

## ОТКРЫТИЕ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВЫМ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ПОСТОЯННОЙ

Д. Д. КАЛАФАТИ

Научная деятельность Д. И. Менделеева весьма многогранна. Сам он, подводя итоги научной работы, писал: «Всего более четыре предмета составили мое имя: периодический закон, исследование упругости газов, понимание растворов как ассоциаций и „Основы химии“». И, рассматривая эти направления, отмечал: «По-видимому, периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройкой и развитием обещает...» 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 мной и обще и важно для понимания всей природы и бесконечно малого» [1, с. 34].

Исследованием термодинамических свойств газов и паров, в том числе при малых давлениях, когда их свойства приближаются к идеальным газам, Д. И. Менделеев занимался многие годы с целью изучения физических законов состояния реальных и идеальных газов. Основные его работы, специально посвященные экспериментальному и теоретическому исследованию свойств газов, охватывают период с 1872 по 1881 г. [2, с. 224, 665]. Эти экспериментальные исследования в области разреженных газов привели его к фундаментальным теоретическим обобщениям.

В первой половине XIX в. в науку вошло уравнение состояния идеального газа, основанное на объединении двух газовых законов: Бойля — Мариотта и Гей-Люссака

$$pv = R(c + t), \quad (1)$$

где  $p$  — давление,  $v$  — удельный объем,  $t$  — температура газа, °C, а  $R$  — частная газовая постоянная, экспериментально определявшаяся отдельно для каждого газа. Как отмечалось в литературе (например, [3, с. 122]), это уравнение приводилось уже в 1822 г. в работах Гей-Люссака, использовалось в 1824 г. С. Карно для расчетов объема водяного пара при разных температурах и давлениях [4, с. 41], а после опубликования его в монографии Клапейрона в 1834 г., получившей широкую известность, указанное уравнение стали называть уравнением Клапейрона. Приводит это уравнение в 1-м издании своих «Основ химии» и Д. И. Менделеев, причем он отмечает, что уравнение содержит «...постоянную величину, характерную для каждого газа (и зависящую от основных свойств его частиц)» [2, с. 71]. Различие экспериментально определяемых постоянных в уравнениях в зависимости от рода газа, а также от состава смеси газов существенно затрудняло использование уравнения при расчетах.

Следует отметить, что Д. И. Менделеев участвовал в работе I Международного химического конгресса, проходившего в Карлсруэ в 1860 г., на котором окончательно было обосновано и введено понятие молекулы и признана справедливость закона Авогадро для идеальных газов о постоянстве объема моля различных газов при равных давлениях и температурах.



С 1872 г. Д. И. Менделеев проводит теоретические и экспериментальные исследования свойств газов, возглавляя комиссию Русского технического общества, результаты работ которой он обобщил в обширной монографии «Об упругости газов», опубликованной в 1875 г. Начинает он эту книгу с обобщения свойств идеальных газов: «Совокупность основных сведений о свойствах газов выражается тремя законами, показывающими отношение плотности газов к их упругости (закон Бойля и Мариотта), к их температуре (закон Гей-Люссака) и к химическому весу их частиц (закон Авогадро, Ампера и Жерара)» [5, с. 223]. Эта работа посвящена как экспериментальному, так и теоретическому изучению свойств реальных газов, их отклонению от законов идеальных газов.

В указанной монографии Д. И. Менделеев впервые показал возможность и целесообразность объединения всех трех перечисленных газовых законов в одно общее уравнение состояния идеальных газов. Однако еще до опубликования монографии он доложил это уравнение впервые на заседании Химического общества 12 сентября 1874 г. В выписке из протокола заседания отмечено: «Д. Менделеев сообщил общую формулу для газов, основанную на совокупности законов Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро (Ампера — Жерара)»... [2, с. 211]. 17 сентября 1874 г. эта формула была доложена на заседании Физического общества при Петербургском университете. В выпуске из протокола заседания указано: «Д. И. Менделеев сообщает об общей формуле для газов, обозначив через:  $M$  — вес газа в килограммах,  $t$  — температуру его по Цельсию,  $p$  — упругость его в метрах ртутного столба при  $0^\circ$ ,  $V$  — объем в литрах,  $A$  — частичный вес газа, приняв атомный вес водорода равным единице, из совокупности законов Мариотта (Бойля), Гей-Люссака и Авогадро (Ампера, Жерара), имеем для всех газов (и паров вдали от температуры кипения):

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

где  $K$  и  $c$  суть постоянные, первая близка к 62, вторая к  $273^\circ$ . Формула эта — общее известной формулы Клапейрона

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

ибо в последней  $R$  изменяется с природою и массою газа, а здесь  $K$  постоянна для всех газов. Эта формула упрощает все приближенные расчеты, относящиеся до газов и паров, когда можно допустить точную применимость трех названных законов» [2, с. 212]. Эти выписки из протоколов были опубликованы в том же году в «Журнале Русского химического и физического общества».

