlak: Voorstudies en methoden. Amsterdam, 1901. X, 249 b.
 85. NNGC 7. Haarlem, 1899, b. 46, 47, 51.
 86. *Van der Waals J. D. jr.* Statistische behandeling der stralingsverschijnselen. Amsterdam, 1900. 93, IV b.
 87. *Rispens J. A.* Richtingen en figuren in de nederlandsche letterkunde na 1880. Kampen, 1938. 436 b.
 88. *Würtz Ch. A.* La théorie atomique. Paris, 1879. 248 p.
 89. *Bottomley J. T., Rücker A. W., Baynes R. E.* [Letters to the editor, concerning Van der Waals' Continuity of the liquid and gaseous states]. — Nature, 1891, vol. 43, p. 415—416, 437, 487—488.
 90. *Ramsay W.* Liquids and gases. — N. P. R. I., 1891, vol. 13, p. 365—374.
 91. *Katz J. R.* The laws of surface-adsorption and the potential of molecular attraction. — Proc., 1912, vol. 15, p. 445—454.
 92. *Zeeman P.* Een experiment over zoogenaamde anomale voortplanting van golven. — Versl., 1897, d. 6, b. 11—13.
 93. *Lorentz H.* Het proefschrift van prof. Kamerlingh Onnes. — Coll. rap. Haag, 1939, vol. 9, p. 291—307.
 94. *Камерлинг-Оннес Г.* Исследования свойств тел при низких температурах, приведшие между прочим к приготовлению жидкого гелия. — ЖРФХО, 1914, т. 46, ч. физ., вып. 7, отд. 2, с. 219—248.
 95. *Kuenen J. P.* Mesures concernant la surface de Van der Waals pour les mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle. — A. N., 1893, t. 26, p. 354—422.
 96. *Kuenen J. P.* Over de retrograde condensatie. — Versl., 1892, d. 1, b. 15—19.
 97. *Kuenen J. P.* Quelques expériences relatives aux anomalies au voisinage du point critique. — A. N., 1898, t. 1, p. 279—296.
 98. *Kamerlingh Onnes H., Reinganum M.* Contributions to the knowledge of Van der Waals' ψ -surface. 1, 2. — Proc., 1900, vol. 3, p. 275—288, 289—298.
 99. *Kamerlingh Onnes H.* Contribution to the knowledge of the ψ -surface of Van der Waals. 11. A gas that sinks in a liquid. — Proc., 1906, vol. 9, p. 459—460.
 100. *Kamerlingh Onnes H., Keesom W.* Contribution to the knowledge of the ψ -surface of Van der Waals. 15. — Proc., 1907, vol. 9, p. 786—798; vol. 10, p. 231—237.
 101. *Van Bemmelen J. M.* Het leven en de werken van H. W. Bakhuis Roozeboom in zijn Leidschen tijd. — Ch. W., 1907, Jg. 4, b. 249—285.
 102. *Bakhuis Roozeboom H. W.* Sur le conditions d'équilibre de deux

- corps dans les trois états, solide, liquide et gazeux, d'après m. V. D. Waals. — Rec., 1886, t. 5, p. 335—350.
103. *Van't Hoff J. H.* Prof. Dr. Hendrik Willem Bakhuis Roozeboom. — Ch. Ztg, 1907, 23 Febr., S. 199.
104. *Bakhuis Roozeboom H. W.* Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Braunschweig. H. 1, 1901. XIII. 221 S.; H. 2, T. 1, 1904, 467 S.
105. *Bakhuis Roozeboom H. W.* De wetenschappelijke beoefening der chemie en hare uitkomsten: Rede. Leiden. 1896. 28 b.
106. *Van der Lee N. J.* De invloed van den druk op de kritische mengtemperatuur. Amsterdam, 1898. 82 b.
107. *Hissink D. J.* Einige herinneringen uit de jaren 1896 tot Januari 1900 aan mijn leermeester Prof. Dr. H. W. Bakhuis Roozeboom. — Ch. W., 1954, Jg. 50, b. 756—757.
108. *Пуанкаре А.* О науке. М., 1983, с. 491.
109. *Kruyt H. R.* Boekaankondigingen. — Ch. W., 1913, Jg. 10, b. 822.
110. *Bosscha J.* Voorzitter's toespraak. — NNGC 2. Leiden, 1889, b. 71—72.
111. *Кипнис А. Я.* Развитие химической термодинамики в России. М.; Л., 1964. 348 с.
112. *Столетов А. Г.* Собрание сочинений. М.; Л., 1941, т. 2, с. 53—185.
113. *Верхунов В. М.* История физики в Казанском университете. Казань, 1963. 359 с.
114. *Гольдман А. Т. М. П.* Авенариус и киевская школа экспериментальной физики. — УФН, 1951, т. 46, с. 586—609.
115. *Надеждин А. И.* Физические исследования. Киев, 1887. XII, 172 с.
116. *Столетов А. Г.* О критическом состоянии тел. Избр. соч. М.; Л., 1950, с. 265—298.
117. Научный Архив-музей Д. И. Менделеева, Библиотека, 31/15; 471; 1515/20; зап. кн. № 18.
118. *Менделеев Д. И.* Основы химии. 5-е изд. СПб., 1889. VIII, 781 с.
119. *Коновалов Д. П.* Об упругости пара растворов. 3-е изд. Л., 1928. 67 с.
120. *Бирон Е. В.* Сжатие при смешении нормальных жидкостей. СПб., 1912. XII, 184 с.
121. *Кричевский И. Р.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. М., 1946. 120 с.
122. *Циклис Д. С.* Расслоение газовых смесей. М., 1969. 160 с.
123. *Сторонкин А. В.* Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем. Л., 1948. 122 с.
124. *Сторонкин А. В.* Термодинамика гетерогенных систем. Л., 1967—1969. Ч. 1—2, 1967, 447 с.; ч. 3, 1969. 189 с.
125. *Русанов А. И.* Термодинамика поверхностных явлений. Л., 1960. 180 с.
126. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967. 388 с.
127. Архив Моск. о-ва испытателей природы, оп. № 727, 1898.
128. Архив АН СССР (М.), ф. 610, оп. 4, № 48.
129. Jb. AU (1907—1908). Amsterdam, 1909, 99 b.
130. *Zeeman P.* Rede. — W. G. N., 1909, d. 6, afl. 2, b. 135—138.
131. Les Prix Nobel en 1910, Stockholm, 1911.
132. Versl., 1914, d. 23, b. 515.
133. *Recknagel G.* Ueber Temperatur und Temperaturmaass. — A. Ph., 1874, Erg. Bd 6, S. 275—302.
134. *Бернулли Д.* Гидродинамика, или записки о силах и движениях жидкостей. Л., 1959. 551 с.

