

ПОНЯТИЕ ИДЕАЛЬНОГО В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Л. А. Серафимов, профессор, Раева В.М., доцент,

А.К. Фролова, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: raevaolentina@yandex.ru

Рассмотрены понятия идеального и бесконечно разбавленного растворов в химической термодинамике.

The article consider the concepts of perfect and infinitely diluted solutions in chemical thermodynamics.

Ключевые слова: идеальный раствор, бесконечно разбавленный раствор, неидеальный раствор, идеальность, химический потенциал, избыточные функции, энергия Гиббса, идеальные точки.

Key words: ideal solution, infinitely diluted ideal solutions, nonideal solution, ideality, chemical potential, excess functions, Gibbs energy, ideal points.

В термодинамике гетерогенных систем обычно различают идеальные и неидеальные фазы. В идеальном растворе химический потенциал μ_i каждого компонента i определяется соотношением [1]:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln x_i, \quad (1)$$

где μ_i^θ – стандартный химический потенциал, зависящий только от температуры и давления, x_i – концентрация компонента i . К числу идеальных фаз относят, в частности, идеальные газы и сильно разбавленные газовые растворы, которые по данным [2] представляют существенный практический интерес в теории гетерогенного равновесия.

Химический потенциал компонента в общем случае – парциальная мольная энергия Гиббса этого компонента в системе:

$$G = \sum_{i=1}^{i=n} \mu_i x_i. \quad (2)$$

В идеальном растворе химический потенциал компонента линейно зависит от логарифма мольной доли (рис. 1а). Энергия Гиббса идеального раствора $G^{ид}$ определяется по правилу аддитивности:

$$G^{ид} = G^0 + RT \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln x_i. \quad (3)$$

Отметим, что не всегда свойства идеальных систем следуют данному правилу. Например, для идеальной паровой фазы при постоянной температуре давление определяется как $P = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2$, а зависимость $T(x)$ при постоянном давлении нелинейна. Линейное соотношение (1) необязательно должно выполняться во всей области концентраций, что характерно для неидеального раствора, для которого зависимость $\mu_i(\ln x_i)$ представлена на рис. 1б. Постоянная $\mu_i^\theta(T, P)$ – значение, экстраполированное к $x_i = 1$ при $P, T = const$.

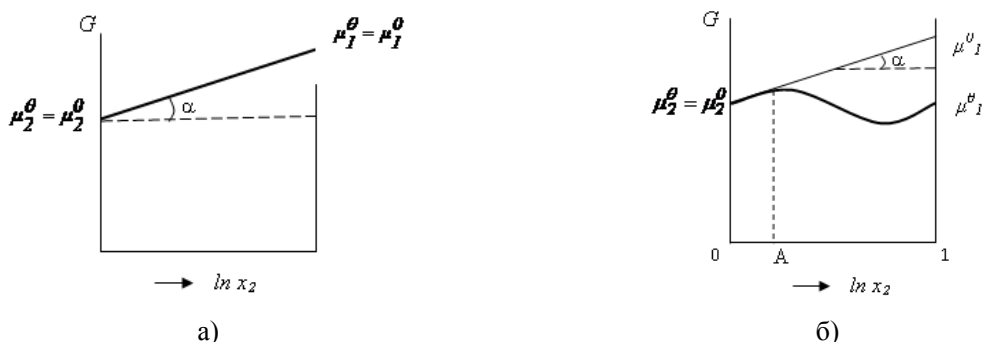


Рис. 1. Зависимость химического потенциала от состава в координатах Эверта [5]:

а) идеальный раствор; б) неидеальный раствор. $\tan \alpha = RT$.

Рассмотрим идеальные смеси подробнее. Для n -компонентной смеси, которая идеальна при любом значении состава x_i ($i=1 \dots n$), в работе [1] предложен термин «совершенная идеальная смесь» («perfect mixture»), в которой для всех составов вплоть до $x_i = 1$ справедливо

$$\mu_i^\theta(T, P) = \mu_i^0(T, P), \quad (4)$$

и условие (1) может быть записано в виде

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln x_i. \quad (5)$$

Здесь μ_i^0 – химический потенциал компонента i .

В русскоязычной научной литературе тер-

мин «идеальный» применен к бесконечно разбавленному раствору, в котором условие (5) выполняется только для растворителя (компонент 1) при его концентрации $x_1 \rightarrow 1$: $\mu_1^\theta(T, P) = \mu_1^0(T, P)$, но для других компонентов (s) $\mu_s^\theta(T, P) \neq \mu_s^0(T, P)$, $s = 2 \dots n$. Если хотя бы для одного из компонентов его химический потенциал не подчиняется условию (4), то система является неидеальной. Поэтому считать бесконечно разбавленный раствор идеальным можно только в качестве допущения для $x_1 \approx 1$. Таким образом, «совершенная идеальная смесь» и бесконечно разбавленный раствор имеют только один общий признак. В работе [3] также справедливо отмечено, что выводы теории бесконечно разбавленных растворов, как и экспериментальные данные, показывают ошибочность утверждения: «бесконечно разбавленный раствор есть идеальный раствор».

