

ДИАГРАММЫ СОСТАВ – ИЗБЫТОЧНОЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СВОЙСТВО ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

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

В.Н. Степанов, аспирант

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: raevalentina@yandex.ru

Определено число классов и типов диаграмм изолиний избыточных молярных термодинамических свойств гомогенных трехкомпонентных смесей; рассмотрены подходы к анализу диаграмм.

The number of classes and types of diagrams of isolines of excess molar thermodynamic properties of homogeneous ternary mixtures was determined. Approaches to diagram analysis are considered.

Ключевые слова: трехкомпонентные смеси, скалярное свойство, диаграмма изолиний, эллиптические и гиперболические особые точки, избыточные термодинамические функции.

Key words: ternary mixtures, scalar property, the diagram of isolines, elliptic and hyperbolic special points, excess thermodynamic property.

Данные о различных интенсивных и удельных скалярных свойствах смесей необходимы на этапе предпроектной разработки технологических схем разделения, для расчета оборудования, а также используются для исследования структуры жидких растворов и оценки характера межмолекулярных взаимодействий. Исследуются физические, реологические, теплофизические свойства растворов. Для процессов разделения в технологиях органических продуктов представляют интерес объемные и транспортные свойства жидких смесей, необходимые для расчетов массопереноса, а также

теплофизические свойства, которые наряду с данными фазовых равновесий необходимы для проведения корректных расчетов массообменных процессов.

Анализ экспериментальных зависимостей состав – избыточное термодинамическое свойство $\Delta\sigma^E(x)$ бинарных растворов обычно не вызывает трудностей, т.к. они хорошо изучены и классифицированы [1–6]. Основные типы кривых $\Delta\sigma^E(x)$, характерные для термодинамически устойчивых смесей (грубые структуры), приведены на рис. 1 [2]. Тонкие структуры, существующие при единственном наборе параметров, здесь не рассматриваем.

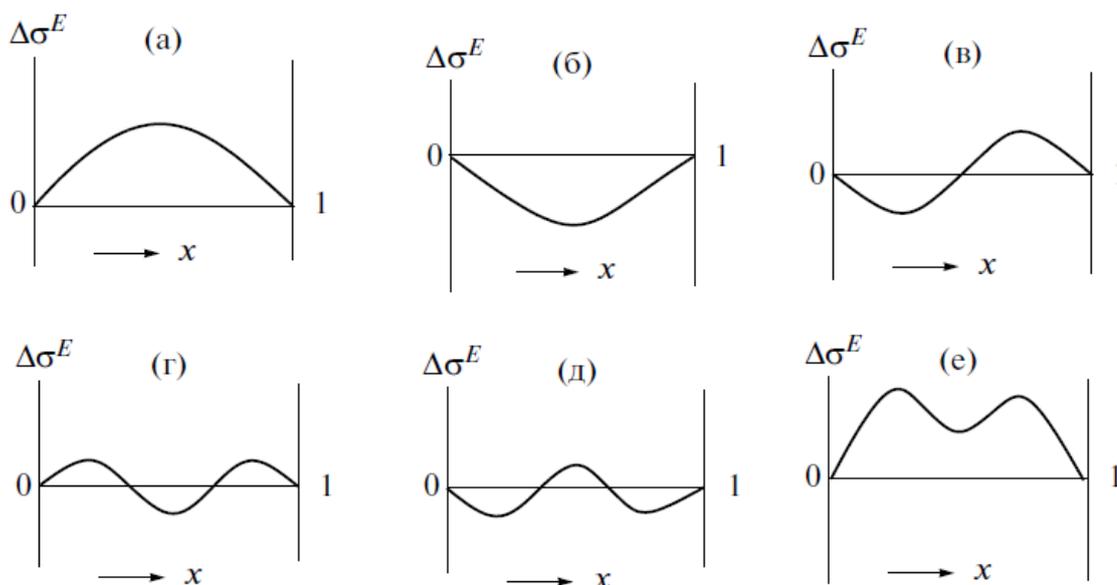


Рис. 1. Концентрационные зависимости избыточных термодинамических свойств бинарных гомогенных растворов (грубые структуры) [2]:

с одним экстремумом (а, б); знакопеременные с двумя экстремумами (в);

знакопеременные с тремя экстремумами (г, д); знакопостоянные с тремя экстремумами (е).

Зависимости $\Delta\sigma^E(x)$ для бинарных систем всегда экстремальны, так как в точках чистых компонентов $\Delta\sigma^E=0$. Поэтому на диаграммах

состав – избыточное свойство трехкомпонентных смесей любая бинарная составляющая имеет, как минимум, одну внутреннюю особую

точку. На диаграммах состав – свойство трехкомпонентных систем эти особые точки будут эллиптическими (Э) или гиперболическими (Г) [7, 8].

На рис. 2 приведены возможные термодинамически устойчивые структуры диаграмм с не более чем одной особой точкой на открытых

множествах концентрационного треугольника, реализуемые для избыточных молярных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей. Открытыми множествами являются ребра без вершин и внутренняя область треугольника без ребер. Нижние индексы особых точек обозначают их компонентность.

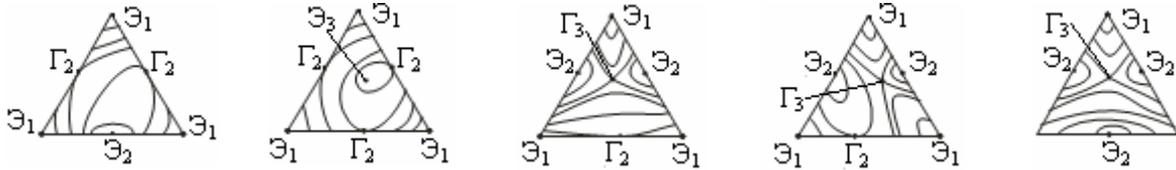


Рис. 2. Диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей с не более чем одной особой бинарной или тройной точками на открытом множестве концентрационного треугольника.

Каждая топологическая структура диаграммы объединяет огромное число конкретных систем и может относиться к разным свойствам (табл. 1). Число диаграмм значительно больше из-за существования антиподов. Особым точкам

диаграмм изолиний скалярных свойств, являющихся в топографической системе вершинами (впадинами), на диаграмме-антипode соответствуют впадины (вершины) (рис. 3).

Таблица 1. Примеры избыточных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей.