135. Lorentz H. A. Über die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase. — A. Ph., 1881, Bd 12, S. 127—136.
136. Korteweg D. J. On van der Waals' isothermal equation. — Nature, 1891, vol. 45, p. 152—154.
137. Nairn I. H., Kilpatrick J. E. Van der Waals, Boltzmann and the fourth virial coefficient of hard spheres. — Amer. J. Phys., 1972, vol. 40, p. 503—515.
138. Мэйсон Э., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. М., 1972. 280 с.
139. Alder B. J., Alley W. E., Rigby M. Corrections to the Van der Waals model for mixtures and for the diffusion coefficient. — Physica, 1974, vol. 73, p. 143—155.
140. Born M. The statistical mechanics of condensing systems. — N. T. N., 1937, Jg. 4, b. 1034—1044.
141. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. М., 1961. 276 с.
142. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962. 247 с.
143. Rayleigh J. W. On the theory of surface forces. — Philos. Mag., 1890, vol. 30, p. 285—298, 456—475.
144. Brush S. G. Interatomic forces and gas theory from Newton to Lennard-Jones. — Arch. Ration. Mech. a. Analysis, 1970, vol. 39, p. 1—29.
145. Эйнштейн А. Замечания к закону Этвеша. Собр. науч. тр. М., 1966, т. 3, с. 242—246.
146. Темперли Г. Введение. — В кн.: Физика простых жидкостей. М., 1971, с. 9—29.
147. Эйнштейн А. Следствия из явлений капиллярности. Собр. науч. тр. М., 1966, т. 3, с. 8—17.
148. Kamerlingh Onnes H. La liquéfaction de l'hélium. — Rapp. et comm. du I Congr. Intern. du froid. Paris, 1908, t. 2, p. 101—126.
149. Margenau H. Van der Waals forces. — Rev. Mod. Phys., 1939, vol. 11, p. 1—35.
150. Israelachvili J. V. The nature of Van der Waals forces. — Contemp. Phys., 1974, vol. 15, p. 159—177.
151. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Общая теория ван-дер-ваальсовых сил. — УФН, 1961, т. 73, с. 381—422.
152. Smith E. B. The intermolecular pair-potential energy functions of the inert gases. — Physica, 1974, vol. 73, p. 211—225.
153. Дорфман Я. Г. Вклад П. Кюри в науку о магнетизме. — Тр. ИИЕТ, 1957, т. 19, с. 70—83.
154. Chandler D., Weeks J. D., Andersen H. C. Van der Waals picture of liquids, solids and phase transformations. — Science, 1983, vol. 220, p. 787—794.
155. Фишер И. З. Физика жидкостей. — В кн.: Развитие физики в СССР. М., 1967, т. 1, с. 358—376.
156. Barker J. A., Henderson D. The fluid states of matter. — Sci. Amer., 1981, vol. 245, p. 94—102.
157. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1976, ч. 1. 584 с.
158. Олдер Б., Хувер У. Численные методы в статистической механике. — В кн.: Физика простых жидкостей. М., 1971, с. 81—115.
159. Wilson K. G., Kogut J. The renormalization group and the ϵ -expansion. — Phys. Rep., 1974, vol. 12C, N 2, p. 75—198.
160. Гинзбург В. Л. Несколько замечаний о фазовых переходах