Согласно примечанию редактора перевода [1], термин «perfect mixture» в соответствии с установившейся терминологией переводится просто как «идеальная смесь». В рассматриваемом случае из-за неточности перевода все сильно разбавленные растворы часто относят к идеальным системам, что является неверным.

Отметим, что реализация отдельных признаков идеальности в неидеальных системах достаточно распространена. Однако это не дает оснований считать такие системы идеальными, т.е. «совершенными идеальными» растворами.

Рассмотрим в качестве примера реальные газы. Уравнение состояния 1 моля идеального газа

$$PV = RT. \quad (6)$$

выбирают в качестве стандартного при рассмотрении газовых смесей. Для компонентов смеси можно записать [1]:

$$\mu_i = \mu_i^T + RT \ln(y_i \beta_{ii}), \quad \mu_j = \mu_j^T + RT \ln(y_j \beta_{jj}). \quad (10a)$$

В смесях реальных газов присутствуют также и разноименные взаимодействия молекул, что отражается коэффициентами β_{ij}, β_{ji} :

$$\mu_i = \mu_i^T + RT \ln(y_i \beta_{ii} \beta_{ij}), \quad \mu_j = \mu_j^T + RT \ln(y_j \beta_{jj} \beta_{ji}). \quad (10b)$$

При $P \rightarrow 0$ поведение газовой смеси становится подобным идеальному, т.к. из-за увеличения расстояния между молекулами исчезают любые взаимодействия: $\beta_{ii} = \beta_{jj} = \beta_{ij} = \beta_{ji} = 1$. Таким образом, поведение смеси реальных газов подобно идеальному также только при ничтожно малых значениях давления.

В неидеальной жидкой системе химический потенциал компонента является функцией T, P и активности:

$$\mu_i = \mu_i^T(T) + RT \ln \bar{p}_i, \quad (7)$$

где $\bar{p}_i$ – парциальное давление компонента i , μ_i^T – его стандартный химический потенциал. Поскольку

$$\mu_i^\theta(T, P) = \mu_i^T(T) + RT \ln \bar{p}_i, \quad (8)$$

то для идеального газа с учетом (4) справедливо выражение: $\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln y_i$. При сколь угодно близком к стандартному состоянию любой компонент ведет себя как вещество в идеальном газовом растворе, т.е. $\mu_i = \mu_i^\theta(T, P)$.

В общем виде отклонение от идеального поведения для газов учитывается введением летучести p^* [1]:

$$\mu_i = \mu_i^T(T) + RT \ln p_i^*(T, P). \quad (9)$$

При уменьшении давления до значений, близких к нулю ($P \rightarrow 0$), реальный газ становится подобен идеальному, т.к. $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{p^*}{P} = 1$.

Следовательно, для каждого компонента с учетом (8) можно записать $\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln y_i$,

$$\mu_i = \mu_i^T + RT \ln y_i, \quad (10)$$

иными словами, только при очень малых давлениях зависимость $P(T)$ реального газа совпадает с уравнением состояния идеального газа (6).

В случае неидеальных растворов вводятся коэффициенты активности компонентов, которые отражают различные взаимодействия между молекулами индивидуальных веществ и их смесей. В принятых нами обозначениях [4] взаимодействия между одинаковыми молекулами компонента учитываются для неидеального газа в виде коэффициентов активности β_{ii} и β_{jj} :

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln a_i, \quad (11)$$

где $a_i = x_i \gamma_i$ – активность компонента. По аналогии с газовыми смесями используем комплексы коэффициентов активности компонентов в жидкой фазе: γ_{ii}, γ_{jj} и γ_{ij}, γ_{ji} :

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, P) + RT \ln(\gamma_{ii} \gamma_{ij} x_i) \quad (11a)$$

$$\mu_j = \mu_j^\theta(T, P) + RT \ln(\gamma_{jj} \gamma_{ji} x_j). \quad (11b)$$

Стандартные химические потенциалы неидеальной и идеальной систем одинаковы (см. уравнение (1)). Как отмечено выше, для идеальной системы для всех составов справедливо условие (4): $\mu_i^0(T, P) = \mu_i^0(T, P)$. При бесконечном разбавлении неидеального раствора условие (4) выполняется только для растворителя $\mu_1^0(T, P) = \mu_1^0(T, P)$, в области конечных концентраций жидкий раствор безусловно неидеален.

Добиться, чтобы в многокомпонентной смеси для всех веществ при бесконечном разбавлении ($x_s \rightarrow 0$, $s=2...n$) было реализовано условие (4), невозможно. Этот вывод подтверждается также анализом концентрационных зависимостей парциальных величин для бинарных разбавленных растворов [3].

