
**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА
И ТЕРМОХИМИЯ**

УДК 544.015.32

**КРИТИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ
“ЖИДКОСТЬ–ПАР” И ЕГО ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ**

© 2017 г. Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого

e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2016 г.

Получены выражения для энергии Гиббса и свободной энергии системы “жидкость–пар”. Определены критические показатели жидкости и выявлен характер взаимосвязи между ними. Найдена температурная зависимость теплоты парообразования. Обосновано аналитическое выражение эмпирического правила Тейта. Выявлены общие закономерности докритических и критических фазовых равновесий. Предложено геометрическое определение критического состояния и доказано существование двух типов критического состояния.

Ключевые слова: равновесие “жидкость–пар”, термодинамический анализ, критические показатели

DOI: 10.7868/S0044453717050235

Разработка новых технологий с применением жидких фаз в околокритическом состоянии требует совершенствования методов описания и прогнозирования фазовых равновесий [1–4]. На современном этапе для количественного описания критических явлений широко используется теория масштабной инвариантности. Лежащий в ее основе формализм критических показателей делает анализ фазовых равновесий весьма наглядным [5]. Вместе с тем, уравнения состояния, получаемые на основе масштабных функций, обычно весьма сложны, так как содержат “асимптотические” и “неасимптотические” слагаемые, кроссоверные функции, а также поправки на асимметрию кривой сосуществования [6–8]. С учетом этого представляется целесообразным совместить формализм критических показателей с геометрическим моделированием фазовых равновесий. Преимущества использования геометрических моделей в химической термодинамике хорошо известны [9]. Сочетание методов дифференциальной геометрии с формализмом критических показателей и составляет сущность проведенного ниже термодинамического анализа однокомпонентного равновесия “жидкость \rightleftharpoons пар”.

При таком анализе необходимо различать состояния, лежащие ниже критической точки, и состояния выше этой точки, так как ниже критической точки система является двухфазной, а выше — однофазной. Соответственно, инструменты описания этих областей также должны быть различными. С учетом этого далее в соответствующих разделах мы рассмотрим различ-

ные термодинамические поверхности, а именно: анализ свойств поверхности энергии Гиббса позволит выявить количественные закономерности предкритического (двухфазного) равновесия; моделируя множество состояний флюидной системы поверхностью свободной энергии, мы проанализируем критический изотермический процесс; отобразив состояния граничащих фаз точками поверхностей внутренней энергии этих фаз, мы установим некоторые качественные закономерности предкритических и критических равновесий. При этом мерой степени близости предкритического состояния системы к критическому состоянию будет служить безразмерный параметр

$$q = \frac{\rho' - \rho''}{2\rho_c}, \quad (1)$$

где ρ_c — критическая плотность, ρ' и ρ'' — плотности жидкой и паровой фаз.

ПОВЕРХНОСТЬ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Фазовое состояние любого вещества можно отобразить соответствующей точкой поверхности молярной энергии Гиббса $G(T, p)$, где T — температура, p — давление. При этом угловые коэффициенты наклона плоскости, касающейся поверхности $G(T, p)$ в данной точке, суть молярная энтропия $S = -(\partial G/\partial T)_p$ и молярный объем $V = (\partial G/\partial p)_T$ вещества в состоянии, отвечающем

точке касания. Следовательно, если обозначить $\mathfrak{S} = (\partial V / \partial S)_q$, то будем иметь $\mathfrak{S} \neq 0$. Докажем, что

$$\mathfrak{S} = \text{const}, \quad (2)$$

допустив противное: $\mathfrak{S} \neq \text{const}$.