- второго рода и микроскопической теории сверхпроводимости. — ФТТ, 1960, т. 2, с. 2031—2043.
161. *Wilson K. G.* Critical phenomena in 3.99 dimensions. — *Physica*, 1974, vol. 73, p. 119—142.
162. *Felury P. A.* Phase transitions, critical phenomena, and instabilities. — *Science*, 1981, vol. 211, p. 125—131.
163. *Smith B. U.* Critical point phenomena. — *Contemp. Phys.*, 1969, vol. 10, p. 305—329.
164. *Богоевский Л. Г.* О различных состояниях вещества. СПб., 1897. 103 с.
165. *Duhring E.* Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie. Leipzig, 1878. VIII, 145 S.
166. *Duhring E.* Kritische Geschichte der allgemeinen Principen der Mechanik. Leipzig, 1887. 610 S.
167. *Mendelejeff D.* Bemerkungen zu den Untersuchungen von Andrews über die Compressibilität der Kohlensäure. — *A. Ph.*, 1870, Bd 141, S. 618—626.
168. *Kamerlingh Onnes H.* Algemeene theorie der vloeistoffen. — *Verh.*, 1881, d. 21, b. 1—24, 1—14, 1—9.
169. *Guggenheim E. A.* The principle of corresponding states. — *J. Chem. Phys.*, 1945, vol. 13, p. 252—261.
170. *Пугилов К. А.* Термодинамика. М., 1971. 375 с.
171. *Бретшнайдер С.* Свойства газов и жидкостей. М.; Л., 1966. 536 с.
172. *Planck M.* Allgemeines zur neueren Entwicklung der Wärmetheorie. — *Z. ph. Ch.*, 1891, Bd 7, S. 647—656.
173. *Хазанова Н. Е.* Критические явления в растворах. — *ЖФХ*, 1976, т. 50, с. 1372—1380.
174. *Партингтон Дж. Р., Раковский А. В.* Курс химической термодинамики. М.; Л., 1932. 383 с.
175. *Додж Б. Ф.* Химическая термодинамика в применении к химическим процессам и химической технологии. М., 1950. 786 с.
176. *Герасимов Я. И., Гейдерих В. А.* Термодинамика растворов. — М., 1980. 184 с.
177. *Korteweg D. J.* Ueber Faltenpunkte. — *Wien. S.-Ber.*, 1889, Bd 98, Abt. 2a, S. 1154—1191.
178. *Кричевский И. Р., Большаков П. Е.* Гетерогенные равновесия в системе аммиак—азот при высоких давлениях. — *ЖФХ*, 1941, т. 15, с. 184—192.
179. *Кричевский И. Р., Циклис Д. С.* Ограниченная взаимная растворимость газов при высоких давлениях. — *ЖФХ*, 1941, т. 15, с. 1059.
180. *Циклис Д. С.* Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях. — *ЖФХ*, 1976, т. 50, с. 1361—1371.
181. *Финдлей А.* Осмотическое давление. — В кн.: Новые идеи в химии. СПб., 1914, № 7, с. 1—112.
182. *Duhem P.* Ueber die Verdampfung binärer Gemische. — *Z. ph. Ch.*, 1901, Bd 36, S. 605—606.
183. *Kohnstamm Ph.* Osmotic pressure or thermodynamic potential. — *Proc.*, 1905, vol. 7, p. 741—751.
184. *Van Laar J. J.* Richard Lorenz. — *Ch. W.*, 1929, Jg. 26, b. 406—407.
185. *Ландау Л. Д.* Замечание по докладу В. К. Семенченко. — В кн.: Свойства растворов электролитов. Л., 1930, с. 41. (Сообщ. о науч.-техн. работах в респ., вып. 32).

186. *Prigogine I.* The molecular theory of solutions. Amsterdam, 1957, p. XIII.
187. *Scott R. L., Konynenburg P. H. van.* Van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. — Disc. Faraday Soc., 1970, N 49, p. 87—97.
188. *Feix G.* Die Theorie der Faltenpunkte und ihre Anwendung auf Phasengleichgewichte Flüssigkeit—Flüssigkeit—Dampf. — Z. ph. Ch., Leipzig, 1983, Bd 264, S. 369—378.

- Авенариус М. П. (1835—1895) 192
 Авогадро А. (1776—1856) 129, 221
 Акен А. Т. ван (1829—1899) 83
 Альба А. Ф. (1507—1582) 8
 Альбин Б. (1697—1770) 10
 Амичис Э. де (1846—1908) 11
 Ампер А. М. (1775—1836) 95
 Антонов Г. Н. (1880—1959) 197
 Аррениус С. (1859—1927) 43, 129, 130, 197
 Ассер Т. М. К. (1938—1913) 90
 Аудеманс А. К. (1831—1895) 69, 153
 Аудеманс К. А. Ж. А. (1825—1906) 90, 153
- Байнес Р. Э. (1849—1921) 161
 Баккер Г. (1856—1938) 97, 98, 139
 Бакхёйс-Розебом Х. В. (1854—1907) 165, 170—175, 176, 177, 179, 180
 Бальмер И. Я. (1825—1898) 146
 Баркер Дж. А. (р. 1925) 231
 Баумгауер Э. Г. фон (1820—1885) 75
 Бачинский А. И. (1877—1944) 194
 Бейкер Дж. А. (р. 1932) 218
 Бёйс-Баллот К. Х. Д. (1817—1890) 48, 59, 69, 75, 94
 Беллар-Спрёйт К. (1842—1901) 35, 93
 Беммелен Я. М. ван (1830—1911) 75, 171, 173, 175
 Бенкендорф А. Х. (1783—1844) 29
 Бернулли Д. (1700—1782) 210, 243
 Бернштейн Р. (1852—1913) 192
 Бертло Д. (1856—1927) 162
- Бертло М. (1827—1907) 161
 Бетс Х. (Хильдебранд) (1814—1903) 85
 Биренс-де Ган Д. (1822—1895) 18, 19, 30, 42, 60, 63
 Бирон Е. В. (1874—1919) 196
 Блюментрост Л. Л. (1692—1755) 10
 Богаевский Л. Г. (1858—1911) 194
 Боголюбов Н. Н. (р. 1909) 220, 232
 Бойль Р. (1627—1691) 168
 Больцман Л. (1844—1906) 48, 59, 60, 82, 122, 148, 150, 153, 192, 212, 213, 214, 216, 219, 221, 223, 224
 Большаков П. Е. (1899—1978) 274
 Боргман И. И. (1849—1914) 195
 Бордвейк К. 34
 Борн М. (1882—1970) 219, 220, 232
 Бос К. 94
 Босха И. (1831—1911) 36, 38—41, 43, 44, 45, 54, 62, 65, 67, 70, 75, 106, 107, 119, 127, 128, 143, 145, 158, 189, 190
 Боттомли Дж. Т. (1845—1926) 160, 161
 Браш С. Г. (р. 1929) 154
 Бринкман К. Х. (1877—?) 162
 Буддэ Э. (1842—1921) 242
 Бургаве Г. (1668—1738) 10
 Бурх И. Д. ван-ден (1790—1838) 12
 Бьеррум Н. Я. (1879—1958) 279
 Бюкман Х. В. К. Э. (1855—?) 98
- Вааге П. (1833—1900) 123
 Ван-Гог В. (1853—1890) 85
 Ван-дер-Ваальс (Смит) А. М.

