

ФИЗИКА

УДК 621.311.22(075.8)

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА И ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

В.Г. Киселёв

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
г. Санкт-Петербург, Россия
kis_vg@mail.ru

Резюме: В статье на базе модернизированной физико-химической модели «идеальный газ», предполагающей наличие у него химической энергии, и теории термодинамических потенциалов произведено исследование изотермического расширения идеального газа. Рассмотрение данного явления осуществлено как для обратимого, так и необратимого вариантов развития процесса, включая и такой его крайний случай, как расширение идеального газа в пустоту. В работе выявлена и обоснована возможность исследования процесса расширения идеального газа с использованием метода термодинамических потенциалов. На основе проведённого анализа получены результаты, аналогичные получаемым при исследовании данных процессов традиционным способом. С другой стороны, применение «химического» и «электрохимического» методов исследования позволило увеличить арсенал средств, используемых для изотермического расширения идеального газа, и получить адекватное объяснение эффектов локального нагрева и охлаждения и ряда других явлений, имеющих место при проведении классического опыта Гей-Люссака.

Ключевые слова: идеальный газ, изотермическое расширение идеального газа, термодинамический потенциал, энергия Гиббса, энергия Гельмгольца.

THE ISOTHERMAL EXPANSION OF PERFECT GAS AND THE CHEMICAL AFFINITY

V.G. Kiselev

Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University, St.Petersburg, Russia
kis_vg@mail.ru

Abstract: In the article on the base of the modernized physical chemistry model “the perfect gas” of the assuming the presence in it chemical energy and theory of thermodynamic potentials is produced a study of the isothermal expansion of perfect gas. The examination of this phenomenon is realized both for that reversed and not reversed of the versions of the development of process, including this limiting case as the expansion of perfect gas into the void. In the work, the possibility of investigating the process of expanding the perfect gas with the use of a method of thermodynamic potentials is revealed and substantiated. On the basis of the analysis conducted are obtained the results analogous obtained with a study of the data of processes by traditional method. From other side the application “chemical” and “electrochemical” methods of study made it possible to increase the arsenal of the means of those utilized for the isothermal expansion of perfect gas and to obtain the adequate explanation of the effects of local heating and cooling and number of other phenomena, which occur with conducting of the classical experience of Gay-Lussac.

Keywords: *perfect gas, the isothermal expansion of perfect gas, thermodynamic potential, energy of Gibbs, Helmholtz's energy.*

Введение

В соответствии с определением, сформулированным в 1834 году Клапейроном и представленным, в частности, в классической монографии М.Х. Карапетьянца [1, стр. 124], «Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и исчезающе малым объёмом молекул по сравнению с объёмом, занимаемым газом. Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием всех тел при достаточно низких давлениях и высоких температурах.

Из определения следует, что идеальный газ обладает только кинетической энергией, которая не зависит от объёма. При этом следует отметить, что состояние идеального газа может быть достигнуто, например, для гелия и при температурах достаточно низких.

Вместе с тем, тот же автор и в той же монографии [1, с. 140] пишет: «Например, изменение изобарного потенциала при изотермическом процессе в соответствии с уравнением $(\partial G/\partial p)_T = v$ будет равно $\int_1^2 v dp$. Но для отыскания этого интеграла необходимо подставить в подынтегральное выражение зависимость v от p или же p от v . Для идеального газа эта задача решается очень просто, так как в соответствии с уравнением Клапейрона-Менделеева

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{p_2}{p_1}.$$

Иначе обстоит дело с реальным газом ...». Здесь ΔG_T — изменение изобарного потенциала при изотермическом процессе расширения газовой системы.

Последнее выражение легко трансформируется к следующему виду [1, с. 143]:

$$G_T = G_0 + RT \ln p,$$

где G_0 — стандартное значение энергии Гиббса идеального газа при абсолютной температуре T , а G_T — изобарный потенциал идеального газа при абсолютной температуре T .

