

ПАРАДОКС ГИББСА И ЕГО РЕШЕНИЕ

В. Г. КИСЕЛЁВ

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

В статье рассмотрено классическое решение парадокса Гиббса, на базе которого и экспериментально подтверждённых фактов наличия химической энергии у реальных газов и газов, по своим свойствам приближающихся к идеальным, произведён расчёт энтропии их смешения двумя способами: «физическим» и «химическим». В результате установлено отсутствие скачка в поведении величины ΔS (изменение энтропии) при непрерывном сближении параметров, характеризующих смешиваемые газы, в сторону «идеальности» по отношению к изменению энтропии смешения идеальных газов. Кроме того, выявлено отсутствие изменения энтропии как при смешении одного и того же идеального газа, так и разных идеальных газов при условии сохранения ими состояния идеального газа и после процесса их смешения.

Ключевые слова: парадокс Гиббса, энтропия, энтропия смешения, идеальные газы, смешение идеальных газов, смешение газов.

1. Введение

Решение многих вопросов материаловедения, и в частности проблемы химической стойкости металлов и сплавов, тесно связано с теорией растворов, которая, в свою очередь, базируется на учении об идеальных газовых системах [1] или схожих модельных представлениях (теория бесконечно разбавленных растворов, теория идеальных твёрдых растворов и т.д.). При этом очевидно, что логичное, непротиворечивое изложение материала при анализе смесей различного рода крайне важно для последующего понимания различных физико-химических процессов, в том числе и процессов коррозии металлов. Как известно, в соответствии с господствующими на сегодняшний день представлениями [2] при смешении двух различных идеальных газов наблюдается возрастание энтропии, равное $\Delta S = 2R \ln 2$, где R — универсальная газовая постоянная. Следует отметить, что величина энтропии смешения не зависит от вида газа и, следовательно, это соотношение справедливо как для разных идеальных газов, так и для одного и того же идеального газа, что явно нелепо. Это явление в литературе принято обозначать как парадокс Гиббса. Попытке его объяснения и посвящена данная статья.

2. Парадокс Гиббса и его решение

2.1. Задача об энтропии смешения идеальных газов и её традиционное решение

Решение задачи об энтропии смешения идеальных газов дано, например, в монографии Л. А. Николаева [2]. Приведём краткое изложение его сути. В соответствии с классическими представлениями термодинамики смешение газов сопровождается возрастанием энтропии, так как молекулы каждого газа после

© В.Г.Киселев

Проблемы энергетики, 2016, № 11-12

смешения занимают больший объем, чем до этого. Вслед за Л. А. Николаевым рассмотрим изменение энтропии, происходящее при смешении двух различных газов (1 и 2), взятых по одному моллю и расположенных в равных друг другу объемах v_1 v_2 и, так что $v_1 = v_2 = v$.

Как известно, в соответствии с представлениями, развитыми Гиббсом, энтропия – аддитивная функция состояния, поэтому можно записать следующую формулу:

$$S_I = S_1 + S_2, \quad (1)$$

где S_I — энтропия системы из двух разделённых газов. Величины S_1 и S_2 соответственно являются энтропиями газа 1 и газа 2 до смешения и, в свою очередь, определяются следующими классическими соотношениями [2]:

$$S_1 = R \ln v + C_1 \ln T + S_1^0, \quad (2)$$

$$S_2 = R \ln v + C_2 \ln T + S_2^0, \quad (3)$$

где R — универсальная газовая постоянная. В рамках данной задачи принимается, что исходные объёмы равны друг другу и содержат по одному моллю идеального газа. C_1 и C_2 — соответственно теплоёмкости газов при постоянном объеме v . T — абсолютная температура. Величины S_1^0 и S_2^0 определяют значение энтропии соответствующих идеальных газов в стандартных условиях.

После сделанных пояснений, формулы (2) и (3) для случая постоянной температуры можно переписать в следующем виде:

$$S_1 = R \ln v + b_1, \quad (4)$$

$$S_2 = R \ln v + b_2, \quad (5)$$

где, в свою очередь, $b_1 = C_1 \ln T + S_1^0$, а $b_2 = C_2 \ln T + S_2^0$. В этом случае энтропия системы двух разделённых газов (до смешения) будет определяться, в соответствии с соотношением (1), следующей формулой:

