

УДК 536.7: 541.12: 541.18: 541.532.6: 541.532.264

Ерошенко В.А., Гросу Я.Г.

Национальный технический университет Украины «КПИ»

СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ ЛИОФОБНЫХ СИСТЕМ  
НА БАЗЕ РАЗНОПОРИСТЫХ МАТРИЦ

Представлені термодинамічні властивості нового робочого тіла у вигляді гетерогенної ліофобної системи (ГЛС) на базі різнопористої матриці і рідини, що не змочує її для використання у термомеханічних системах. Із чотирьох базових функцій системи лише вільна енергія Гіббса виявилась термодинамічним потенціалом. Показані особливості ГЛС, що дозволяють використовувати їх для створення принципово нових зразків енерготехніки.

Представлены термодинамические свойства нового рабочего тела в виде гетерогенной лиофобной системы (ГЛС) на базе разнопористой матрицы и несмачивающей ее жидкости для использования в термомеханических системах. Из четырех базовых термодинамических функций системы только свободная энергия Гиббса оказалась термодинамическим потенциалом. Показаны особенности ГЛС, позволяющие использовать их для создания принципиально новых образцов энерготехники.

Thermodynamic properties of new working medium (heterogeneous lyophobic system (HLS) based on uniporous matrix and nonwetting liquid) were shown, that can be used in thermomechanical systems. From four basic functions of the system, only Gibbs energy appears to be as a thermodynamic potential. It was shown that HLS characteristics might be used for production essentially new samples of power engineering.

$C$  – теплоемкость;  
 $F$  – свободная энергия Гельмгольца;  
 $f$  – сечение;  
 $G$  – потенциал Гиббса;  
 $H$  – энтальпия;  
 $k$  – коэффициент учитывающий форму порового пространства;  
 $l$  – термодинамическая компактность циклов и двигателей;  
 $P$  – давление;  
 $Q$  – теплота;  
 $r$  – радиус поры;  
 $S$  – энтропия;  
 $T$  – температура;  
 $U$  – внутренняя энергия;

$V$  – объем;  
 $W$  – механическая работа;  
 $x$  – перемещение.  
 $\theta$  – контактный угол;  
 $\mu$  – химический потенциал;  
 $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения;  
 $\Omega$  – межфазная поверхность.  
 $\Gamma$  – распределения пор по их объемам;  
 ГЛС – гетерогенная лиофобная система;  
 ТК – термодинамическая компактность;  
 ТМЭ – термомолекулярная энергетика.

**Индексы нижние:**

$L$  – Лаплас;  
 $Ж$  – жидкость;  
 $М$  – матрица.

**Введение**

Затянувшийся глобальный энергетический кризис показывает, что в рамках традиционной технической термодинамики всё труднее предлагать новые эффективные (а тем более, революционные) пути выхода из кризиса. Конечной целью инновационных разработок в области энергетики и теплотехники должны быть экономия топлива и конструкционных материалов, рациональное использование тепла и сохранение окружающей среды.

Не может не удручать фактическое однообразие теоретических подходов и конструкторских разработок при создании новой энерготехники и, по-видимому, связанная с этим практическая одинаковость достигаемых результатов последних двух столетий [1, 2]. Основной причиной, видимо, можно считать то обстоятельство, что в основе работы большинства термомеханических преобразующих устройств, лежит один и тот же физико-энергетический принцип [1]: преобразование кине-

тической энергии теплового движения молекул газа (пара) в механическую работу. При этом во всех традиционных тепловых машинах и аккумуляторах механической энергии ставка делается на кинетическую энергию молекул газа (пара). Потенциальная энергия молекул остаётся при этом в тени [1].