Следовательно, можно утверждать, что идеальный газ подлежит исследованию и с помощью понятия «энергия Гиббса», которое тесно связано с понятиями «химическое сродство» и «термодинамические потенциалы», то есть признать, что он обладает некоторой химической энергией. В данной работе сделана попытка дальнейшего расширения применения понятия «химическое сродство» для анализа простейших процессов технической термодинамики с использованием метода термодинамических потенциалов и объяснение с данных позиций процесса изотермического расширения идеального газа. Второй целью данной статьи является косвенное подтверждение правильности основных принципов, положенных в основу более раннего исследования по близкой тематике, опубликованного в статье под названием «Парадокс Гиббса и его решение» [2], и значимости ряда схожих публикаций, посвящённых данной теме [3, 4]. Предложенный способ позволяет, по мнению автора, объяснить изотермическое расширение идеального и реального газа с позиций химической термодинамики и, тем самым, открывает новые «химические» и «электрохимические» возможности для анализа базовых термодинамических процессов, что мы попытаемся доказать в следующих разделах данной статьи.

Изотермическое расширение идеального газа

Сейчас и далее в целях упрощения изложения материала будем считать, что в эксперименте участвует один моль идеального газа. При изотермическом его расширении в соответствии с сегодняшними представлениями, господствующими в данной области термодинамики, можно выделить два противоположных варианта развития данного процесса в отношении осуществления сторонней работы, а именно — обратимое и

необратимое расширение идеального газа. Рассмотрим каждый из этих вариантов развития событий с точки зрения основных положений химической термодинамики.

Изотермическое обратимое и необратимое расширение идеального газа

В случае отсутствия потерь при осуществлении цикла Карно работа W_{AB} , совершённая системой над окружающей средой, определяется следующим выражением [5, с. 84]:

$$W_{AB} = \int_{v_A}^{v_B} p dv = RT \ln \frac{v_B}{v_A}, \quad (1)$$

где v_A — исходный объём газа; v_B — конечный объём газа; p — давление газа; v — изменяющийся объём газа в процессе его расширения; R — универсальная газовая постоянная.

При этом варианте развития событий сторонняя работа будет максимальной при квазистатическом протекании процесса и наличии противодействия со стороны окружающей среды, равного давлению рассматриваемой системы в каждый данный момент времени (обратимое расширение газа). В соответствии, например, с монографией И. Пригожина [5, с. 84]: «В таком изотермическом процессе теплота поглощается из резервуара. Так, как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, энергия газа не изменяется. Вся совершённая работа равна поглощённой теплоте. Следовательно, поглощённая из резервуара теплота Q_{AB} удовлетворяет соотношению

$$Q_{AB} = W_{AB} \text{.} \quad (2)$$

Вместе с тем, тот же самый процесс подлежит исследованию и с помощью техники термодинамических потенциалов. Действительно, М.Х. Карапетьянц указывает [1, стр. 98]: «...изменение изохорного потенциала в общем случае выражается уравнением

$$dF = -SdT - pdv - \delta A_{\max}^*, \quad (3)$$

где S — энтропия системы, а $\delta A_{\max}^*$ — так называемая максимальная полезная работа.

В нашем случае при расширении идеального газа по изотерме цикла Карно единственной сторонней работой, совершаемой термодинамической системой, является объёмно-механическая работа, что позволяет нам записать следующее соотношение:

$$dF = -pdv. \quad (4)$$

Правую часть последнего уравнения, определяющую максимальную полезную объёмно-механическую работу $\Delta A_{\max}$ (при отсутствии $\delta A_{\max}^*$), при обратимом осуществлении процесса можно представить в следующем (интегральном) виде:

$$\Delta A_{\max} = RT \ln \frac{v_B}{v_A}. \quad (5)$$

Соотношение (3) и соотношение (5) приводят, при постоянстве температуры, к следующей интегральной величине изменения термодинамического потенциала Гельмгольца:

$$\Delta F_{AB} = -RT \ln \frac{v_B}{v_A}. \quad (6)$$

Таким образом, как это и следует из теории термодинамических потенциалов, изменение энергии Гельмгольца идеального газа (6) равно и противоположно по знаку работе, совершённой системой в обратимых изотермических условиях (формулы (4) и (5)). Иными словами, при постоянстве температуры наблюдаемое изменение энергии Гельмгольца целиком превращается в стороннюю объёмно-механическую работу. Данное явление легко поддаётся объяснению и с использованием основных положений термодинамики химических реакций. Действительно в этом случае можно считать, что в закрытой системе, занимаемой идеальным газом, при движении поршня в сторону увеличения его объёма наблюдаются два противоположных процесса — процесс

разрежения идеального газа, протекающий практически во всём объёме системы, и процесс его концентрирования, протекающий в бесконечно малом объёме, прилегающем к бесконечно медленно движущемуся поршню. Если для определённости, не нарушая общности, принять, что в качестве идеального газа выступает водород, то для рассматриваемого интегрального процесса с участием, например, одного моля газа можно записать следующее уравнение:

$$\text{H}_2(v_A) \rightarrow \text{H}_2(v_B). \quad (7)$$

В то же время, применяя в качестве независимой переменной давление, что при использовании одного моля идеального газа практически равнозначно применению предыдущего соотношения, получаем:

$$\text{H}_2(p_A) \rightarrow \text{H}_2(p_B). \quad (8)$$

Изменение энергии Гельмгольца идеального газа в этом случае также определяется уравнением (6). А то количество тепла, которое получает система для осуществления изотермического процесса, делённое на абсолютную температуру, и которое по Р. Клаузиусу является изменением энтропии системы, равно изменению энтропии идеального газа в рассматриваемом квазистатическом процессе.

Этот процесс представлен практически в любом вузовском учебнике. Вот как его описывает, в частности, И. Пригожин [5, с. 90–91]: «В обратимом процессе, так как система и тепловой резервуар при обмене теплом имеют одинаковую температуру, изменение энтропии резервуара на любом этапе циклического процесса равно изменению энтропии системы, взятому с обратным знаком».

Ни в коем случае не оспаривая приведённую цитату, покажем, что данный процесс с позиции химической термодинамики может быть представлен и в следующем виде. В таком изотермическом процессе происходит уменьшение химического сродства ΔF_{AB} идеального газа от величины $-RT\ln v_A$ до величины $-RT\ln v_B$ с соответствующим изменением энтропии идеального газа ΔS_{AB} , которая растёт от величины $R\ln v_A$ до величины $R\ln v_B$ в соответствии со следующей формулой:

$$\Delta S_{AB} = R \ln \frac{v_B}{v_A}. \quad (9)$$

Сторонняя работа совершается в изотермических условиях за счёт изменения термодинамического потенциала (энергия Гельмгольца). Изменение энергии Гельмгольца в рассматриваемом процессе равно и противоположно по знаку сторонней работе, что приводит к неизменности кинетической энергии молекул идеального газа (внутренняя (кинетическая) энергия идеального газа остаётся неизменной). Отсюда очевидно, что если изотермический процесс не является квазистатическим, например, в системе присутствует трение, то работа, совершаемая системой, будет меньше работы системы, совершаемой при протекании процесса в равновесных условиях, а изменение энтропии системы «идеальный газ» останется прежним, т. е. будет по-прежнему определяться формулой (9). Это повлечёт, в соответствии с соотношением (2), снижение поступления тепла от горячего резервуара на количество тепла, эквивалентное работе, затраченной на преодоление сил трения.

