

ОБ ОБЛАСТЯХ РЕАЛИЗАЦИИ ЗАКОНОВ ГЕТЕРОГЕННОГО РАВНОВЕСИЯ И ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Л.А. Серафимов, профессор, А.К. Фролкова, заведующий кафедрой
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза МИТХТ им. М. В. Ломоносова
e-mail: raeva@wwwcom.ru

Рассмотрены некоторые законы гетерогенного равновесия и закон действующих масс, показаны области реализации этих законов.
Some laws of heterogeneous equilibrium and the law of mass action are considered. The regions of implementation of these laws are shown.

Ключевые слова: объективный закон, гетерогенное равновесие, натуральный эксперимент, закон действующих масс.

Key words: objective law, heterogeneous equilibrium, natural experiment, law of mass action.

Известно, что основу каждой области фундаментальной науки составляют объективные законы. Объективный закон есть необходимое, существенное, устойчивое, повторяющееся отношение между явлениями в данной области знаний [1]. При открытии того или иного закона обычно формулируется его содержание, определяется математическая экспликация, устанавливается область его действия и соответствие результатам натурного эксперимента. Натурный эксперимент дает набор фактов, которые, находясь в согласовании с открытым законом, становятся научными фактами, иллюстрирующими данный закон. Учитывая, что абсолютная истина недостижима, каждый закон является моделью одной из сторон окружающего нас мира.

Ограниченность действия закона определенной областью может быть подтверждена для большинства законов, открытых к настоящему времени. К ним относятся законы сохранения, например, энергии и вещества и другие законы, которым согласно Эмми Нетер [2] соответствуют определенные топологические инварианты. Абсолютными долгое время считались законы Ньютона, т.е. предполагалось их повсеместное действие. Однако теория относительности А.Эйнштейна ограничила сферу действия этих законов во вселенной. Более того, в микромире они не действуют. Известный закон гетерогенных систем Д.П. Коновалова ограничен критическими явлениями, а закон Гиббса-Коновалова – смесями с распределенными между фазами компонентами [3].

При открытии закона авторами и особенно их последователями декларируется весьма широкая сфера его применения, которая по мере развития научных знаний постепенно сужается до определенной реальной области его действия. Данная ситуация характерна прежде всего для фундаментального закона, который эволюционирует в процессе научной деятельности, что проявляется в сужении области его

использования. В этом состоит одно из главных отличий законов от эвристических правил, которые претерпевают существенные изменения и даже исчезают из научного обихода исследователей.

Ярким примером путаницы в вопросе определения области применения закона является интерпретация известного правила фаз в форме, полученной Гиббсом [4]. Во многих изданиях это правило носит характер закона. Вопрос определения области действия правила фаз подробно рассмотрен в работе [5]. Кратко отметим, что это правило относится к любой системе, содержащей n компонентов и r фаз, если: 1) эта система состоит из объемных трехмерных фаз; при этом 2) границы между фазами являются плоскими, т.е. поверхностные явления не учитываются; 3) система является термодинамически открытой; 4) рассматриваются простые термодинамические системы, т.е. химические реакции в ней отсутствуют; 5) внутрифазовое и фазовое равновесия устанавливаются мгновенно.

Вместе с тем, авторы монографии [6] считают, что правило фаз в форме, предложенной Гиббсом, применимо к любому типу систем: открытым, закрытым и изолированным. В то же время, еще в 1899 году Дюгем опубликовал свою знаменитую теорему о том, что равновесное состояние закрытой системы определяется всего двумя независимыми переменными и не зависит от числа фаз [7], а в 1949 году Коржинский внес полную ясность в этот вопрос [8].

Дальнейшее развитие вопроса о правиле фаз в открытых и закрытых системах было освещено в работах [9, 10]. Область действия этого правила была сужена практически до области, представленной Гиббсом. Одновременно показана возможность его применения к открытым системам с нераспределенными между фазами компонентами. Этим примером подтверждается факт, что область действия того или иного

закона, также как и его формулировка, и математическая экспликация обычно уточняется в процессе развития конкретной области знаний.