В работах [1, 2] показано, что современные тепловые двигатели и теплоэнергетические установки вышли на предельные значения термодинамической компактности – ТК (новый критерий термодинамического совершенства  $l$ ):

$$l = \delta W / \Delta V \cdot \Delta T, \text{ Дж/м}^3 \cdot \text{К}, \quad (1)$$

где  $\delta W$  – полезная механическая работа в цикле;  $\Delta T = T_1 - T_2$  ( $T_1, T_2$  – температура нагревателя и холодильника, соответственно);  $\Delta V = V_1 - V_2$  ( $V_1, V_2$  – максимальный и минимальный объём рабочего тела в цикле).

Оставаясь в рамках традиционной технической термодинамики, умеренный рост ТК в будущем можно связывать, видимо, лишь с успехами в материаловедении (создание высокотемпературных и высокопрочных материалов). А перспективы радикального ее увеличения, снижения расходов топлива, конструкционных материалов, а также решение экологических проблем, следует, по-видимому, связывать с появлением принципиально новых идей, в частности, с использованием в технической термодинамике новых рабочих тел, так называемых гетерогенных лиофобных систем (ГЛС) [3, 4].

ГЛС – это конденсированная химически нейтральная система «жидкость – капиллярно-пористая матрица, не смачиваемая этой жидкостью», межфазная поверхность  $\Omega$  которой является экстенсивным параметром системы, сопряжённым с интенсивным параметром – поверхностным натяжением жидкости  $\sigma$  на границе с твёрдым телом. Таким образом, впервые в мире в конце 20-го века вместо газа и пара (экстенсивный параметр – объём  $V$ ) было предложено использовать потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия на межфазных поверхностях  $\Omega$  для аккумуля-

лирования, диссипации и преобразования тепловой и механической энергий в реальных термомеханических системах [3–7]. В лиофобных системах использовали капиллярно-пористые матрицы с чрезвычайно развитыми удельными поверхностями (100 – 1000 м<sup>2</sup>/г матрицы) и открытой пористостью.

Как видно, один из возможных подходов к решению проблем энергетики был найден в области физической химии, которая уже давно использует поверхность в лиофильных системах как объект с избыточной поверхностной энергией, например, для интенсификации химических реакций [8, 9].

Термодинамика поверхностных явлений [10, 11], молекулярная физика [12], законы гидравлики [13] и капиллярные явления [14], вовлечённые в процесс формирования преимущественно потенциальной (а не кинетической) энергии межмолекулярного взаимодействия в специально подобранных лиофобных системах с чрезвычайно развитой поверхностью, были положены в основу нового направления в технической термодинамике и энергетике, названного «Термомолекулярная энергетика» (ТМЭ) [3–7]. Составляющая «термо» в предложенной терминологии [7] указывает на использование в гетерогенных системах межмолекулярных сил, которые зависят от температуры. Указания на важную роль поверхностной энергии в формировании и понимании ряда свойств физико-химических систем можно найти в работах [15–17].

Неудивительно, что базовые идеи и разработки в области ТМЭ [3–7, 18–22], использующие энергетику поверхностных явлений, быстро получили признание и дальнейшее развитие в Европе [23–25], Японии [26, 27], России [28–30], США [31, 32], Южной Корее [33, 34] и в других странах мира.

В работах [6, 18–22] показаны необычные термодинамические свойства ГЛС на базе унипористых капиллярно-пористых матриц (радиус пор и капилляров  $r = \text{const}$  в ангстрёмном диапазоне). Указанные особенности ГЛС позволили создать термомеханические устройства и системы, нереализуемые в рамках тра-

диционной технической термодинамики (новый класс аккумуляторов, амортизаторов, термодинамических циклов, тепловых двигателей и других устройств [5, 35–39]).

Беспрецедентные энергетические возможности двумерных рабочих тел позволили создать: исполнительный механизм на базе ГЛС "силикагель ртуть" для раскрытия панелей солнечных батарей на орбите (осуществил перемещение 100 мм с усилием 800 Н с помощью 16 см<sup>3</sup> ГЛС, НПО им. Лавочкина, Москва) [4]; амортизатору для автомобиля Рено – "Сафран" на базе ГЛС "гидрофобизированный силикагель – вода" потребовалось 12...15 см<sup>3</sup> ГЛС [38, 39] для диссипации того же количества энергии, которое рассеивается с помощью 1500 см<sup>3</sup> технического масла в традиционных амортизаторах для автомобилей того же класса.