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что изменение свободной энергии Гельмгольца идеального газа в изотермических условиях равно максимальной объёмно-механической работе, совершаемой системой, при отсутствии других видов работ. В случае, если в рассматриваемой системе совершаются и другие виды работ, например работа на преодоление трения с соответствующим выделением тепла, то общее количество работы, включая и работу, затраченную на преодоление силы трения, которая сопровождается увеличением кинетической энергии молекул газа (тепловыделением), остаётся неизменным. В свою очередь, количество тепла, изымаемого из горячего резервуара, уменьшится на эту же величину, соответственно сократится и полезная (сторонняя) работа, совершаемая системой. При этом в случае, когда вся энергия Гельмгольца расходуется на преодоление

трения, то есть превращается в теплоту, очевидно, что из горячего резервуара тепло поглощаться не будет и не будет совершаться сторонняя объёмно-механическая работа, хотя характер изменения энергии Гельмгольца и энтропии идеального газа останется прежним.

Необратимое расширение идеального газа в пустоту

Рассмотрение вопроса расширения идеального газа в пустоту удобно начать с анализа опыта Гей-Люссака, проведённого им ещё в 1807 году, в котором он установил, что данный процесс не сопровождается интегральным тепловым эффектом. В рамках проведённого им эксперимента газ, находящийся под давлением в одном из сосудов, выпускался практически без трения в другой точно такой же эвакуированный сосуд. Опыты проводились с воздухом, водородом и углекислым газом. Вот как сам Гей-Люссак описывает полученные им результаты [6, с. 64–65]: «Следующая таблица содержит средние результаты шести опытов, которые я провёл с воздухом:

Давление воздуха, метры рт. ст.	0,76	0,38	0,19
Холод, произведённый в баллоне № 1, °С	0,61	0,34	0,20
Теплота, произведённая в баллоне № 2, °С	0,58	0,34	0,20

Мне кажется, что я имею достаточное право заключить: при переходе воздуха из одного баллона в другой, равной ёмкости и эвакуированный, изменения температуры в каждом баллоне равны». В свою очередь, анализируя данный опыт, И.Р. Кричевский [6, стр. 65] далее пишет: «После смешения обеих масс газа в двух баллонах температура расширенного газа будет равна первоначальной температуре газа, имевшего меньший объём».

Покажем, что признание наличия химической энергии у идеального газа и применение метода термодинамических потенциалов к анализу этого процесса позволяет несколько иначе взглянуть на суть данного явления. Действительно, если принять (без ограничения общности), что в качестве идеального газа выступает водород, то для рассматриваемого интегрального процесса, происходящего в баллоне, заполненном идеальным газом (баллон № 1, начальное давление воздуха в нём равно $p_A = p$), с участием, например, одного моля водорода, следует записать следующее уравнение:

$$\text{H}_2(p_A = p) \rightarrow \text{H}_2\left(\frac{p}{2}\right). \quad (10)$$

Тогда можно утверждать, что в сосуде, из которого газ удалён (баллон № 2, начальное давление воздуха в нём равно $p_B = 0$) и в который он поступает из баллона № 1, будет наблюдаться следующий химический процесс:

$$\text{H}_2(p_B = 0) \rightarrow \text{H}_2\left(\frac{p}{2}\right). \quad (11)$$

Эти две реакции протекают в эквивалентных количествах и в противоположных направлениях без совершения работы, поэтому следует ожидать (в случае неидеальности системы) некоторого теплового эффекта, противоположного по знаку в разных сосудах, которые должны компенсировать друг друга, что и наблюдается на практике (смотри соответствующие столбцы таблицы).