Таким образом, в 1874 г. было впервые опубликовано новое общее уравнение для всех идеальных газов, полученное на основе объединения не двух, как ранее, а трех законов идеальных газов с применением единой универсальной газовой постоянной. Это впервые приведенное значение универсальной газовой постоянной  $K=62$  при пересчете на техническую систему единиц следует умножить на удельный вес ртути 13,596 кг/л. Тогда найдем, что это первое значение, полученное Д. И. Менделеевым для универсальной газовой постоянной, отличается всего на 0,6% от современного ее значения.

Во введении к монографии «Об упругости газов» Д. И. Менделеев отмечает: «Вторая глава начинается выводом новой общей формулы для газов, основанной на трех законах, управляющих газами. Общеизвестная формула Клапейрона есть частный случай этой более общей формулы» [5, с. 229]. А после приведения новой формулы в тексте второй главы Д. И. Менделеев в примечании указывает: «Привожу способ вывода этой формулы, потому что, хотя она по существу и тождественна с известною формулою механической теории теплоты [Клапейрон:



$pV=R(c+t)$ ], но полнее ее и не содержит, как эта, опытной переменной  $R$ , зависящей от природы газа, а потому и общее ныне употребляемой» [5, с. 288].

Д. И. Менделеев придавал столь большое значение полученному им новому обобщенному уравнению состояния идеальных газов, что даже в оглавлении книги приводит формулу в тексте названия § 20 главы II, а в примечании к ней, прямо в оглавлении (что является беспрецедентным), пишет: «Вот простейший вывод этого уравнения», и приводит далее вывод [5, с. 584].

В 1876 г. Д. И. Менделеев опубликовал свое уравнение в докладах Парижской академии наук, где указывает: «Закон Мариотта, закон Гей-Люссака и закон Ампера и Авогадро, сделанный общепонятным Жераром, могут выразиться в совокупности уравнением

$$ApV=K(c+t)M. \quad (I)$$

Со времен Клапейрона совокупность двух первых законов выражается уравнением

$$pv=R(c+t). \quad (II)$$

Постоянная  $R$  изменяется с природой газа, тогда как значение  $K$  в уравнении (I) одно и то же для всех газов, поскольку они следуют этим трем законам» [6, с. 633].

В 1877 г. Д. И. Менделеев публикует свою формулу в английском журнале «Nature», где пишет: «Есть три закона для газов: закон Бойля и Мариотта,  $pV=\text{пост.}$ ; закон Гей-Люссака,  $V_t=V_0(1+\alpha t)$ ; и закон Ампера и Жерара  $\frac{aV}{m}=\text{пост.}$  (где  $a$  — молекулярный вес, а  $m$  — масса).

Их совокупность выражается для всех газов в общем виде уравнением

$$apV=845(273+t)m \quad [7, \text{с. } 653].$$

Здесь все величины приведены в технической системе единиц.

Наконец, Д. И. Менделеев это уравнение и его вывод вводит в свой фундаментальный труд «Основы химии» начиная с переработанного 3-го издания в 1877 г. [8].

Восстанавливая историческую заслугу Д. И. Менделеева в развитии уравнения состояния идеальных газов, что уже отмечалось специально [9, 10], это уравнение начиная с 1952 г. в нашей литературе обычно называют уравнением Клапейрона — Менделеева.

Однако указывать роль Д. И. Менделеева в создании обобщенного уравнения состояния идеальных газов еще недостаточно. Приведенные выше материалы показывают, что создание этого уравнения стало возможным только в результате открытия Д. И. Менделеевым и введением в уравнение состояния идеальных газов новой физической константы — универсальной газовой постоянной, единой для всех газов.