Система 1–2–3	Скалярное свойство	T, K	Ист.
Рисунок 3а			
1-Бутанол–этилацетат–циклогексан 1-Пентанол–этилацетат–циклогексан	Избыточный молярный объем	303.15	[9]
Тetraгидрофуран–1-хлорбутан– 2-пропанол	Избыточная молярная энергия Гиббса	298.15	[10]
Метанол–2-пропанол–1,4-диоксан Этанол–2-пропанол–1,4-диоксан	Избыточная молярная энтальпия	298.15	[11]
Рисунок 3б			
Метанол–метилацетат– [C ₈ mim][NTf ₂]	Избыточный молярный объем	298.15	[12]
1-Пропанол–диэтиловый эфир– 1-октанол	Избыточная молярная адиабатическая сжимаемость	298.15	[13]

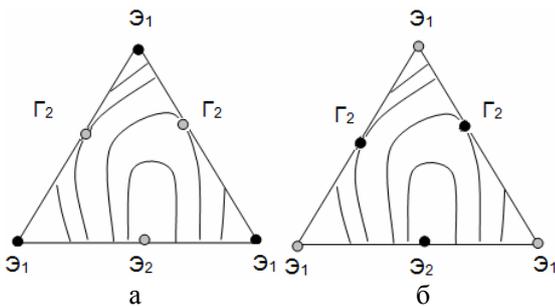


Рис. 3. Представление диаграмм–антиподов в топографической системе (примеры приведены в табл. 1). Обозначены точки с минимальными и максимальными значениями:

○ max ● min

Бинарные смеси $\Delta\sigma^E(x)$ с двумя экстремумами (рис. 1в) весьма распространены. Известны также зависимости состав – избыточное молярное свойство бинарных растворов с тремя экстремальными точками [14–21], чаще встречающиеся среди концентрационных зависимостей избыточных молярных объемов и теплоемкостей (рис. 1з–е).

Примеры диаграмм изолиний избыточных свойств с несколькими особыми точками на открытом множестве концентрационного треугольника представлены на рис. 4. Для таких диаграмм характерно существование «нулевых» линий (выделены пунктиром), обусловленных наличием на концентрационных зависимостях $\Delta\sigma^E(x)$ бинарных составляющих точек, в которых $\Delta\sigma^E = 0$ (рис. 1а–в). Рис. 4в, з иллюстрируют наличие двух внутренних особых точек.

Для удобства обозначения диаграмм с несколькими бинарными и(или) тройными особыми точками на открытых множествах концентрационного треугольника использован особый порядок обозначения класса [2]. Первая цифра – число компонентов смеси, далее в квадратных скобках указывается количество бинарных особых точек на каждой из бинарных составляющих, затем приведено число тройных особых точек (рис. 5). В обозначении класса соотношение эллиптических и гиперболических особых точек не приводится.

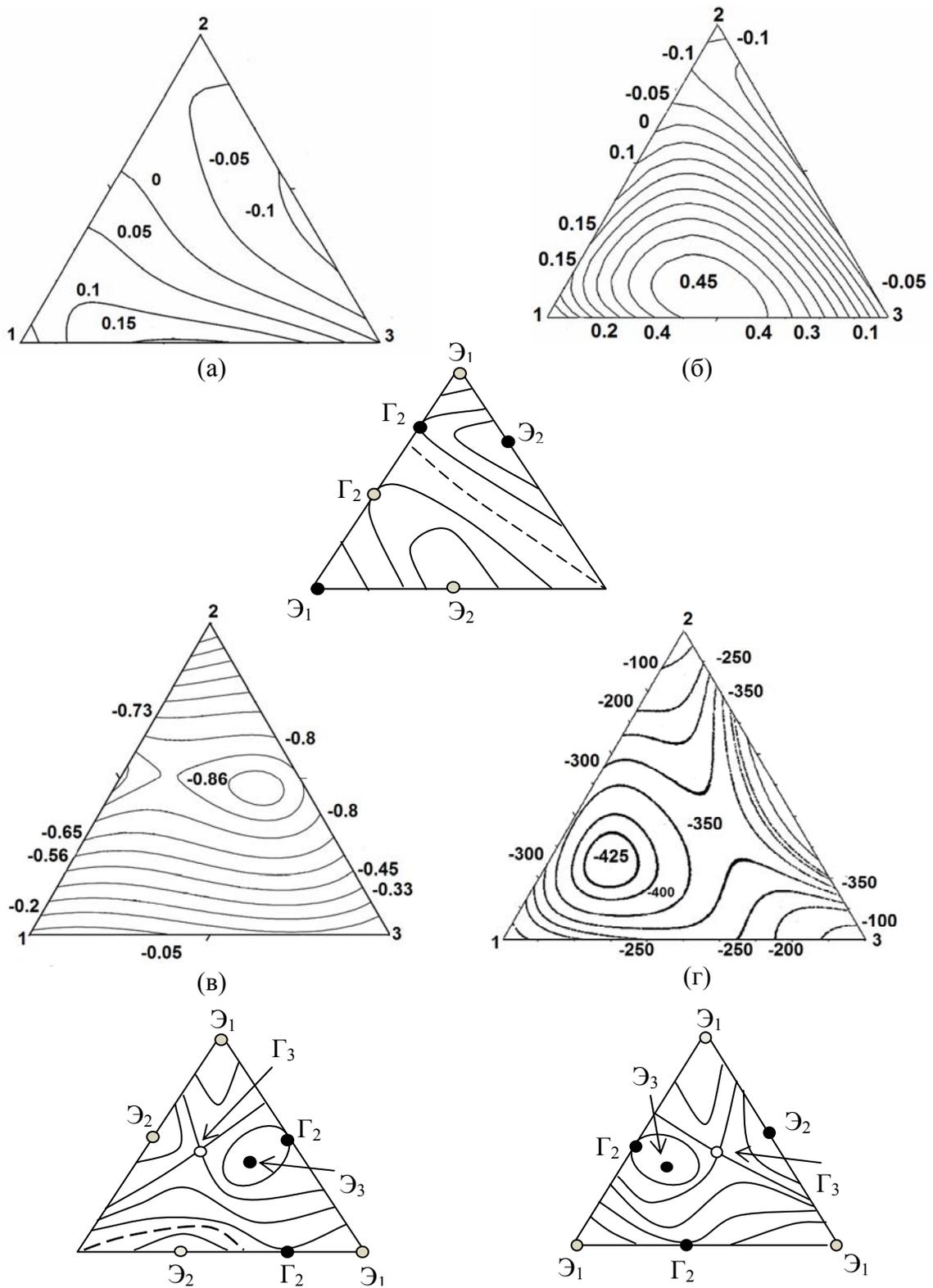


Рис. 4. Диаграммы скалярных свойств трехкомпонентных смесей с «нулевыми» изолиниями.

