

Кузьмичев Сергей Дмитриевич

*Кандидат физико-математических наук,
доцент кафедры общей физики Московского
физико-технического института (МФТИ),
преподаватель лицея №11 «Физтех», г. Долгопрудный.*



Закон Дальтона

Статья посвящена закону Дальтона и его применению для описания состояния смеси идеальных газов. Рассмотрены вопросы, связанные с расчётом давления, плотности и молярной массы смеси газов на примерах решения конкретных задач. Приведён пример решения задачи, где закон Дальтона используется для расчёта величин, характеризующих состояние влажного воздуха.

1. Теоретическое введение

При описании природных явлений и процессов в технических устройствах приходится иметь дело не только с одним газом (кислородом, водородом и т.п.), но и со смесью нескольких газов. Воздух, являющийся смесью азота, кислорода, углекислого газа, аргона и других газов, – наиболее часто упоминаемый пример смеси газов.



Допустим, что смесь из N различных газов находится в равновесном состоянии в сосуде объёмом V при абсолютной температуре T . От чего зависит общее давление P в сосуде, заполненном смесью газов?

Исследованием этого вопроса в начале XIX века занимался английский химик Джон Дальтон (1766–1844). Давление P_1 , которое производил бы каждый из газов, составляющих смесь, если удалить остальные газы из сосуда, называют *парциальным давлением* этого газа. Парциальный (от латинского слова pars – часть) – частичный, отдельный. Дальтоном экспериментально установлено, что для достаточно разреженных газов давление смеси газов, химически не взаимодействующих между собой, равно

сумме парциальных давлений компонентов смеси:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_N. \quad (1)$$

Сейчас этот закон называют *законом Дальтона*.

В смеси идеальных газов каждый из газов ведёт себя независимо от других газов, и его состояние описывается уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$P_1 V = \frac{m_i}{\mu_i} RT = \nu_i RT. \quad (2)$$

Здесь m_i , μ_i и ν_i – масса, молярная масса и количество молей i -го газа.

Если теперь в равенство (1), выражающее закон Дальтона, подставить значения парциальных давлений из (2), то после несложных преобразований можно получить уравнение, описывающее состояние смеси идеальных газов:

$$\begin{aligned} PV &= \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} + \dots + \frac{m_N}{\mu_N} \right) RT = \\ &= (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_N) RT = \frac{m}{\mu} RT, \end{aligned} \quad (3)$$

где $m = m_1 + m_2 + \dots + m_N$ – масса смеси, а μ – молярная масса смеси

газов (об этой величине более подробно см. в задаче 3).

Опытные данные показывают [1], что уравнение состояния идеального газа и закон Дальтона хорошо выполняются для большинства реальных газов и их смесей в широком диапазоне температур и давлений. Отклонения от этих законов становятся заметными при давлениях, существенно превышающих нормальное атмосферное давление, а также при температурах ниже критических, когда газ настолько охлаждён, что приближается к состоянию сжижения. В текстах задач, посвящённых газовым процессам, редко можно встретить прямое указание на то, можно ли считать газ в данной задаче идеальным или нет. Из сказанного выше следует, что если газ не помещён в экстремальные условия (сверхвысокие давления и сверхнизкие температуры), то вполне допустимо использование уравнения Менделеева – Клапейрона и закона Дальтона для описания состояния этого газа.

Рассмотрим несколько примеров решения задач, в которых требуется применение закона Дальтона.

2. Примеры решения задач

Задача 1. В сосуде объёмом 40 л находится смесь из гелия массой $m_1 = 12$ г и азота массой $m_2 = 56$ г при температуре $t = 27^\circ \text{C}$. Определить парциальные давления азота и гелия, а также общее давление в сосуде.

Решение. Из уравнения Менделеева – Клапейрона для парциальных давлений гелия (He) и азота (N_2) имеем:

$$P_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}}{4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \approx \\ &\approx 1,87 \cdot 10^5 \text{ Па}, \end{aligned}$$

$$P_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V} =$$

$$\begin{aligned} &= \frac{56 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 300 \text{ К}}{28 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль} \cdot 40 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \approx \\ &\approx 1,24 \cdot 10^5 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Используя закон Дальтона, находим общее давление в сосуде:

$$P = P_1 + P_2 \approx 3,1 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Задача 2. В сосуде объёмом $V = 1$ л находится смесь атомарного азота (N) и молекулярного азота (N_2) общей массой $m = 0,3$ г. Масса молекулярного азота в четыре раза больше массы атомарного азота. Температура в сосуде $t = 1500^\circ C$. Определите давление газовой смеси в сосуде.



