

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКИЗ ИСТОРИИ ФИЗИКИ**УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА****В. Н. Голоушкин**

«1874. Считаю эту формулу (мною данную) существенно важной в физико-химическом смысле».

Д. И. Менделеев, 1899 г.¹

Клапейрон (1799—1864), французский инженер и учёный, состоявший в 1820—1830 гг. профессором Санкт-Петербургского института путей сообщения, в 1834 г. опубликовал статью «О движущей силе теплоты²».

В этой статье он, в частности, привёл зависимость между давлением, объёмом и температурой газа, полученную из комбинации закона Мариотта-Гей-Люссака:

$$p\upsilon = R(267 + t), \text{ где } R = \frac{p_0 \upsilon_0}{267 + t_0}.$$

(В то время коэффициент объёмного расширения газа считался равным $\frac{1}{267}$; $(267 + t)$ соответствует абсолютной температуре, понятие о которой в то время ещё не было введено.)

Это уравнение затем стали называть уравнением Клапейрона. Менделеев обратил внимание на то, что основные сведения о свойствах идеальных газов выражаются тремя законами: Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро-Ампера-Жерара, которые не являются совершенно точными. По его мнению, объяснения отступлений от этих законов были сомнительны из-за того, что не были проверены опытным путём, а вопросы, поднимаемые при этом, имели первостепенное значение для всего естествознания. Поэтому он часто обсуждал проекты получения полных и точных опытных данных об изменении давления газов с переменной их объёмов, температур и природы.

Для осуществления намечаемых проектов требовались долгие годы работы, а самое главное — большие денежные средства, которых Менделеев не имел.

Наконец, в 1872 г. ему удалось с помощью Русского технического общества получить необходимые средства и приступить к исследованиям над упругостью газов, которые были ранее задуманы. Результатом этой большой работы явился капитальный труд «Об упругости газов», опубликованный в 1875 г.

Свой труд Менделеев рассматривал также как возможную причину побудить молодых учёных к изучению природы газов и к распространению точных методов для их исследований. Цена прямые практические приложения точных наук, Менделеев, как бы извиняясь, говорит о том, что немного из сделанного им может иметь прикладное значение, хотя его труд и имел другую цель.

Упоминая о том, что техника всё более сближается с практикой опытных наук и что лабораторные приёмы очень часто целиком переходят в заводские и вообще технические, Менделеев выражает надежду, что его мастика (§ 29, 30), ртутный насос без кранов (§ 33), новый способ изготовления барометров (§ 42), дифференциальный барометр (глава V), особенно его применение для нивелирования, способ калибрования трубок (§ 64—71), опыты над сопротивлением трубок разрыву (§ 73—74), новое устройство катетометров (§ 80) и способы наблюдения с их помощью (§ 79) будут полезны в техническом отношении. Практика подтвердила уверенность Менделеева.

В этой работе Менделеев помимо огромного опытного материала изложил новое уравнение состояния для идеальных газов, возникшее в процессе его исследований. Таким образом, потребности практики вызвали появление нового газового уравнения, более совершенного и общего, чем уравнение Клапейрона.

Уравнение состояния, выведенное Менделеевым в 1872—1874 гг., позволяло элементарными приёмами разобрать возможные погрешности в опытах о сжимаемости газов, а это было необходимо для оценки способа наблюдения. Кроме того, предполагая природу газа и его массу неизменной, Менделеев из своего уравнения получал формулу Клапейрона.

С этим уравнением Менделеев в начале познакомил русских учёных, доложив его 12 сентября 1874 г.³ на заседании Химического общества, а 17 сентября⁴ — на заседании Физического общества при Санкт-Петербургском университете.

В протоколах заседаний общества записано, что Менделеев сообщил общую формулу для газов, основанную на совокупности законов Мариотта, Гей-Люссака и Авогадро (Ампера-Жерара). Формула его полнее и общее известной формулы Клапейрона, так как

если в последней постоянная изменяется с природой и массой газа, то в формуле Менделеева она постоянна для всех газов. Формула упрощает все приближённые расчёты, относящиеся до газов и паров, когда можно допустить точную применимость трёх названных законов. Она оправдывается существующими данными и может быть справедлива даже при отступлении от одного из трёх законов.