Иногда область действия закона остается неизменной и не подлежит уточнению. К таким законам, например, относится закон постоянства состава, который охватывает область, принадлежащую дальтонидам, и выделяет так называемые бертоллиды, для которых состав переменен.

К законам, область действия которых была заметно ограничена в процессе эволюции научного знания, относятся закон Рауля и его предшественники, закон действующих масс Гульдберга и Вааге, являющиеся объектом рассмотрения в данной статье.

Закон Рауля, открытый в 19 веке, гласит: парциальное давление паров компонента i над раствором (\bar{P}_i) равно давлению паров чистого компонента (P_i^0) при температуре кипения раствора, умноженному на его мольную долю (x_i) в растворе. Математическая экспликация этого закона выглядит следующим образом:

$$\bar{P}_i = P_i^0 x_i. \quad (1)$$

Характерно, что вся область знаний «Процессы и аппараты химической технологии» развивалась с активным использованием закона Рауля в представленной выше форме [11]. Повидимому, это связано с тем, что, разрабатывая подсистему процессов и аппаратов химической технологии и изучая явления массопереноса в системе жидкость-пар, исследователи стремились максимально упростить физико-химическую подсистему и потому использовали закон Рауля. Вместе с тем, уже в 1936 году было известно [12], что закон Рауля справедлив для так называемых идеальных смесей, а в общем случае парциальное давление над раствором, если равновесная паровая фаза идеальна, определяется соотношением:

$$\bar{P}_i = P_i^0 \gamma_i x_i, \quad (2)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i .

В зависимости от отклонений от закона Рауля вся совокупность неидеальных смесей, например бинарных i - j , распадается на три группы: смеси с положительным отклонением ($\gamma_i > 1, \gamma_j > 1$), смеси с отрицательным отклонением ($\gamma_i < 1, \gamma_j < 1$) и смешанным отклонением от закона Рауля ($\gamma_i > 1, \gamma_j < 1$) или ($\gamma_i < 1, \gamma_j > 1$) [13].

Для неидеальных смесей закон Рауля стал предельным законом, который реализуется при x_i , стремящейся к единице. В этом случае γ_i также стремится к единице. Поэтому в окрестности точки чистого компонента закон Рауля соблюдается:

$$\bar{P}_i = \left(P_i^0 x_i \right)_{x_i \rightarrow 1}. \quad (3)$$

В случае, когда $x_i \rightarrow 0$, действует другой предельный закон – закон Генри:

$$\bar{P}_i = (\text{const})_{x_i \rightarrow 0}. \quad (4)$$

В 1936 году получил известность так называемый обобщенный закон Рауля и дано понятие обобщенного идеального раствора [11]. Этот вопрос подробно изложен в работе [12].

Уравнение идеального раствора имеет вид:

$$(f_{ii})_L = f_{ii}^0 x_i, \quad (1)$$

где $(f_{ii})_L$ – летучесть i -ого компонента; f_{ii}^0 – летучесть чистого компонента i при температуре кипения раствора.

Уравнение (5) учитывает, что пар индивидуального вещества не подчиняется уравнению идеальных газов. В работе [14] приведен перечень различных уравнений состояния для неидеальных газов (паров). Современному состоянию вопроса о моделировании реальных систем жидкость-пар соответствует уравнение [15]:

$$P \beta_{ii} \beta_{ij} \gamma_i = P_i^0 \gamma_{ii} \gamma_{ij} x_i. \quad (6)$$

Здесь коэффициенты характеризуют: β_{ii} – отклонение паров каждого индивидуального вещества от идеального поведения при давлении и температуре системы; β_{ij} – неидеальное поведение смеси паров; γ_{ii} – отклонение жидкости, состоящей из одного компонента i , от идеального поведения; γ_{ij} – отклонение от идеального поведения компонента i за счет взаимодействия разноименных молекул.