Решение. Пусть m_1 – масса атомарного азота, а m_2 – масса молекулярного азота. С учётом того, что $m_2 = 4m_1$ и $m = m_1 + m_2$, имеем

$$m = 5m_1, \quad m_1 = \frac{1}{5}m = 0,06 \text{ г},$$

$$m_2 = \frac{4}{5}m = 0,24 \text{ г}.$$

Из уравнения Менделеева – Клапейрона для парциальных давлений атомарного азота (N) и молекулярного азота (N_2) имеем

$$P_1 = \frac{m_1 RT}{\mu_1 V} =$$

$$= \frac{0,06 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 1773 \text{ К}}{14 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \approx$$

$$\approx 0,63 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$P_2 = \frac{m_2 RT}{\mu_2 V} =$$

$$= \frac{0,24 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 1773 \text{ К}}{28 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \approx$$

$$\approx 1,26 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Теперь для давления газовой смеси получаем

$$P = P_1 + P_2 \approx 1,89 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Задача 3. Найти плотность и молярную массу смеси кислорода массой $m_1 = 64$ г и азота массой $m_2 = 56$ г при температуре $t = 27^\circ C$ и давлении $P = 10^5$ Па. Молярная масса

кислорода $\mu_1 = 32 \cdot 10^{-3}$ кг/моль,

азота $\mu_2 = 28 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Решение. Плотность любого газа, согласно определению, равна отношению массы газа к его объёму:

$$\rho = \frac{m}{V}.$$

Из уравнения Менделеева – Клапейрона для плотности идеального газа получим выражение

$$\rho = \frac{P\mu}{RT}, \quad (4)$$

где P – давление, μ – молярная масса газа, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура газа.

Эта формула применима и к смеси идеальных газов, так как смесь идеальных газов тоже представляет собой идеальный газ.

Найдём теперь молярную массу смеси газов. Пусть P_1 и P_2 – парциальные давления кислорода и азота соответственно, V – объём смеси, T – её температура. Тогда, согласно

уравнению Менделеева – Клапейрона, имеем

$$P_1 V = \frac{m_1}{\mu_1} RT, \quad P_2 V = \frac{m_2}{\mu_2} RT.$$

Сложив почленно эти уравнения, получим

$$(P_1 + P_2)V = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT.$$

Учитывая, что, согласно закону Дальтона, $P = P_1 + P_2$, будем иметь

$$PV = \left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT. \quad (5)$$

Сравнивая уравнения (3) и (5), получим

$$\frac{m_1 + m_2}{\mu} = \frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}.$$

Отсюда для молярной массы μ смеси газов имеем соотношение:

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}}. \quad (6)$$

Подставляя это выражение в формулу (4), найдём плотность смеси двух газов:

$$\rho = \frac{P(m_1 + m_2)}{\left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2} \right) RT}. \quad (7)$$

После подстановки в формулы (6) и (7) числовых значений получим для молярной массы и плотности смеси азота и кислорода:

$$\mu = 30 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}, \quad \rho = 1,2 \text{ кг/м}^3.$$

Задача 4. Сосуд вместимостью $V = 2 \text{ дм}^3$ разделён на две равные части полупроницаемой неподвижной перегородкой. В первую половину сосуда введена смесь аргона массой $m_a = 20 \text{ г}$ и водорода массой $m_b = 2 \text{ г}$, во второй половине сосуда – вакуум. Через перегородку может диффундировать только водород. Какое давление установится в первой половине сосуда после окончания

процесса диффузии? Во время процесса поддерживается постоянная температура $t = 20^\circ \text{C}$. Указание: в состоянии термодинамического равновесия парциальные давления водорода по обе стороны перегородки равны.