¹ В голландских фамилиях частица «ван» помещена после инициалов, за исключением традиционно принятых в русской литературе Ван-Гог, Ван-дер-Ваальс, Ван-Лаар, Вант-Гофф.

- (1847—1881) 27, 28, 29, 31, 33, 34, 65, 99, 100
- Ван-дер-Ваальс А. М. (1866—1937) 33, 100, 153, 156, 157, 159
- Ван-дер-Ваальс Г. (1851—?) 13
- Ван-дер-Ваальс Ж. Э. (1868—1922) 34, 156—158, 161, 208
- Ван-дер-Ваальс И. Д., мл. (1873—1971) 65, 93, 100, 104, 126, 154—156, 162, 201, 202, 214, 225, 266, 277
- Ван-дер-Ваальс И. Д. (1871—1962) 34, 104, 156
- Ван-дер-Ваальс И. К. (1912—1984) 154
- Ван-дер-Ваальс Х. Г. (1857—?) 13
- Ван-дер-Ваальс Э. (1816—1896) 12
- Ван-дер-Ваальс Я. (1812—1898) 12
- Ван-Лаар И. Я. (1860—1938) 97, 146, 176—178, 181, 186, 189, 190, 214, 238, 239, 240
- Вант-Гофф Я. Г. (1852—1911) 22, 42, 43, 45, 86, 91, 94, 129, 130, 131, 173, 174, 177, 277
- Вебер В. Э. (1804—1891) 95
- Вебер Э. Г. (1795—1878) 63
- Вейсман Г. П. (1862—1916) 180
- Вейс П. (1865—1940) 229
- Вернер М. 11
- Видеман Г. (1826—1899) 82, 113
- Видеман Э. (1852—1928) 82, 113
- Виллиген Ф. С. М. ван-дер (1822—1878) 30, 38, 75
- Вильгельм Оранский (1533—1584) 8
- Вильсон К. Г. (р. 1936) 240, 247
- Винксбонс Ю. (1620—1698) 74
- Витторф Н. М. (1869—1929) 196
- Вольгер М. Ф. (1694—1778) 152
- Вондел И. ван-ден (1587—1679) 8
- Вукалович М. П. (1898—1969) 192
- Вюрц Ш. А. (1817—1884) 160
- 250, 252, 253, 254, 255, 266, 279
- Гинабург В. Л. (р. 1916) 240
- Гирн Г. А. (1815—1890) 210
- Голицын Б. Б. (1862—1916) 193
- Гольдгаммер Д. А. (1860—1922) 191, 192, 193, 194
- Гравезанде В. Я. (1698—1742) 10
- Грассман Г. Г. (1809—1877) 95
- Грин Г. С. (р. 1920) 220, 232
- Гринвис К. Х. К. (1831—1899) 107
- Гросганс И. А. (1818—1904) 242
- Гроций Г. (1585—1645) 8
- Гульдберг К. М. (1836—1902) 123, 253
- Гуттенгейм Э. А. (1901—1970) 246, 279
- Гюйгенс К. (1596—1679) 8
- Гюйгенс Х. (1629—1695) 10, 18, 41, 92
- Далфсен Б. М. ван (1879—?) 162
- Дальтон Дж. (1766—1844) 125, 242
- Дебай П. И. (1884—1966) 226, 279
- Девентер Х. М. ван (1860—1931) 97
- Деккер Э. Д. (Мультаули) (1820—1887) 85
- Депре С. М. (1792—1863) 242
- Джоуль Дж. П. (1818—1889) 54, 60, 168, 211
- Дизен Г. ван (1826—1916) 75, 108
- Диксон Дж. (1849—1931) 237
- Додж Б. Ф. (1895—1972) 279
- Дондерс Ф. К. (1818—1889) 75
- Дорсман К. (1883—?) 163
- Доу Г. (1613—1675) 9
- Дьюар Дж. (1842—1923) 110, 111, 118, 225
- Дюгем П. (1861—1916) 189, 253, 277, 278
- Дюпре А. (1808—1869) 211
- Дюринг Е. (1833—1921) 242—244
- Галлер А. (1708—1777) 10
- Гейне Г. (1797—1856) 152
- Гельмгольц Г. (1821—1894) 95, 107, 161, 165
- Ген П. де (1851—1915) 216
- Гер П. ван (1841—1919) 42, 60, 63, 79, 81
- Герритс Г. К. (1875—?) 162
- Гиббс Дж. У. (1839—1903) 121, 122, 126, 133, 134, 143, 147, 161, 173, 183, 187, 192, 219, 236, 248,
- Егер Г. (1865—1917) 213
- Жолли Ф. (1809—1884) 115
- Жук К. Н. (1844—1917) 192
- Зайончевский В. И. (?—1908) 192, 245
- Зван Ф. В. де 94