Цель настоящей статьи – изучение термодинамических свойств ГЛС на базе разноразмерных матриц ( $r = \text{var}$ ), знание которых позволит ещё больше расширить класс энергетических устройств на базе новых рабочих тел (для краткости названных также «репульсивными клатратами» [40], так как преобладающими в ГЛС являются силы отталкивания).

### 1. Специфика рассматриваемой гетерогенной лиофобной системы (ГЛС)

Напомним сущность новых рабочих тел – ГЛС (см. рис. 1) [3–7]. ГЛС состоит из капиллярно-пористой матрицы 1 (объём  $V_M = \text{const}$ ) и жидкости 2 ( $V_{\text{ж}} = \text{const}$ ), несмачивающей эту матрицу [3–7]. Гипотетический поршень 3 (сечением  $f$ ) осуществляет перемещение  $x$  в цилиндре 4. В силу несмачиваемости матрицы 1 жидкость 2 не может самопроизвольно войти в поровое пространство матрицы. Принудительное сжатие ГЛС ( $dV < 0$ ,  $d\Omega > 0$ ) и ее самопроизвольное расширение ( $dV > 0$ ,  $d\Omega < 0$ ) осуществляются благодаря открытому поровому пространству матрицы с объёмом пор  $V_{\text{пор}} = kr\Omega$  ( $k$  – коэффициент учитывающий форму порового пространства,  $0,33 < k < 0,50$ ) и действию молекулярных сил отталкивания на межфазной поверхности  $\Omega$  [3–7].

Объём жидкости в системе выбирается из условия:  $V_{\text{ж}} = kr\Omega_{\text{max}} = V_{\text{пор}}$ . В этом случае начальный объём  $V$  всей гетерогенной системы определяется равенством

$$V = V_{\text{ж}} + V_M - kr\Omega_{\text{max}} = V_0 - kr\Omega, \quad (2)$$

где последнее слагаемое характеризует тот объём жидкости, который идёт на развитие межфазной поверхности  $0 \leq \Omega \leq \Omega_{\text{max}}$ .

Определим изменение основных макроскопических параметров ( $dV$ ,  $dP$ ,  $dS$ ) для ГЛС. Из (2) получаем:

$$dV = -kr d\Omega = f dx. \quad (3)$$

Отметим, что, несмотря на широкий спектр радиусов пор используемой матрицы ( $r_{\text{min}} \leq r \leq r_{\text{max}}$ ) со своими элементарными объёмами  $dV_{r_i}$ , взаимосвязь которых задается кривой распределения объема пор по их радиусам

$$\Gamma(r) = dV/dr > 0, \quad (4)$$

вместо формального полного дифференциала объёма  $dV = -k(rd\Omega + \Omega dr)$  в дальнейшем используем лишь частичный дифференциал  $dV = -kr d\Omega$  и отбрасываем слагаемое  $\Omega dr$  в силу того, что в процессе заполнения конкретной поры её радиус  $r_i$  не изменяется ( $dr_i = 0$ ), а переход от одной группы пор с известным радиусом к другой группе со своим радиусом при заполнении порового пространства матрицы жидкостью является детерминированным и однозначно определяется неизменной во времени кривой распределения плотности  $\Gamma(r)$ .

