

УДК 544.3

## ПРИМЕНЕНИЕ РАСШИРЕННОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ХЕЛГЕСОНА–КИРКХАМА–ФЛОВЕРСА ДЛЯ СИЛЬНОПОЛЯРНЫХ НЕДИССОЦИИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ: СВОЙСТВА МЫШЬЯКОВИСТОЙ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТ ПРИ БЕСКОНЕЧНОМ РАЗБАВЛЕНИИ

© 2022 г. А. А. Новиков<sup>а,\*</sup><sup>а</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

\*e-mail: novikov.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2022 г.

После доработки 14.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Предложено уточнение уравнения состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НКФ) для полярных недиссоциированных веществ при бесконечном разбавлении. С его помощью описаны свойства водных растворов  $\text{As}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при бесконечном разбавлении, а также некоторые равновесия с их участием. Уточнены параметры уравнения состояния для  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -аниона. Предложенное уравнение состояния позволяет теоретически последовательно описывать полярные незаряженные частицы, не уступая в точности классическому уравнению НКФ.

**Ключевые слова:** уравнение состояния НКФ, термодинамическая модель, уровень отсчета, ортофосфорная кислота, мышьяковистая кислота

DOI: 10.31857/S004445372211022X

Описание стандартных свойств растворенных веществ является важной частью термодинамического моделирования растворов. В зависимости от выбранной нормировки для термодинамических величин, стандартными свойствами (уровнем отсчета) могут служить либо свойства чистого вещества ( $Z^\circ$ , симметричная система сравнения), либо свойства составляющих в бесконечно разбавленном растворе ( $Z^\infty$ , асимметричная система сравнения). Во втором случае составляющими в электролитных системах служат ионы, а для неэлектролитов – молекулы:

$$Z_m = x_1 Z_1^\circ + x_2 Z_2^\infty + Z^{\text{ex}},$$

где индексы 1 и 2 соответствуют растворителю и растворенному веществу,  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента (или составляющего),  $Z^{\text{ex}}$  – избыточное свойство,  $Z_m$  – молярное свойство раствора (например, теплоемкость  $C_{p,m}$ , объем  $V_m$  и пр.),  $Z_1^\circ$  – молярное свойство чистого растворителя,  $Z_2^\infty$  – стандартное свойство растворенного вещества. С точки зрения терминологии по отношению к последней величине, строго говоря, следует использовать термин “свойство вещества в состоянии, выбранном за уровень отсчета” или “референсное свойство”, однако в настоящей ра-

боте мы будем придерживаться терминологии, принятой в международных изданиях, используя термин “стандартное свойство” и символ  $\infty$ .

Для расчета фазовых и химических равновесий часто удобно использовать константу равновесия ( $K$ ):

$$\ln K = -(RT)^{-1} \left[ \sum_i^{\text{prod}} \Delta_f G_i^\circ - \sum_j^{\text{reag}} \Delta_f G_j^\circ \right],$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta_f G_i^\circ$  – стандартная энергия Гиббса образования  $i$ -го компонента как чистого вещества ( $\Delta_f G_i^\circ$ ) или в бесконечно разбавленном растворе ( $\Delta_f G_i^\infty$ ) в зависимости от нормировки.

Одной из наиболее популярных моделей стандартных свойств бесконечно разбавленных растворов является уравнение состояния Хелгесона–Киркхама–Фловерса (НКФ) [1–4]. Оно характеризуется простотой, широким рабочим диапазоном и высокой предсказательной способностью. Уравнение состояния НКФ было изначально введено для описания ионов в водных растворах, однако затем Shock et al. [5] предложили расширить его на нейтральные частицы. Они показали, что уравнение способно с высокой точно-

стью описывать незаряженные составляющие, однако работу неоднократно критиковали за теоретическую непоследовательность. Последующие исследования [6] также показали, что модель испытывает сложности и с предсказанием свойств малополярных веществ.

Большинство последующих уравнений состояния отказывались от введения электростатического вклада в свойства  $Z^\infty$ , в том или ином виде заменяя его на полуэмпирические зависимости от плотности растворителя [7, 8]. В рамках настоящей работы предложено уточнение электростатического вклада в уравнение состояния, которое позволяет теоретически непротиворечиво применять его к нейтральным частицам; проанализированы его достоинства и ограничения.