- Зееман П. (1865—1945) 98, 142, 145, 146, 150, 151, 152, 153, 157, 158, 164, 197, 200, 201, 204, 209
- Зилов П. А. (1850—1921) 116, 191
- Израэлс И. (1824—1911) 85
- Ионкинд И. Б. (1819—1891) 85
- Иоффе А. Ф. (1880—1960) 207
- Каблуков И. А. (1857—1942) 131
- Казимир Х. Б. Г. (р. 1909) 228
- Кайзер Ф. (1808—1872) 20—21, 26, 27, 32, 39, 42, 62, 75, 209
- Кальете Л. П. (1832—1913) 125, 220, 238, 252
- Камерлинг-Оннес Х. (1853—1926) 21, 22, 27, 44, 49, 52, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 119, 124, 125, 130, 131, 132, 135, 142, 145, 148, 157, 158, 160, 165—170, 173, 179, 190, 191, 200, 201, 202, 224, 226, 237, 245, 269, 274
- Кампен Н. Г. ван 218
- Кан Дж. В. (р. 1928) 138
- Канницаро С. (1826—1910) 161
- Каньяр де ла Тур Ш. (1777—1859) 235
- Карно С. (1796—1832) 118
- Катс Я. (1566—1660) 8
- Кац М. (1914—1984) 218
- Кац Ф. К. (1857—?) 94, 98, 102
- Квинт Н. (1871—?) 162
- Кеезом В. Х. (1876—1956) 168, 224, 226, 267, 274
- Кейперс П. И. Х. (1827—1921) 85
- Кирквуд Дж. Г. (1907—1959) 220 232
- Кирхгоф Г. (1824—1887) 107
- Кистяковский В. А. (1865—1952) 131, 197
- Клапейрон Б. П. Э. (1799—1864) 171
- Клаузиус Р. Э. (1822—1888) 47, 48, 51, 54, 77, 114, 115, 117, 118, 169, 180, 185, 208, 212, 213, 216, 242, 243
- Клюзий К. (1525—1609) 8
- Кокс А. И. 148
- Коновалов Д. П. (1856—1929) 174, 194, 195, 197, 258, 259, 264, 265
- Констамм Ф. А. (1875—1951) 93, 99, 100, 104, 105, 124, 128, 140—142, 146, 148, 149, 157, 162, 164, 178, 179, 180, 182, 183, 185, 186, 189, 190, 197, 201, 214, 252, 273, 275—278
- Коп М. И. (1818—1866) 30, 33
- Копш Г. (1817—1892) 242
- Коппешар В. Ф. (1831—1909) 36, 84
- Кортевег Д. И. (1848—1941) 77—79, 91—92, 109, 149, 177, 180, 205, 211, 270
- Косоногов И. И. (1866—1922) 192
- Коэн Э. Ю. (1869—1944) 92, 95, 97, 151, 176
- Краевич К. Д. (1833—1892) 192
- Кричевский И. Р. (р. 1901) 253, 274, 275
- Кунаус Э. Х. Я. (1871—?) 162
- Курнаков Н. С. (1860—1941) 197, 250
- Кьеркегор С. (1813—1855) 158
- Кюнен И. П. (1866—1922) 132, 166, 190, 260
- Кюри П. (1859—1906) 229
- Ландау Л. Д. (1908—1968) 233, 239, 279
- Ландольт Г. Г. (1831—1910) 192
- Лаплас П. С. (1749—1827) 52, 53, 132, 133, 222
- Ле И. Н. вар-дер (1868—?) 162, 179
- Лебовиц Дж. (р. 1930) 218
- Левенгук А. ван (1632—1723) 10
- Левик В. В. (1907—1982) 208
- Лели К. (1854—1929) 110
- Леннард-Джонс Дж. Э. (1894—1954) 226, 227
- Линде К. П. Г. (1842—1934) 169
- Линней К. (1707—1778) 10
- Лифшиц Е. М. (р. 1915) 233
- Лифшиц И. М. (1917—1982) 228
- Лодж О. (1851—1940) 107
- Лондон Ф. (1900—1954) 227
- Лоренц Г.-А. (1853—1928) 18, 20, 21, 22, 23, 38, 42, 43, 64, 65, 80, 81, 86, 89, 105, 107, 108, 125, 142, 148, 150, 158, 165, 168, 173, 174, 186, 203, 204, 206, 207, 208, 211, 219
- Лошмидт И. (1821—1895) 221
- Луммер О. (1860—1925) 155
- Льюис Г. Н. (1875—1946) 279
- Людовик Наполеон (1778—1846) 72, 73