Чтобы получить уравнение Рауля, необходимо положить:

$$\beta_{ii} = \beta_{ij} = \gamma_{ii} = \gamma_{ij} = 1. \quad (7)$$

Выражение (7) означает, что необходимо пренебречь объемом жидкой фазы чистого компонента ($\gamma_{ii} = 1$) и исключить неидеальность жидкой фазы ($\gamma_{ij} = 1$); необходимо считать пары индивидуального вещества идеальным газом ($\beta_{ii} = 1$) и исключить неидеальность парового раствора ($\beta_{ij} = 1$).

Между тем, даже предельным закон Рауля может быть далеко не всегда.

В связи с открытием и разработкой теории тангенциальной азеотропии [16, 17] было установлено, что равновесная система жидкость-пар может оставаться неидеальной вплоть до концентрации $x_i = 1$. Этот научный факт позволил уточнить, что закон Рауля реализуется в идеальных смесях во всем диапазоне концентраций и в неидеальных смесях как

предельный закон (при $x_i \rightarrow 1$) при отсутствии почти тангенциальных азеотропов и зеотропов.

Таким образом, область действия этого закона резко сузилась и практически ограничена так называемыми идеальными жидкостями, газами и парами индивидуальных веществ, а также их смесями. Вместе с тем, даже прогрессивная в свое время монография [18] была полностью ориентирована на идеальные многокомпонентные смеси, хотя полученные закономерности авторы считали универсальными, оставив в стороне многочисленное семейство так называемых неидеальных смесей. Последние, как показано в работе [17], принципиально отличаются от идеальных смесей по поведению в процессе ректификации. В частности, трехкомпонентные неидеальные смеси представлены 49 диаграммами фазового равновесия жидкость-пар, в то время как идеальным смесям соответствует всего один вид диаграммы [17]. Таким образом, понятие неидеальности раствора играет существенную роль в теории гетерогенного равновесия систем жидкость-пар.

Известно, что большинство законов фазового равновесия, открытых в 19 веке, за исключением работ Гиббса, опубликованных несколько позже [4], относятся к идеальным системам. Это справедливо для закона Дальтона, когда рассматривается паровая фаза, а также для закона Бабо (1847 г.) [19], послужившего базой для открытия закона Рауля (1886 г.). Закон Бабо, в частности, устанавливает, что относительное понижение упругости пара растворителя над раствором данной концентрации не зависит от температуры кипения раствора. В. Стабниковым еще в 1933 г. было показано, что закон Бабо применим только для идеальных систем, для которых тепловыделение при смешении равно нулю [20]. Таким образом, закон Бабо в первоначальном виде просуществовал 86 лет. Закон Рауля, несмотря на открытие Дальтоном в 1820 г. азеотропии как явления и работы Д.П. Коновалова (1884 г.), оказался также по формулировке и области действия долгожителем, так как азеотропия до середины 20 века считалась «исключительным» явлением.

К таким долгожителям относится и закон действующих масс в первоначальной формулировке. Этот закон мы рассмотрим более подробно, так как даже в настоящее время многие исследователи считают, что его первоначальная формулировка применима к любым смесям, в которых протекает химическая реакция. Закон был сформулирован Гульдбергом и Вааге в 1867 г. Авторы впервые ввели для массы каждого вещества соответствующую степень, которая оказалась равной стехиометрическому коэффициенту. Толкование этого закона на основе вероятности происходящих при реакции событий выглядит так:

Химическая реакция происходит при условии, что реагирующие молекулы сталкиваются друг с другом в жидкой или паровой фазе.

Допустим, мы рассматриваем двухстороннюю* реакцию, протекающую в жидкой фазе:



Для прямой реакции вероятность того, что молекула вещества А окажется в данной точке раствора, равна концентрации этого вещества в растворе x_A . Вероятность того, что в этой же точке окажется молекула В, равна x_B . Вероятность того, что обе молекулы окажутся одновременно в этой точке, равно произведению вероятностей: $x_A \cdot x_B$. Вместе с тем, реакция происходит тогда, когда суммарная энергия столкнувшихся молекул превосходит определенную величину, называемую энергией активации. В связи с этим, появляется константа скорости реакции k . Таким образом, скорость прямой химической реакции (V_1) равна:

$$V_1 = k_1 x_A x_B. \quad (9)$$

Аналогичными рассуждениями можно получить скорость обратной реакции (V_2):

$$V_2 = k_2 x_C x_D. \quad (10)$$

Общая скорость данной двухсторонней реакции (V) равна разности скоростей прямой и обратной реакции, то есть:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 x_A x_B - k_2 x_C x_D. \quad (11)$$