Если принятое допущение верно, то на поверхности молярной энергии Гиббса должна существовать q -линия – геометрическое место точек, отображающих множество состояний, в которых энтропия и объем вещества скоррелированы таким образом, что при переходе от одного состояния к другому сохраняется заданное значение q . Полная кривизна поверхности энергии Гиббса выражается равенством¹

$$K^{(G)} = \frac{D^{(G)}}{(1 + S^2 + V^2)^2},$$

где

$$D^{(G)} = \left| \begin{array}{cc} (\partial S / \partial T)_p & (\partial V / \partial T)_p \\ (\partial V / \partial T)_p & -(\partial V / \partial p)_T \end{array} \right|.$$

Поскольку $K^{(G)} > 0$, точки поверхности энергии Гиббса являются эллиптическими, т.е. q -линия должна быть образована эллиптическими точками. Между тем, из математического определения вспомогательной величины \mathfrak{S} вытекает, что семейство плоскостей, касающихся q -линии, является однопараметрическим. Всякая поверхность служит огибающей семейства своих касательных плоскостей. Так как огибающая однопараметрического семейства плоскостей имеет нулевую полную кривизну, q -линия поверхности $G(T, p)$ должна быть образована параболическими точками, либо точками уплощения. Полученное противоречие доказывает равенство (2).

В силу того, что

$$\mathfrak{S} = - \left(\frac{\partial V}{\partial q} \right)_S / \left(\frac{\partial S}{\partial q} \right)_V = \frac{\partial^2 G}{\partial q \partial p} / \frac{\partial^2 G}{\partial q \partial T},$$

из (2) вытекает, что энергия Гиббса системы “жидкость–пар” выражается равенством

$$G(T, p, q) = G_0 + T \tilde{f}_T(q) + p \tilde{f}_p(q) + \tilde{f}(q), \quad (3)$$

где $G_0 = G|_{q=0}$; $\tilde{f}_T(0) = 0$, $\tilde{f}_p(0) = 0$, $\tilde{f}(0) = 0$. Чтобы конкретизировать аналитический вид слагаемых этого равенства, сделав его пригодным для дальнейшего применения, примем во внимание следующее.

¹ Для упрощения записи все величины, задействованные в этом равенстве, а также в приводимом ниже равенстве (27), подразумеваются безразмерными и нормированными по их значениям в некоторой реперной (например, тройной) точке фазовой диаграммы.

Опыт обработки экспериментальных данных показывает [5, 10], что температурные зависимости параметра q , изобарной теплоемкости C_p , коэффициента теплового расширения α и объемной сжимаемости β с весьма высокой точностью выражаются степенными функциями вида

$$Z = M_Z \left[\frac{T_c - T}{T_c} \right]^{\tau_Z}, \quad T \leq T_\lambda \leq T_c, \quad (4)$$

где $Z = q, C_p/T, \alpha$ либо β ; τ_Z – критические показатели, M_Z – изобарические критические амплитуды; нижний индекс λ здесь и далее относит соответствующие величины к точке фазового равновесия, нижний индекс c – к критической точке. При этом в изотермических условиях термодинамические характеристики жидкости удовлетворяют аналогичным выражениям

$$Z = N_Z \left[\frac{p_c - p}{p_c} \right]^{\xi_Z}, \quad p \leq p_\lambda \leq p_c, \quad (5)$$

где ξ_Z – изотермические критические показатели, N_Z – изотермические критические амплитуды.

С математической точки зрения выполнение соотношений вида (4) и (5) означает, что зависимость $G(T, p, q)$ – однородная функция разностей $(T - T_c)$ и $(p - p_c)$, т.е. существуют такие положительные числа n_T и n_p , что

$$\frac{(T - T_c)^{n_T}}{(p - p_c)^{n_p}} = \text{const}. \quad (6)$$

Руководствуясь соотношением (6), мы, во-первых, преобразуем выражение (3) к виду

$$G(T, p, q) = G_0 + \frac{T - T_c}{T_c} f_T(q) + \frac{p - p_c}{p_c} f_p(q) + f(q), \quad (7)$$

где

$$f_T(0) = f_p(0) = f(0) = 0,$$

а во-вторых, примем

$$f_T(q) = A_T q^\vartheta, \quad f_p(q) = A_p q^\pi, \quad f(q) = K q^b. \quad (8)$$

При этом с учетом общеизвестных требований термодинамической устойчивости полагаем: $A_T, A_p, K, \vartheta, \pi$ – положительные константы, $b > 2$ – четное натуральное число.