Идеальные растворы подробно рассмотрены в классических работах [1, 2, 5–8]. В некоторых случаях неидеальные жидкие смеси могут

проявлять в области конечных концентраций отдельные свойства идеальных растворов. Это относится, в частности, к избыточным термодинамическим функциям растворов, связанных известным соотношением

$$\Delta g^E = \Delta h^E - T\Delta s^E, \quad (12)$$

которое может быть получено преобразованиями Лежандра [9].

Условие идеального жидкого раствора справедливо для всего концентрационного диапазона $x = 0 \div 1$:

$$\Delta g^E(x) = \Delta h^E(x) = T\Delta s^E(x) = 0. \quad (13)$$

В неидеальных смесях условие (13) никогда не выполняется даже в области разбавленных растворов. Один из признаков идеального раствора может наблюдаться во всем концентрационном диапазоне для одной избыточной функции: атермические $\Delta h^E(x)=0$, регулярные $T\Delta s^E(x)=0$ или компенсированные $\Delta g^E(x)=0$ растворы (рис. 2).

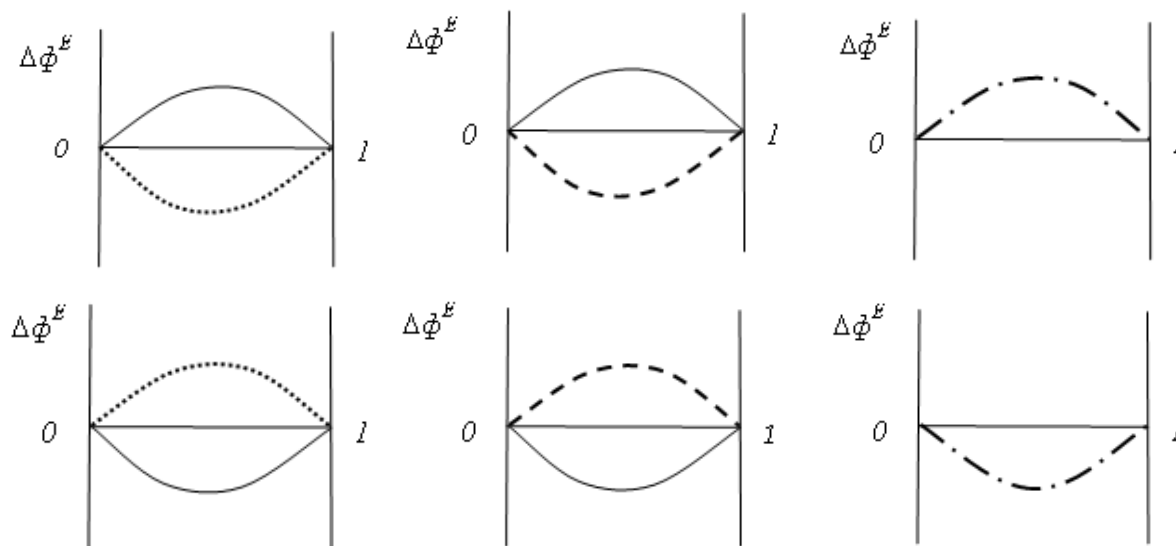


Рис. 2. Концентрационные зависимости избыточных функций бинарных растворов: а) атермических; б) регулярных; в) компенсированных.

$$- - - - - \Delta h^E \quad \cdots \cdots \cdots T\Delta s^E \quad \text{—} \text{—} \text{—} \Delta g^E \quad - - - - - \Delta h^E = T\Delta s^E$$

В области конечных концентраций реальные растворы проявляют лишь отдельные признаки идеальных: одна из избыточных функций имеет нулевое значение при определенном составе (рис. 3). Бинарные гомогенные растворы такого типа многочисленны и хорошо изучены [10–13].

При изменении внешних параметров возможны преобразования концентрационных зависимостей избыточных термодинамических функций. В работах [14, 15] нами уже рассмотрены некоторые варианты преобразований

для избыточных $\Delta \phi^E(x)$ и парциальных $\bar{\phi}_i(x)$ термодинамических функций бинарных гомогенных растворов через состояния, когда предельные значения парциальных величин при $x_i \rightarrow 0$ конечны, положительны или отрицательны:

$$\left(\frac{\partial \Delta \phi^E}{\partial x_1} \neq 0 \right)_{x_1 \rightarrow 0}, \left(\frac{\partial \Delta \phi^E}{\partial x_1} \neq 0 \right)_{x_1 \rightarrow 1}.$$

