

створов как на поверхности, так и в объеме $a'_i \rightarrow x'_i$, а $a_j \rightarrow \chi_j$.

Модификации уравнения (70) с использованием квазирешеточных моделей были предложены для регулярных растворов, в которых $A_i = A_j$ [497, 498]. Хоар и Мельфорд [499] сняли ограничение о равной площади компонентов и нашли, что там, где A_{ij} — парциальные молярные площади поверхности компонентов, поверхностное натяжение раствора можно представить в виде

$$\gamma_m = \frac{A_i}{\bar{A}_i} \gamma_i + \frac{RT}{\bar{A}_i} \ln \frac{a'_i}{a_i} = \frac{A_j}{\bar{A}_j} \gamma_j + \frac{RT}{\bar{A}_j} \ln \frac{a'_j}{a_j}, \quad (71)$$

где $x'_i \bar{A}_i + x'_j \bar{A}_j = Am$ и $A_{i,j}; \bar{A}_{i,j}$ не обязательно должны быть равны. Для регулярных растворов уравнение (71) приблизительно приводится к уравнению Гугенгейма. Авторы сравнивают поверхностную энергию, вычисленную из известных термодинамических свойств, с экспериментальными кривыми для расплава Pb—Sn и Pb—Zn и находят замечательное совпадение. Тэйлор [500], пользуясь менее отработанными (отточенными) теориями, получил вполне хорошее совпадение для простых систем, но менее удовлетворительное для систем, содержащих соединения. Более серьезный подход Хоара и Мельфорда включает подобные сравнения. Тэйлор предложил объяснять расхождения между измеренными и вычисленными значениями тем, что поверхностный слой более идеален, чем объем, но это можно отнести лишь к ограниченному числу случаев, обычно имеющих тенденцию к несмешиваемости.

Ни одна из теории ясно не объясняет отношение между свойствами объема и поверхности, поскольку привлекаются неизвестные термодинамические параметры поверхности. Также невозможно удовлетворительно предсказать, будут ли отклонения от аддитивности в данной системе положительными или отрицательными. Возможно, некоторого успеха можно добиться, используя статистическую обработку, по крайней мере, для простых жидкостей [20, 24, 103].