Δv^E при 298.15 К: а) дибутыловый эфир (1)–этанол (2)–бензол (3) [22];

б) пропиловый эфир (1)–1-пропанол (2)–изооктан (3) [23];

в) диизопропиловый эфир (1)–фторбензол (2)–этанол (3) [24];

ΔG^{*E} при 303.15 К: г) триэтиламин (1)–циклогексан (2)–1-бутанол (3) [25].

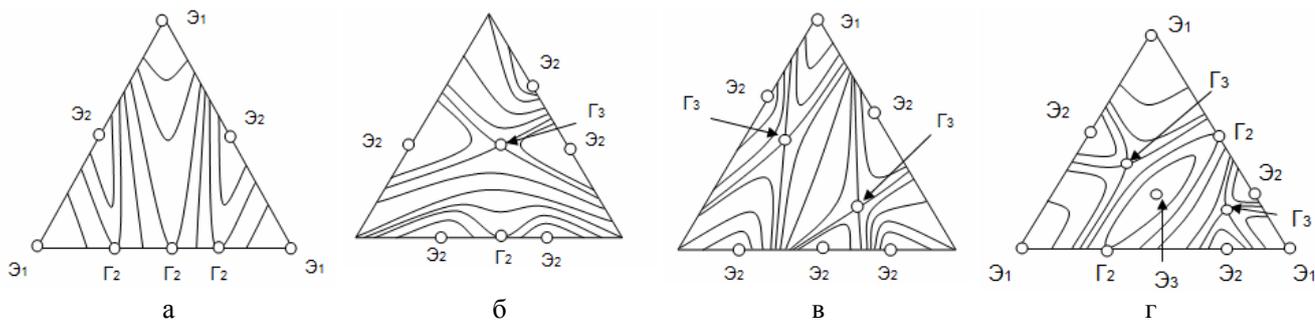


Рис. 5. Примеры диаграмм изолиний $\Delta\sigma^E$ трехкомпонентных смесей разных классов:
 а) 3.[3.1.1.].0; б) 3.[3.2.1.].1; в) 3.[3.1.1.].2; г) 3.[3.2.1.].3.

На рис. 6 в качестве примера представлены структуры диаграмм скалярных, в том числе избыточных $\Delta\sigma^E$, свойств (без указания антиподов), входящие в класс 3.[2.1.1.].0. Структуры на рис. 6а-г отражают разные типы диаграмм избыточных свойств, на рис. 6д, е – других скалярных. Типы различаются соотношением особых точек на граничных элементах концентрационного треугольника. Структуры на рис. 6а, в, д имеют три эллиптические особые точки \mathcal{E}_2 и одну гиперболическую Γ_2 . Другой тип характеризуется наличием двух точек \mathcal{E}_2 и двух $-\Gamma_2$ (рис.

6б, г, е). Подтипы диаграмм различаются взаимным расположением определенного набора особых точек (рис. 6а, в; б, г)

Диаграммы, представленные на рис. 6а, д (б, е) относятся к одному подтипу, но различаются геометрическими особенностями хода изолиний в окрестности особых точек. В данном случае локальные закономерности диаграмм изолиний свойств обусловлены количественными значениями скалярных величин в особых точках, соответствующих вершинам концентрационного треугольника.

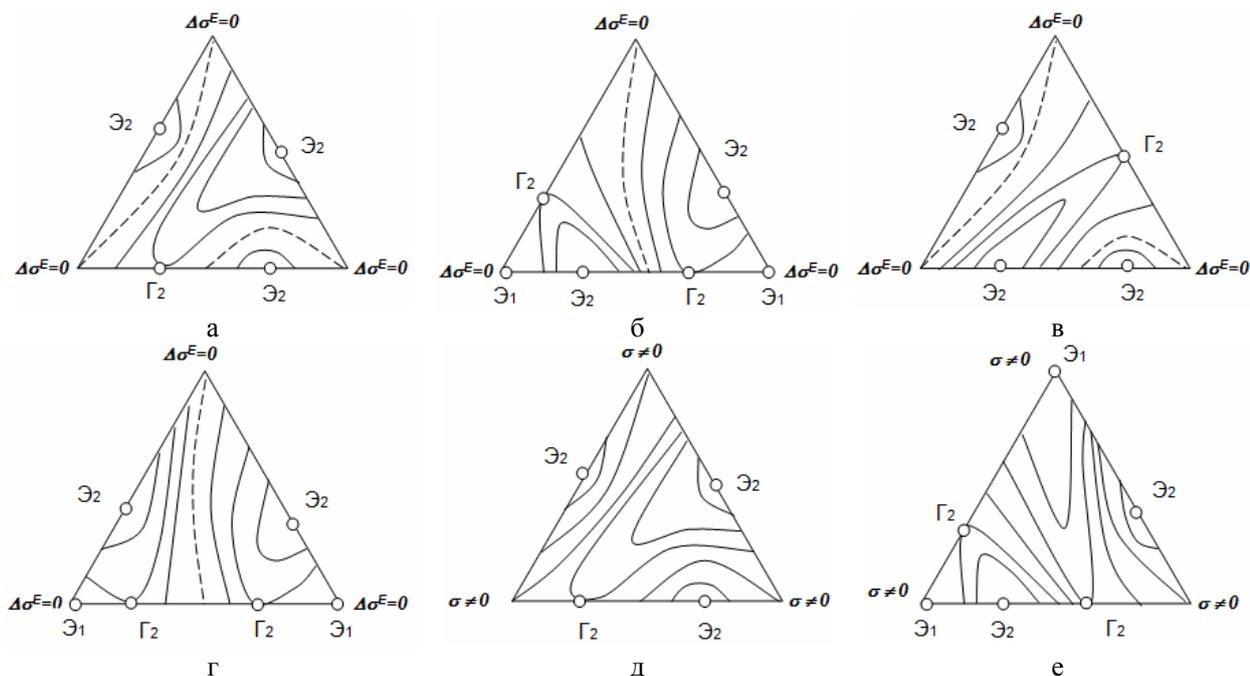


Рис. 6. Диаграммы класса 3.[2.1.1.].0. Пояснения в тексте.

