

О ЗАКОНЕ ДАЛЬТОНА

Д.т.н., проф. В Эткин

Показано, что в смесях газов со взаимодействующими компонентами закон Дальтона уступает место более общему соотношению, согласно которому давление смеси равно усредненному значению из давлений чистых газов, найденных при той же плотности и температуре

1. Введение. Французский химик и физик Гей-Люссак, изучая в начале XIX столетия химические реакции в различных газах, обнаружил, что газы образуются и исчезают в простых целочисленных объемных отношениях. Гей-Люссак опубликовал свои наблюдения, не делая из них никаких выводов [1]. Это сделал спустя три года итальянский химик А. Авогадро. Он предположил, что *равные объемы* любых газов содержат *равное число молекул*. Впоследствии эта гипотеза подтвердилась в многочисленных экспериментах и стала именоваться законом Авогадро. При этом молярный объем любого газа при нормальных условиях (температура 0°C и давление 1 атм.) оказался равным $22,4\text{ л}$. Следующим шагом была найдена постоянная Авогадро N_A – число молекул газа в 1 моле любого вещества, оказавшееся равным $6,02 \cdot 10^{23}$. Так были заложены основы молекулярно-кинетической теории газов (МКТ), объяснявшей их свойства не зависящим от природы вещества движением его молекул.

Значительные успехи этой теории в объяснении таких свойств газов, как их давление и температура, привели к представлению об идеальном газе как газе, лишенном индивидуальных особенностей вследствие пренебрежимо малого взаимодействия между его молекулами. Этот успех стал особенно значительным после того, как Д.И. Менделееву (1874) пришла блестящая идея записать закон Клапейрона (1834)

$$pV = mRT \quad (1)$$

для 1 моля газа с объемом V_μ и тем самым установить универсальность коэффициента пропорциональности μR между давлением газа p и его абсолютной температурой:

$$pV_\mu = \mu RT, \quad (2)$$

где $V_\mu = 22,4\text{ л/моль}$ – объем, занимаемый молем μ идеального газа; $\mu R = R_\mu = 8314$ – так называемая универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К.

Это уравнение явилось первым из замечательных обобщений в физике, благодаря которому свойства разных веществ выражались через одни и те же основные величины. Так постепенно различия индивидуальных веществ, проявившиеся в законе кратных отношений, стали уходить на задний план, уступая место их общим свойствам, не зависящим от природы вещества. Своего апогея эта тенденция достигла, когда давление смеси различных газов стали рассматривать как результат обмена импульсом между молекулами и стенками сосуда безотносительно к их природе, а саму смесь – как один газ. Отражением этой концепции явился закон Дальтона (1801), согласно которому давление смеси химически не реагирующих газов равно сумме парциальных давлений p_i всех его компонентов¹⁾:

$$p = \sum_i p_i(V, T). \quad (3)$$

¹⁾ При этом под парциальным (частичным) давлением i -го газа $p_i(V, T)$ понимается давление, под которым находился бы он, один занимая в том же количестве молекул объем смеси V при той же температуре T .

Убежденность в непогрешимости этого закона была столь велика, что его стали считать применимым и к реальным (взаимодействующим) газам при значениях температур и давлений, далёких от критических. Между тем заложенное в законе Дальтона молчаливое допущение о независимости давления в смеси газов от их состава и индивидуальных свойств компонентов плохо согласуется с той ролью, которую играет парциально давление в различных физико-химических процессах.

2. Паралогизм закона Дальтона. Известно, что растворимость в жидкости каждого из компонентов газовой смеси, находящейся над жидкостью, при постоянной температуре пропорциональна его парциальному давлению и зависит от природы газа (закон Генри). От парциального давления зависит точка росы (Dew Point) – температура, при которой данный газ становится насыщенным по воде, а также точка образования инея (Frost Point) – температура, при которой данный газ становится насыщенным по отношению ко льду. Таким образом, поведение компонентов реальной смеси зависит именно от их «избирательного» взаимодействия компонентов между собой, тогда как остальные компоненты для них как бы отсутствуют. Это обстоятельство указывало на то, что поведение того или иного газа в смеси зависит от расстояния между молекулами именно взаимодействующих веществ. С особой убедительностью это проявляется в тепловых и объемных эффектах, возникающих в процессе смесеобразования. Они возникают вследствие отличия парциальных свойств (в данном случае парциальной молярной энтропии s_k и парциального молярного объема v_k данного компонента) в смеси и их молярных значений в свободном пространстве до смешения s_{ko} и v_{ko} ¹⁾. Эти тепловые и объемные эффекты выражаются в термодинамике необратимых процессов «теплотой переноса» и «работой переноса» диффундирующего компонента q^*_k и w^*_k [2]:

$$q^*_k = T(s_k - s_{ko}); w^*_k = p(v_k - v_{ko}). \quad (4)$$

Таким образом, само содержание понятия парциальной величины связано с существованием избирательного взаимодействия между молекулами какого-либо сорта, что проявляется в изменении состояния неидеальной смеси в процессах изменения ее состава и легло в основу разработанной в рамках неравновесной термодинамики теории процессов смесеобразования [3]. Поэтому использование формально введенного понятия парциального давления для описания поведения идеальной смеси (где между парциальными молярными величинами и их молярными величинами отсутствует) выглядит по меньшей мере нелогичным.