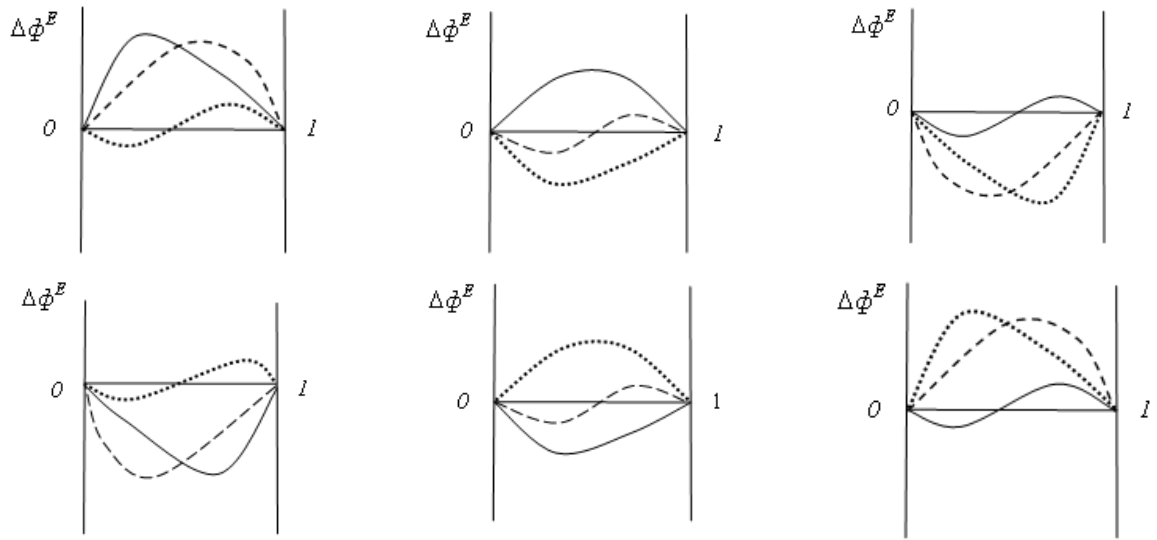


Рис. 3. Знакопеременные концентрационные зависимости избыточных термодинамических функций бинарных растворов: а) $T\Delta s^E(x)$; б) $\Delta h^E(x)$; в) $\Delta g^E(x)$.

Характер отклонения бинарной смеси от идеального поведения отражается избыточной энергией Гиббса [16]:

$$\Delta\Phi^E = RT(x_1 \ln \Gamma_1 + x_2 \ln \Gamma_2), \quad (14)$$

с учетом комплексов коэффициентов активности компонентов в фазах:

$$\Gamma_i = \frac{\gamma_{ii}\gamma_{ij}}{\beta_{ii}\beta_{ij}}, \quad \Gamma_j = \frac{\gamma_{jj}\gamma_{ji}}{\beta_{jj}\beta_{ji}}. \quad (15)$$

Зависимости $\ln \Gamma_i(x)$ для бинарных систем с различными отклонениями от законов Рауля – Дальтона качественно подобны концентрационным зависимостям коэффициентов активности компонентов $\ln \gamma_i(x)$ в жидкой фазе (рис. 4), однако в общем случае количественно отличаются от них.

