

МАТРИЧНАЯ ФОРМА УСЛОВИЯ ГИББСА — ДЮГЕМА И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ЧИСЕЛ МАРГУЛЕСА

А. В. Наумов

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 6.06.12

Аннотация. Показано, что условие Гиббса — Дюгема в двухкомпонентном случае осуществляет невырожденное линейное преобразование коэффициентов полиномов Маргулеса M_m при любом конечном m (m — степень полинома). Матричные элементы преобразования образуют систему чисел, свойства которой отражают общие ограничения, накладываемые на парциальные молярные функции.

Ключевые слова: термодинамика растворов, уравнение Гиббса — Дюгема, полиномиальное представление.

Abstract. It is established that Gibbs — Duhem required for two-component case implements linear transformation for the of Margules polynomial coefficients M_m at any finite m (where m is polynomial degree). The matrix elements of transformation produce the set of numbers, which properties reflect the constraints, imposed on the partial molar functions.

Keywords: thermodynamics of solutions, Gibbs — Duhem equation, polynomial approximation.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных проблем, возникающих при термодинамическом моделировании гетерогенных равновесий, — это проблема представления химических потенциалов компонентов как функций $\mu_i: \Phi \rightarrow \mathbf{R}$ на областях Φ существования фаз системы. Поскольку под «термодинамическим моделированием» понимается применение равновесного формализма к решению задачи о гетерогенном равновесии в конкретных системах, представление потенциалов должно быть эффективно вычислимым и содержать известные, вычислимые или же извлекаемые из эксперимента параметры. Эти практические требования предъявляются наряду с принципиальными собственно термодинамическими условиями, которым должны удовлетворять потенциалы: условиями внутренней устойчивости, условием (уравнением) Гиббса — Дюгема, граничными условиями на области гомогенности.

Проблема конкретного вида функций состояния в термодинамике известна давно. Она была совершенно ясна Гиббсу и послужила одним из мотивов для создания его статистической механики. Но даже в феноменологических рамках для химического потенциала существует достаточно универсальное представление, применимое для целого класса фаз. Речь идет о логарифмическом представлении для растворов, то есть фаз,

изобарно-изотермическая область гомогенности которых содержит (при некоторых T, p) кусок границы симплекса составов. Еще Дж. У. Гиббс (J. W. Gibbs) заметил, что потенциал компонента должен иметь логарифмическую особенность, когда этот компонент является возможным [1], то есть асимптотически при $x_i \rightarrow 0+$ должно выполняться $\mu_i \simeq \text{const} + RT \ln x_i$. Развитие этого представления, как известно, связано с именами Г. Н. Льюиса (G. N. Lewis), предложившего понятие активности в связи с отклонениями от закона Рауля, Н. Бьеррума (N. Bjerrum), начавшего употреблять коэффициенты активности, наконец, П. Дебая (P. Debye), которому принадлежит современная формулировка граничных условий для потенциала компонента раствора [2].

Для двухкомпонентной системы в терминах избыточного потенциала, введенного несколько позже Скетчардом [3], эти условия имеют следующий вид. Химический потенциал компонента может быть описан на T, p -фиксированной области гомогенности $\Gamma(T, p)$ функцией

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i + \varepsilon_i(x_i), \quad x_i \in \Gamma(T, p), \quad (1^*)$$

причем часть μ_i^* — стандартный потенциал — зависит только от температуры и давления, а часть $\varepsilon_i(x_i)$ — избыточный потенциал, — зависящая, кроме температуры и давления, от состава, подчинена условиям:

$$(i^*) \varepsilon_i \rightarrow 0, \quad (ii^*) x_i d\varepsilon_i \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad x_i \rightarrow 0+.$$

Здесь $d \equiv \partial/\partial x_i$ — производная по составу; $i = 1, 2$.

Предел (i*) выражает то очевидное условие, что отклонения от идеальности должны исчезать при сколь угодно большом разбавлении. Одновременно, ввиду предела (ii*), избыточный потенциал перестает логарифмически зависеть от состава. Требования (i*) и (ii*) принято называть условиями нормировки на стандартное состояние бесконечно разбавленного раствора. В этом случае для выполнения (ii) достаточно потребовать, чтобы $\partial \varepsilon_i < \infty$ при $x_i \rightarrow 0^+$.