Приведенных выше примеров достаточно для представления сложности задачи систематизации диаграмм состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных гомогенных смесей. В табл. 2 перечислены классы, к которым могут относиться обсуждаемые диаграммы. С учетом подтипов и диаграмм – антиподов число возможных структур значительно возрастает.

При исследовании диаграмм скалярных свойств трехкомпонентных смесей возникают

также проблемы, связанные с трудоемкостью натурального эксперимента. Это определяет необходимость математического моделирования скалярных свойств, для чего используют различные эмпирические модели и полиномиальные функции [26–28]. Обычно применяются методы расчета, позволяющие по данным для бинарных составляющих прогнозировать свойства трехкомпонентных смесей. Однако результаты такого подхода применительно к свойствам растворов не всегда однозначны. Количественное описа-

ние может быть недостаточно точным (рис. 7а, б), в расчетном эксперименте получают структуры, не соответствующие экспериментальным (рис. 7в). При проведении системати-

ческих исследований экспериментальные данные, как правило, обрабатываются несколькими модельными уравнениями с целью выявления лучшего описания [29–33].

Таблица 2. Классы диаграмм состав – избыточное термодинамическое свойство трехкомпонентных смесей с несколькими особыми точками на открытом множестве концентрационного треугольника.

Класс	Число типов	Класс	Число типов	Класс	Число типов
3.[2.1.1.].0	2	3.[3.2.2.].0	2	3.[3.3.2.].2	6
3.[2.2.1.].0	2	3.[3.3.1.].0	2	3.[1.1.1.].3	4
3.[2.2.2.].0	2	3.[3.3.2.].0	2	3.[2.1.1.].3	5
3.[2.1.1.].1	4	3.[3.3.3.].0	2	3.[2.2.1.].3	6
3.[2.2.1.].1	4	3.[3.1.1.].1	4	3.[2.2.2.].3	7
3.[2.2.2.].1	4	3.[3.2.1.].1	4	3.[3.1.1.].3	6
3.[1.1.1.].2	4	3.[3.2.2.].1	4	3.[3.2.1.].3	7
3.[2.1.1.].2	5	3.[3.3.1.].1	4	3.[3.2.2.].3	8
3.[2.2.1.].2	6	3.[3.1.1.].2	6	3.[3.3.1.].3	7
3.[2.2.2.].2	6	3.[3.2.1.].2	6	3.[3.3.2.].3	8
3.[3.1.1.].0	2	3.[3.2.2.].2	6	3.[3.3.3.].3	8
3.[3.2.1.].0	2	3.[3.3.1.].2	6	Σ	163

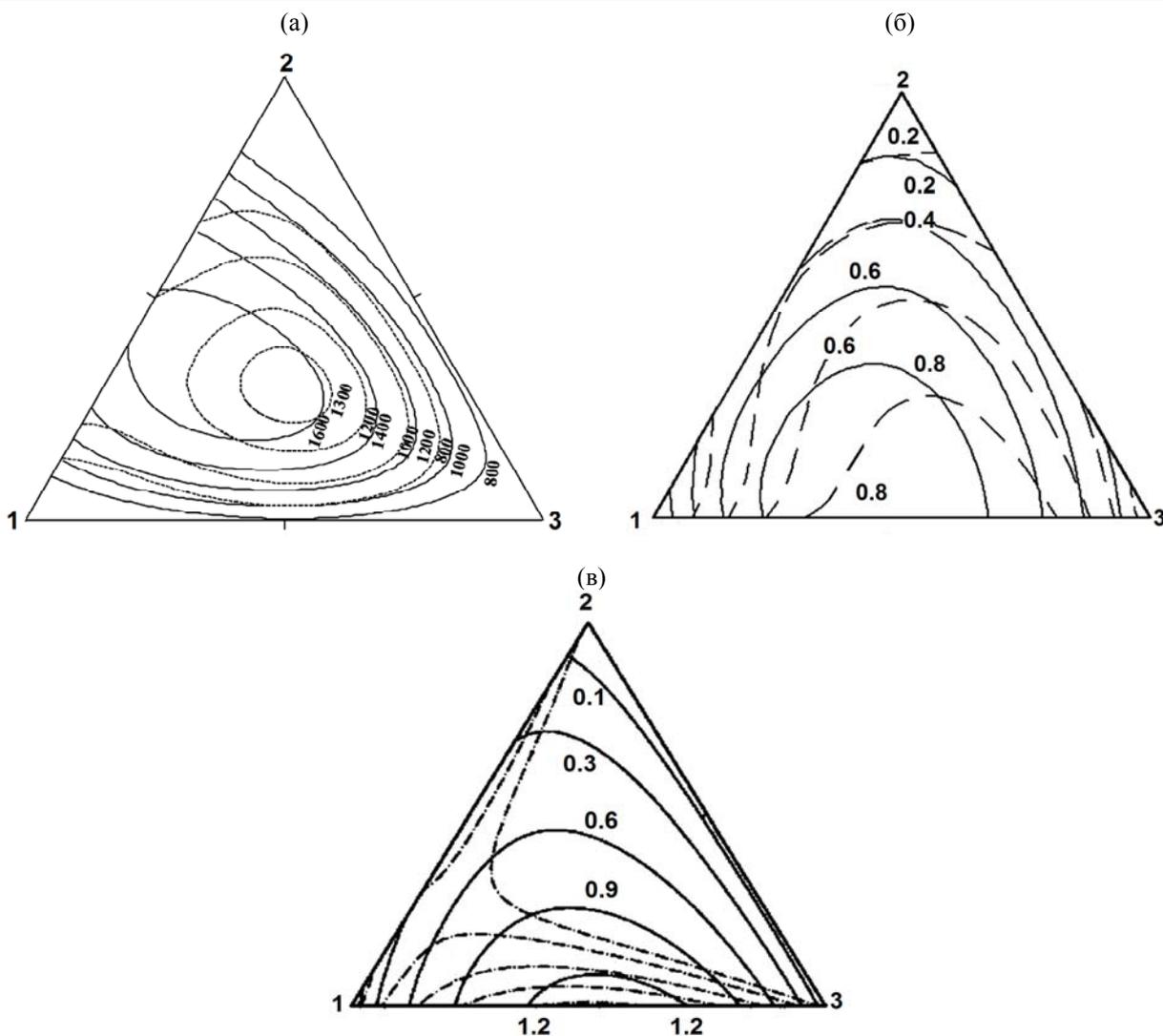


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных диаграмм изолиний свойств систем:

- а) бутилбутират (1)–1-октанол (2)–декан (3), Δh^E , 308.15 К [34];
 - б) 1-бутанол (1)–циклогексан (2)–1,4-диоксан, Δv^E , 313.15 К [35];
 - в) *n*-ксилол (1)–диметилкарбонат (2)–*n*-октан (3), Δv^E , 298.15 К [36].
- Сплошные линии – эксперимент, прерывистые линии – расчет.