Таким образом, если рассматривать процесс расширения как химическую реакцию, то начальная энергия Гиббса для одного моля идеального газа G_A , находящегося в объёме v при давлении p , будет определяться следующим уравнением:

$$G_A = G^0 + RT \ln p. \quad (12)$$

Соответственно, энергия Гиббса одного моля идеального газа после расширения его в пустоту до объёма $2v$ составит величину G_B :

$$G_B = G^0 + RT \ln\left(\frac{p}{2}\right). \quad (13)$$

Таким образом, химическое сродство ΔG исходного компонента данной реакции по отношению к её продукту равно (это одно и то же вещество, имеющее разные концентрации) следующей величине:

$$\Delta G = G_B - G_A = -RT \ln 2. \quad (14)$$

Из курса химической термодинамики известно [1, с. 101], что изменение энергии Гиббса химической реакции ΔG определяется следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (15)$$

где ΔH – изменение энтальпии реакции, а ΔS – изменение энтропии реакции.

Учитывая экспериментально установленный факт – отсутствие интегрального теплового эффекта при протекании данного процесса ($\Delta G = 0$), соотношение (15), а также постоянство температуры и отличие её от нуля, для энтропии расширения идеального газа в пустоту при выбранных нами условиях получаем:

$$\Delta S = R \ln 2. \quad (16)$$

Впрочем, тот же самый результат является и следствием анализа формулы (14) с учётом протекания двух эквивалентных противоположно направленных химических процессов расширения и концентрирования газа.

Резюмируя сказанное, можно утверждать, что применение метода термодинамических потенциалов к процессу расширения реального газа в пустоту позволяет объяснить общеизвестный факт – отсутствие интегрального теплового эффекта в системе. Наряду с этим, он однозначно истолковывает и такие экспериментально наблюдаемые явления, как локальное изменение температуры газа в сосудах (принимающих участие в эксперименте) в противоположных направлениях, так и интегральное его отсутствие при малых давлениях газов. Это объясняется протеканием двух эквивалентных химических процессов в противоположных направлениях. С другой стороны, в соответствии с теорией термодинамических потенциалов, для идеальных газов при расширении их в пустоту как локальное, так и интегральное изменение температуры не наблюдается. Изменение термодинамического потенциала, энтропии и отсутствие работы в системе, определяемые с помощью метода термодинамических потенциалов, также соответствуют экспериментальным фактам. Более того, предложенный метод позволяет объяснить и некоторое отклонение от изложенных принципов, наблюдаемое в эксперименте с начальным максимальным давлением воздуха. Этот эффект интегрального охлаждения системы и неравномерности локальных изменений температуры в сосудах в противоположных направлениях (эксперимент с начальным максимальным давлением воздуха, равным 0,76 миллиметров ртутного столба в таблице) легко объясняется в рамках принятой нами концепции нелинейностью изменения летучести газа с изменением его давления.

Изотермическое расширение идеального газа с точки зрения электрохимии

В последние годы всё большее распространение в области энергетики получают технологии, опирающиеся на использование электрохимических процессов. Особенно широкое практическое применение они находят в области защиты от коррозии металлических конструкций вообще и энергетического оборудования в частности [7–11].

Опираясь на этот достаточно мощный аппарат электрохимии и то обстоятельство, что энергия Гиббса при постоянстве соответствующих параметров является функцией состояния системы и не зависит от пути процесса, для объяснения экспериментально наблюдаемых фактов при изотермическом расширении идеального газа можно провести следующий мысленный, а в случае необходимости и реальный эксперимент. Для его осуществления нам потребуется электрохимическая цепь, состоящая из двух газовых электродов. Пусть для конкретизации процесса, но без ограничения его общности, в данном устройстве используются два водородных электрода (электрод 1 и электрод 2), находящихся под разными давлениями водорода $p_A = p$ и $p_B = 0$. Причём оба они помещены в одинаковый электролит, например водный раствор соляной кислоты, и отделены друг от друга

перегородкой, проницаемой для ионов электролита, но способной выдержать разницу давлений водорода, равную $p_A - p_B$.