Из (7) и (8) вытекает, что характеристики однокомпонентной системы “жидкость–пар” выражаются следующим образом.

Критические амплитуды:

$$M_q = \left(\frac{A_T \vartheta}{Kb}\right)^{\frac{1}{b-\vartheta}}, \quad (9)$$

$$M_{C/T} = \frac{A_T \vartheta (\vartheta - 1) + Kb(b - 1) \left(\frac{A_T \vartheta}{Kb}\right)^{\frac{2}{b-\vartheta}}}{T_c^2 (b - \vartheta)^2}, \quad (10)$$

$$M_\alpha = \frac{2\pi A_p [A_T \vartheta (\vartheta - 1) + Kb(b - 1)] \left(\frac{A_T \vartheta}{Kb}\right)^{\frac{\pi-b+1}{b-\vartheta}}}{p_c T_c (b - \pi) (b - \vartheta) Kb}, \quad (11)$$

$$M_\beta = [A_T \vartheta (\vartheta - 1) + Kb(b - 1)] \left(\frac{A_p \pi}{p_c Kb (b - \pi)}\right)^2 \left(\frac{A_T \vartheta}{Kb}\right)^{\frac{2(\pi-b+1)}{b-\vartheta}}. \quad (12)$$

Критические показатели:

$$\begin{aligned} \tau_q &= \frac{1}{b - \vartheta}, & \tau_{C/T} &= \frac{\vartheta}{b - \vartheta} - 1, \\ \tau_\alpha &= \frac{\pi}{b - \vartheta} - 1, & \tau_\beta &= \frac{2\pi - b}{b - \vartheta}. \end{aligned} \quad (13)$$

Температура фазового равновесия:

$$T_\lambda = T_c + L(p_c - p_\lambda)^\ell, \quad (14)$$

где

$$\ell = \frac{b - \vartheta}{b - \pi}, \quad (15)$$

а множитель $L = -\frac{A_p + K}{A_T} = \text{const}$

Теплота парообразования:

$$\Theta = \frac{T_\lambda A_p}{\ell L^{1/\ell}} (T_c - T_\lambda) \tau_\Theta, \quad (16)$$

где

$$\tau_\Theta = \frac{\vartheta}{b - \vartheta}. \quad (17)$$

Особый интерес представляют вытекающие из (13), (15) и (17) соотношения

$$\tau_\alpha = \frac{\tau_{C/T} + \tau_\beta}{2}, \quad \tau_\Theta = 1 + \tau_{C/T}, \quad \ell = \frac{1}{\psi \tau_q}, \quad (18)$$

где

$$\psi = b - \pi \quad (19)$$

– показатель критического изотермического процесса $q|_{T=T_c} \sim |p - p_c|^{1/\psi}$. Формулы (18) позволили для четырнадцати жидкостей рассчитать по взаим-

ствованным из [10–15] значениям ψ , τ_q , $\tau_{C/T}$ и τ_β показатели ℓ , τ_α и τ_Θ , значения которых приведены в таблице.

ПОВЕРХНОСТЬ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ

Сопоставим теперь множеству фазовых состояний жидкости множество точек поверхности ее свободной энергии $\phi(T, V)$. Тогда, приняв во внимание гиперболичность точек поверхности $\phi(T, V)$, можно доказать, что

$$\mathfrak{S}_\phi = (\partial S / \partial p)_q = \text{const}.$$

Воспользовавшись равенством

$$\mathfrak{S}_\phi = -\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_p / \left(\frac{\partial p}{\partial q}\right)_S = -\frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial T} / \frac{\partial^2 \phi}{\partial q \partial V},$$

и обозначив $\phi_0 = \phi|_{q=0}$, для свободной энергии околокритической жидкости получим выражение [ср. (7)]

$$\begin{aligned} \phi(T, V, q) &= \phi_0 + \frac{T - T_c}{T_c} \tilde{\phi}_T(q) + \\ &+ \frac{V - V_c}{V_c} \tilde{\phi}_V(q) + \tilde{\phi}(q), \end{aligned} \quad (20)$$

где $\tilde{\phi}_T(0) = \tilde{\phi}_V(0) = \tilde{\phi}(0) = 0$.