После этого Менделеев послал об этом заметку в Записки Парижской Академии наук ⁵, и в январе 1877 г. по просьбе редакции журнала Nature ⁶, сообщая научному миру Англии результаты своих исследований над законом Бойля-Мариотта, приводит своё уравнение.

Это же уравнение он вводит и в своих «Основах химии», начиная с 3-го издания ⁷ в главе VII «Частицы и атомы» и в добавлениях к ней ⁸. Впервые сам Менделеев публикует уравнение и даёт его вывод в своём сочинении «Об упругости газов» (§ 20 этого сочинения ¹⁰ называется «Общие уравнения для газов»...):

$$KAP = \frac{M}{V} (C + T).$$

«Дабы выразить абсолютными величинами зависимость между объёмом и упругостью, необходимо принять во внимание массу и температуру газа, однако в отдельных наблюдениях, где температура и масса остаются постоянными, можно значительно упростить дело определения искомой зависимости, как это и делалось в большинстве произведённых до сих пор исследований. Если... назвать через P — давление или упругость, T — температуру, V — объём и M — массу или, при постоянном напряжении тяжести, вес газа, то для данного газа зависимость этих величин, как известно, выразится равенством

$$K_i PV = M(C_0 + T),$$

где коэффициент K_i постоянен для данного газа и зависит от его природы, а постоянное C_0 (так называемая температура абсолютного нуля) останется одинаковым для всех постоянных газов. Приняв во внимание закон Авогадро (Ампера и Жерара), по коему плотности газов пропорциональны весу их частиц, и называя через A_i частичный (молекулярный. — В. Г.) вес газа, точно определяемый путём химического исследования, мы имеем по этому закону, что

$$K_i : A_i = K_0 : 1,$$

где K_0 для всех газов (считая их совершенными *) есть величина

*) В русской физико-химической литературе III четверти XIX в. вместо современного названия «идеальный газ» употреблялся термин «совершенный газ».

постоянная, а потому

$$K_0 A_i P = M(C_0 + T). \quad (I)$$

Такова самая общая формула, выражающая свойства совершенного газа; в ней с переменной природы газа меняется только A ⁹ (вся разрядка, за исключением слов «совершенного газа», моя. — В. Г.). «В опыте можно менять: A_i , т. е. природу газа, ибо тогда его частичный вес переменяется, P , V , M и T , коэффициенты же K_0 и C_0 останутся постоянными, если в точности справедливы выше исчисленные законы. Численное значение K_0 и C_0 будет меняться при этом только от изменения единиц, в коих выразим A_i , P , V , M и T » ⁹.

Далее, приводя для разных газов значения K_0 , незначительно отличающиеся друг от друга, Менделеев объясняет это погрешностями в определении A , P , V , M и T и неточностями законов, служащих для вывода формулы (I).

Вывод формулы Менделеев даёт двумя способами, один из которых, более простой, приведён ниже:

«Если при объёме = 1 масса газа = K , то при объёме = V она будет $M = KV$. Если при давлении = 1 масса газа = K_1 , то по закону Мариотта при давлении P она будет = $K_1 P$. Если при весе частицы = 1 масса газа = K_2 , то по закону Авогадро-Жерара при частичном весе A масса газа будет = $K_2 A$. Если при абсолютной температуре = 1 масса газа = K_3 , то при абсолютной температуре $C + T$ она будет по закону Гей-Люссака равна $\frac{K_3}{C + T}$ ».

Поэтому если одновременно будут изменяемы V , A , P и $C + T$, то масса газа будет

$$M = \frac{K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{C + T} V A P,$$

а поэтому, приняв $K \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K$, получим

$$\frac{M}{V} (C + T) = K A P,$$

где K есть величина для всех газов постоянная, если верны вышеупомянутые законы. Величина K есть масса или вес единицы объёма газа, имеющего частичный вес = 1, при давлении = 1 и при абсолютной температуре = 1» ¹⁰.