Кроме того, примем, что эти электроды помещены в одинаковые по объёму сосуды, левый из которых изначально находится под давлением $p_A = p$, а правый – под давлением $p_B = 0$. Объем каждого из рассматриваемых сосудов равен v за вычетом объёма твердых и жидких составляющих оставшейся части водородного электрода, которые мы принимаем одинаковыми как для правой, так и для левой части электрохимической системы, а количество водорода, участвующее в эксперименте, равно одному молю. В таком случае саму электрохимическую систему можно представить в следующем виде:



В процессе её работы на левом электроде будет протекать реакция электрохимического окисления водорода по следующей схеме:



В свою очередь, на правом электроде будет протекать в эквивалентных количествах противоположно направленная реакция восстановления ионов водорода:



Очевидно, что рассматриваемый процесс будет идти вплоть до выравнивания давлений p_A и p_B , что при принятых нами условиях соответствует общему давлению $p/2$. Кроме того, не менее очевидно, что при протекании двух одинаковых реакций в противоположных направлениях в эквивалентных количествах интегральный тепловой эффект будет практически отсутствовать. Это достигается линейностью изменения соответствующих коэффициентов летучести (при неидеальности системы), которую всегда можно получить путём сближения параметров p_A и p_B . Однако локальный тепловой эффект вполне возможен, что и подтверждается, в частности, экспериментом, проведённым более 100 лет назад по расширению воздуха в пустоту [6, с. 64–65].

Электродвижущая сила данной цепи будет определяться следующим уравнением [12, с. 194]:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_A}{p_B}, \quad (20)$$

где F – число Фарадея, а E – электродвижущая сила гальванического элемента.

После данных вводных замечаний проведём процесс расширения идеального газа из объёма v в совокупный объём $2v$ путем осуществления двух противоположно направленных электрохимических реакций в гальванической системе (17), предварительно поместив её в термостат; а также анализ данного процесса с использованием метода термодинамических потенциалов и понятия «энергия Гельмгольца» F . Как известно [1, стр. 101], в этом случае величина dF определяется выражением (3), где $\delta A_{\max}^*$ – максимально возможная сторонняя полезная работа. В свою очередь, изменение термодинамического потенциала «энергия Гельмгольца», как видно из уравнения (3), при постоянной температуре и постоянном объёме определяется следующим выражением:

$$dF = -\delta A_{\max}^*. \quad (21)$$

В нашем случае сторонней работой системы является её электрическая работа, которую, в свою очередь, в интегральной форме можно вычислить, применяя соотношение, приведённое в монографии [12, с. 17]:

$$\Delta A_{\max}^* = 2EF. \quad (22)$$

В то же время, тот же автор [12, с. 194] пишет: «э.д.с. гальванической системы определяется механической работой, которую необходимо совершить при переходе одного моля газа от высокого давления p_A к низкому давлению p_B , что для наших условий

эквивалентно реализации уравнений (21) и (22). Таким образом, можно записать следующие два соотношения:

$$\Delta A_{\max} = RT \ln \frac{V_B}{V_A}, \quad (23)$$

$$\Delta F = -RT \ln \frac{V_B}{V_A}. \quad (24)$$

С другой стороны, при совершении сторонней электрической работы изменение энергии Гельмгольца определяется следующим соотношением:

$$\Delta F = -2FE. \quad (25)$$

Воспользуемся последним уравнением для анализа различных случаев изотермического расширения идеального газа, рассмотренных нами ранее, которые мы осуществим уже при помощи концентрационного газового гальванического элемента.

Процесс изотермического расширения идеального газа можно осуществить по следующим вариантам.

1. Равновесно и обратимо, например, с использованием электромотора и груза, который он поднимает за счёт химической энергии данной цепи, что эквивалентно изотермическому расширению идеального газа в цикле Карно, т. е. случаю получения максимальной работы в системе. При этом очевидно, что электромотор необходимо подключать к внешней цепи гальванического элемента.

2. Равновесно и необратимо при использовании бесконечно большого сопротивления в цепи элемента, что эквивалентно изотермическому расширению идеального газа в цикле Карно при отсутствии сторонней работы, когда вся энергия системы расходуется на преодоление трения.