На основе предложенной расширенной модели описаны стандартные термодинамические свойства водных растворов мышьяковистой ( $As(OH)_3$ ) и ортофосфорной ( $H_3PO_4$ ) кислот и некоторые равновесия с их участием.

### 1. МОДИФИЦИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ НКФ

Большинство уравнений состояния бесконечно разбавленного раствора основаны на рассмотрении процесса сольватации частицы описываемого вещества. Уравнение состояния НКФ не является исключением.

Helgeson et al. [3, 4] предложили представлять стандартные свойства ( $Z^\infty$ ) суммой электростатического ( $\Delta Z_{el}^\infty$ ) и неэлектростатического структурного ( $\Delta Z_n^\infty$ ) вкладов. Первый вклад описывается теорией сольватации Борна, второй выводится из эмпирических уравнений для  $\Delta C_{p,n}^\infty$  и  $\Delta V_n^\infty$ . Примечательно, что полученное описание не вводит абсолютные значения основных термодинамических функций ( $\Delta_f G^\infty$ ,  $\Delta_f H^\infty$ ,  $S^\infty$ ), а описывает только отклонения от их значений в состоянии, выбранном за уровень отсчета ( $T_r = 298.15$  К,  $p_r = 0.1$  МПа).

$$Z^\infty = Z^\infty(p_r, T_r) + [\Delta Z^\infty(p, T) - \Delta Z^\infty(p_r, T_r)],$$

$$\Delta Z^\infty = \Delta Z_{el}^\infty + \Delta Z_n^\infty.$$

Значения  $Z^\infty(T_r, p_r)$  берутся из справочной литературы.

#### Электростатический вклад

Теория Борна [9], лежащая в основе уравнения состояния НКФ, не может быть приложена к нейтральным частицам, что является основным логическим противоречием при применении урав-

нения НКФ к описанию свойств растворов, содержащих незаряженные составляющие:

$$\Delta G_{el}^\infty(\text{ион}) = \frac{N_A z^2 \epsilon^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right) = \omega_0 \left( \frac{1}{\epsilon} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость растворителя,  $e$  – элементарный заряд,  $z$  – заряд иона,  $r$  – эффективный радиус иона.

По нашему мнению, рациональной альтернативой теории Борна в таком случае является теория Кирквуда [10]. Она также основана на континуальной модели растворителя, однако рассматривает систему точечных зарядов в полости диэлектрика – то есть полярную молекулу или многоатомный ион. Энергия сольватации по Кирквуду представлена мультипольным разложением

$$\Delta G_{el}^\infty = \frac{N_A}{8\pi\epsilon_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Q_n (n+1)(1-\epsilon)}{r^{2n+1} (n+1)\epsilon - n}, \quad (2)$$

где  $Q_n$  – параметр, значение которого определяется только расположением зарядов в пространстве. В общем случае, для расчета  $Q_n$  используются громоздкие формулы, однако они существенно упрощаются, если считать, что система зарядов может быть представлена точечными зарядом, диполем, квадруполем и т.д., помещенными в центр полости. В этом случае энергия сольватации может быть записана в виде:

$$\Delta G_{el}^\infty = \Delta G_{el}^\infty(\text{ион}) + \Delta G_{el}^\infty(\text{дип}) + \Delta G_{el}^\infty(\text{квад}) + \dots$$

При рассмотрении единственного точечного заряда уравнение Кирквуда обращается в уравнение (1), диполя – в (3) (формула Онзагера), квадруполя – в (4):

$$\Delta G_{el}^\infty(\text{дип}) = \frac{N_A \mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \frac{1-\epsilon}{2\epsilon-1} = \omega_1 \frac{1-\epsilon}{2\epsilon-1}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{el}^\infty(\text{квад}) = \frac{N_A \theta}{4\pi\epsilon_0 2r^5} \frac{1-\epsilon}{3\epsilon-2} = \omega_2 \frac{1-\epsilon}{3\epsilon-2}, \quad (4)$$

$$\theta = \sum_{i,j=x,y,z}^{i \neq j} [4q_{ii}^2 + 3(q_{ij} + q_{ji})^2 - 4q_{ii}q_{jj}],$$

где  $\mu$  – дипольный момент,  $q_{ij}$  – элементы тензора квадрупольного момента.