$$S_I = 2R \ln v + b_1 + b_2. \quad (6)$$

Однако Гиббс [3] посредством своей теоремы утверждает, что «энтропия смеси идеальных газов равна сумме энтропий этих газов, когда каждый из них в отдельности занимает при температуре смеси тот же объём, что и вся смесь». Следовательно, величину энтропии смеси газов можно представить, с учётом предыдущих пояснений, следующей формулой:

$$S_{II} = 2R \ln 2v + b_1 + b_2. \quad (7)$$

В свою очередь, возрастание энтропии при смешении идеальных газов ΔS в этом случае будет определяться следующим образом:

$$\Delta S = S_{II} - S_I = 2R \ln 2. \quad (8)$$

Из последнего выражения непосредственно следует, что изменение энтропии в результате смешения ΔS не зависит от природы газов и, следовательно, при смешении двух порций одного и того же газа энтропия смеси должна расти. Однако такое смешение постоянно происходит в любом однородном газе и утверждение, что при этом наблюдается рост энтропии, явно не соответствует эксперименту. Это явление и получило название «парадокс Гиббса». Существуют два классических способа решения этой проблемы, которые принято называть, соответственно, статистическим и термодинамическим. В данной работе, в силу ограниченности её объёма, мы сконцентрируемся на термодинамическом анализе данной проблемы. Этот путь, предложенный И. П. Базаровым [3], заключается в признании качественного скачка при переходе от различных газов к газам тождественным. В соответствии с этими

представлениями и теорема Гиббса должна в этом последнем случае формулироваться иначе: «энтропия газовой смеси двух одинаковых порций одного и того же газа равна сумме энтропий обеих порций, когда каждая из них в отдельности занимает весь объём без величины $2kN \ln 2$ », где N — число молекул газа, а k — постоянная величина Больцмана. В принятых нами терминах, когда мы договорились использовать в расчётах один моль газа 1 и один моль газа 2, величину $(2kN \ln 2)$ можно заменить на $(2R \ln 2)$. Тогда, естественно, парадокс не возникает.

Однако такой подход является чисто формальным и не позволяет объяснить физический смысл удаления дополнительного члена, равного $2R \ln 2$ из выражения, определяющего изменение энтропии ΔS при смешении двух одинаковых идеальных газов. Следовательно, требуется решение, основанное на анализе физико-химических процессов, протекающих в данной системе, что автор и надеется представить в следующих разделах данной работы.

2.2. Задача об энтропии смешения идеальных газов и её «физическое» решение

Под решением данной задачи будем понимать физически непротиворечивое обоснование энтропии смешения как различных, так и одинаковых идеальных газов. Действительно, с точки зрения классической термодинамики, скачкообразное увеличение энтропии при переходе от одинаковых идеальных газов к «бесконечно близким по своим свойствам» идеальным газам представляется малоубедительным.

Решить эту проблему, по мнению автора, можно с использованием следующей цепочки рассуждений.

Примем, что идеальный газ 1 и идеальный газ 2, которые могут быть как одинаковыми, так и разными, помещены в сосуды с одинаковым объёмом v . Примем, что количество каждого из них составляет один моль. При этом данные вещества могут иметь различные теплоёмкости C_1 и C_2 , однако в силу того, что процесс смешения и расширения протекает при постоянной температуре, это обстоятельство никак не сказывается на поведении идеальных газов. Очевидно, что каждый из них полностью описывается одним и тем же термическим уравнением состояния:

$$pv = 1 \cdot RT, \quad (9)$$

где p — давление идеального газа.

В случае объединения двух исходных объёмов в один никаких изменений в системе не происходит, так как смешиваются совершенно одинаковые вещества, с точки зрения их и термодинамического поведения, и все их параметры, за исключением объёма и количества вещества, остаются неизменными, что можно представить следующим соотношением:

$$p(2v) = 2 \cdot RT. \quad (10)$$

Очевидно, что соотношение (10) полностью эквивалентно соотношению (9) в расчёте на один моль газа или их смеси, и чисто формально можно считать, что поставленная задача решена, то есть смешение как различных, так и одинаковых идеальных газов приводит к одному и тому же результату. Следовательно, теорему Гиббса о смешении идеальных газов необходимо формулировать следующим образом: «энтропия смеси двух молей идеальных газов, находящихся до смешения в равных объёмах и при равных температурах, равна сумме энтропий этих газов до смешения и не зависит от их вида». Очевидно, что такая формулировка полностью снимает проблему «неудобного» выражения $(2R \ln 2)$. Однако, по мнению автора, данный подход не позволяет в полной мере раскрыть физико-химический механизм рассматриваемого явления. Более детальный анализ процесса смешения идеальных

газов возможен с привлечением некоторых основных понятий химической термодинамики, что и будет сделано в следующем разделе данной статьи.