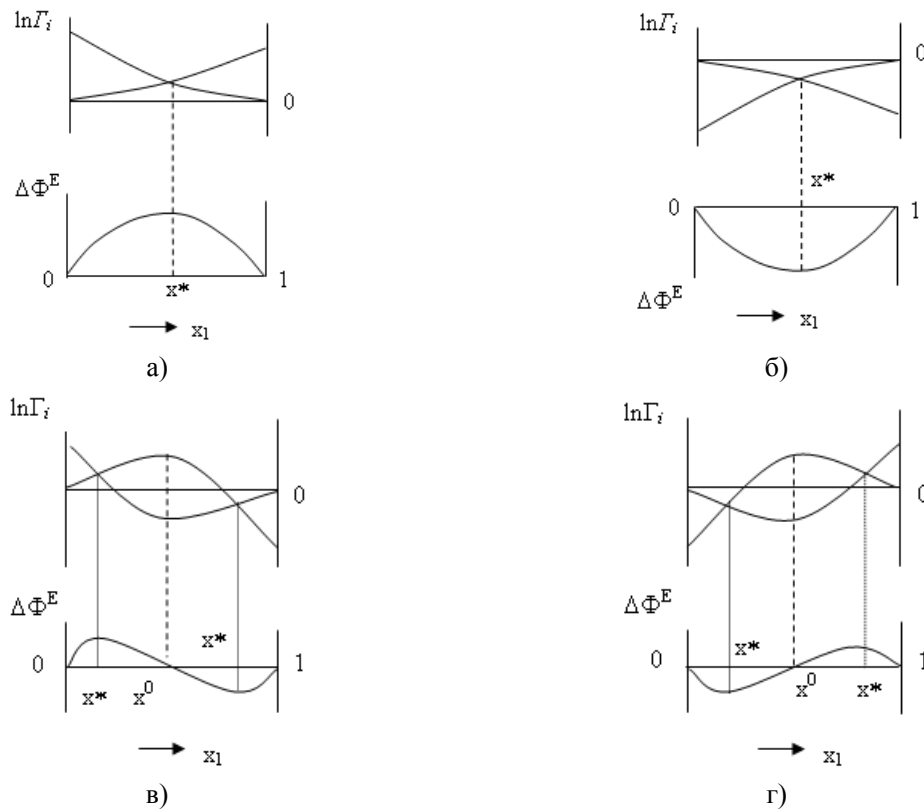


Рис. 4. Примеры концентрационных зависимостей бинарных растворов с разным характером отклонения от идеальности [16]: а) положительные; б) отрицательные; в), г) смешанные.

В системах со смешанными отклонениями от идеального поведения существуют идеаль-

ные точки x^0 , в которых условие $\Delta\Phi^E = 0$ при $\Gamma_i \neq 1, \Gamma_j \neq 1$ для неидеальной системы реа-

лизуется из-за противоположных знаков величин $\ln \Gamma_i$ (14).

Если концентрационные зависимости $\Delta \Phi^E(x)$ имеют три экстремума [17, 18], то имеются две идеальные точки x^0 (рис. 5). На

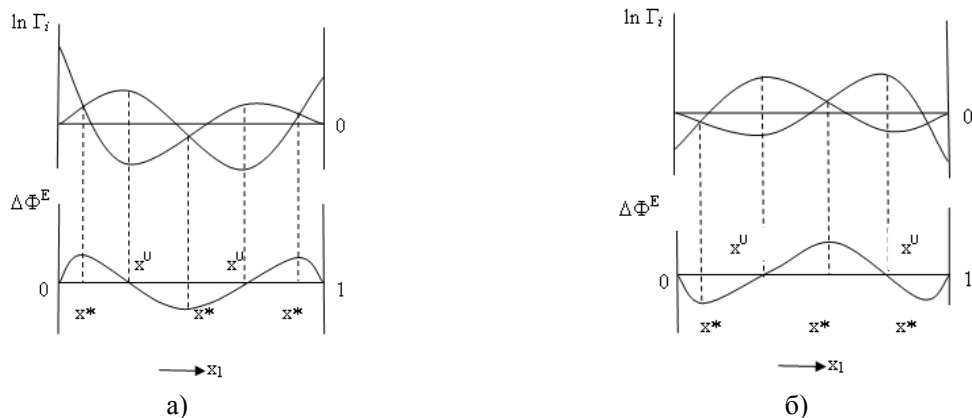


Рис. 5. Концентрационные зависимости энергии Гиббса [19]:

а) с одним минимумом и двумя максимумами; б) с двумя минимумами и одним максимумом.

При исследовании фазовых равновесий идеальных и реальных бинарных систем В.А. Киреевым было доказано, что существуют точки, в которых пересекаются зависимости равновесного состава пара y от состава жидкости x неидеальных систем и гипотетические зависимости $y^{uo}(x)$ идеальной смеси этих же компонентов [20]. Некоторые примеры приведены на рисунке 6. В работе [21] точки x^* названы

этом перечень экспериментально обнаруженных систем со смешанными отклонениями может быть ограничен, т.к. наличие концентрационных зависимостей свойств бинарных смесей с четырьмя экстремумами пока не подтверждено натурным экспериментом.

псевдоидеальными, т.к. в них реализуется один из признаков идеальных систем: относительные летучести компонентов реальной и идеальной системы-аналога совпадают при конкретной температуре:

$$\alpha_{12} = \frac{P_1^0 \Gamma_1}{P_2^0 \Gamma_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} = \alpha_{12}^{uo}. \quad (16)$$