Комбинируя константы, можно заменить разложение на сумму произведений констант  $\omega_n$  и функций от диэлектрической проницаемости растворителя:

$$\Delta G_{el}^\infty = \sum_{n=0}^{\infty} \omega_n f_n,$$

$$f_n = \frac{1-\epsilon}{(n+1)\epsilon - n}.$$

Поскольку параметры ( $\mu$ ,  $\theta$ ,  $r$ ) для большинства молекул неизвестны или характеризуются большими погрешностями, то константы  $\omega_n$  в большинстве случаев целесообразно рассматривать как эмпирические коэффициенты.

Сходимость мультипольного ряда может варьироваться в зависимости от геометрии нейтральной молекулы, однако, как правило, наибольший вклад в сумму вносят первые 2-3 ненулевых члена [11]. В термодинамических моделях же редко учитываются вклады после первого ненулевого члена (например, [12, 13]).

Эти соображения, наряду со сходством зависимостей  $f_n$  от температуры и давления при разных  $n$ , позволяют аппроксимировать реальную сумму  $\Delta G_{el}^{\infty}$  одной функцией вида  $\omega_1 f_1$  или  $\omega_2 f_2$ , где  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  – оптимизируемые константы. Выбор предпочтительной функции определяется симметрией распределения заряда молекулы: диполи следует описывать вкладом  $\omega_1 f_1$ , квадруполь – вкладом  $\omega_2 f_2$ .

Хотя в рамках предлагаемого подхода параметры  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  являются эмпирическими, анализ уравнений, с помощью которых они вводятся, позволяет сделать некоторые заключения по существу модели. Неотрицательные значения  $\omega_k$  ( $k = 0, 1, 2$ ), вытекающие из уравнений (3), (4), накладывают определенные ограничения на рассчитываемые величины. Очевидно, что вклад электростатических сил в стандартные свойства малополярных и неполярных частиц ( $\mu \approx 0$ ,  $\theta \approx 0$ ) будет пренебрежимо мал. Как следствие, электростатическая часть уравнения состояния НКФ не будет вносить вклад в значения стандартных свойств малополярных молекул.

### Неэлектростатический вклад

Как показали Tanger and Helgeson [14], структурный вклад ( $\Delta G_n^{\infty}$ ) связан с низкотемпературными аномалиями свойств воды. Ионы нарушают сетку водородных связей и стабилизируют вокруг себя структуру “нормальной” воды, поэтому их влияние на стандартные свойства раствора противоположно влиянию аномальных свойств воды. Аналогичные эффекты также должны проявляться в растворах сильнополярных молекул. В связи с этим, для описания неэлектростатического вклада молекул могут использоваться те же самые функции, которые были предложены Tanger and Helgeson [14] для ионов.

## 2. РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Вычисления производились в программной среде MATLAB® R2021b. Оптимизация параметров модели осуществлялась минимизацией целе-

вой функции ( $\tau$ ) методом наименьших квадратов с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта [15].

$$\tau = \sum_Z \sum_{i=1}^{N_Z} \left( \frac{Z_i^{\text{exp}} - Z_i^{\text{calc}}}{Z_i^{\text{exp}}} \right)^2,$$

где  $Z_i$  – значения свойства  $Z$  ( $V^{\infty}$ ,  $C_p^{\infty}$ ,  $pK_{a1}$ ),  $N_Z$  – число значений, верхние индексы *calc* и *exp* соответствуют расчетным и экспериментальным значениям свойства  $Z$ .

Вычисление свойств воды производилось на основе уравнения состояния IAPWS [16, 17], реализованного Восковым А.Л. для среды MATLAB в работе [18].