- Майер Дж. Э. (1904—1984) 217, 220
 Майер Ю. Р. (1814—1878) 62
 Максвелл Дж. К. (1831—1879) 46, 48, 50, 51, 57, 59, 65—69, 70, 74, 72, 76, 77, 79, 80, 81, 95, 98, 107, 114, 115, 117, 118, 125, 126, 127, 147, 148, 160, 180, 211, 221, 225, 231, 233, 237, 270
 Матиас Э. (1861—1942) 213, 238
 Маттес К. И. (1811—1882) 88, 90, 91
 Мауве А. (1838—1888) 85
 Махе Х. (1876—1954) 216
 Мейер О. Э. (1834—1909) 83, 221
 Менделеев Д. И. (1834—1907) 40, 57, 160, 161, 191, 194, 195, 236
 Метсю Г. (1629—1667) 9
 Михельс А. (1889—1969) 142
 Мухсенбрук П. ван (1692—1761) 10

Надеждин А. И. (1858—1886) 192, 193, 244
 Наполеон Бонапарт (1769—1821) 9, 73
 Натансон В. (1864—1937) 216
 Немирович-Данченко Вас. И. (1848—1927) 11
 Нернст В. (1864—1941) 188, 189
 Нобель А. Б. (1833—1896) 202
 Новиков И. И. (р. 1916) 192
 Ньютон И. (1642—1727) 63
 Ньютон Р. Г. (р. 1909) 279

Олдер Б. Дж. (р. 1925) 218, 224
 Ольшевский К. (1846—1915) 110
 Опзоммер К. В. (1821—1892) 74
 Орнстейн Л. (1880—1941) 219
 Оствальд В. (1853—1932) 50, 129, 131, 143, 189, 190, 256, 280

Паули В. Э. Ф. (1900—1958) 231
 Пенроуз О. (р. 1929) 218
 Перрен Ж. Б. (1870—1942) 216
 Песх А. Я. ван (1837—1916) 30, 36, 91
 Петр I (1672—1725) 10
 Пиктэ (1846—1929) 110
 Пирогов Н. Н. (1843—1891) 192
 Планк М. (1858—1947) 114, 115, 118, 155, 161, 250, 253

 Плато Ж. (1801—1883) 65, 66, 69
 Пригожин И. (р. 1917) 279
 Прингсгейм Э. (1859—1917) 155
 Пуанкаре А. (1854—1912) 162
 Пуансо Л. (1777—1859) 63

Раковский А. В. (1879—1941) 148
 Рамзай У. (1852—1916) 161
 Рангин Дж. (1820—1872) 210, 211
 Рейнганум М. (1876—1914) 167, 215, 225
 Рей Г. ван (1869—?) 163
 Рейке П. Л. (1812—1899) 21—23, 26, 27, 38, 39, 41, 60, 61, 63, 71, 75, 79, 81, 87, 89, 100, 107, 127, 143, 145, 165
 Рейндерс В. (1874—1951) 180
 Рекнагель Г. (1835—1920) 210
 Рембрандт ван Рейн (1606—1667) 9, 74
 Рентген В. К. (1845—1923) 95
 Реньо В. (1810—1878) 39, 56, 57, 67, 130, 212, 244, 245
 Риттер Э. (1801—1862) 211
 Рот Т. Ф. (1851—1932) 113
 Роулинсон Дж. Ш. (р. 1926) 231
 Рэлей Дж. У. (1842—1919) 211
 Рюккер А. В. (1845—1915) 160
 Рюккерт Ф. (1788—1866) 152

Санде-Бакхёйзен Х. Г. ван де (1838—1923) 32, 33, 35, 36, 42, 60, 63, 69, 75, 81, 205
 Сваммердам Я. (1637—1680) 10
 Сварт А. Я. (1866—?) 124
 Свитен Г. ван (1700—1772) 10
 Сиссинг Р. (1858—1927) 142, 156
 Скалигер Р. (1540—1609) 8
 Смит Дж. (1836—1929) 27
 Смитс А. (1870—1948) 164, 175, 176
 Снеллиус В. (1580—1626) 8
 Сонин Н. Я. (1849—1915) 194
 Спиноза Б. (1632—1677) 10, 18
 Станкевич Б. В. (1860—1917) 191
 Стевин С. (1580—1629) 8, 18
 Стейн-Парве Д. Я. (1825—1883) 69—70, 83
 Стен Я. (1626—1679) 9
 Стильтьес Я. Т. (1856—1894) 75
 Стокс Дж. Г. (1819—1903) 50
 Столетов А. Г. (1839—1896) 116, 125, 160, 191, 192, 193, 215

- Стони Дж. (1826—1911) 221
 Сторонкин А. В. (р. 1916) 263
 Страус О. Э. (1856—?) 192, 193
 Струве В. Я. (1793—1864) 20
 Суверленд В. (1859—1912) 215, 225
 Схеффер Ф. Э. К. (1883—1954) 176
 Схоуте П. Х. (1846—1913) 36
 Схредер-ван-дер-Колк Х. В. (1836—1867) 33
 Схрейнемакерс Ф. А. Х. (1864—1945) 175, 262, 278