Анализ литературных данных показывает, что публикуется достаточно много принципиально неверных или неточных диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных смесей. Для проверки и уточнения диаграмм состав – свойство было бы удобно использовать атлас, содержащий все термодинамически разрешенные типы диаграмм, который пока не опубликован. Подобные атласы диаграмм открытого равновесного испарения трехкомпонентных биазеотропных систем [37] и диаграмм расслаивания бинарных азеотропных смесей [38] уже созданы. Сегодня прямая оценка расчетных результатов избыточных термодинамических свойств трехкомпонентных смесей возможна только для диаграмм с одной особой точкой на открытых множествах концентрационного треугольника (рис. 2).

Анализ нелокальных закономерностей диаграмм состав – избыточное свойство для более «сложных» диаграмм является непростой теоретической задачей [2]. Для критической оценки диаграмм состав – свойство трехкомпонентных смесей, полученных с использованием полиномов и полуэмпирических моделей, можно использовать метод, учитывающий строгие, теоретически обоснованные соотношения для особых точек топографических систем, полученные при разработке классификации диаграмм скалярных свойств с не более чем одной бинарной или тройной особой точкой на элементе концентрационного треугольника [8]:

$$2\mathcal{E}_3 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_1 = 2\Gamma_3 + \Gamma_2 + 2, \quad (1)$$

$$\mathcal{E}_2^{(A)} + \mathcal{E}_1^{(A)} + \Gamma_2^{(A)} = \mathcal{E}_2^{(B)} + \mathcal{E}_1^{(B)} + \Gamma_2^{(B)}. \quad (2)$$

Выражения (1) и (2) применимы к диаграммам с любым числом особых точек на открытом элементе концентрационного треугольника [2]. Условие (1) используют для анализа диаграмм с внутренними особыми точками, условие (2) относится к диаграммам, не содержащим внутренние особые точки. Верхние индексы обозначают топографический тип особой точки: вершина (*A*), в которой наблюдается максимальное значение скалярной величины относительно окружающих точек, и впадина (*B*) – с минимальным значением.

Проиллюстрируем выполнение равенств (1) и (2) к приведенным выше диаграммам избыточных свойств трехкомпонентных смесей, не содержащих ошибок или неточностей. Для наглядности на рис. 4 приведены обозначения особых точек в топографической системе: вершины (*A*) с максимальным значением скалярного свойства выделены серым, впадины (*B*) с

максимальным значением – черным цветом. Для примеров (а, б) справедливо выражение (2):

$$1+1+1=1+1+1;$$

условие (1) выполняется для случаев:

$$\text{в) } 2 \times 1 + 2 + 2 = 2 \times 1 + 2 + 2;$$

$$\text{г) } 2 \times 1 + 1 + 3 = 2 \times 1 + 2 + 2.$$

Для экспериментально полученных диаграмм состав – свойство трехкомпонентных смесей характерно наличие неточностей, связанных с трудностью измерений небольших величин свойств в областях разбавленных растворов. Например, на рисунке 8а приведена диаграмма, для которой условие (1) не выполняется:

$$2 \times 1 + 1 + 3 \neq 1 \times 0 + 2 + 2.$$

Согласно данным [39], на стороне 1–2 находится вторая особая точка, т.к. зависимость $\Delta\sigma^E(x)$ для этой бинарной составляющей имеет два экстремума. Для уточненной структуры (рис. 8б) выполняется соотношение (1):

$$2 \times 1 + 1 + 2 = 2 \times 0 + 3 + 2.$$

Приведем принципиально неверные диаграммы. Отметим еще раз, что на бинарной составляющей любой диаграммы трехкомпонентной гомогенной смеси состав – избыточное свойство обязательно должна присутствовать, как минимум, одна особая точка \mathcal{E}_2 или Γ_2 (рис. 1). Однако на диаграммах изолиний трехкомпонентных свойств наличие экстремальных точек зависимостей $\Delta\sigma^E(x)$ часто не учитывается (рис. 9). Очевидно, что подобные диаграммы не представляют практической и теоретической ценности.

Рассмотрим более сложные примеры диаграмм с несколькими внутренними особыми точками. Запишем условие (1) для структур диаграмм, представленных на рис. 8в, д:

$$2 \times 1 + 1 + 3 \neq 2 \times 0 + 2 + 2.$$

В обоих случаях не учтена гиперболическая точка Γ_3 (рис. 8г, е):

$$2 \times 1 + 1 + 3 \neq 2 \times 1 + 2 + 2.$$

Анализ опубликованных диаграмм изолиний избыточных термодинамических свойств показал, что наиболее активно исследуются молярные объемы, энтальпии и вязкости трехкомпонентных смесей. Рассмотренный в работе метод анализа применим к любым скалярным свойствам и смесям с любым числом эллиптических и гиперболических точек, т.к. в его основе лежат теоретически обоснованные соотношения для особых точек диаграмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-08-00785а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

n – число компонентов; \mathcal{E} – эллиптическая точка; Γ – гиперболическая точка; *T* – температура, К; Δg^E – избыточная молярная энергия Гиббса, Дж/моль; ΔG^{*E} – избыточная молярная энергия Гиббса текущего потока, Дж/моль; Δh^E – избыточная молярная энтальпия, Дж/моль; Δs^E – избыточная молярная энтальпия,

Дж/моль/К; Δv^E – избыточный молярный объем, см³/моль; $\Delta\sigma^E$ – избыточное термодинамическое свойство; x – состав жидкой фазы, м. д.; σ – скалярное свойство; [C₈mim][NTf₂] – 1-октил-3-метилимидазолий бис-трифторметилсульфонилимид; [MMIM][MeSO₄] – 1,3-диметилимидазолий метилсульфат; 1, 2, 3 – компоненты.