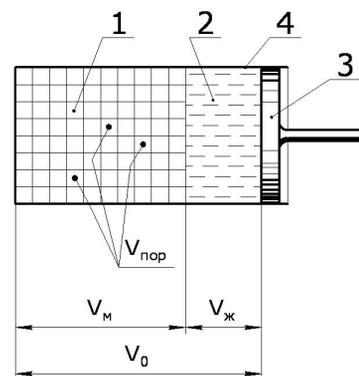
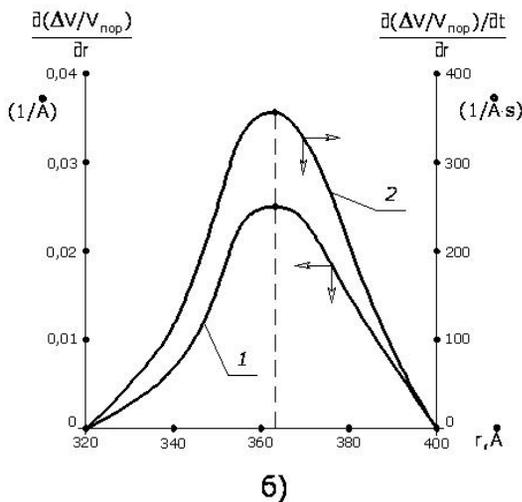
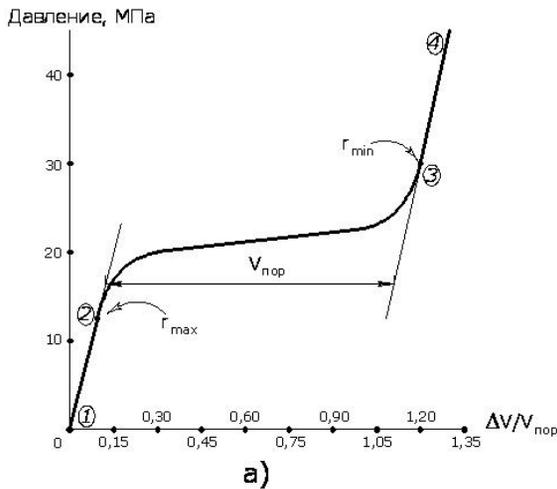


Рис. 1. Физическая модель гетерогенной лиофобной системы.

Примером реальной ГЛС может служить ансамбль «фильтр Флёрва [41] – ртуть»,  $PV$  – изотерма сжатия которого представлена на рис. 2, а.

Кривая распределения пор матрицы по их объёмам  $\Gamma(r)$  представлена на рис. 2, б (кривая 1). Кривая 2 отображает распределения скоростей заполнения матрицы. Симбатность хода кривых 1 и 2 (рис. 2, б) доказывает, что вначале



**Рис. 2. Характеристики гетерогенной лиофобной системы на базе разнопористой матрицы: а)  $PV$  – изотерма сжатия системы; б) 1 – кривая распределения объема пор по радиусам; 2 – изменение скоростей заполнения порового пространства матрицы в зависимости от радиуса пор.**

заполняются крупные поры, а затем мелкие.

Как и прежде [3–7], давление в рассматриваемой ГЛС контролируется капиллярным давлением Лапласа (в форме Уошборна для капилляров [43]):

$$P = P_L = \sigma \cdot \cos\theta / (rk), \quad (5)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости на границе «жидкость – газ (пар)»; с целью упрощения формы записи используется модуль  $\cos\theta$  и делается допущение:  $\theta = \text{const}$ .

Однако, в отличие от [6, 7, 18] в рассматриваемой ГЛС величина  $P_L$  становится функцией двух переменных:  $\sigma$  и  $r$ . С учетом (3), (4) и условия линейной зависимости поверхностного натяжения от температуры (справедливо для простых жидкостей [44]), (5) даёт выражение для расчёта величины изменения давления в системе:

$$dP = \frac{1}{rk} \left( -\frac{d\sigma}{dT} dT + k\sigma \frac{d\Omega}{\Gamma(r)} \right) \cos\theta. \quad (6)$$

Как видно из (6), давление в системе падает ( $dP < 0$ ) с ростом температуры ( $dT > 0$ ), но увеличивается ( $dP > 0$ ) по мере интрузии жидкости в неоднородное поровое пространство матрицы ( $d\Omega > 0$ ). Последнее явление подтверждается экспериментально (см. рис. 2, а).