Тамман Г. (1861—1938) 130
Тейлор Б. (1685—1731) 137, 237, 238
Тен-Бринк Я. (1834—1901) 36, 37
Тиммерманс Ж. Э. (1882—1971) 142, 179
Томсен Ю. (1826—1909) 161
Томсон Дж. (1822—1882) 57, 58, 71, 77, 211
Томсон У. (Кельвин) (1824—1907) 52, 58, 160, 221
Торбеке И. Р. (1798—1872) 12, 23—24, 34, 39, 44, 45, 70, 86
Трип Л. (1605—1684) 74
Трип Х. (1607—1666) 74
Тэт П. Г. (1831—1901) 70, 211

Уленбек Дж. Ю. (р. 1900) 218
Умов Н. А. (1846—1915) 197, 254
Урселл Г. Д. (р. 1907) 217, 219, 220

Фарадей М. (1791—1867) 95, 161, 235, 242, 243, 245
Фердам Г. Я. (1802—1866) 15, 17, 18, 19, 42
Ферсхаффельт Ж. Э. (1870—1955) 238
Фехнер Г. Т. (1801—1887) 63
Флеминг Дж. (1849—1945) 107
Фойгт В. (1850—1919) 148, 149
Франшмонт А. П. Н. (1844—1919) 79
Френкель Я. И. (1894—1952) 232, 235
Фриз Геррит де (1818—1900) 45, 86
Фриз Гуго де (1848—1935) 38, 45, 60, 91, 94, 157

Фриз Густав де (1866—?) 91
Фриз Е. К. де (1860—?) 135, 137, 138
Фриз М. де (1820—1892) 60

Халло И. Я. (1876—?) 162, 163, 181
Хеммер П. (р. 1933) 218
Хемскерк И. (1818—1897) 86, 87, 88, 89
Хиллиард Дж. Е. (р. 1926) 138
Хиссинк Д. И. (1874—1956) 180
Хогевеф С. (1847—1933) 110
Холлман Р. Ф. (1877—1921) 196
Хофт П. К. (1581—1647) 8, 152
Хулсхоф Х. (1866—?) 162

Центнершвер М. Г. (1874—1944) 197
Циклис Д. С. (1911—1978) 274, 275

Шантепи де ла Соссэ П. Д. (1848—1920) 93—94, 153, 157, 204, 205, 208
Шиллер Н. Н. (1848—1910) 192, 197, 215
Шиллер Ф. (1759—1805) 124, 208

Щукарев А. Н. (1864—1936) 197

Эйнштейн А. (1879—1955) 224, 226
Энгельс Ф. (1820—1895) 243
Эндрюс Т. (1813—1885) 56, 57, 58, 59, 60, 64, 71, 72, 77, 79, 80, 81, 82, 115, 125, 160, 161, 210, 212, 236, 245, 248, 249
Эренфест П. С. (1880—1933) 38, 43, 150, 151
Этвеш Л. (1848—1919) 224

Юлиус В. Г. (1860—1925) 94, 95, 144
Юнг С. (1857—1937) 245
Юнг Т. (1773—1829) 221

Янссен В. Я. (1851—?) 79, 80, 81, 82

Оглавление

| | |
|---|------------|
| Предисловие | 5 |
| От авторов | 6 |
| I. Лейден | 7 |
| II. Учитель в Девентере и Гааге | 29 |
| III. Знаменитая диссертация | 46 |
| «Маленькие тела с реальным объемом» | 46 |
| Уравнение Ван-дер-Ваальса | 54 |
| Защита | 60 |
| Трудное признание | 65 |
| IV. Амстердамский университет | 85 |
| V. В Академии наук | 102 |
| VI. Научная работа в 1880—1890-х годах | 113 |
| Соответственные состояния | 113 |
| Термодинамика и теория растворов | 121 |
| Капиллярность | 132 |
| VII. Предварительные итоги | 140 |
| VIII. Учитель и его школа | 164 |
| IX. Ван-дер-Ваальс и русская наука | 191 |
| X. За пределами «предельного возраста» | 198 |
| XI. Молекулярная физика | 210 |
| 1. Уравнение состояния | 210 |
| 2. Силы Ван-дер-Ваальса | 222 |
| 3. Ван-дер-ваальсовская картина вещества | 228 |
| 4. Критические явления | 235 |
| 5. Закон соответственных состояний | 241 |

| | |
|---|------------|
| XII. Физическая химия | 248 |
| 1. Общие идеи и методы | 248 |
| 2. Термодинамика двойных и тройных систем | 255 |
| 3. Теория сложных неидеальных систем | 266 |
| Основные даты жизни и деятельности Ван-дер-Ваальса | 281 |
| Литература | 282 |
| Именной указатель | 303 |

А. Я. К и п н и с, Б. Е. Я в е л о в
Иоганнес Дидерик Ван-дер-Ваальс
(1837—1923)

*Утверждено к печати
редколлекцией серии «Научно-биографическая литература»*

Редактор издательства *М. В. Хотимская*
Технический редактор *М. Э. Карлайтис*
Корректоры *С. В. Добрянская, Л. А. Привалова и Г. Н. Мартыанова*

ИБ № 29277

Сдано в набор 26.06.85. Подписано к печати 25.10.85. М-25315. Формат 84×108¹/₃₂. Бумага офсетная № 1. Гарнитура обыкновенная. Печать офсетная. Фотоабор. Усл. печ. л. 16.38. Усл. кр.-отт. 16.47. Уч.-изд. л. 17.28. Тираж 4300. Тип. зак. 592. Цена 1 р. 20 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство «Наука». Ленинградское отделение.
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская линия, 1.