Аналогично формулируются условия при нормировке к стандартному состоянию совершенно чистого вещества:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + \varepsilon_i(x_i), \quad (1^\circ)$$

причем

$$(i^\circ) \varepsilon_i \rightarrow 0, \quad (ii^\circ) x_i \partial \varepsilon_i \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad x_i \rightarrow 1^-.$$

Второе условие, очевидно, заменяется пределом $\partial \varepsilon_i \rightarrow 0$. Мы не станем использовать отдельные обозначения для ε_i , отнесенного к двум стандартным состояниям, хотя ясно, что это разные величины, отличающиеся на константу $\mu_i^\circ - \mu_i^*$.

Необходимо сразу учесть еще одно обстоятельство. Поскольку идеальные части $RT \ln x_i$ подчиняются условию Гиббса — Дюгема, такому же условию должны в отдельности удовлетворять и избыточные части, то есть в каждой точке области гомогенности

$$(1-x) \partial \varepsilon_1 + x \partial \varepsilon_2 = 0 \quad (2)$$

($x \equiv x_2$). Если же область гомогенности совпадает со всем отрезком составов, то есть при данных T, p имеется неограниченный раствор, то наряду с условием (2) выполняется интегральное условие Редлиха–Кистера [4]:

$$\int_0^1 (\varepsilon_2(x) - \varepsilon_1(x)) dx = 0. \quad (3)$$

Тем самым избыточные потенциалы согласованы так же, как и любые две парциальные молярные функции в двухкомпонентной системе.

Исследуем эти условия для полиномиальной формы избыточных потенциалов в двухкомпонентных системах. В цели данной работы входит получение специального вида уравнения Гиббса–Дюгема для этого случая и исследование его свойств.

ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПОЛИНОМАМИ

Выражения (1) находят, как известно, исключительно большое применение. Их роль определя-

¹ Заметим, что в случае многокомпонентной системы (с числом компонентов > 2) производная по составу должна пониматься как производная по многообразию и зависит от направления.

ется главным образом двумя обстоятельствами. Во-первых, после перехода к термодинамической активности $a_i = x_i e^{\varepsilon_i/RT}$ эти представления позволяют вводить закон действующих масс для неидеальных реагирующих систем как следствие необходимого условия химического равновесия. Во-вторых, они предоставляют удобную основу для моделирования свойств растворов, поскольку позволяют вычислять избыточную часть как добавку, появляющуюся за счет межчастичных взаимодействий или особенностей молекулярного строения раствора [5, 6]. С другой стороны, не теряют актуальности эмпирические и полуэмпирические способы представления зависимостей $\varepsilon_i(x)$. С этой точки зрения удастся выделить несколько классов систем, для которых верна та или другая аппроксимация избыточного потенциала (или активности). Если, кроме того, учитывается зависимость от температуры и давления, то выделяют классы регулярных, квазирегулярных, атермических растворов [6, 7]. При этом ведущую роль играет исследование зависимости ε_i от состава на области гомогенности, которой, собственно, определяется модель; зависимости от интенсивных переменных позволяют вычислить парциальные молярные избыточные свойства в характеристическом виде:

$$f_i^E = \hat{F} \varepsilon_i. \quad (4)$$

Здесь \hat{F} — линейный дифференциальный оператор экстенсивного свойства F , производящий дифференцирование лишь по интенсивным переменным, но не по составу.

Как и в случае вириального уравнения состояния, одной из лучших форм для избыточного потенциала является представление рядом по степеням концентрации. Будем рассматривать отнесение потенциалов обоих компонентов в двухкомпонентной системе к совершенно чистому веществу (симметричное отнесение). Требованиям (i°), (ii°) удовлетворяет функция, к которой на отрезке $0 \leq x_i \leq 1$ сходится ряд

$$(1-x_i)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_i^n (1-x_i)^n. \quad (5)$$

Тогда потенциал представлен как сужение на отрезок $[0, 1]$ некоторой аналитической функции в точке $x_i = 1$, а ряд (5) — его ряд Тейлора с радиусом сходимости $R \geq 1$ и, во всяком случае, сходящийся в точке 0. Ввиду условий (i°) и (ii°) первый, свободный, и второй, линейный, члены этого ряда отсутствуют.