Полная энтропия рассматриваемой ГЛС  $S$  определяется суммой объёмной  $S_V$  и поверхностной  $S_\Omega$  ее составляющих

$$S = S_V + S_\Omega = C_V \ln T + \frac{d\sigma}{dT} \Omega \cos\theta, \quad (7)$$

а ее дифференциал записывается в виде

$$dS = dS_V + dS_\Omega = \frac{C_V}{T} dT + \frac{d\sigma}{dT} \cos\theta d\Omega, \quad (8)$$

где  $C_V$  – суммарная теплоемкость объемной части ГЛС при  $V = \text{const}$ .

## 2. Термодинамические функции и потенциалы для ГЛС на базе разнопористой матрицы

Из (2), (3) и (5) – (8), а также классического представления о термодинамических функциях [6], после ряда преобразований получим их для исследуемой ГЛС.

$$dU = TdS - PdV = C_V dT + \left( T \frac{d\sigma}{dT} + \sigma \right) \cos\theta d\Omega, \quad (9)$$

$$dH = TdS - VdP = [C_v + (V_0 - kr\Omega) \frac{d\sigma \cos \theta}{dT rk}]dT + [T \frac{d\sigma}{dT} - (V_0 - kr\Omega) \frac{\sigma}{r\Gamma(r)}] \cos \theta d\Omega, \quad (10)$$

$$dF = -PdV - SdT = \sigma \cos \theta d\Omega - (C_v \ln T + \frac{d\sigma}{dT} \cos \theta \Omega) dT, \quad (11)$$

$$dG = -VdP - SdT = [(V_0 - kr\Omega) \frac{\cos \theta}{rk} \frac{d\sigma}{dT} - (C_v \ln T + \frac{d\sigma}{dT} \cos \theta \Omega)] dT - (V_0 - kr\Omega) \frac{\cos \theta}{r} \frac{\sigma}{\Gamma(r)} d\Omega, \quad (12)$$

где  $U$  – внутренняя энергия,  $H$  – энтальпия,  $F$  – свободная энергия Гельмгольца,  $G$  – потенциал Гиббса.

### 3. Анализ термодинамических функций рассматриваемой ГЛС

Тот факт, что все термодинамические характеристики ГЛС оказались функциями всего двух независимых переменных  $T$  и  $\Omega$ , подтверждает эвристическую мощь термодинамики: определив теоретико-экспериментальным путём одну из четырёх базовых функций, легко можно восстановить выражения для остальных трёх функций.

Если в процессе равновесных термодинамических преобразований при постоянстве соответствующих независимых параметров исследуемых функций термодинамическая система обменивается работой  $\delta W$  с внешней средой, то такая функция классифицируется как термодинамический потенциал [45].

Дальнейший анализ термодинамических функций, выраженных равенствами (9) – (12), сводится к следующему. Для каждой функции находятся условия, при которых их независимые параметры остаются неизменными. Найденные условия подставляются в выражения для каждой исследуемой термодинамической функции, и проверяется наличие в ней слагаемого, характеризующего механическую работу  $W$ . Если таковое имеется, то такая термодина-

мическая функция является термодинамическим потенциалом.

Обозначим свободную энергию произвольной системы символом  $Z$ . И напомним, что самопроизвольное движение любой термодинамической системы происходит всегда в сторону уменьшения ее свободной энергии:  $dZ < 0$ . Именно в этом случае система может совершать работу  $\delta W$  над внешней средой. Это универсальное свойство термодинамических систем выражается равенством [10, 11]:

$$\delta W = -dZ. \quad (13)$$

Применив описанный выше алгоритм для полученных термодинамических функций (9) – (12) обнаружим, что только свободная энергия Гиббса  $G$  является термодинамическим потенциалом.