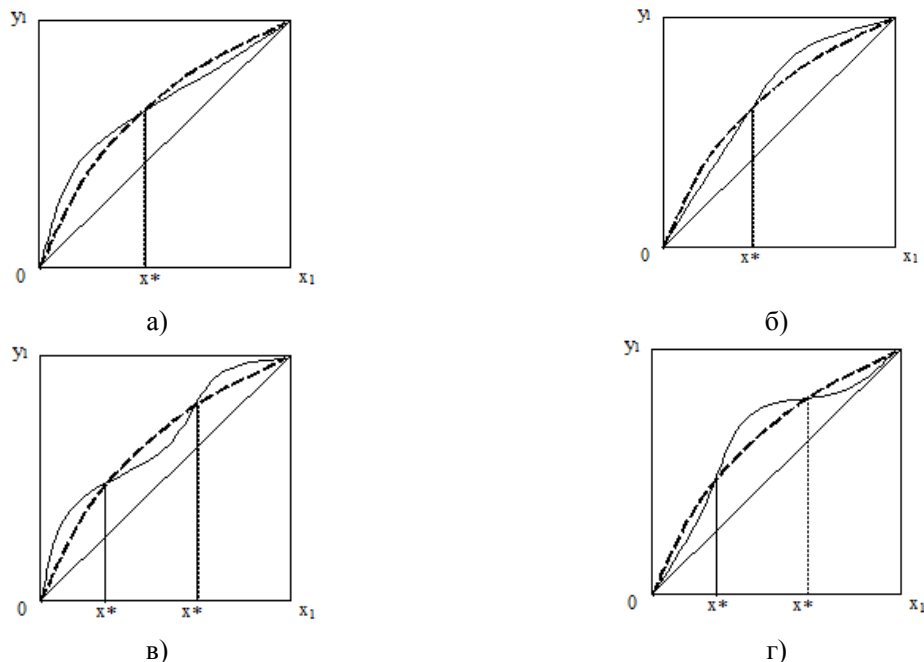


Рис. 6. Идеальные точки первого порядка в бинарных смесях с разными отклонениями от идеальности [16]: а) положительные; б) отрицательные; в), г) смешанные.

----- идеальная кривая $y^{uo}(x)$

Состав раствора, для которого выполняется условие (16), является координатой экстремума концентрационной зависимости $\Delta \Phi^E(x)$:

$$(\partial \Delta \Phi^E / \partial x_1)_{P,T} = 0, \quad (17)$$

т.е. в точках x^* справедливо условие:

$$(\partial \Delta \Phi^E / \partial x_1)_{P,T} = \ln \Gamma_1 - \ln \Gamma_2 = 0. \quad (18)$$

Условие (18) выполняется, т.е. $\ln \Gamma_1 = \ln \Gamma_2$ (рис. 4, 5). Такие точки существуют в неидеальных растворах всех типов, кроме компенсированных (рис. 2в).

При изменении условий возможно одновременное появление в системе идеальной точки и второй псевдоидеальной x^{**} [16]. Это происходит при переходе от одноименных отклонений системы от закона Рауля – Дальтона к смешанным (рис. 7).