На практике обычно применяют полиномы, являющиеся частичными суммами такого ряда:

$$M_m(\alpha_i; x_i) = (1 - x_i)^2 \sum_{n=0}^{m-2} \alpha_i^n (1 - x_i)^n \quad (6)$$

— полиномы Маргулеса [8]. Коэффициенты $\alpha_i^n = \frac{(-1)^n}{(n+2)!} \partial^{n+2} \varepsilon_i |_{x_i=1}$ подобны вириальным и на-

зываются параметрами взаимодействия. В частности, квадратичный регулярный потенциал получается, если ограничиться только первым параметром α^0 ; потенциал $\varepsilon_i = M_3(x_i)$ (два параметра α_i^0, α_i^1) называют субрегулярным. Интересно отметить, что полиномы (6) были предложены М. Маргулесом (M. Margules, 1895) за время до оформления аппарата парциальных молярных функций.

Выражения для избыточных потенциалов стараются выбирать так, чтобы для всех компонентов системы они имели одинаковый («симметричный») вид. Пусть известны коэффициенты $\alpha_2 = (\alpha_2^0, \dots, \alpha_2^{m-2})$ полинома $\varepsilon_2 = M_m(\alpha_2; x)$, $x \equiv x_2$. Предположим, что представлению того же вида $\varepsilon_1 = M_m(\alpha_1; 1 - x)$ с коэффициентами $\alpha_1 = (\alpha_1^0, \dots, \alpha_1^{m-2})$ удовлетворяет и потенциал другого компонента. Тогда, интегрирование условия Гиббса–Дюгема сводится к отысканию коэффициентов α_1 (при заданном m) по известному набору коэффициентов α_2 . Произвольно фиксируя степень полинома m и вычисляя производные в (2), получим:

$$\sum_{n=0}^{m-2} (n+2)\alpha_1^n x^n = \sum_{n=0}^{m-2} (n+2)\alpha_2^n (1-x)^n.$$

Применяя далее для $(1-x)^n$ формулу бинома Ньютона и меняя местами индексы суммирования n и k , найдем:

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{m-2} (n+2)\alpha_1^n x^n &= \sum_{k=0}^{m-2} \sum_{n=0}^k (-1)^n (k+2) C_k^n \alpha_2^k x^n = \\ &= \sum_{n=0}^{m-2} \left(\sum_{k=n}^{m-2} (-1)^n (k+2) C_k^n \alpha_2^k \right) x^n \end{aligned}$$

Остается сравнить коэффициенты при одинаковых степенях x , откуда:

$$\alpha_1^n = \sum_{k=n}^{m-2} j_{n,k} \alpha_2^k, \quad \text{где} \quad j_{n,k} = (-1)^n \frac{k+2}{n+2} C_k^n. \quad (7)$$

Уравнение (7) дает искомую связь между коэффициентами полиномов Маргулеса в двухкомпонентном случае. Связь оказывается линейной и содержит в качестве коэффициентов числа $j_{n,k}$. Коэффициенты $j_{n,k}$ — мы назовем их числами Маргулеса, — для первых 6-и степеней приведены в табл. 1. Из соотношения (7), в частности, следует, что коэффициенты при высшей степени связаны соотношением $\alpha_1^{m-2} = (-1)^m \alpha_2^{m-2}$. Так, параметры взаимодействия компонентов регулярного раствора совпадают: $\alpha_1^0 = \alpha_2^0 \equiv \alpha$, поскольку $j_{0,0} = 1$; вторые параметры взаимодействия компонентов субрегулярного раствора противоположны, поскольку $j_{1,1} = -1$ и т. д.

