

Универсальная газовая постоянная Д. И. Менделеева

Уравнение Клапейрона – Менделеева или уравнение состояния идеального газа устанавливает зависимость между параметрами идеального газа (давление, объем и температура). Оно используется в школьных курсах физики и химии, позволяет вычислить значения давления, объема, температуры и молярной массы ($n = m/M$).

В современном виде это уравнение записывают:

$$pV = nRT,$$

где p – давление, V – объем, n – количество вещества, T – температура.

Несмотря на широкое его использование, в доступной литературе по истории науки на вклад каждого из упомянутых ученых мало кто обращает внимание. Вместе с тем, разработка этого уравнения одна из интересных страниц в научной деятельности Д. И. Менделеева. Сам он, отмечая свои приоритеты, писал: «Всего более четыре предмета составили мое имя: периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциации и «Основы химии». И далее: «Вот об упругости при малых давлениях еще поныне, хотя прошло 30 лет, говорят мало. Но тут я надеюсь на будущее. Поймут же, что найденное мною и вообще важно для понимания всей природы и бесконечно малого».

Экспериментальное изучение и теоретическое обобщение термодинамических свойств газов, в частности, при низких давлениях, когда их свойства приближаются к свойствам идеальных газов, составляло предмет исследований Д. И. Менделеев в период с 1872 по 1881 гг., когда он возглавлял комиссию Русского технического общества. К началу этих работ в науку вошло уравнение состояния идеального газа, основанное на объединении газовых законов Бойля – Мариотта и Гей-Люссака:

$$pV = R(c+t),$$

где p – давление, V – удельный объем, R – частная газовая постоянная, экспериментально определявшаяся отдельно для каждого газа, t – температура газа, °С. Отмечают, что это уравнение приводилось уже в 1822 г. в работах Гей-Люссакма, в 1824 г. С. Карно, но получило название уравнение Клапейрона после того как он его привел в своей монографии.

Сложность использования этого уравнения заключалась в том, что входящая в него газовая постоянная R зависела от природы газа и состава смеси газов и требовало в каждом случае экспериментального определения.

Подытоживая результаты своих исследований в «Журнале русского физического и химического общества» в 1874 г., а затем в монографии «Об упругости газов» в 1875 г., Д. И. Менделеев предложил новое урав-

нение для газов, основанную на «совокупности законов Мариотта, Гэ-Люссака и Авогадро (Ампера–Жерара)...»:

$$ApV = KM(c+t),$$

где M – масса газа, кг, t – температура, °С, p – давление, мм рт. ст., V – объем газа, л, A – относительный вес газа при условии атомного веса водорода равного единице (в современной интерпретации это молярная масса), K – постоянная, равная 62, c – постоянная, равная 273. Значение постоянной K было определено им по данным для водорода, азота, кислорода, монооксида и диоксида углерода и воздуха. Расхождения не превышали 0,5 %.

Таким образом, в уравнение состояния идеального газа была введена газовая постоянная (K), которая была общая для всех газов, независимо от их природы. т. е. универсальная газовая постоянная. Способ вывода этой формулы Д. И. Менделеев стал приводить в своих «Основах химии».

В 1876 г. Д. И. Менделеев опубликовал свое уравнение в докладах Парижской академии наук, а в 1877 г. в английском журнале «Nature», в котором привел свое уравнение в форме:

$$apV = 845(273+t)m.$$

В последней публикации он уточнил значение универсальной газовой постоянной. Расхождение ее значение с современным связано с тем, что она измерялась в технической системе единиц: $R = 845$ кгс/кмоль·К. Для перевода этого ее значения в единицы СИ необходимо это число умножить на значение ускорения свободного падения ($g=9,8156$ м/с²). Получим значение универсальной газовой постоянной, равное 8,29482 Дж/моль·К, что на 0,24 % отличается от современного ее значения – $R = 8,31441$ Дж/(моль·К).

Материалы подготовил Д. И. Мычко.

Поздравляет с юбилеем

Сердечно поздравляем члена редакционной коллегия нашего журнала профессора кафедры аналитической химии Белгосуниверситета, доктора химических наук Александра Львовича Гулевича с 50-летием. Желаем ему творческих успехов и огромного личного благополучия.