### Выводы

1. Из четырёх базовых классических термодинамических функций ( $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$ ) только свободная энергия Гиббса  $G$  является термодинамическим потенциалом для исследованной гетерогенной лиофобной системы (ГЛС), т.е. позволяет системе обмениваться механической работой с внешней средой.

2. Применительно к ГЛС на базе разнопористых матриц налицо трансформация вида классических термодинамических характеристик  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  и их превращение в функции, зависящие от двух независимых параметров: температуры и межфазной поверхности “жидкость – матрица”.

3. Отмеченные выше необычные термодинамические свойства ГЛС открывают перспективы создания на их основе высокоэффективных, принципиально новых образцов энерготехники: молекулярные пружины [35, 36], бамперы и амортизаторы [37–39], новый класс антивибрационных и антисейсмических систем [40] и преобразователей энергии [5].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ерошенко В.А. // Изв. АН СССР, Энергетика и транспорт – 1987, № 2 – С. 125–133.
2. Ерошенко В.А. и Аустов В.И. // Промыш-

ленная теплотехника, Изд. АН УССР – 1990, Т. 12, № 3 – С. 60–64.

3. *Ерошенко В.А.* // Гетерогенная термодинамическая система, цикл Ерошенко преобразования тепловой энергии в механическую и устройства для их реализации. Патент СССР – Россия, № 1,254,811 (1981).

4. *Eroshenko V.A.* // Heterogeneous structure for accumulation or dissipation of energy, process to use it and associated devices, Int. Patent WO 96/18040.

5. *Ерошенко В. А.* // Тепловые двигатели и различные энергетические устройства – Патенты СССР – Россия: № 943,444 (1981), №1,382,078 (1982), №1,380,357 (1983), №1,333,870 (1985), №1,434,881 (1985), №1,452,262 (1986), №1,508,665 (1987).

6. *Ерошенко В.А.* // Доклады АН УССР, серия А: Физико–математические и технические науки – 1990, № 10 – С. 77–80.

7. *Ерошенко В.А.* // Пром. теплотехника, Изд. АН УССР – 1992, Т. 14, № 1–3 – С. 22–25.

8. *Русанов А.И., Левичев С.А. и Жаров В.Т.* // Поверхностное разделение веществ. – Л.: Химия, 1981.

9. *Джейкок М. и Парфит Дж.* // Химия поверхностей раздела фаз. – М.: Мир, 1984.

10. *Гиббс Дж. В.* // Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982.

11. *Сычѳв В.В.* // Сложные термодинамические системы. – М.: Наука, 1980.

12. *Gerschel Alain* // Liaisons intermoléculaires. – InterEditions/SNRS Editions, Paris, 1995.

13. *Френкель Н.З.* // Гидравлика. – Госэнергиздат, М.–Л.: 1956.

14. *Фридрихсберг Д.А.* // Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1974.

15. *Патриляк К.И.* // Ж. физ. химии. – 1980, Т. 54, № 4 – С.1011–1013.

16. *Тарасевич Ю.И.* // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2008. – Т. 44, № 1. – С. 1–22.

17. *Ребиндер П.А.* // Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико–химическая механика. М.: Наука, 1979.

18. *Ерошенко В.А.* // Термодинамика вдав-

ливания жидких металлов в жѳсткие пористые матрицы // Капиллярные свойства и адгезия сплавов: Сб. научн. трудов/Академия наук Украинской ССР, Институт проблем материаловедения. Изд-во «Наукова Думка», 1987. – С. 100–109.

19. *Ерошенко В.А.* // Изв. АН СССР, Коллоидный журнал. – 1987, № 5 – С. 875–880.

20. *Ерошенко В.А.* // Доклады АН УССР, серия А, 1993, № 5 – С. 65–67.

21. *Eroshenko V.A.* // Entropie. – 1996, № 196 – P. 17–23.