Система чисел $j_{n,k}$ обладает рядом интересных свойств, из которых наиболее полезны следующие:

$$\begin{aligned} w_k &= \sum_{n \leq k} j_{n,k} = \frac{1}{k+1}, \quad w' = \sum_{n \leq k} \frac{1}{n+1} j_{n,k} = 1, \\ w_k'' &= \sum_{n \leq k} \frac{1}{n+3} j_{n,k} = \frac{1}{k+3} \end{aligned}$$

(везде сумма по столбцу таблицы). Первые два свойства могут использоваться как контрольные

Таблица 1

Числа Маргулеса для степеней $r = 2, \dots, 7$

r	n	k					
		0	1	2	3	4	5
2	0	1	$3/2$	2	$5/2$	3	$7/2$
3	1		-1	$-8/3$	-5	-8	$-35/3$
4	2			1	$15/4$	9	$35/2$
5	3				-1	$-24/5$	-14
6	4					1	$35/6$
7	5						-1
w_k		1	$1/2$	$1/3$	$1/4$	$1/5$	$1/6$

Обозначения: $r = n + 2$ — степень n -го члена; w_k — сумма по k -му столбцу таблицы.

соотношения, а последнее связано с интегральным условием Редлиха — Кистера. Действительно, после подстановки полиномов и интеграл (3) имеет:

$$\sum_{n=0}^{m-2} \frac{1}{n+3} (\alpha_2^n - \alpha_1^n) = 0.$$

Используя далее преобразование (7), найдем:

$$\sum_{n=0}^{m-2} \frac{1}{n+3} \left(\alpha_2^n - \sum_{k=n}^{m-2} j_{n,k} \alpha_2^k \right) = 0$$

или

$$\sum_{n=0}^{m-2} \left(\frac{1}{n+3} - w_n'' \right) \alpha_2^n = 0$$

в результате группировки подобных слагаемых.

МАТРИЧНАЯ ФОРМА УСЛОВИЯ ГИББСА — ДЮГЕМА

Преобразование $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ можно записать в матричной форме

$$\alpha_1 = j\alpha_2, \quad (8)$$

если рассматривать наборы коэффициентов при каждом данном m как вектор-столбцы $\alpha_i = \text{colon}(\alpha_i^0, \dots, \alpha_i^{m-2})$. Здесь $j = (j_{nk})$ — треугольная матрица размера $(m-1) \times (m-1)$ с элементами

$$j_{nk} = \begin{cases} j_{n,k}, & \text{если } k \geq n \\ 0, & \text{если } k < n \end{cases}$$

Поскольку наряду с (8) должно выполняться и обратное соотношение $\alpha_2 = j\alpha_1$, для матрицы j имеем:

$$j^2 = 1 \quad \text{или} \quad j = j^{-1}. \quad (9)$$

Это соотношение может быть показано непосредственно. Сначала убедимся, что матрица j вообще обратима (невырождена). Действительно, поскольку она треугольная, ее определитель равен произведению диагональных элементов и тем самым всегда отличен от нуля:

$$\det j = \prod_{k=0}^{m-2} (-1)^k = (-1)^{\left[\frac{m-1}{2} \right]}$$

(здесь $[]$ — целая часть числа). Далее, поскольку матрица j имеет по диагонали чередующиеся 1, ее квадрат снова будет треугольной матрицей с единичной диагональю (унитреугольной). Вычислим верхние недиагональные элементы $(j^2)_{pq}, p < q$. Они равны

$$(j^2)_{pq} = \sum_k j_{pk} j_{kq} = (-1)^p \frac{q+2}{p+2} \sum_{k=p}^q (-1)^k C_k^p C_q^k.$$

Поскольку $C_k^p C_q^k = C_q^p C_{q-p}^{k-p}$, имеем здесь с заменой индекса $s = k - p$:

$$\sum_{k=p}^q (-1)^k C_q^p C_{q-p}^{k-p} = (-1)^p C_q^p \sum_{s=0}^{q-p} (-1)^s C_{q-p}^s.$$

Известна формула $\sum_{s=0}^N (-1)^s C_N^s = 0$ ($N > 0$ — любое целое число), которая получается из биннома Ньютона $(a-b)^N$, если положить $a = b$. По этой формуле и получаем $(j^2)_{pq} = 0$.

Таким образом, формула (8) представляет условие Гиббса — Дюгема в матричной форме и позволяет посредством простого линейного преобразования, коэффициенты которого известны, находить потенциал одного из компонентов, если известно полиномиальное представление потенциала другого. Существование связи между коэффициентами полиномов в силу условия Гиббса — Дюгема, было, разумеется, очевидно всем авторам, разрабатывавшим и применявшим полиномиальные представления. Фрагментарно — для нескольких первых членов — соотношение между коэффициентами дано в классических работах [8, 9] и более поздних руководствах [10]. Однако систематически эта связь не была исследована и система чисел $j_{n,k}$ не была построена.