2.3. Задача об энтропии смешения идеальных газов и её «химическое» решение

В соответствии с И. П. Базаровым [3] «Решить парадокс Гиббса означает установить физическое основание скачка величины ΔS при переходе от смеси сколь угодно близких газов к смеси одинаковых газов».

Для реализации данной цели нам потребуется определение понятия «идеальный газ», для чего воспользуемся цитатой из монографии М. Х. Карапетянца [4], в которой он пишет: «Идеальный газ характеризуется отсутствием межмолекулярных сил и крайне малым объёмом молекул по сравнению с объёмом, занимаемым газом. Состояние идеального газа является предельным гипотетическим состоянием всех тел при достаточно низких давлениях и высоких температурах.

Из определения следует, что идеальный газ обладает только кинетической энергией, которая не зависит от объёма...».

Не оспаривая применимость данной модели для описания широкого круга явлений физического мира (законы идеальных газов и др.), тем не менее, как и любое другое модельное представление, она (данная модель) носит ограниченный характер и не позволяет, в частности, объяснить парадокс Гиббса. Для обоснования предлагаемого нами решения придётся принять, что идеальный газ помимо кинетической энергии, обладает и химической энергией, которая уже зависит от объема системы или, что практически эквивалентно в условиях постоянства количества вещества, от концентрации или давления газа.

Фактических доказательств наличия химической энергии у идеального газа более чем достаточно. Приведём некоторые из них:

1. Л. И. Антропов [5] в своей монографии в разделе «концентрационные цепи первого рода» пишет: «Другим примером концентрационных цепей первого рода служат простые газовые цепи, составленные из двух одинаковых газовых электродов, отличающиеся лишь величиной давления газа. Э.д.с. таких систем можно найти из механической работы, совершаемой при переходе одного моля газа от высокого давления P^* к низкому давлению P^{**} ». Очевидно, что в данной электрохимической цепи можно подобрать такие электроды, например водородные, у которых давление водорода, отличаясь, например, в два раза, будет сколь угодно близко приближать их состояние к поведению идеальных газов. Данное явление можно трактовать как разность химической энергии у одного и того же идеального газа (например, водород при двух давлениях, мало отличающихся от атмосферного, и комнатной температуре). При этом необходимо отметить, что средняя кинетическая энергия молекул газа остаётся постоянной (температура одинаковая).

2. Д. Эверет в своей монографии [6] использует понятие «химический потенциал чистого идеального газа» и приводит формулу для его вычисления.

3. И. К. Маршаков, анализируя термодинамические свойства идеальных растворов, указывает на наличие у них различных видов энергии [1]. Очевидно, что существуют и другие источники, подтверждающие наличие у идеального газа химической энергии.

После данного вступления перейдём собственно к анализу поставленной проблемы. Решить её, по мнению автора, можно с использованием следующей цепочки рассуждений.

Примем, что один моль газа 1 и один моль газа 2, для определённости пусть это будет водород и кислород, помещены каждый в свой сосуд с поршнем (сосуды совершенно одинаковые). Данные сосуды находятся при температуре, стремящейся к

абсолютному нулю, а давление на поршень у них одно и то же. После этого постепенно нагреем сосуды вначале с твёрдыми, а затем жидкими и газообразными веществами до комнатной температуры. Давление на поршень при этом будем поддерживать на одном и том же уровне. Практика показывает, что в этом случае при давлении в несколько атмосфер и менее поведение данных газов весьма сходно с поведением идеальных систем. Величину химического сродства ΔG_p между кислородом и водородом при принятых нами условиях можно вычислить с использованием следующего интеграла [3]:

$$\Delta G = T \int \frac{Q}{T^2} dT, \quad (11)$$

где Q — тепловой эффект, в свою очередь определяемый следующим соотношением:

$$Q = Q_0 + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots, \quad (11^*)$$

где Q_0, β, γ — постоянные величины.