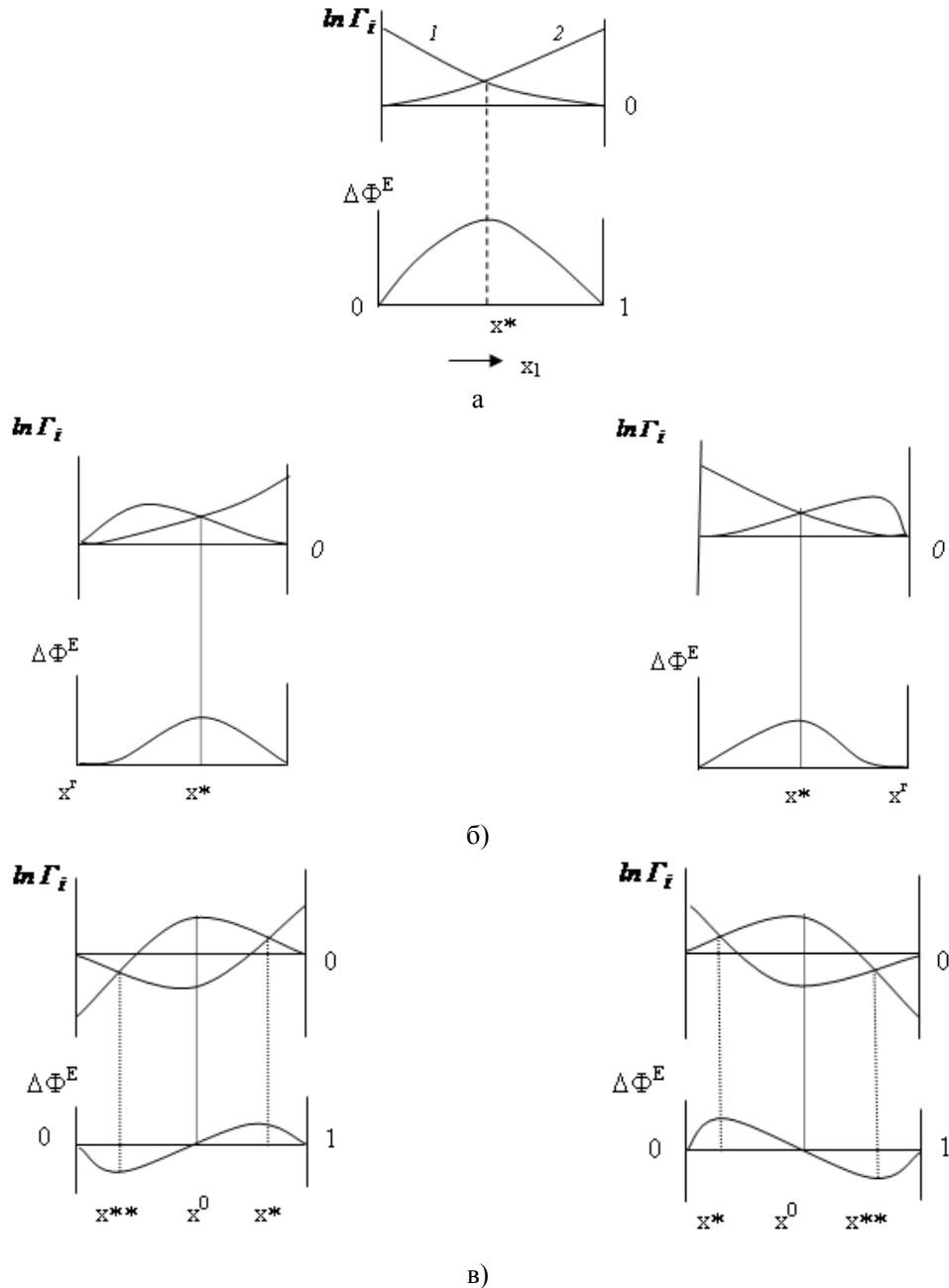


Рис. 7. Преобразование концентрационных зависимостей через сложную особую точку: а) положительные отклонения; б) бифуркационное состояние; в) смешанные отклонения.

Промежуточное (бифуркационное) состояние характеризуется одним из условий (17):

$$(\ln \Gamma_2 = 0)_{x_1=0}, (\ln \Gamma_1 \rightarrow 0)_{x_1 \rightarrow 0}, \quad (19a)$$

$$(\ln \Gamma_1 = 0)_{x_2=0}, (\ln \Gamma_2 \rightarrow 0)_{x_2 \rightarrow 0}, \quad (19б)$$

которые записаны для точек чистых компонентов, в которых начинается преобразование зависимостей $\ln \Gamma_i(x)$ и $\Delta \Phi^E(x)$. Зависимости

$\ln \Gamma_i(x)$ и $\Delta \Phi^E(x)$ в граничной точке x^Γ касаются оси концентраций (рис. 7б). Идеальная точка x^Γ является сложной: в ней одновременно выполняются условия (18) и (19) и в дальнейшем она распадается на точки x^0 и x^{**} (рис. 7в).

Выше рассмотрены все очевидные случаи реализации идеальности в неидеальных бинарных смесях. Явление идеальности в жидкой

фазе реализуется по отношению к одному компоненту в случае, когда его концентрация стремится к единице (предельный закон Рауля), или в особых точках, являющихся сложными точками бифуркации, т.е. точками перехода от одного типа диаграммы к другому. В сложной точке идеальное состояние наблюдается в отношении как растворителя, так и растворенного вещества. Однако оно существует при одном сочетании внешних параметров и нарушается при малейшем их изменении. Аналогично с теми же выводами могут быть рассмотрены многокомпонентные смеси с разбавлением относительно нескольких компонентов.

Наконец, смесь может демонстрировать идеальное состояние в точке конкретного состава при реализации нулевого значения некоторого свойства (например, избыточной термодинамической функции (рис. 3)) или при любой концентрации (рис. 2).

Вместе с тем указывается на экспериментальное подтверждение того, что сильно разбавленные растворы, «в которых доли растворенного вещества достаточно близки к нулю, ведут себя как идеальные растворы» [1, с.300]. В частности, методом статистической термодинамики доказывается [22], что энтропия такого «идеального» раствора

$$S = -R \sum_{i=1}^{i=n} x_i \ln x_i \quad (20)$$

Если энтропия подчиняется свойству аддитивности, то, следовательно, избыточная энтропия равна нулю. Это свидетельствует о том, что в разбавленных растворах реализуется модель регулярного раствора, в котором $\Delta g^E = \Delta h^E$ (12), а не идеального, для которого справедливы условия (2) и (13).

Выше уже отмечено, что в англоязычной научной литературе для обозначения раствора, во всем диапазоне концентраций x_i ($i=1...n$) удовлетворяющего условиям (1) и (4), используют термин «perfect mixture». Раствор, для которого условие (1) справедливо лишь в некоторой области концентраций, именуется «ideal solution». В англоязычной литературе используется также термин «идеальный разбавленный раствор», для которого условия (1), (4) выполняются только для растворителя при его концентрации $x_1 \rightarrow 1$: $\mu_1^\theta(T, P) = \mu_1^0(T, P)$, но для других компонентов $\mu_s^\theta(T, P) \neq \mu_s^0(T, P)$, $s=2...n$.

К сожалению, слово «разбавленный» часто опускается, что нередко приводит к досадным недоразумениям. Редактор перевода [1], крупный специалист в области химической термодинамики профессор В.А. Михайлов совершенно справедливо отметил имеющую место

путаницу в определении идеальности. В русскоязычных публикациях этим различным понятиям отвечает термин «идеальный раствор», содержание которого устанавливается по контексту (обычно он используется в первом смысле).