Выражение (20) позволяет выразить критический показатель поверхностного натяжения:

$$\tau_\sigma = \psi \tau_q = \ell^{-1}. \quad (21)$$

Эта формула дополняет набор соотношений между критическими показателями [формулы (18)], уже использовавшихся нами при заполнении таблицы. С помощью равенства (21) был заполнен ее последний столбец. В нем в круглых скобках приведены для сравнения экспериментальные значения τ_σ по данным [10–15].

Помимо этого, выражение (20) позволяет проанализировать критический изотермический процесс. При $T = T_c$ состояние вещества однофазно: при $p > p_c$ – жидкость ($V < V_c$), при $p < p_c$ – пар ($V > V_c$), при $p = p_c$ – критическое состояние ($V = V_c$), так что вместо (1) имеем

$$q|_{T=T_c} = \frac{V_c}{2} \left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V_c} \right). \quad (22)$$

Тогда, применяя асимптотики типа (5), с учетом (22) находим, что при $T = T_c$

$$(\rho - \rho_c) \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T^{-1} = \psi (p - p_c). \quad (23)$$

Критические показатели некоторых жидкостей

Жидкость	τ_q	Ψ	$-\tau_{c/T}$	$-\tau_\beta$	$-\tau_\alpha$	ℓ	τ_Θ	τ_σ
^3He	0.36	3.5	0.3	1.09	0.695	0.79	0.7	1.26
^4He	0.339	4.0	0.108	1.2	0.654	0.737	0.89	1.356
Ar	0.34	3.67	0.11	1.2	0.655	0.83	0.8	1.25 (1.28)
Xe	0.329	4.1	0.064	1.23	0.647	0.74	0.936	1.35 (1.3)
H_2	0.36	4.0	—	—	—	0.69	—	1.44 (1.31)
O_2	0.35	3.6	0.2	1.25	0.725	0.793	0.8	1.26 (1.25)
CO_2	0.347	4.1	0.1	1.23	0.665	0.72	0.9	1.39 (1.34)
CH_4	0.35	4.4	0.11	1.23	0.67	0.65	0.89	1.54 (1.26)
SF_6	0.345	3.5	≈ 0.08	1.2	≈ 0.64	0.828	≈ 0.9	1.21 (1.25)
N_2O	0.348	3.82	—	—	—	0.75	—	1.33
<i>n</i> -Пентан	0.35	3.5	—	1.25	—	0.813	—	1.229
<i>n</i> -Гексан	0.365	3.4	—	—	—	0.81	—	1.236
<i>n</i> -Гептан	0.34	3.6	—	—	—	0.814	—	1.228
Изопентан	0.343	4.26	—	—	—	0.684	—	1.46

Полученное равенство (23) служит аналитическим выражением известного эмпирического правила, часто называемого “уравнение Гейта” (см., например, [16]). Следует обратить внимание, что аналогичное соотношение выполняется и в докритической области, а именно: при $T = \text{const}$

$$\frac{\rho' - \rho''}{\left(\frac{\partial \rho'}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \rho''}{\partial p}\right)_T} = \Psi(p - p_c). \quad (24)$$

ПОВЕРХНОСТЬ ВНУТРЕННЕЙ ЭНЕРГИИ

Отобразим состояния граничащих фаз точками поверхностей $U'(S', V')$ и $U''(S'', V'')$ внутренней энергии этих фаз, как и выше различая характеристики граничащих фаз одним и двумя штрихами. В точках линии фазового равновесия (λ -линии) уравнения касательных плоскостей указанных поверхностей таковы:

$$\begin{cases} U = U'_\lambda + T_\lambda(S - S'_\lambda) - p_\lambda(V - V'_\lambda), \\ U = U''_\lambda + T_\lambda(S - S''_\lambda) - p_\lambda(V - V''_\lambda). \end{cases} \quad (25)$$

Отрезки \bar{U}' и \bar{U}'' , отсекаемые на оси U касательными плоскостями поверхностей $U'(S', V')$ и $U''(S'', V'')$, равны значениям энергий Гиббса фаз в состояниях, сопоставляемых точкам касания.