3. Переформулирование закона Дальтона. Попытаемся найти иную формулировку закона Дальтона, выражающую давление смеси газов без использования понятия парциального давления. Для этого будем исходить непосредственно из уравнения Клапейрона (2), представив его в виде:

$$p(\rho, T) = \rho RT. \quad (5)$$

Здесь подчеркивается, что давление k -го газа рассматривается как функция его плотности $\rho = m/V$ и температуры T . Плотность газа в смеси ρ можно представить как среднюю величину $\rho = \sum_k r_k \rho_k$, где r_k – объемная (молярная) доля этого газа в смеси. Тогда и давление в смеси предстанет как усредненная величина

$$p(\rho, T) = \sum_k r_k p_k(\rho_k, T) \quad (6)$$

¹⁾ Напомним, что под парциальной молярной энтропией или объемом k -го компонента понимается приращение энтропии S или объема V смеси при вводе в нее 1 моля этого вещества при неизменной температуре и давлении.

из давлений чистых k -х компонентов $p_k(\rho_k, T)$ как функций его плотности ρ_k и температуры T , найденных обычным путем из таблиц термодинамических свойств газов или из уравнения Клапейрона-Менделеева. Таким образом, *давление смеси представляет собой среднее значение из давлений компонентов при той же плотности и температуре, что и в смеси.*

4. Обсуждение результатов. Отличие приведенной формулировки от закона Дальтона состоит в том, что в ней не используется понятие парциального давления и условие, чтобы какой-либо компонент системы занимал весь предоставленный ему объем смеси. Тем самым не вносится искажение, вызванное изменением среднего расстояния между его молекулами, которое имеет решающее значение при определении величины внутренней потенциальной энергии газа. Между тем именно это взаимодействие и ответственно за те явления, которые связаны с понятием парциального давления, в частности, за отклонение свойств реальных газов от идеальных. Поэтому есть все основания ожидать, что и погрешности в результатах расчета давления в смеси газов по выражению (7) по мере удаления газов от идеальных будут меньше, чем при использовании закона Дальтона. В качестве подтверждения сказанного рассмотрим пример определения давления в смеси азота N_2 и водорода H_2 , приведенный в [4]. Пусть мы имеем смесь $\frac{1}{4}$ моля азота (молекулярная масса $\mu_1 \approx 28$) и $\frac{3}{4}$ моля водорода ($\mu_2 \approx 2$ кг/кмоль), занимающую объем $V = 49,54$ л. при температуре $T = 273$ К. Удельные объемы этих газов, найденные обычным образом для 1 кмоль смеси ($N=1$), равны соответственно:

$$v_1 = V/\mu_1 \cdot N = 49,54/28 \approx 1,7 \text{ л/кг}; \quad v_2 = V/\mu_2 \cdot N = 49,54/2 \approx 24,8 \text{ л/кг}. \quad (7)$$

Для этих значений v_1 и v_2 и температуре $T = 273$ К по таблицам термодинамических свойств этих газов находим $p_1 = 830$ бар; $p_2 = 666$ бар [4]. Отсюда по формуле (7) находим давление смеси $p = 706$ бар. Измеренное значение давления в этих условиях составило 700 бар, что весьма близко к расчетному. В то же время для давления смеси, найденному по закону Дальтона (3), давление составит $p = R_\mu T/V = 8314 \cdot 273/49,54 \cdot 10^{-3} \approx 470$ бар [4], что очень далеко от его экспериментального значения. Таким образом, закон Дальтона дает верные результаты только тогда, когда газы в смеси действительно не взаимодействуют, а давления $p_k(\rho_k, T)$ любых компонентов смеси имеют одно и то же значение. В этом отношении закон Дальтона следует рассматривать как частный случай закона (7) при приближении состояния компонентов системы к идеально-газовому.

Характерно, что не только давление смеси, но и другие теплофизические свойства реальных газов (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, теплоемкость и т.п.) при не очень больших плотностях также могут рассчитываться как усредненная величина из соответствующих свойств всех компонентов смеси [4]. Это вынуждает внимательней отнестись к выводам, полученным на основании приложения МКТ к реальным газам и жидкостям. Следует ожидать, что выводы статистической механики приложимы к той части физико-химических явлений в жидкостях и газах, которые являются чисто стохастическими и не связаны с упорядоченной составляющей внутренней энергии системы. Это относится не только к энтропии, статистическое обоснование которой приводит к множеству противоречий в термодинамике [5], но, как видим, и в приложении МКТ к газам.

Литература

1. *Gay-Lussac, J. L. Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs // Annales de chimie. — 1802. — Vol. XLIII. — P. 137.*
2. *Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии. Тольятти, 1999, 228 с.*
3. *Эткин В.А. Энергодинамика (синтез теорий переноса и преобразования энергии) — СПб.; «Наука», 2008.- 409 с.*

4. Вукалович М.П., Новиков И.И. Техническая термодинамика. – М.: Энергия, 1968. 496 с.
5. Эткин В.А. Паралогизмы термодинамики. – Saarbrücken, Palm. Acad. Publ., 2015. 353 с.