Если рассматривается реакция $A + B \leftrightarrow 2C$, то тем же путем можно получить следующее выражение для общей скорости:

$$V = V_1 - V_2 = k_1 x_A x_B - k_2 x_C^2. \quad (12)$$

Уравнения (9)–(12) находятся в полном соответствии с законом действующих масс Гульдберга и Вааге и повсеместно используются специалистами в области кинетики химических реакций, особенно в России.

Цитировать все работы, в которых кинетика химических реакций рассматривается в приведенном выше виде, не имеет смысла. Сошлемся лишь на учебное пособие [21]. Как будет показано ниже, подобные представления оправданы при проведении реакций в газовой фазе при умеренных давлениях и в идеальных жидких растворах. При повышенных давлениях и особенно в случае неидеальных растворов подобное представление противоречит современной теории сродства и современной теории

* Такие реакции обычно называют обратимыми, однако, это неудачный термин, часто используемый в работах по химической кинетике. На самом деле, реакции протекают в общем случае необратимо, и только в окрестности химического равновесия в термодинамически открытых системах наблюдается так называемая обратимость.

растворов. В настоящее время известно, что состояние вещества в жидком растворе характеризуют определенные координационные числа и потому вероятность нахождения молекулы данного сорта в конкретной точке раствора, строго говоря, не равна средней концентрации компонента [22].

К сожалению, в химической энциклопедии [23] наличие координационных чисел связано только с явлениями, встречающимися в химических соединениях, а растворы в этой связи даже не упоминаются. Вместе с тем, двухжидкостная теория растворов получила воплощение в так называемых уравнениях локального состава, которые хорошо отражают межмолекулярные взаимодействия как в бинарных, так и многокомпонентных смесях [24, 25]. Что касается современной теории сродства [26, 27], то она предполагает, что в общем случае скорость химической реакции определяется химическим потенциалом реагирующих веществ, а не их концентрациями.

Таким образом, после введения Льюисом коэффициентов активности [12], химическая термодинамика растворов развивалась в направлении изучения особенностей избыточного потенциала Гиббса, что привело к созданию научно обоснованной классификации бинарных жидких растворов [28] на основе уравнения:

$$\Delta G^E = \Delta H^E - T\Delta S^E, \quad (13)$$

где ΔG^E , ΔH^E , ΔS^E – избыточная функция Гиббса, избыточная энтальпия, избыточная энтропия, соответственно, T – температура, K .

Вернемся к рассмотрению кинетических уравнений в общем виде для любых двухсторонних реакций. При использовании концентраций реагентов (A, \dots, i, \dots, n) и продуктов (B, \dots, j, \dots, m) в случае, когда наступает химическое равновесие, $V_1 - V_2 = 0$ и потому:

$$k_1(x_A^\alpha K x_i^\alpha K x_n^\alpha) = k_2(x_B^\beta K x_j^\beta K x_m^\beta), \quad (14)$$

где α и β – стехиометрические коэффициенты реагентов и продуктов, соответственно.

Откуда получаем выражение для константы химического равновесия:

$$\frac{(x_B^\beta K x_j^\beta K x_m^\beta)}{(x_A^\alpha K x_i^\alpha K x_n^\alpha)} = \frac{k_1}{k_2} = K. \quad (14a)$$

Последнее соответствует минимуму функции Гиббса. В то же время известно, что константа химического равновесия состоит из двух констант [30], а, именно, идеальной $K_{ид}$:

$$K_{ид} = \prod x_B^\beta \dots x_j^\beta \dots x_m^\beta x_A^{-\alpha} \dots x_i^{-\alpha} \dots x_n^{-\alpha} \quad (15)$$

и неидеальной K_γ :

$$K_\gamma = \prod \gamma_B^\beta \dots \gamma_j^\beta \dots \gamma_m^\beta \gamma_A^{-\alpha} \dots \gamma_i^{-\alpha} \dots \gamma_n^{-\alpha}, \quad (16)$$

где показателем степени при соответствующих величинах являются стехиометрические коэф-

фициенты реагентов (отрицательные числа) и продуктов (положительные числа).