Примем, что газы 1 и 2, не обязательно идеальные, в конечном итоге находятся в сосудах с объёмами v_1 и v_2 , причём $v_1 = v_2 = v = 1$, а количество каждого из них составляет один моль. В соответствии с [4, 7] свободная энергия Гиббса в этом случае будет определяться следующими выражениями:

$$G_1 = G_1^0 + RT \ln f_1^0, \quad (12)$$

$$G_2 = G_2^0 + RT \ln f_2^0, \quad (13)$$

где G_1^0 и G_2^0 — свободная энергия Гиббса газов 1 и 2, находящихся в состоянии принятом нами за стандартное, которая включает разность этих величин при абсолютном нуле и дополнительное изменение этой величины в процессе изобарического нагрева кислорода и водорода; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, а f_1^0 и f_2^0 — летучести газов 1 и 2, каждый из которых находится в объёме v .

Для идеальных газов выражения (12) и (13) можно переписать в следующем виде:

$$G_1 = G_1^0 + RT \ln p_1^0, \quad (12^*)$$

$$G_2 = G_2^0 + RT \ln p_2^0, \quad (13^*)$$

где p_1 и p_2 — давления идеальных газов 1 и 2. В нашем случае в силу того, что рассматриваемое состояние мы принимаем за стандартное, можно записать, что $p_1 = p_2 = p = 1$.

Тогда уже вычисленная нами величина ΔG_p (смотри формулу (11)) может быть представлена для случая реальных газов следующим образом:

$$\Delta G_p = G_2^0 - G_1^0 + RT \ln f_2^0 - RT \ln f_1^0. \quad (14)$$

В свою очередь, для идеальных газов выражение (14) можно переписать в следующем виде:

$$\Delta G_p = G_2^0 - G_1^0 + RT \ln p_2 - RT \ln p_1. \quad (14^*)$$

При образовании смеси данных газов произойдёт дальнейшее изменение величины химического сродства в системе, в результате чего получаем, как для реальных, так и для идеальных газов, следующее выражение:

$$\Delta G_T = \Delta G_s + \Delta G_p, \quad (15)$$

где ΔG_S — величина изменения химического сродства, полученная в результате смешения газов, а ΔG_T — общее химическое сродство системы после смешения газов, включающее, в том числе, и начальное химическое сродство при температуре, близкой к температуре абсолютного нуля, и его изменение при изобарическом нагревании и изотермическом смешении кислорода и водорода.

При этом окончательная величина химического сродства после смешения реальных газов и при отсутствии химических реакций может быть представлена в следующем виде:

$$\Delta G_T = G_2^0 - G_1^0 + RT \ln(f_2^S) - RT \ln(f_1^S), \quad (16)$$

где f_1^S и f_2^S — соответственно летучести газов 1 и 2 при объединении их объёмов (уменьшении парциального давления газов приблизительно в два раза).

Соответственно, для идеальных газов при отсутствии химических реакций получаем

$$\Delta G_T = G_2^0 - G_1^0 + RT \ln\left(\frac{p_2}{2}\right) - RT \ln\left(\frac{p_1}{2}\right). \quad (16^*)$$

При этом очевидно, что $f_1^0 = f_2^0 = p_1 = p_2 = p$ для идеальных газов, где p — давление идеального газа, находящегося в объёме $v = 1$.

Следовательно, изменение химического сродства для реальных газов в результате только их смешения ΔG_S , учитывая соотношения (14)–(16), будет представлено следующими формулами:

$$\Delta G_S = G_2^0 - G_1^0 + RT \ln(f_2^S) - RT \ln(f_1^S) + G_1^0 - G_2^0 + RT \ln f_1^0 - RT \ln f_2^0, \quad (17)$$

$$\Delta G_S = RT \ln(f_2^S) - RT \ln f_2^0 + RT \ln f_1^0 - RT \ln(f_1^S), \quad (18)$$

$$\Delta G_S = RT \ln \left(\frac{f_1^0}{f_1^S} \frac{f_2^S}{f_2^0} \right). \quad (19)$$

В свою очередь, для идеальных газов, при замене летучестей на соответствующие давления, вместо соотношения (19) получаем

$$\Delta G_S = RT \ln \left(\frac{p_1}{\left(\frac{p_1}{2}\right)} \frac{\left(\frac{p_2}{2}\right)}{p_2} \right) = 0. \quad (19^*)$$

Следует отметить, что в соответствии с формулой (19^{*}) при смешении идеальных газов (разных и одинаковых) не происходит изменение их химического сродства. В свою очередь, для оценки изменения энтропии при смешении двух разных или одинаковых газов, как реальных, так и идеальных, воспользуемся соотношениями (19), (19^{*}) и широко известным уравнением, определяющим изменение энергии Гиббса ΔG термодинамической системы [8]:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (20)$$

где ΔH — изменение энтальпии системы.