Поскольку $\bar{U}'_\lambda = \bar{U}''_\lambda$ в силу равенства $G'_\lambda = G''_\lambda$, из (25) вытекает, что в λ -точках касательные плос-

кости поверхностей $U'(S', V')$ и $U''(S'', V'')$ попарно совпадают. Касательная плоскость поверхности не меняется при смещении вдоль прямолинейных образующих поверхности, следовательно, на λ -линии поверхность внутренней энергии (ПВЭ) имеет нулевую полную кривизну $K^{(U)}$:

$$K^{(U)} = 0. \quad (26)$$

В общем случае полная кривизна ПВЭ выражается в виде

$$K^{(U)} = \frac{D}{(1 + T^2 + p^2)^2}, \quad (27)$$

где

$$D = \begin{vmatrix} T & \alpha_S^{-1} \\ C_V & \beta_S^{-1} \end{vmatrix}$$

— детерминант устойчивости, $\alpha_S = (\partial V / \partial T)_S$, $\beta_S = -(\partial V / \partial p)_S$, C_V — изохорная теплоемкость. В силу требования $D \geq 0$ вещество имеет верхний и нижний пороги термодинамической устойчивости [17]: $D = +\infty$ (состояние предельной устойчивости) и $D = 0$. Из (26) и (27) вытекает, что нижний порог термодинамической устойчивости вещества достигается в точке фазового равновесия:

$$D'_\lambda = D''_\lambda = 0. \quad (28)$$

По этой причине равновесие между фазой предельной устойчивости и какой-либо другой фазой вещества невозможно.

По определению,

$$K^{(U)} = k_{\parallel}^{(U)} k_{\perp}^{(U)},$$

где $k_{\parallel}^{(U)}$ и $k_{\perp}^{(U)}$ – главные кривизны ПВЭ, поэтому равенство (26) выполняется в двух случаях:

$$\begin{cases} k_{\parallel}^{(U)} = 0, \\ k_{\perp}^{(U)} \neq 0, \end{cases} \quad \text{или} \quad \begin{cases} k_{\parallel}^{(U)} \neq 0, \\ k_{\perp}^{(U)} = 0, \end{cases} \quad (29)$$

либо

$$k_{\parallel}^{(U)} = 0, \quad k_{\perp}^{(U)} = 0. \quad (30)$$

Вариант (29) соответствует параболическим точкам и реализуется на докритическом участке λ -линии вследствие выполнения равенств

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V_{\lambda}'}{\partial S_{\lambda}'} \right)_T &= \left(\frac{\partial V_{\lambda}'}{\partial S_{\lambda}'} \right)_p, & \left(\frac{\partial V_{\lambda}''}{\partial S_{\lambda}''} \right)_T &= \left(\frac{\partial V_{\lambda}''}{\partial S_{\lambda}''} \right)_p, \\ \left(\frac{\partial T_{\lambda}}{\partial p_{\lambda}} \right)_S &= \left(\frac{\partial T_{\lambda}}{\partial p_{\lambda}} \right)_V = \frac{dT_{\lambda}}{dp_{\lambda}}. \end{aligned} \quad (31)$$

Из (31) следует, что в критической точке линия фазового равновесия имеет касание первого порядка не только с критической изохорой (как это предусматривается известным правилом Планка–Гиббса), но и с критической изоэнтропой, т.е.

$$\left(\frac{dT_{\lambda}}{dp_{\lambda}} \right)_c = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{V=V_c} \Big|_{S=S_c} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \Big|_{S=S_c}. \quad (32)$$

Вариант (30) соответствует уплощению ПВЭ, т.е. безразличному (критическому) равновесию фаз, поэтому равенства (30) можно рассматривать как геометрическое определение критического состояния. Из (30) следует, что в критическом состоянии

$$\begin{cases} C_V^{-1} = 0 \\ \alpha_S^{-1} = 0 \end{cases} \quad (33)$$

либо

$$\begin{cases} \alpha_S^{-1} = 0 \\ \beta_S^{-1} = 0 \end{cases} \quad (34)$$

Иначе говоря, возможны два типа критического состояния. Различие между ними обуславливает различие формы кривой равновесия фаз $T_{\lambda}(p)$: случаю (33) соответствует показатель $\ell < 1$; случаю (34) соответствует показатель $\ell > 1$ [см. формулу (14)].