3. Равновесно и необратимо при использовании, например, последовательно подключённого сопротивления и электродвигателя с грузом во внешней цепи электрохимического элемента, что эквивалентно изотермическому расширению идеального газа в цикле Карно при наличии внешней работы с трением, когда часть энергии системы расходуется на его преодоление, а другая её часть – на совершение сторонней работы. При этом следует отметить, что работа, затраченная на преодоление трения, проявляет себя в форме выделившегося тепла.

4. Полностью неравновесно и необратимо, когда система имеет нулевое электрическое сопротивление, в том числе и обусловленное поляризацией электродов, и не совершается никакая сторонняя работа, что эквивалентно открытию крана, соединяющего две равные ёмкости, в которые помещены правый и левый электроды, т. е. расширению идеального газа в пустоту.

Обсуждение результатов и выводы

Применение метода термодинамических потенциалов – достаточно распространённый и рутинный процесс, часто используемый в химической термодинамике. В то же время, вероятно по историческим причинам, он практически не применяется при анализе явлений, связанных с технической термодинамикой. Данную работу можно рассматривать в какой-то степени как продолжение опубликованной ранее статьи автора «Парадокс Гиббса и его решение» [2], в которой метод термодинамических потенциалов использован для анализа процесса смешения двух идеальных газов. Однако в данном тексте исследованию подлежит процесс обратимого и необратимого расширения идеального газа, включающий и такой крайний его вариант, как расширение идеального газа в пустоту. Следует отметить, что данные явления анализируются с трёх позиций:

- как часть цикла Карно;
- как «химический» процесс;
- как электрохимический процесс.

Использование для всех трёх случаев метода термодинамических потенциалов, как функции состояния системы, позволяет получить одинаковые результаты исследований для

всех рассматриваемых вариантов процесса расширения идеального газа и объяснить локальные изменения температуры, наблюдаемые в классическом опыте Гей-Люссака. Кроме того, следует отметить, что данная статья является и косвенным подтверждением справедливости предыдущей работы автора «Парадокс Гиббса и его решение», так как для получения результатов исследования применяется один и тот же метод.

Проведённая работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Признание факта наличия химической энергии у идеального газа при анализе процессов его расширения и использование метода термодинамических потенциалов позволяют получить результаты, совпадающие с результатами традиционного термодинамического анализа данных процессов.

2. «Химический» и «электрохимический анализ» процесса расширения идеального газа дают результаты, совпадающие с классическим вариантом анализа данного процесса.

3. Использование метода термодинамических потенциалов для анализа процесса расширения газов в пустоту, по сравнению с традиционным методом трактовки опыта Гей-Люссака, имеет следующие преимущества:

3.1. Позволяет объяснить локальные изменения температуры в разных сосудах, при использовании воздуха в эксперименте, наличием сил Ван-дер-Ваальса.

3.2. Позволяет объяснить отсутствие интегрального теплового эффекта при расширении воздуха в пустоту наличием двух противоположных химических процессов, протекающих с участием эквивалентных количеств вещества.

3.3. Позволяет объяснить нарушение принципа отсутствия интегрального теплового эффекта при расширении воздуха в пустоту при повышении давления в исходном сосуде – возрастающей нелинейностью изменения сил Ван-дер-Ваальса с ростом давления и, следовательно, соответствующей нелинейностью изменения коэффициентов летучести газовой системы.