Полезно представление с помощью частичных сумм рядов Фурье

$$s_m(1-x_i) = \sum_{l=0}^m c_l f_l(1-x_i)$$

по ортогональным системам $\{f_l\}$ подходящих функций: тригонометрическим системам, смешанным полиномам Лежандра и Чебышева [7], что обеспечивает наименьшее среднее квадратичное отклонение $\|s - s_m\|^2$ с весом w в пространстве $L_{2,w}[0, 1]$. Тогда условиям (i°), (ii°) удовлетворяет в функция $\varepsilon_i = (1-x_i)^2 s(1-x_i)$.

Если использовать разложение по системе многочленов

$$\varepsilon_2 = (1-x)^2 \sum_l c_l Q_l(1-x)$$

($x \equiv x_2$) то потенциал другого компонента будет иметь вид:

$$\varepsilon_1 = x^2 \sum_l c_l P_l(x).$$

Здесь $(1-x)^2 Q_l(1-x)$ и $x^2 P_l(x)$ — многочлены вида (6), удовлетворяющие условию Гиббса — Дюгема. Действительно, если α_i — набор коэффициентов многочлена Q_p , записанный как вектор-столбец, то

$$\alpha = \sum_l c_l \alpha_l \quad \text{и} \quad \beta = j \left(\sum_l c_l \alpha_l \right) = \sum_l c_l j \alpha_l$$

— векторы, представляющие ε_2 и ε_1 соответственно. Коэффициенты $\beta_l = j \alpha_l$ могут быть рассчитаны

заранее и далее не изменяются. Таким образом, задача наилучшего приближения зависимостей $\varepsilon_i(x)$ сводится к подбору коэффициентов c_i относительно заданной системы многочленов $\{Q_i\}$.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ИЗБЫТОЧНЫХ ФНКЦИЙ

Помимо ряда технических преимуществ, связанных с повышением точности в описании экспериментальных данных, полиномиальные представления удобны в двух отношениях. Во-первых, как показано, они позволяют «симметрично интегрировать» условие Гиббса–Дюгема с помощью линейного соотношения (7).

Во-вторых, пусть потенциал ε_i описан полиномом $M_m(\alpha_i; x_i)$, где коэффициенты $\alpha_i = \alpha_i(T, p)$ зависят от температуры и давления. Тогда по применению характеристического выражения (4) парциальные молярные избыточные функции имеют вид:

$$f_i^E = M_m(\hat{F}\alpha_i; x_i). \quad (10)$$

В самом деле, линейный оператор \hat{F} не содержит дифференцирования «по составу», поэтому

$$\begin{aligned} f_i^E &= \hat{F} \left((1-x_i)^2 \sum_{n=0}^{m-2} \alpha_i^n \cdot (1-x_i)^n \right) = \\ &= (1-x_i)^2 \sum_{n=0}^{m-2} \hat{F}\alpha_i^n \cdot (1-x_i)^n \end{aligned}$$

Таким образом мы получаем преимущество разделения переменных T и p , с одной стороны, и x_i — с другой.

Если параметры взаимодействия в некотором температурном интервале линейно зависят от температуры

$$\alpha_i^n = \zeta_i^n - \eta_i^n T$$

(что отвечает квазирегулярному приближению), то вычисление парциальных молярных теплот смешения и избыточных энтропий сводится к простой подстановке энтальпийных (ζ_i^n) и энтропийных (η_i^n) параметров:

$$h_i^M = M_m(\zeta_i; x_i), \quad s_i^E = M_m(\eta_i; x_i). \quad (11)$$

В этом случае h_i^M и s_i^E не зависят от температуры. Заметим, что следующий термический эффект — изменение теплоемкости при смешении наступает, если избыточный потенциал нелинейно зависит от температуры. Наконец, располагая парциальными молярными функциями f_i^E , можно вычислить интегральные (общие) функции:

$$f^E = (1-x)f_1^E + xf_2^E, \quad x \equiv x_2 \in \Gamma(T, p),$$

в том числе и тепловые (h^M, c^M), не прибегая к трудоемким калориметрическим измерениям.