ИНДЕКСЫ:

1, 2, 3 – компонентность особой точки; E – избыточное свойство.

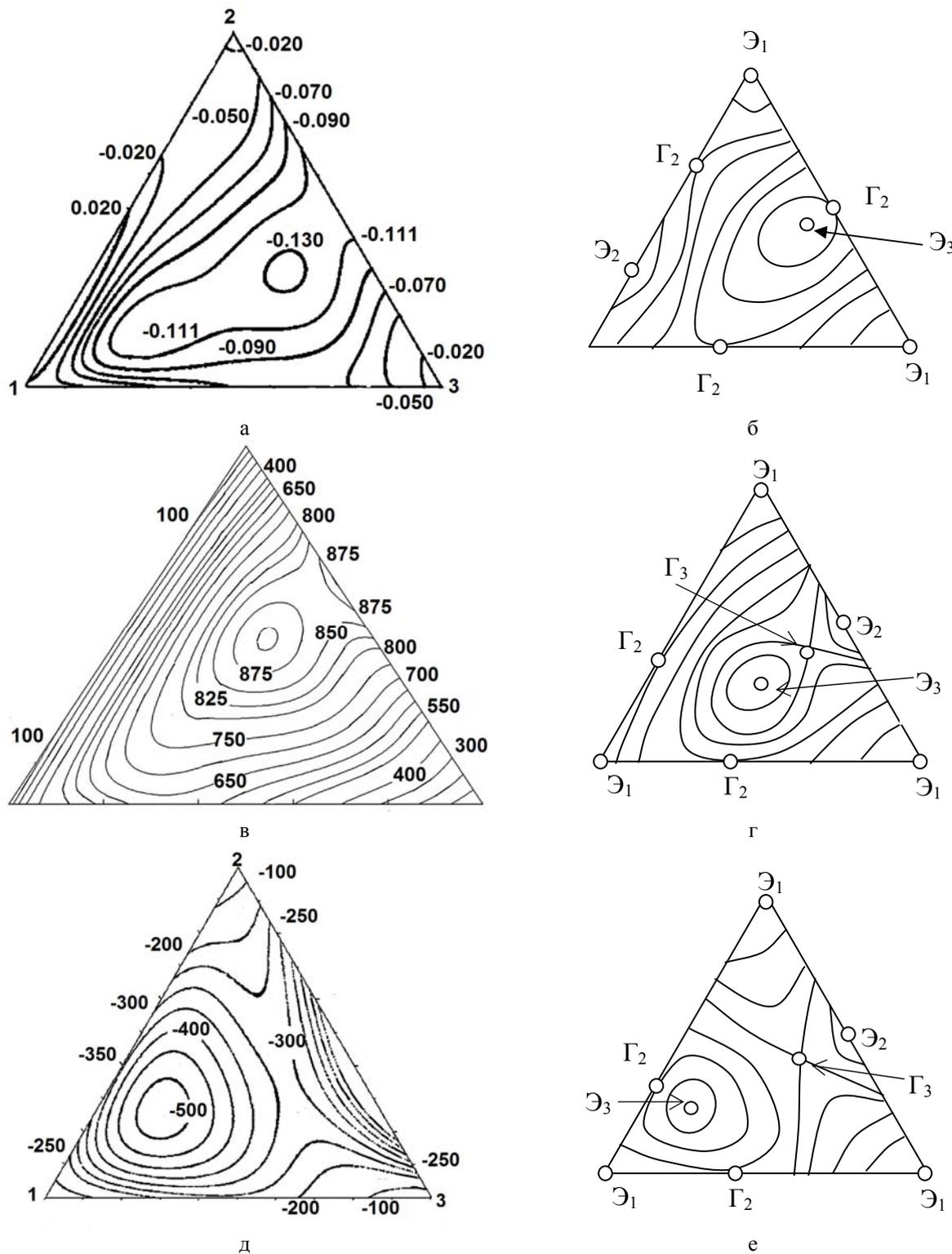


Рис. 8. Диаграммы состав – избыточное свойство смесей:
 а) этанол (1)–2-бутанон (2)–бензол (3), Δv^E , 298.15 К [39];
 в) дибутиловый эфир (1)–1-бутанол (2)– гептан (3), Δh^E , 298.15 К [41];
 д) 1-пентанол (1)–триэтиламин (2)–циклогексан (3), ΔG^{*E} , 303.15 К [25];
 б, г, е – уточненные диаграммы.