В случае, если речь идёт об одном и том же идеальном газе, то очевидно, что в соответствии с формулами (19^{*}) и (20) $\Delta G_S = \Delta G = 0$. Кроме того, учитывая постоянство температуры, отличие её от нуля и то, что отсутствие теплового эффекта в этом случае есть экспериментально установленный факт [9], получаем

$$\Delta S = 0. \quad (21)$$

Таким образом можно утверждать, что при смешении двух одинаковых объёмов одного и того же количества идеального газа, находящегося в одинаковых условиях, энтропия единицы объёма газа остаётся неизменной и, следовательно, традиционный результат совпадает с результатом, полученным нами. Аналогичный результат ($\Delta S = 0$) по тем же причинам получается и при смешении двух разных идеальных газов, что уже расходится с сегодняшними представлениями о данном процессе.

В то же время при смешении реальных газов ситуация выглядит несколько иначе. Действительно, при получении формулы (19) мы молчаливо предполагали, что при смешении двух разных реальных газов изменение величин G_1^0 и G_2^0 не происходит, т. е., иными словами, в соответствии с условиями задачи химическая реакция в результате кинетического торможения процесса не наблюдается и, следовательно, никакие новые вещества не образуются. Бесконечно малое отличие двух смешиваемых газов как друг от друга, так и от идеального газа гарантируется использованием летучестей, которые принято связывать с силами Ван-дер-Ваальса, а также бесконечно малым их отличием от давления идеального газа.

Таким образом, при наличии двух одинаковых или разных реальных газов, в соответствии с уравнениями (19) и (20), изменение энтропии смешения не равно нулю, а определяется следующей величиной:

$$\Delta S = -R \ln \left(\frac{f_1^0}{f_1^s} \frac{f_2^s}{f_2^0} \right). \quad (22)$$

Изменением энтальпии ΔH , так как газ по своим свойствам стремится к идеальному газу, мы пренебрегаем. Отсюда непосредственно следует, что никакого скачка энтропии при переходе от смешения двух одинаковых объёмов одного идеального газа или двух одинаковых объёмов различных идеальных газов к смешению двух одинаковых объёмов различных реальных газов, при малом отличии их свойств от «идеальности», не наблюдается. Иными словами, при малом отличии свойств газов друг от друга, что обусловлено стремлением летучестей к давлению идеального газа, наблюдается и малое изменение энтропии, а закон его изменения определяется уравнением (22).

Данное решение нельзя считать полностью законченным, если не раскрыть истинную причину, повлекшую за собой ошибочное утверждение о росте энтропии, равном $2R \ln 2$, при смешении двух молей разных идеальных газов, находящихся в двух равных объёмах. Рассмотреть эту проблему мы попытаемся в следующем разделе данной статьи.

2.4. Задача об энтропии расширения идеального газа и её «химическое» решение

Рассмотрение данной задачи начнём с анализа процесса расширения идеального газа в пустоту. Данный вопрос уже решён экспериментально более 100 лет назад [9], при этом установлено, что он не сопровождается интегральным тепловым эффектом. Таким образом, если рассматривать процесс расширения как химическую реакцию, то начальная энергия Гиббса для одного моля идеального газа, находящегося в объёме V , будет определяться следующим уравнением:

$$G_1 = G^0 + RT \ln p. \quad (23)$$

Соответственно, энергия Гиббса, после расширения его в пустоту до объёма $2V$, составит величину G_2 :

$$G_2 = G^0 + RT \ln \left(\frac{p}{2} \right). \quad (24)$$

Таким образом, химическое сродство ΔG компонентов данной реакции равно:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = -RT \ln 2. \quad (25)$$

Учитывая экспериментально установленный факт — отсутствие теплового эффекта при протекании данного процесса, соотношение (20), а также постоянство температуры и отличие её от нуля, для энтропии расширения идеального газа в пустоту при выбранных нами условиях получаем

$$\Delta S = R \ln 2. \quad (26)$$

Последнее уравнение, как мы выяснили ранее, ошибочно для смеси, однако для индивидуального газа применение его не вызывает возражений. Именно это обстоятельство, по всей видимости, и явилось причиной появления величины $2R \ln 2$ при расчёте энтропии смеси двух молей идеальных газов, находящихся в одинаковых объёмах.