Решение. После окончания процесса диффузии водород равномерно распределится по объёму всего сосуда. При этом его давление в любой части сосуда будет одним и тем же и составит

$$P_b = \frac{m_b RT}{\mu_b V} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К}}{2 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} \cdot 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \approx 1,217 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Давление оставшегося в первой половине сосуда аргона равно

$$P_a = \frac{m_a RT}{\mu_a \cdot (V/2)} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 293 \text{ К}}{40 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} \cdot 10^{-3} \text{ м}^3} \approx 1,217 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Полное давление в первой половине сосуда найдём из закона Дальтона:

$$P = P_b + P_a \approx 2,4 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

Задача 5. Определите отношение массы 1 м^3 сухого воздуха к массе 1 м^3 воздуха с относительной влажностью $\varphi = 50\%$. Обе порции воздуха взяты при давлении $P = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $t = 20^\circ \text{C}$. Давление насыщенных паров воды при температуре 20°C равно $P_{\text{нас}} = 2,3 \text{ кПа}$, молярную массу сухого воздуха считать равной $\mu_{\text{св}} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$.

Решение. Для массы сухого воздуха $m_{\text{св}}$, находящегося в объёме V

при температуре T , из уравнения Менделеева – Клапейрона имеем

$$m_{\text{св}} = \frac{PV\mu_{\text{св}}}{RT}. \quad (8)$$

Найдём теперь массу влажного воздуха $m_{\text{вв}}$. Влажный воздух можно рассматривать как смесь сухого воздуха и паров воды. Пусть P_1 и P_2 , m_1 и m_2 – парциальные давления и массы сухого воздуха и водяного пара в этой смеси соответственно, V – объём смеси, T – её температура. Тогда уравнения Менделеева – Клапейрона для каждой компоненты смеси запишутся в виде:

$$P_1V = \frac{m_1}{\mu_{\text{св}}}RT, \quad P_2V = \frac{m_2}{\mu_{\text{п}}}RT.$$

Здесь $\mu_{\text{п}} = 18 \cdot 10^{-3}$ кг/моль – молярная масса водяного пара. Масса $m_{\text{вв}}$ влажного воздуха в объёме V определится из соотношения

$$m_{\text{вв}} = m_1 + m_2.$$

Начнём с определения массы пара. По условию задачи дана влажность воздуха. Тогда давление водяных паров равно

$$P_2 = \frac{\varphi}{100\%} P_{\text{нас}} = 0,5 P_{\text{нас}}.$$

Используя последнее соотношение и уравнение состояния для пара, находим

$$m_2 = \frac{0,5 P_{\text{нас}} V \mu_{\text{п}}}{RT}.$$

Давление P_1 сухого воздуха оп-



ределим из закона Дальтона:

$$P_1 = P - P_2 = P - 0,5 P_{\text{нас}}.$$

Тогда для массы m_1 сухого воздуха в смеси имеем

$$m_1 = \frac{(P - 0,5 P_{\text{нас}}) V \mu_{\text{св}}}{RT}.$$

Теперь для массы влажного воздуха получаем

$$\begin{aligned} m_{\text{вв}} &= m_1 + m_2 = m_1 = \\ &= \frac{(P - 0,5 P_{\text{нас}}) V \mu_{\text{св}}}{RT} + \frac{0,5 P_{\text{нас}} V \mu_{\text{п}}}{RT} = (9) \\ &= \frac{V(P\mu_{\text{св}} - 0,5 P_{\text{нас}}(\mu_{\text{св}} - \mu_{\text{п}}))}{RT}. \end{aligned}$$

Окончательно для отношения масс сухого воздуха и влажного воздуха из соотношений (8) и (9) находим

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{св}}}{m_{\text{вв}}} &= \frac{P\mu_{\text{св}}}{P\mu_{\text{св}} + 0,5 P_{\text{нас}}(\mu_{\text{п}} - \mu_{\text{св}})} = \\ &= \frac{1}{1 + 0,5 \left(\frac{P_{\text{нас}}}{P} \right) \left(\frac{\mu_{\text{п}}}{\mu_{\text{св}}} - 1 \right)} \approx 1,004. \end{aligned}$$

Литература

1. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М., Энергоатомиздат, 1991.