22. *Eroshenko V.A.* // Entropie. – 1997, № 202/203 – P. 110–114.

23. *Martin T. & al.* // The Royal Society of Chemistry, Chem. Commun. – 2002. – P. 24–25.

24. *Laouir A., Luo L., Tondeur D., Cachot T. and Le Goff P.* // AIChE Journal. – March 2003, Vol. 49, № 3. – P. 764–781.

25. *Martines E., Seunarine K., Morgan H. and Gadegaard N.* // Nano Letters. – 2005, Vol. 5, № 10. – P. 2097–2103.

26. *Suciu C.V., Iwatsubo T. and Deki Sh.* // Journal of Colloid and Interface Science. – 2003. – 259, – P. 62–80.

27. *Suciu C.V., Iwatsubo T. and Deki Sh.* // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – 283. – P. 196–214.

28. *Сердунь Е.Н., Портяной А.Г., Сорокин А.П. и Портяной Г.А.* // Теплоэнергетика. – 2000, № 12. – С. 64–68.

29. *Борман В.Д., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Тронин В.Н. и Троян В.И.* // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 74, Вып. 5, С. 287–290.

30. *Борман В.Д., Белогорлов А.А., Грехов А.М., Тронин В.Н., Троян В.И. и Лисичкин Г.В.* // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 30, Вып. 23, С. 1–7.

31. *Baldacchini T., Carey J.E., Zhou M. and Mazur E.* // Langmuir. – 2006, 22 (11). – P. 4917–4919.

32. *Galaitis A.* // Heterogeneous lyophobic System for Accumulation, Retrieval and Dissipation of Energy. – Patent №: US 7,767,301 B2 – Aug.3, 2010.

33. *Moon B. – Y., Shova K. and Chung S. – W.* // Journal of Materials Processing Technology. –

2003. – Vol.140. – P. 385–390.

34. *Ku T.W., Jeon S.B., Bui V.H., Song W.J.* // Journal of Mechanical Science and Technology. – 2007. – Vol. 21, № 10. – С. 1464–1470.

35. *Eroshenko V., Regis R. – C., Soulard M. and Patarin J.* // J. Am.Chem.Soc. – 2001. – № 123. – P. 8129–8130.

36. *Eroshenko V., Regis R. – C., Soulard M. and Patarin J.* // C.R.PHYSIQUE. – 2002. – № 3. – P. 111–119.

37. *Eroshenko V.A.* // Damper with high dissipating power, Int.Pat. WO 01/55616 A1, August 2, 2001. – P. 1–33.

38. *Eroshenko V.A.* // Journal Proceedings of mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. – 2007. – Vol. 221, Number 3. – P. 285–300.

39. *Eroshenko V.A., Piatiletov I.I., Coiffard L. and Stoudenets V.P.* // Journal Proceedings of mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. – 2007. – Vol. 221, Number 3. – P. 301–312.

40. *Eroshenko V.A.* // Repulsive clathrates. New operational material for efficient seismic isolation // Proceedings of International Post-SMITR Conference «Seismic Isolation, passive Energy Dissipation and active Control of Seismic Vibrations of Structure», Taormina, Sicily, Italy, August 25 to 27, 1997. – P. 783–794.

41. *Мчедlishvili Б.В., Бреслер С.Е., Коликов В.М. и др.* // Коллоид. Журн. – 1978.– Т. 40, № 1. – С.59–63.

42. *Белл Э.Т.* // Творцы математики. – М.: «Просвещение». – 1979.

43. *Washburn E.W.* // The Physical Review. – 1921. – Vol. 17, № 3. – P. 273–283.

44. *Reis T.* // Introduction à la chimie-physique des surfaces. – «Dunod» (fr.), Paris: 1952.

45. *Duhem P.–M.–M.* // Le potential thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques. – A. Hermann, Librairie Scientifique, (fr.) Paris – 1886.

Получено 26.04.2011 г.