3. Обсуждение результатов и выводы

В настоящий момент имеется достаточно обширная литература, посвящённая парадоксу Гиббса. Можно сказать, что практически каждая книга по термодинамике в той или иной степени обсуждает данную проблему. Несколько особняком в этом ряду находится монография В.Н. Игнатовича «Парадокс Гиббса с точки зрения математика» [10], которая по существу является обзором всех существующих теорий, связанных с данной проблемой. Предлагаемая автором работа имеет существенные отличия от всех решений, рассматриваемых ранее, прежде всего благодаря учёту химической энергии газов, в том числе и идеальных.

В статье на базе классического решения парадокса Гиббса и экспериментально подтверждённых фактов наличия у идеальных и реальных газов химической энергии произведён расчёт энергии Гиббса компонентов смеси, а затем и энтропий их смешения. Кроме того, дополнительно произведён анализ смешения двух порций одного и того же идеального газа. Данные процедуры выполнены с применением «физического метода», базирующегося на основных законах идеальных газов, и «химического метода», основанного на экспериментальном факте наличия у идеального газа химической энергии. Кроме того, с целью выяснения причин роста энтропии при смешении двух идеальных газов, равного $2R \ln 2$, который имеет место при традиционном решении задачи, произведён анализ процесса расширения идеального газа в пустоту. И наконец, установлено, что при смешении двух равных порций двух разных реальных газов при непрерывном сближении параметров, определяющих их отличие друг от друга, например летучести, в сторону «идеальности» суммарная энтропия системы не претерпевает скачка, т.е. сохраняет непрерывность изменения энтропии при любом непрерывном изменении параметров.

Выводы

1. При смешении двух равных порций одного и того же идеального газа, находящихся в одинаковых объёмах, суммарная энтропия системы остаётся неизменной.
2. При смешении двух равных порций двух разных идеальных газов, находящихся в одинаковых объёмах, суммарная энтропия системы остаётся неизменной.
3. При смешении двух равных порций двух разных реальных газов, находящихся в одинаковых объёмах, при непрерывном смещении их параметров, определяющих их отличие друг от друга, в сторону «идеальности» энтропия смешения

системы стремится к нулю и не претерпевает скачка, что позволяет говорить о решении задачи «парадокс Гиббса».

Summary

The article deals with the classical solution of the Gibbs paradox, on the basis of which and experimentally verified the facts in the presence of the chemical energy of real gases and gases with properties approaching the ideal gases promoted the calculation of entropy of mixing in two ways ("physical" and "chemical"). As a result, found no discontinuity in the behavior of the value ΔS (entropy change) in the continuous convergence of parameters describing the mixed gases in the direction of the "ideal" in relation to a change in the entropy of mixing of ideal gases. Also identified as a lack of entropy change upon mixing of the same ideal gas and different ideal gases while maintaining their state of an ideal gas, and after mixing process.

Keywords: *Gibbs paradox, entropy, entropy of mixing, ideal gases, mixture of ideal gases, mixture of gases.*

Литература

1. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов: монография / И.К. Маршаков. Воронеж: Изд-во Воронежского университета, 1983. 168 с.
2. Николаев Л.А. Физическая химия: монография / Л.А. Николаев. Москва: Изд-во «Высшая школа», 1979. 375 с.
3. Базаров И.П. Термодинамика: монография / И. П. Базаров. Москва: Изд-во «Высшая школа», 1976. 447 с.
4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика: монография / М.Х. Карапетьянц. М.–Л. «Государственное научно-техническое издательство химической литературы», 1953. 611 с.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: монография / Л.И. Антропов. Москва: Изд-во «Высшая школа», 1975. 568 с.
6. Эверет Д. Введение в химическую термодинамику: монография/ Д. Эверет. Москва: «Издательство иностранной литературы», 1963. 299 с.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов: монография / Н. А. Измайлов. Москва: Изд-во «Химия», 1976. 488 с.
8. Кеше Г. Коррозия металлов: монография / Г. Кеше. Москва: Изд-во «Металлургия», 1984. 400 с.
9. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики: монография / И.Р. Кричевский. Москва: Изд-во «Химия», 1970. 439 с.
10. Игнатович В.Н. Парадокс Гиббса с точки зрения математика: монография / В.Н. Игнатович. Киев: Издательская группа «Атопол», 2010. 80 с.

Поступила в редакцию

24 сентября 2016 г.

Киселев Владимир Геннадьевич – д-р техн. наук, доцент, профессор кафедры «Атомная и тепловая энергетика» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ). Тел. 8(921)757-27-17. E-mail: kis_vg@mail.ru.