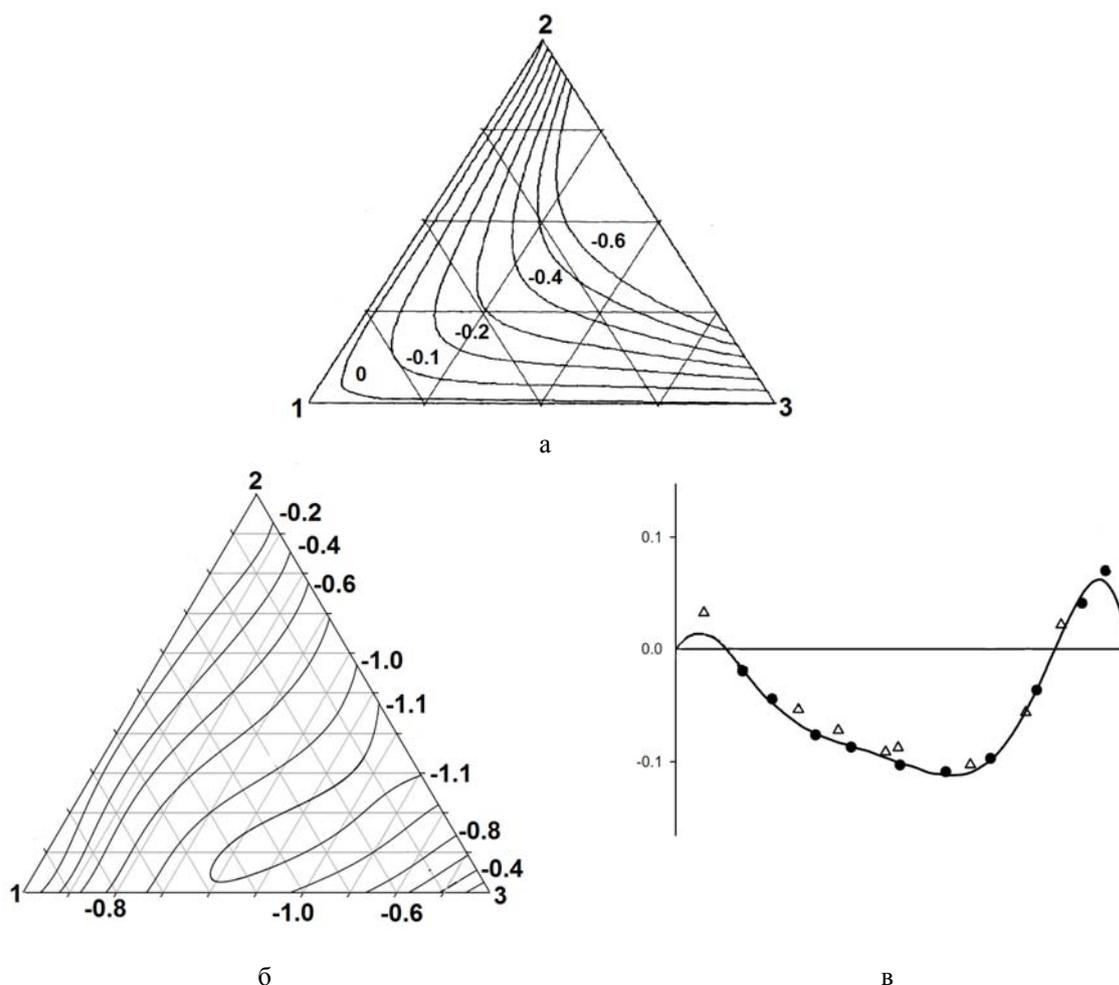


Рис. 9. Принципиально неверные диаграммы состав – избыточное термодинамическое свойство:
 а) этанол (1)–вода (2)–1-пентанол (3), Δv^E (расчетные данные), 298.15 К [40];
 б) этанол (1)–вода (2)–[MMIM][MeSO₄] (3), Δv^E (расчетные данные), 298.15 К [42];
 вода (x_1) – [MMIM][MeSO₄] ($1-x_1$): 298.15 К (●Δ), 313.15 К (▪) и 328.15 К (□)
 (экспериментальные данные) [42].

ЛИТЕРАТУРА:

1. Серафимов Л.А., Раева В.М. Анализ диаграмм состав – свойство многокомпонентных жидких смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.
2. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. Нелокальные закономерности диаграмм изолиний скалярных свойств гомогенных трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–613.
3. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. 376 с.
4. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. – Л.: Химия, 1970. 256 с.
5. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. – Л.: Химия, 1983. 264 с.
6. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 335 с.
7. Серафимов Л.А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей: дис. ... д-ра техн. наук. – М., 1969. 373 с.
8. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Уткин О.В. Топологические структуры диаграмм состав – свойство многокомпонентных смесей // Физико-химические основы ректификации. Труды МИТХТ под ред. С.В. Львова – М.: МИТХТ, 1970. С. 5–20.
9. Ghael N.Y., Gardas R.L., Oswal S.L. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-alkanol+ethyl ethanoate+cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by ERAS model // *Thermochimica Acta*. 2009. V. 491. № 1-2. P. 44–57.
10. Acevedo I.L., Pedrosa G.C., Arancibia E.L., Katz M. Isothermal vapor–liquid equilibria for the ternary system 2-propanol+tetrahydrofuran+1-chlorobutane at 25°C // *J. Solution Chem.* 2001. V. 30. № 11. P. 1029–1037.

11. Bhuiyan M.M.H., Tamura K. Excess molar enthalpies of ternary mixtures of (methanol, ethanol+2-propanol+1,4-dioxane) at T=298.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2004. V. 36. № 7. P. 549–554.
12. Andreatta A.E., Arce A., Rodi E., Soto A. Physical and excess properties of (methyl acetate +methanol+1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) and its binary mixtures at T = 298.15 K and atmospheric pressure // *J. Chem. Thermodynamics*. 2009. V. 41. № 12. P. 1317–1323.
13. Savaroglu G., Tasagal D., Aral E. Excess molar isentropic compressibilities, excess molar volumes, and excess sound speeds of the 1-propanol+diethyl ether+1-octanol ternary mixture and constituent binary mixtures at 298.15 K // *Int. J. Thermophysics*. 2007. V. 28. № 1. P. 245–258.
14. Pardo J.M., Tovar C.A., Troncoso J., Carballo E., Romani L. Thermodynamic behaviour of the binary systems dimethyl carbonate + *n*-octane or *n*-nonane // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 433. № 1-2. P. 128–133.
15. Valencia J.L., Troncoso J., Peleteiro J., Carballo E., Romani L. Isobaric molar capacities of the ternary system dimethyl carbonate + *p*-xylene + *n*-decane // *Fluid Phase Equilibria*. 2005. V. 232. № 1-2. P. 207–213.
16. Troncoso J., Cerdeirina C.C., Carballo E., Romani L. Quantitative analysis of the W-sharped excess heat capacities of binary liquid mixtures in the light of the local composition concept // *Fluid Phase Equilib.* 2005. V. 235. № 2. P. 201–210.
17. Volejnikova B., Hovorka Š., Řehák Š., Bartovska L. Temperature and composition dependence of excess Gibbs energy in the system of tetraglyme (1)+decane (2): Evaluation by simultaneous correlation of limiting activity coefficients, liquid-liquid equilibrium, and calorimetric data // *Fluid Phase Equilibria*. 2009. V. 283. № 1. P. 65–72.
18. Šerbanović S.P., Grgurić I.R., Kijevčanin M.Lj., Tasić A.Ž., Djordjević B.D. Thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibria and excess properties of the binary system containing diethers and *n*-alkanes by cubic equation of state // *Korean J. Chem.* 2004. V. 21. № 4. P. 856–866.
19. Resa J.M., González C., Goenaga J.M., Iglesias M. Temperature dependence of excess molar volumes of ethanol+water+ethyl acetate // *J. Solution Chem.* 2004. V. 33. № 2. P. 169–198.
20. Takigawa T., Ogawa H., Nakamura M., Tamura K., Murakami S. Thermodynamic properties (H_m^E , $C_{p,m}^E$, V_m^E) of binary mixtures {x1,3-dioxane+(1-x)cyclohexane} at 298.15 K // *Fluid Phase Equilibria*. 1995. V. 110. № 1-2. P. 267–281.
21. Tamura K., Nikamura M., Murakami S. Excess volumes of water+acetonitrile and water-dimethylsulfoxide at 30°C and the effect of the excess thermal expansivity on derived thermodynamic properties // *J. Solution Chem.* 1997. V. 26. № 12. P. 1199–1207.
22. Kyu-Jin Han, In-Chan Hwang, So-Jin Park, In-Hwan Park. Isothermal vapor–liquid equilibrium at 333.15 K, density, and refractive index at 298.15 K for the ternary mixture of dibutyl ether + ethanol + benzene and binary subsystems // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. № 3. P. 1018–1024.
23. In-Chan Hwang, Hyeong-Muk Lim, So-Jin Park, Kyu-Jin Han, In-Hwan Park. Isothermal vapor–liquid equilibrium at 303.15 K and excess molar volumes at 298.15 K for the ternary system of propyl vinyl ether + 1-propanol + 2,2,4-trimethyl-pentane and its binary sub-systems // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 259. № 2. P. 146–152.
24. Atik Z., Lourddani K. Densities and volumetric properties of binary and ternary mixtures of diisopropyl ether, fluorobenzene, α,α,α -trifluorotoluene, and ethanol at temperature 298.15 K and pressure 101 kPa // *J. Solution Chem.* 2006. V. 35. № 10. P. 1453–1466.
25. Gardas R.L., Oswal S.L. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-butanol or 1-pentanol, triethylamine and cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by the ERAS model // *J. Solution Chem.* 2008. V. 37. № 10. P. 1449–1470.
26. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
27. Boned C., Moha-Ouchane M., Allal A., Benseddik M. Viscosity and density at high pressures in an associative ternary // *Int. J. Thermophysics*. 1998. V. 19. № 5. P. 1325–1341.
28. Сагдеев Д.И., Хубатхузин А.А., Фомина М.Г., Воробьев Е.С., Мухамедзянов Г.Х. Метод симплексных решеток для обобщения теплофизических свойств многокомпонентных смесей жидких органических соединений в широком диапазоне изменения температур и давлений // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2002. Приложение к спецвыпуску 10. С. 64–67.
29. Lillo P., Mussari L., Postigo M.A. Excess molar volumes and excess viscosities of the ternary system diethylamine (1)–ethyl acetate (2)–*n*-heptane (3) at 25°C // *J. Solution Chem.* 2000. V. 29. № 2. P. 183–198.