Литература

1. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика: монография. М.-Л., Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1953. 611 с.
2. Киселёв В.Г. Парадокс Гиббса и его решение //Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 11–12. С. 129–137.
3. Хайтун С. История парадокса Гиббса: монография. Москва. Издательство: «Комкнига», 2016. 168 с.
4. Ігнатів В.М. Аналіз парадокса Гіббса.// Наукові записки АН Вищої школи України. 2006. Т. 1. С. 32–37.
5. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: монография. М.: Мир, 2002. 461 с.
6. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики: монография. М.: Изд-во «Химия», 1970. 439 с.
7. Kiselev V. G. Influence of the electric double-layer capacitance at the rate of corrosion at the phase interface / V.G. Kiselev, V.V. Sergeev, E.N. Rouzich // Corr. Rev. 2017. Vol. 35, Iss. 1. P. 47–51. DOI: 10.1515 / correv-2016-0049.
8. Киселев В.Г., Калютник А.А. Коррозия и защита от коррозии теплоэнергетического оборудования: монография. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического Университета, 2016. 272 с.
9. Ulrich Bette. Ergebnisse des Feldversuchens an einer durch Bahnwechselstrom beeinflussten Rohrleitung // 3R International. 2016. № 6. P. 40–45.
10. Markus Büchler, David Joos. Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Rohrleitungen // 3R International. 2016. № 6. P. 46–52.
11. Marius Fischer, Arnold Weber. Alternative Schutzstromversorgung in Verteilnetzen // 3RInternational. 2016. No. 6. P. 53–57.

12. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: монография. М.: Изд-во «Высшая школа», 1975. 568 с.

Автор публикации

Киселев Владимир Геннадьевич — д-р техн. наук, профессор кафедры «Атомная и тепловая энергетика» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. E-mail: kis_vg@mail.ru.

References

1. Karapet'janc M.H. Himicheskaja termodinamika: monografija. M.-L., Gosudarstvennoe nauchno-tehnicheskoe izdatel'stvo himicheskoy literatury, 1953. 611 p.
2. Kisel'jov V.G. Paradoks Gibbsa i ego reshenie //Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy jenergetiki. 2016. No. 11–12. P. 129–137.
3. Hajtun S. Istoriya paradoksa Gibbsa: monografija. Moskva. Izdatel'stvo: «Komkniga», 2016. 168 p.
4. Ignatovich V.M. Analiz paradoksa Gibbsa.// Naukovi zapiski AN Vishhoi shkoli Ukraïni. 2006. Vol. 1. P. 32–37.
5. Prigozhin I., Kondepudi D. Sovremennaja termodinamika. Ot teplovyh dvigatelej do dissipativnyh struktur: monografija. M.: Mir, 2002. 461 p.
6. Krichevskij I.R. Ponjatija i osnovy termodinamiki: monografija. M.: Izd-vo «Himija», 1970. 439 p.
7. Kiselev V. G. Influence of the electric double-layer capacitance at the rate of corrosion at the phase interface / V.G. Kiselev, V.V. Sergeev, E.N. Rouzich // Corr. Rev. 2017. Vol. 35, Iss. 1. P. 47–51.DOI: 10.1515 / correv-2016-0049.
8. Kiselev V.G., Kaljutik A.A. Korrozija i zashhita ot korrozii teplojenergeticheskogo oborudovanija: monografija. Sankt-Peterburg: Izdatel'stvo Politehnicheskogo Universiteta, 2016. 272 p.
9. Ulrich Bette. Ergebnisse des Feldversuchens an einer durch Bahnwechselstrom beeinflussten Rohrleitung // 3R International. 2016. No. 6. P. 40–45.
10. Markus Büchler, David Joos. Wechselstromkorrosion an kathodisch geschützten Rohrleitungen. 3R International // 2016. No. 6. P. 46–52.
11. Marius Fischer, Arnold Weber. Alternative Schutzstromversorgung in Verteilnetzen // 3RInternational. 2016. No. 6. P. 53–57.
12. Antropov L.I. Teoreticheskaja jelektrohimija: monografija. M.: Izd-vo «Vysshaja shkola», 1975. 568 p.

Author of the publication

Vladimir Gennad'evich Kiselev – Dr. Sci. (Tech.), professor of the department “Nuclear and Heat Power Engineering”, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

Поступила в редакцию

12 октября 2017 г.