Использование неточного определения идеальности привело первого переводчика и редактора монографии Пригожина и Дефэя с французского на английский профессора Эверета к пониманию данного определения в буквальном смысле. В своей монографии [5] он предложил метод приведения в соответствие указанных определений. Эверет указывает, что для уравнения (1) надо различать два случая, а именно: справедливо при всех составах x_i или сохраняет свою силу только в случае разбавленных растворов.

В первом случае аддитивность химического потенциала относительно $\ln x_i$ сохраняется вплоть до концентрации $x_i = 1$, т.е. $\ln x_i = 0$ и для обоих компонентов $\mu_i^\theta = \mu_i^0 = g_i^0$ (рис. 1а). Угол наклона линии $G = \varphi(\ln x_2)$ постоянен. Такое условие идеальности одновременно для обоих компонентов, по-видимому, в природе не реализуется или практически не распространено.

Во втором случае (рис. 1б) Эверет рассматривает, в соответствии с англоязычным термином, «идеальный разбавленный раствор», для которого равенство $\mu_i^\theta(x) = \mu_i^0(x) = g_i^0$ выполняется только в ограниченной области составов для одного из компонентов (второго на рис. 1б). Для компонента 2 имеем $\mu_2^\theta = \mu_2^0$ в ограниченной области составов при $0 \leq \ln x_2 \leq A$, на участке $A < \ln x_2 < 1$ условие идеального раствора уже не выполняется. Химический потенциал компонента 1 не равен потенциалу чистого компонента $\mu_1^\theta \neq \mu_1^0$ при всех составах. Тангенс угла наклона касательной к кривой $G = \varphi(\ln x_2)$ не постоянен.

Идея Эверета о представлении идеального разбавленного раствора была одобрена в работе [23]. В самом деле, в предложении Эверета ошибок не содержится, т.к. рассмотренный им случай (рис. 1б) встречается в разбавленных растворах при единственном (бифуркационном) значении внешних параметров. Сравнение с рисунком 7б показывает, что подобная ситуация реализуется в случае образования сложной особой точки, т.е. состояние является неустойчивым.

К сожалению, в ряде областей химии представление об устойчивых идеальных системах положено в основу целых дисциплин. Это позволяет упростить математическое моделирование, но, в общем, неправильно отражает изучаемый предмет.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – Новосибирск: Наука, 1966. 502 с.
2. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. 584 с.
3. Дулов В.А., Агеев Е.П. Термодинамическая теория растворов. – М.: Эдиториал УРСС, 2003. 248 с.
4. Раева В.М., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Изменение состава бинарных азеотропов при варьировании внешних условий / Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 32–35.
5. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику. – М.: ИЛ, 1963. 299 с.
6. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
7. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. 296 с.
8. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Балашова И.М., Пукинский И.Б. Термодинамика разбавленных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1982. 241 с.
9. Серафимов Л.А. Преобразование Лежандра и его роль в химической термодинамике / Ученые записки МИТХТ. 2001. № 3. С. 4–12.
10. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 335 с.
11. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 264 с.
12. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций смешения бинарных растворов // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.
13. Раева В.М., Фролова А.К. Концентрационные зависимости избыточных молярных теплосемкостей бинарных растворов / Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.
14. Серафимов Л.А., Фролова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ модели Вильсона с использованием парциальных избыточных функций / Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 174–183.
15. Раева В.М., Ключиков С.К., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Ограничения модели Вильсона при описании избыточных молярных теплосемкостей бинарных растворов / Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 5. С. 893–902.
16. Серафимов Л.А., Раева В.М. Локализация бинарных азеотропов в концентрационном симплексе / Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 3. С. 272–277.
17. Нисельсон Л.А., Астахова Г.В. О равновесии жидкость–пар в системе сера–фосфор, имеющей три экстремальные точки // Доклады Академии наук СССР. 1970. Т. 192. № 6. С. 1311–1313.
18. Нисельсон Л.А., Третьякова К.В., Тюрин В.И. Равновесие кристаллы – жидкость и жидкость – пар в системе $\text{NbCl}_5\text{--NbF}_5$ и $\text{TaCl}_5\text{--TaF}_5$ // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 11. С. 3063–3067.
19. Серафимов Л.А., Фролова А.В., Илларионов В.В. Элементы множества диаграмм бинарных систем / Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 3. С. 10–17.
20. Киреев В.А. К вопросу об упругости и составе пара жидкостных смесей / Журн. физ. химии. 1940. Т. 14. Вып. 11. С. 1469–1476.
21. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Серафимов Л.А. Эволюция диаграмм парожидкостного равновесия биазеотропных бинарных систем при изменении давления // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – С.-Пб.: Изд-во С.-Петербургского ун-та, 1992. Вып. 9. С. 64–81.
22. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
23. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. – М.: Химия, 1970. 440 с.