Посредством такой последовательности вычислений фаза может быть полностью охарактеризована. Вычисления легко алгоритмируются и пригодны для машинной обработки большого объема данных. Источником данных служат классические тензиметрические и электрохимические измерения. Перспективен метод третьего компонента в варианте селективных химических транспортных реакций (СХТР) [11]. Метод имеет преимущество перед обычной тензиметрией, поскольку позволяет выделять изобарно-изотермические сечения, отвечающие сужению $\mu_i|_{\Gamma(T,p)}$ на область гомогенности. Ввиду селективности метода СХТР по одному из компонентов реализация условия Гиббса — Дюгема становится особенно актуальной. Следует заметить, что тензиметрические измерения собственного пара не дают изобарно-изотермического сечения, поскольку в равновесии с собственным паром находятся сосуществующие состояния конденсированной фазы, принадлежащие границе $\partial\Phi$ фазовой области. Вероятно, что именно непостоянство давления (при $T = \text{const}$) является причиной нестрогого выполнения условия Гиббса–Дюгема, которое наблюдается иногда для экспериментальных данных по активностям.

ПРИМЕР: ЖИДКАЯ ФАЗА СИСТЕМЫ Na–Cd

Удобство матричной формы условия Гиббса–Дюгема (8) для практических вычислений можно иллюстрировать примерами фаз со сложным характером взаимодействия. Хорошо известны растворы, в которых отклонения от идеальности по тому или другому стандартному состоянию меняют знак (функции ε_i знакопеременны на $\Gamma(T, p)$). Удовлетворительную физическую модель взаимодействия компонентов в этих фазах построить сложно, хотя примеры такого построения дает модель ассоциированного раствора с несимметричными ассоциатами (типа $A_a B_b, a \neq b$). С формальной точки зрения знакопеременные отклонения объясняются преобладающими в разных концентрационных интервалах и действующими противоположно энтальпийным h_i^M и энтропийным Ts_i^E факторами. В этом случае полиномиальные представления наиболее удобны для обработки экспериментальных данных.

К числу фаз, допускающих подобное феноменологическое описание, относятся металлические растворы-расплавы, в частности со знакопеременными отклонениями (Na–Cd, K–Hg, Cu–Sb и др.) [12]. Активности компонентов в жидкой фазе си-

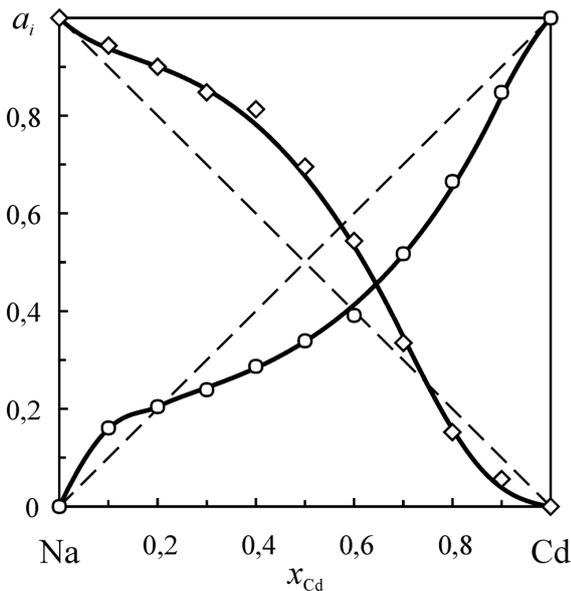


Рис. 1. Активности компонентов в жидкой фазе системы Na–Cd при 450 °С. Точки — эксперимент [12], кривые — аппроксимация