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука».
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12.

**КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «НАУКА»
МОЖНО ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ЗАКАЗАТЬ
В МАГАЗИНАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ КОНТОРЫ «АКАДЕМКНИГА»,
В МЕСТНЫХ МАГАЗИНАХ КНИГОТОРГОВ
ИЛИ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОЙ КООПЕРАЦИИ**

*Для получения книг почтой
заказы просим направлять по адресу:*

117192 Москва, Мичуринский пр., 12,
магазин «Книга — почтой»
Центральной конторы «Академкнига»;
197345 Ленинград, Петрозаводская ул., 7,
магазин «Книга — почтой»
Северо-Западной конторы «Академкнига».

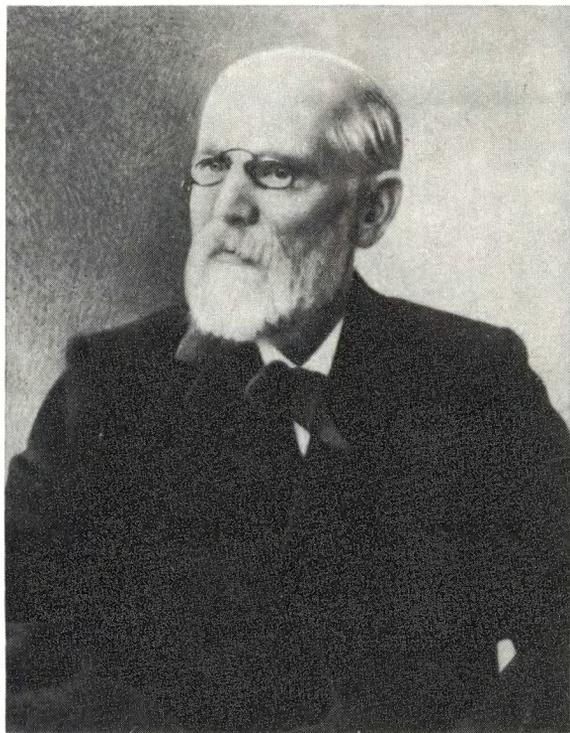
*или в ближайший магазин «Академкнига»,
имеющий отдел «Книга — почтой»:-*

- 480091 **Алма-Ата**, ул. Фурманова, 91/97 («Книга — почтой»);
370005 **Баку**, ул. Джаларидзе, 13 («Книга — почтой»);
232600 **Вильнюс**, ул. Университето, 4;
690088 **Владивосток**, Океанский пр., 140;
320093 **Днепропетровск**, пр. Гагарина, 24 («Книга — почтой»);
734001 **Душанбе**, пр. Ленина, 95 («Книга — почтой»);
375002 **Ереван**, ул. Туманяна, 31;
664033 **Иркутск**, ул. Лермонтова, 289 («Книга — почтой»);
420043 **Казань**, ул. Достоевского, 53;
252030 **Киев**, ул. Ленина, 42;
252142 **Киев**, пр. Вернадского, 79;
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 2;
252030 **Киев**, ул. Пирогова, 4 («Книга — почтой»);
277012 **Кишинев**, пр. Ленина, 148 («Книга — почтой»);
343900 **Краматорск** Донецкой обл., ул. Марата, 1 («Книга — почтой»);
660049 **Красноярск**, пр. Мира, 84;
443002 **Куйбышев**, пр. Ленина, 2 («Книга — почтой»);
191104 **Ленинград**, Литейный пр., 57;
199164 **Ленинград**, Таможенный пер., 2;
199004 **Ленинград**, 9 линия, 16;
220012 **Минск**, Ленинский пр., 72 («Книга — почтой»);
103009 **Москва**, ул. Горького, 19а;
117312 **Москва**, ул. Вавилова, 55/7;
630076 **Новосибирск**, Красный пр., 51;
630090 **Новосибирск**, Академгородок, Морской пр., 22 («Книга — почтой»);
142284 **Протвино** Московской обл., «Академкнига»;
142292 **Пушино** Московской обл., МР «В», 1;

- 620151 Свердловск, ул. Мамина-Сибиряка, 137 («Книга — почтой»);
700029 Ташкент, ул. Ленина, 73;
700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43;
700187 Ташкент, ул. Дружбы народов, 6 («Книга — почтой»);
634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18;
450059 Уфа, ул. Р. Зорге, 10 («Книга — почтой»);
450025 Уфа, Коммунистическая, 49;
720001 Фрунзе, бульв. Дзержинского, 42 («Книга — почтой»);
310078 Харьков, ул. Чернышевского, 87 («Книга — почтой»).

Иоганнес Дидерик ВАН-дер-ВААЛЬС

А. Я. Кипнис, Б. Е. Явелов



А. Я. Кипнис, Б. Е. Явелов

**Иоганнес
Дидерик
ВАН-дер-ВААЛЬС**

1 р. 20 к.



**ИЗДАТЕЛЬСТВО
«НАУКА»
Ленинградское
отделение**