Соотношения (28), (31)–(34) дополняют выводы, сделанные ранее в работах [18, 19], и разрешают поставленный в работе [20] вопрос о характере сингулярностей термодинамических производных в критической точке чистого вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены выражения (7) и (20) для энергии Гиббса и свободной энергии системы “жидкость–пар”, позволившие описать форму линии равновесия жидкой и паровой фаз [формула (14)], выразить критические амплитуды [формулы (9)–(12)] и критические показатели [формулы (13), (15), (17), (19)], а также выявить характер взаимосвязи между последними [равенства (18) и (21)]. Найдено выражение температурной зависимости теплоты парообразования [формула (16)]. Обосновано аналитическое выражение эмпирического правила Тейта [равенства (23), (24)]. Предложено геометрическое определение критического состояния [равенства (30)] и доказано существование двух различных типов критического состояния [см. соотношения (33), (34)], различие между которыми обуславливает различие формы кривой равновесия фаз. Выявлены общие закономерности докритических и критических фазовых равновесий в однокомпонентных флюидных системах, дополняющие выводы, сделанные ранее в работах [18, 19], и разрешающие поставленный в работе [20] вопрос о сингулярностях термодинамических производных в критической точке чистого вещества.

С помощью формул (18) и (21) по заимствованным из [10–15] значениям ψ , τ_q , $\tau_{C/T}$ и τ_{β} для четырнадцати жидкостей рассчитаны показатели ℓ , τ_{α} , τ_{Θ} и τ_{σ} , представленные в таблице. В ее последнем столбце в круглых скобках приведены для сравнения экспериментальные значения τ_{σ} , заимствованные из тех же источников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Викторов А.И., Куранов Г.Л., Морачевский А.Г., Смирнова Н.А. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. № 5. С. 961.
2. Корчуганова М.Р., Есина З.Н. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 7. С. 1062–1067.
3. Муковнин А.А., Таланов В.М. // Там же. 2014. Т. 88. № 9. С. 1315–1319.
4. Кругляк Ю.А., Передунцова И.В. // Там же. 2015. Т. 89. № 12. С. 1825–1840.
5. Иванов Д.Ю. // Докл. АН. 2007. Т. 415. № 3. С. 330.
6. Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 11. С. 2097.

7. *Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В.* // Там же. 2007. Т. 81. № 6. С. 978.
8. *Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Бондарев В.Н.* // Там же. 2014. Т. 88. № 4. С. 574.
9. *Писаренко Ю.А.* // Там же. 2008. Т. 82. № 1. С. 5.
10. *Иванов Д.Ю.* Критическое поведение неидеализированных систем. М.: Физматлит, 2003. С. 15.
11. *Kadanoff L., Götze W., Hamblen D. et al* // Rev. Mod. Phys. 1967. V. 39. № 2. P. 395.
12. *Levelt Sengers J.M.H.* // Physica. 1974. V. 73. № 1. P. 73.
13. *Анисимов М.А.* Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М.: Наука, 1987. С. 17.
14. *Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В.* Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. С. 37.
15. *Новиков И.И.* Термодинамика спинодалей и фазовых переходов. М.: Наука, 2000. С. 136.
16. *Neesse G.M., Squire D.R.* // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 1. P. 128.
17. *Семенченко В.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1959. № 11. С. 2048.
18. *Баскакова В.Б., Баскаков В.Я.* // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 12. С. 3237.
19. *Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.* // Докл. АН. 2005. Т. 404. № 3. С. 329.
20. *Троценко А.В.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 6. С. 1070.