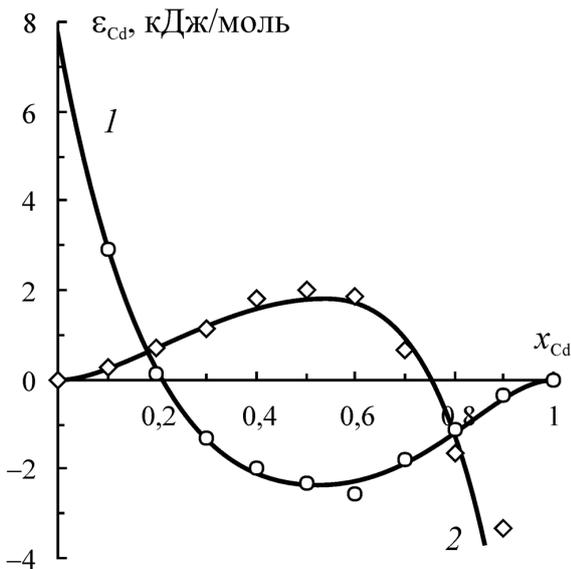


Рис. 2. Избыточные потенциалы компонентов в жидкой фазе системы Na–Cd при 450 °С: 1 — Cd; 2 — Na. Точки — вычислены по [12], кривые — аппроксимация полиномами M_5 .

стемы Na–Cd по данным [12] представлены на рис. 1. Аппроксимация избыточного потенциала кадмия полиномом M_5 проведена методом наименьших квадратов (с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,996$, рис. 2). Увеличение степени полинома лишь незначительно улучшает корреляцию. Граничные условия (i°), (ii°) непосредственно выполнены, а построение кривой активности натрия сводится к применению формулы (8) к набору коэффициентов α_{Cd}^n (табл. 2).

Таблица 2

Параметры взаимодействия компонентов жидкой фазы системы Na–Cd при 450 °С (α_i^n , кДж/моль)

n	Cd		Na
	аппрокс.	погрешн.	вычисл.
0	-55,7	± 6,0	31,4
1	163,4	± 29,4	-92,7
2	-183,8	± 46,5	130,9
3	83,9	± 23,7	-83,9

Обратим внимание, что условие Гиббса — Дюгема не требует, чтобы интервалы, в которых функции ϵ_1, ϵ_2 сохраняют знак, совпадали, что хорошо видно из рис. 1. Это явление показывает, что понятие «положительных» или «отрицательных» отклонений от идеальности применимо к компоненту, а не к фазе, и, во всяком случае, имеет смысл по отношению к данному стандартному состоянию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы / Дж. В. Гиббс ; пер. с англ. — М., Л. : ГИТТЛ, 1950. — 492 с.
2. Дебай П. Избранные труды. Статьи 1909—1965 / П. Дебай. — Л. : Наука, 1987. — 559 с. — (Классики науки.)
3. Scatchard G. Equilibrium in non-electrolyte mixtures / G. Scatchard // Chemical Review. — 1949. — V. 44. — P. 7—35.
4. Redlich O. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions / O. Redlich, A. T. Kister // Industrial and Engineering Chemistry — 1948. — V. 40. No 2. — P. 345—548.
5. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии / Н. А. Смирнова. — М. : Высш. шк., 1982. — 455 с.
6. Дуров В. А. Термодинамическая теория растворов / В. А. Дуров, Е. П. Агеев. — М. : УРСС, 2005. — 245 с.
7. Глазов В. М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия / В. М. Глазов, Л. М. Павлова. — М. : Металлургия, 1988. — 558 с.
8. Гильдебранд Д. Г. Растворимость неэлектролитов / Д. Г. Гильдебранд ; пер. с англ. — М. : ГОНТИ НКТП, 1938. — 166 с.
9. Льюис Г. Н. Химическая термодинамика / Г. Н. Льюис, М. Рендалл ; пер. с англ. — Л. : ОНТИ-Химтеорет, 1936. — 532 с.
10. Вагнер К. Термодинамика сплавов / К. Вагнер ; пер. с англ. — М. : Metallurgizdat, 1957. — 179 с.
11. Zavrazhnov A. Chemical vapor transport for the control of composition of low-volatile solids: II. The composition control of indium sulfides: Technique of the charge dilution / A. Zavrazhnov, A. Naumov, V. Pervov, M. Riazhskikh // Thermochimica Acta. — 2012. — V. 532. — P. 96—102.

12. Срывалин И. Т. О системах со знакопеременными отклонениями от идеальных растворов / И. Т. Срывалин, О. А. Есин // Термодинамика и строение растворов : тр. совещ. — М. : АН СССР, 1959. — С. 182—186.

Наумов Александр Владимирович — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; e-mail: aither@bk.ru.

Naumov Alexander V. — associate professor at chair of general and inorganic chemistry; e-mail: aither@bk.ru