В 5-м издании «Основ химии» он придаёт формуле (I) несколько иной вид, так как употребляет иные обозначения и выражает величины в другой системе единиц.

Придав ей следующий вид: $pV = 6255 \frac{m}{M} (273 + t)$, Менделеев говорит, что «вместо формулы $pV = R (273 + t)$, где R изменяется с массой и природой газа, можно применять вышеприведённую формулу, а взяв вес газа m , равный весу его частицы (граммолекулы. — В. Г.), получим $pV = 6255 (273 + t)$ для всех газов»¹¹.

В 8-м издании «Основ химии» (1906) Менделеев, повторяя изложение вывода уравнения, данного им в 5-м издании, даёт постоянной величине исправленное значение 6200 вместо прежних 6255, а затем, выражая молекулярный вес в граммах и принимая в расчёт, что объём граммолекулы для идеальных газов равен 22,412 литра (Бертело Д., 1904) и температура абсолютного нуля равна 273,09° С, получает уравнение состояния для данного веса идеального постоянного газа в виде

$$pV = \frac{22,412}{273,09} (273,09 + t), \quad (A)$$

где p выражено в атмосферах и V — в литрах.

Переходя отсюда к виду формулы, данной им много раньше, выразив давление в атмосферах, а объёмы в литрах, и обозначив молекулярный вес буквой M , Менделеев получает уравнение состояния для m граммов идеального газа

$$pV = 0,08207 \frac{m}{M} (273,09 + t). \quad (B)$$

Последняя формула «общее, шире и позволяет больше приложений»¹².

Если перейти к современным обозначениям, то мы получим широко известную формулу $pV = \frac{m}{\mu} RT$, имя творца которой оказалось забытым.

Изложенное выше позволяет исправить допускаящуюся ранее ошибку и уравнение состояния идеальных газов (выведенное Менделеевым ещё в 1874 г.)

$$pV = \frac{m}{\mu} RT$$

впредь именовать уравнением Менделеева, а R — газовую постоянную для граммолекулы, величина которой одинакова для всех газов, — называть газовой постоянной Менделеева.

Формуле, объединяющей законы Бойля-Мариотта и Гей-Люссака и потерявшей с открытием уравнения Менделеева своё значение, можно не присваивать никакого названия.

Только невнимательным отношением официальной науки царской России к творчеству русских учёных можно объяснить имевшую место историческую несправедливость в наименовании одного из основных уравнений современного учения о газообразном состоянии вещества *).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Менделеев, Литературное наследство, т. I, 1939, стр. 68.
2. Клапейрон, Ann. d. Physique **59**, 451, 464, 569 (1843). (Из Jour. de l'école polyt., 1834, 14.)
3. ЖРФХО **6** (часть хим.), вып. 7, отд. I, стр. 208.
4. ЖРФХО **6** (часть физич.), вып. 7, отд. I, стр. 121.
5. Comptes Rendus Paris **82**, 412 (1876).
6. Nature **15**, 500 (1877).
7. Д. И. Менделеев, Основы химии, 3-е изд., 1877 г., стр. 440, 442.
8. Д. И. Менделеев, Основы химии, 8-е изд., 1905 (по 13-му изд. 1947 г.), т. I, 235, 535.
9. Д. И. Менделеев, Об упругости газов, ч. I, § 20, 1875.
10. Там же, примечание к § 20.
11. Д. И. Менделеев, Основы химии, 5-е изд., 1889, стр. 240.
12. То же, 13-е изд. (перепечатка с 8-го изд.), 535, 536.
13. Успехи химии **20**, вып. 1, 132, 133 (1951).

*) Собирая материал для истории физического отделения РФХО в декабре 1949 г. и обратив внимания на доклад Менделеева об уравнении состояния, я начал более подробное исследование этого вопроса.