В работах Д. И. Менделеева на основе объединения трех основных законов идеальных газов не только теоретически доказано существование универсальной газовой постоянной, общей для всех газов, но в монографии «Об упругости газов» на основе собственных экспериментальных данных по шести разным газам: водороду, азоту, кислороду, окиси углерода, углекислому газу и воздуху — определено численное значение этой постоянной с расхождением между их значениями в пределах  $\pm 0,5\%$  [5, с. 289]. Выше приводилось первое значение универсальной газовой постоянной, приведенной в докладе 12 сентября 1874 г., в мало применяемых единицах измерения давления. Однако в дальнейшем Д. И. Менделеев продолжает уточнять величину универсальной газовой постоянной и в указанных выше обеих публикациях за границей приводит ее значение в технической системе единиц  $R_u=845 \text{ кгс}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$  [7, с. 653]. Если для перевода в современную систему СИ умножить это

значение на ускорение силы тяжести  $g=9,80665 \text{ м/с}^2$ , то полученная величина будет иметь погрешность всего 0,3% от современного значения универсальной газовой постоянной [11]:

$$R_{\mu}=8314,41(26) \pm 0,031 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$$

Универсальная газова постоянная, открытая и впервые количественно определенная Д. И. Менделеевым, чрезвычайно широко применяется в науке и технике.

По значению универсальной газовой постоянной  $R_{\mu}$  всегда может быть определена частная газова постоянная  $R$  как для чистого газа, так и для газовой смеси с известной мольной массой  $\mu$  по уравнению

$$R_{\mu}=\mu R$$

без каких-либо экспериментальных исследований, как это было до открытия Д. И. Менделеева. Она имеет значение и на молекулярном уровне, так как, например, постоянная Больцмана  $k=R_{\mu}/N_A$  равна отношению универсальной газовой постоянной к числу Авогадро  $N_A$ .

Во всех справочниках универсальная газова постоянная относится к ограниченному числу фундаментальных физических констант [11].

Следует отметить, что, как правило, фундаментальные физические константы носят имена открывших или определивших их ученых. Например, указанные выше или постоянная Планка, постоянная Стефана — Больцмана и др.

Поэтому есть все основания универсальную газовую постоянную  $R_{\mu}$  называть универсальной газовой постоянной Менделеева или просто постоянной Менделеева [12, с. 87]. Такое название подчеркивает бесспорный приоритет Д. И. Менделеева в открытии и определении этой фундаментальной физической константы и соответствует приведенной выше надежде Д. И. Менделеева на то, что его работы по исследованию свойств газов также будут по достоинству оценены в будущем.

#### Литература

1. Архив Д. И. Менделеева, Т. 1. Л.: Изд-во ЛГУ, 1951.
2. Менделеев Д. И. Соч. Т. VI. Газы. Издание АН СССР. М.: ГОНТИ, 1939. 692 с.
3. Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1981.
4. Карно С. Размышление о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу. — В кн.: Второе начало термодинамики/Под ред. Тимирязева А. К. М.: ГТТИ, 1933, с. 15—69.
5. Менделеев Д. И. Об упругости газов. Петербург, 1875. Соч. Т. VI.
6. Менделеев Д. И. Отступления в законах, относящихся к газам. — Compt. Rend. hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences. Paris, 1876, v. LXXXII, p. 412—415. Соч. Т. VI. М.: ГОНТИ, 1939.
7. Менделеев Д. И. Исследования над законом Мариотта. — Nature, т. 15. с. 498—500. Соч. Т. VI. М.: ГОНТИ, 1939. с. 642—653.
8. Менделеев Д. И. Основы химии. 3-е изд., 1877; 8-е изд., 1906.
9. Голоушкин В. Н. Уравнение состояния идеального газа Д. И. Менделеева. — Успехи физ. наук, 1951, т. 45.
10. Калафати Д. Д., Петухов Б. С. Развитие теоретических основ теплотехники. М.: ГЭИ, 1954.
11. Report of CODATA. Task Group on Fundamental Constants, August 1973. — CODATA Bull, 1973, № 11. Рекомендуемые согласованные значения фундаментальных физических постоянных. 1973. — Успехи физ. наук, 1975, т. 115, вып. 4.
12. Калафати Д. Д., Сычев В. В. К 100-летию универсальной газовой постоянной Д. И. Менделеева. — Теплоэнергетика, 1975, № 11.

#### D. I. MENDELEEV'S DISCOVERY OF THE UNIVERSAL GAS CONSTANT

D. D. KALAFATI

Detailed analysis of Mendeleev's contribution the improvement of the gas conditiior equation is undertaken in the article. It is concluded that the gas constant is rightfully defined as the Mendeleev constant.