Таким образом, полученные ранее с использованием концентраций кинетические результаты можно объяснить только одним: γ_i , влияющие на кинетические показатели, входят в константы скорости прямой и обратной реакции. Косвенно это подтверждается экспериментально установленным фактом, что величины констант скорости реакции зависят от физико-химической природы растворителя. Последнее было известно еще в 1888 г., благодаря системным исследованиям Н.А. Меншуткина [31], однако не привело к изменению формулировки и к сужению области действия закона Гульдберга и Вааге. Такое положение современными исследователями оправдывается тем, что изучение кинетики проводится в разбавленных растворах, а любой разбавленный раствор является идеальным. Это убеждение, возможно, связано с трактовкой понятия «идеальный раствор» в английском языке.

В идеальном растворе химические потенциалы веществ μ_i имеют простую форму:

$$\mu_i = \mu_i^0(T_p) + RT \ln x. \quad (17)$$

В примечаниях автора и редактора перевода работы [26, стр. 300] приводится следующее пояснение: «В англо-американской литературе для обозначения раствора, удовлетворяющего условию (17) во всем интервале концентраций, чаще всего пользуются термином «*perfect solution*», раствор же, подчиняющийся (17) лишь в некоторой области концентраций, в пределах этой области именуется «*ideal solution*». «*Perfect solution*» является, таким образом, частным случаем «*ideal solution*». В русской терминологии этим различным понятиям отвечает термин «идеальный раствор», содержание которого приходится устанавливать по контексту (обычно он используется в первом смысле). Кроме того, для обозначения разбавленных растворов, подчиняющихся (17), используется понятие «идеальный разбавленный раствор», причем слово «разбавленный», к сожалению, часто опускается, что нередко приводит к досадным недоразумениям».

В самом деле, метод изображения химического потенциала, предложенный Эверетом [32], относится только к растворам идеальным и разбавленным, но не охватывает всех разбавленных растворов, которые могут в общем случае являться разбавленными неидеальными. Аргумент, что методом статистической термодинамики показано, что избыточная энтропия разбавленного раствора равна нулю, если учесть результаты работы [28], говорит только о том, что разбавленные растворы являются регулярными, а отнюдь не идеальными, как это часто считается.

В регулярном растворе избыточная энтропия смешения равна нулю и потому:

$$\Delta G^E = \Delta H^E, \quad (18)$$

т.е. избыточная функция Гиббса становится равной избыточной энтальпии. Тогда аргумент, что любой разбавленный раствор является идеальным раствором, не состоятелен в своей основе и, следовательно, используя закон действующих масс в форме Гульдберга и Вааге, мы охватываем кинетику химических реакций, протекающих в идеальных (в русскоязычном понимании этого слова) растворах.

Обратимся к монографии [31]. Вот, что пишет ее автор: «Закон действия масс (действующих поверхностей), простейший из возможных кинетических законов, однако, если речь идет о неидеальных системах (в жидкости или парах), то он несправедлив. Точнее закон действия масс в интерпретации Гульдберга и Вааге подобен законам Рауля для жидкой фазы и закону Дальтона для паровой, т.е. область его действия ограничена идеальными смесями».