30. Iloukhani H., Rezaei-Sameti M., Zarei H.A. Volumetric and viscometric studies of molecular interaction of the ternary system toluene (1)–cyclohexane (2)–*n*-hexane (3) at 298.15 K // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 438. № 1-2. P. 9–15.
31. Iloukhani H., Samiey B. Excess molar volumes, viscosities, and speeds of sound of the ternary mixture {1-heptanol (1) + trichloroethylene (2) + methylcyclohexane (3)} at T = 298.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2007. V. 39. № 2. P. 206–217.
32. Mato M.M., Cebreiro S.M., Verdes P.V., Legido J.L., Paz Andrade M.I. Determination of experimental excess molar properties for MTBE+1-propanol+octane. Analysis and comparison with different theoretical methods // *J. Therm. Anal. Calorimetry*. 2005. V. 80. № 2. P. 245–251.
33. Iloukhani H., Almasi M. Densities and excess molar volumes of binary and ternary mixtures containing acetonitrile+acetophenone+1,2-pentanediol: Experimental data, correlation and prediction by PFP theory and ERAS model // *J. Solution Chem*. 2011. V. 40. № 2. P. 284–298.
34. García-Garabal S., Jiménez E., Segade L., Casas H., Franjo C., Legido J.L., Paz Andrade M.I. Experimental and theoretical study of excess molar volumes and enthalpies for the ternary mixture butyl butyrate + 1-octanol + decane at 308.15 K // *Thermochimica Acta*. 2003. V. 405. № 1. P. 147–154.
35. Haro M., Rodríguez V., Cea P., López M.C., Lafuente C. Viscosimetric study of multicomponent liquid mixtures containing oxygenated compounds // *Int. J. Thermophysics*. 2004. V. 25. № 3. P. 669–678.
36. Mosteiro L., Mariano A.B., Casa's L.M., Pinheiro M.M., Legido J.L. Analysis of surface tension, density, and speed of sound for the ternary mixture dimethyl carbonate + *p*-xylene + *n*-octane // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. № 3. P. 1056–1062.
37. Серафимов Л.А., Челюскина Т.В. Принципы классификации диаграмм различных типов биазеотропных тройных смесей // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 5. С. 854–863.
38. Серафимов Л.А., Фролкова А.В., Илларионов В.В. Элементы множества диаграмм бинарных систем // *Вестник МИТХТ*. 2010. Т. 5. № 3. С. 10–17.
39. Grgurić I.R., Šerbanović S.P., Kijevčanin M.L., Tasić A.Ž., Djordjević B.D. Volumetric properties of the ternary system ethanol + 2-butanone + benzene by the van der Waals and Twu–Coon–Bluck–Tilton mixing rules: Experimental data, correlation and prediction // *Thermochimica Acta*. 2004. V. 412. № 1-2. P. 25–31.
40. Resa J. M., Gonzalez C., Goenaga J. M., Iglesias M. Influence of temperature on the volumetric properties of ethanol+ water+1-pentanol. // *J. Serb. Chem. Soc*. 2004. V. 69. № 12. P. 1073–1097.
41. Aguilar F., Alaoui F.E.M., Segovia J. J., Villamañán M.A., Montero E.A. Excess enthalpies of binary and ternary mixtures containing dibutyl ether (DBE), 1-butanol, and heptane at T = 298.15 K and 313.15 K // *J. Chem. Thermodynamics*. 2010. V. 42. № 1. P. 28–37.
42. Gómez E., González B., Calvar N., Domínguez A. Excess molar properties of ternary system (ethanol+water+1,3-dimethylimidazolium methylsulphate) and its binary mixtures at several temperatures // *J. Chem. Thermodynamics*. 2008. V. 40. № 8. P. 1208–1216.