Успехи в применении на практике этого закона автор объясняет так: «При заданном наборе веществ, увеличивая число стадий и подбирая соответствующим образом их константы скорости, можно достаточно хорошо приблизить решением уравнения кинетики на любом конечном интервале времени всякую дифференцируемую зависимость $N(t)$, удовлетворяющую условию неотрицательности, балансным соотношениям и не имеющую точек пересечения $N(t_1) \neq N(t_2)$, т.е. грубо говоря, закон действия масс (действующих поверхностей) может описать любое динамическое поведение, если нет дополнительных ограничений типа принципа детального равновесия. Если же вводить наряду с добавочными стадиями еще и новые «промежуточные вещества», то даже при справедливости принципа детального равновесия можно с какой угодно точностью описать любое динамическое поведение на конечном интервале времени уравнениями кинетики, построенными в согласии с законом действия масс. Чем хуже соответствует закон действия масс сути дела, тем больше стадий потребуется вводить для описания реакции».

Автор отмечает, что попытка задать другой закон предпринята де Донде, согласно которому

уравнение для скорости химической реакции ω имеет вид:

$$\omega = k(T) P a_j^\beta P a_i^{-\alpha}. \quad (19)$$

Здесь вместо концентрации использованы активности. Далее автор пишет, что функция должна удовлетворять очевидному ограничению при $c_j = 0$, $a(c) = 0$. Это равносильно тому, что скорость расходования вещества нулевая, когда оно отсутствует [31], что в принципе неверно, например, для электролитов.

Так как закон, предложенный де Донде и изученный Файнбергом [32], тоже не всегда выполняется, автором [31] приводится, по его мнению, более общая форма кинетического закона. Так, например, общая скорость двухсторонней химической реакции дается уравнением:

$$V(x, T) = V^0(x, T) \exp a_i - \exp \sum \beta_i \mu_i, \quad (20)$$

где $V^0(x, T)$ – положительная функция $\mu_i(x, T)$ – псевдохимический потенциал вещества i . Обычно символом μ_i обозначают химический потенциал, деленный на RT .

Далее автор [31] рассматривает гомогенные реакции в открытой и закрытой системе. Переход к химическим потенциалам вместо концентраций в общем согласуется с определением химического сродства в монографиях [26, 27].

В данной статье не планируется подробное обсуждение уравнения (20). Нами преследовалась цель показать, что законы, основанные на концепции так называемой идеальной фазы, являются частными и не могут претендовать на общность. Последнее только подтверждает объективную тенденцию сужения области действия законов по мере развития науки.

Безусловно, вклад Рауля, Дальтона, Бабо, Гульдберга и Вааге в учения о гетерогенном равновесии и химической кинетике трудно переоценить. Достаточно ознакомиться с работами [35, 36], чтобы оценить их научный подвиг. Но наука постоянно развивается и обогащается новыми достижениями. Вместе с тем, она консервативна настолько, чтобы оградить себя от неверных концепций и теорий. Это диалектическое единство консерватизма и постоянного развития помогает лучше осознать, что сделано нашими предшественниками в той или иной научной области.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

\bar{P}_i – парциальное давление паров компонента i над раствором; P_i^0 – давление паров чистого компонента i при температуре кипения раствора; x_i – мольная доля компонента i в растворе; γ_i – коэффициент активности компонента i ; $(f_{ii})_L$ – летучесть i -ого компонента; f_{ii}^0 – летучесть чистого компонента i при температуре кипения раствора; β_{ii} – коэффициент активности компонента i в паровой фазе, показывающий отклонение поведения чистого компонента в паре от

идеального; β_{ij} – коэффициент активности компонента i , показывающий отклонение поведения паровой фазы от идеального; γ_{ii} – коэффициент активности компонента i в жидкой фазе, учитывающий сжимаемость чистой жидкости; γ_{ij} – коэффициент активности компонента i в жидкой фазе, учитывающий отклонение раствора от идеального поведения; А, В, С, D – наименование веществ; k_1, k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций, соответственно; K – константа химического равновесия; $\Delta G^E, \Delta H^E, \Delta S^E$ – избыточная функция смешения Гиббса, избыточная энтальпия смешения, избыточная энтропия смешения при постоянных температуре и давлении; T – температура; μ_i – химический потенциал вещества i ; V – скорость химической реакции; R – газовая постоянная.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Советский энциклопедический словарь / Под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1984. 1600 с.
2. Полак Л.С. Вариационные принципы механики и их развитие и применение в физике. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит-ры, 1960. 600 с.
3. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. Ч.1 и 2. – Л.: Изд. ЛГУ, 1967. 448 с.
4. Гиббс Д.В. Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. 554 с.
5. Серафимов Л.А. Вариантность термодинамических систем // Ученые записки МИТХТ. 1999. Вып. 1. С. 4–13.
6. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков И.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. 504 с.
7. Duhem P. Traite elementaire de mecaique chimique fondee sur la termodynamique. – Paris, 1876. 4 v.
8. Коржинский Д.С. Правило фаз и системы с вполне подвижными компонентами // Докл. АН СССР. 1949. Т. 64. № 3. С. 361–364.
9. Сторонкин А.В., Мариничев А.И., Жаров В.Т. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. IX. Полная вариантность частично закрытых систем с химическими превращениями // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2218–2223.
10. Сторонкин А.В., Мариничев А.И., Жаров В.Т. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. X. Полная вариантность частично закрытых систем с химическими превращениями // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 1. С. 85–87.
11. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. 784 с.
12. Льюис Г., Рендал М. Химическая термодинамика. – М.: ОНТИ, 1936. 532 с.
13. Хала Э., Пик И., Фрид В., Вилим О. Равновесие между жидкостью и паром: пер. с англ. / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 438 с.
14. Вуколович М.П., Новиков И.И. Уравнения состояния реальных газов. – М., Л.: Госэнергоиздат, 1948. 340 с.
15. Раева В.М., Фролова А.К., Серафимов Л.А. Изменение состава бинарных азеотропов при варьировании внешних условий // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 1. С. 27–33.
16. Серафимов Л.А. Правило азеотропии и классификация многокомпонентных смесей. VII. Диаграммы трехкомпонентных смесей // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 4. С. 1021–1207.
17. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Balashov M.I. Rectification of multicomponent mixtures. II. Local and general characteristics of trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio // Acta Chimica Academie Scientiarum Hungarical. 1973. Т. 75. № 2. Р. 193–211.
18. Платонов В.М., Берго Б.Г. Разделение многокомпонентных смесей. – М.: Химия, 1963. 368 с.
19. Гельперин Н.И. Выпарные аппараты. – М.: Госхимиздат, 1947. 380 с.
20. Стабников В.Н. Определение температуры кипения растворов на основании закона Бабо // Химстрой. 1933. №3/44. С. 2110.
21. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М.: Высшая школа, 1978. 368 с.
22. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: пер. с англ. / Под ред. В.С. Бескова. – М.: Мир, 1989. Т. 1. 304 с. Т. 2. 664 с.
23. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. 671 с.
24. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар / Под ред. А.Г. Морачевского. – Л.: Химия, 1989. 344 с.
25. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. – Л.: Химия, 1987. 335 с.
26. Пригожин И., Кондепуди И. Современная термодинамика: пер. с англ. / Под ред. Е.П. Агеева. – М.: Мир, 2002. 462 с.

27. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. – М.: Бином, 2009. 533 с.
28. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. Термодинамический анализ полного пространства избыточных функций // Теорет. основы хим. технологии. 1996. № 6. С. 611–617.
29. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. – М.: Химия, 1993. 412 с.
30. Додж Б.Ф. Химическая термодинамика: пер. с англ. / Под ред. В.А. Киреева. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1950. 787 с.
31. Меншуткин Н.А. Очерки развития химических воззрений. – СПб., 1888. 95 с.
32. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику: пер. с англ. / Под ред. В.В. Михайлова. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 300 с.
33. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. – Новосибирск: Наука С.О., 1983. 254 с.
34. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640–642.
35. Кипнис А.Я. Очерк истории химической термодинамики // Труды ин-та естествознания и техники. 1961. Т. 35. С. 39–107.
36. Кипнис А.Я. Гульдберг и его роль в развитии физической химии / Очерки по истории химии. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. С. 329–368.