## 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 3.1. Мышьяковистая кислота $As(OH)_3$

**Стандартные термодинамические функции  $As(OH)_3^0$  при бесконечном разбавлении ( $V^{\infty}$ ,  $C_p^{\infty}$ ).** Равновесная геометрия молекулы [19, 20] позволяет предположить, что молекула  $As(OH)_3^0$  может быть эффективно описана как диполь ( $\mu = 2.32$  D [19]), поэтому при моделировании стандартных свойств  $As(OH)_3^0$  для  $\Delta G_{el}^{\infty}$  использовали (3).

Сведения о стандартной теплоемкости ( $C_p^{\infty}$ ) и объеме ( $V^{\infty}$ ) мышьяковистой кислоты ( $As(OH)_3^0$ ) немногочисленны. Большая часть данных относится к работе Perfetti et al. [21], посвященной изучению свойств бесконечно разбавленных растворов в широком диапазоне температур и давлений, от 298.15 до 623.15 К и от 0.1 до 30 МПа. Свойства при отдельных значениях  $T$  и  $p$  также могут быть оценены из литературных данных о свойствах раствора  $As(OH)_3$ .

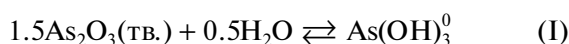
Perfetti et al. получили оценку  $C_p^{\infty}(298.15 \text{ К}) = \sim 98$  Дж/(моль К) на основе результатов работ Bjellerup et al. [22]. Pokrovski et al. [23] оценили  $V^{\infty}(298.15 \text{ К}) = 49$  см<sup>3</sup>/моль из данных Anderson and Story, приведенных в работе [24]. В настоящей работе на основе линейной экстраполяции данных о плотности раствора, образованного при растворении  $As_2O_3$ , из справочника ICT [25] получено следующее значение  $V^{\infty}(288.15 \text{ К}) = 43.8$  см<sup>3</sup>/моль. Эти оценки находятся в хорошем согласии с результатами работы [21].

Рекомендованные нами параметры модифицированной модели НКФ приведены в табл. 1. О качестве описания имеющихся данных можно судить по рис. 1. Как видно, расширенное уравнение состояния НКФ позволяет описать литературные данные в пределах экспериментальной погрешности.

**Таблица 1.** Параметры модифицированного уравнения состояния НКФ для  $\text{As}(\text{OH})_3^0$

Параметр	Значение свойства (параметра)	Параметр	Значение свойства (параметра)
$\Delta_f G^\infty$ , кДж/моль	-639.50	$a_4 \times 10^{-4}$ , Дж К/(моль)	-38.30
$S^\infty$ , Дж/(моль К)	218	$c_1$ , Дж/(моль К)	165.97
$a_1$ , Дж/(моль МПа)	4.209	$c_2 \times 10^{-4}$ , Дж К/(моль)	-65.36
$a_2 \times 10^{-2}$ , Дж/моль	146.43	$\omega_1 \times 10^{-5}$ , Дж/моль	0.579
$a_3 \times 10^{-1}$ , Дж К/(моль МПа)	59.84		

**Равновесия с участием оксидов мышьяка.** Процессы растворения двух кристаллических модификаций  $\text{As}_2\text{O}_3$  – арсенолита и клаудетита – описываются уравнением



и характеризуются константой равновесия ( $K_s$ ).

Константа  $K_s$  может быть вычислена из стандартных свойств участников реакции. К оксидам и воде применяется симметричная нормировка, поэтому при их описании учитывали термодинамические функции образования чистых веществ ( $\Delta_f G^\circ$ ); в случае мышьяковистой кислоты были использованы функции образования бесконечно разбавленного раствора ( $\Delta_f G^\infty$ ) с параметрами из табл. 1:

$$\ln K_s = -\frac{\Delta_s G^\circ}{RT},$$

$$\Delta_s G^\circ = \Delta_f G^\infty(\text{As}(\text{OH})_3^0) - 1.5\Delta_f G^\circ(\text{As}_2\text{O}_3) + 0.5\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}).$$

В настоящей работе при расчетах использованы термодинамические данные о соединениях мышьяка из обзора [26]; при этом рекомендованные значения функций образования оксидов мышьяка брались без изменений, в то время как значения функций образования водной  $\text{As}(\text{OH})_3^0$  были переоптимизированы. Полученные при этом значения оказались в хорошем согласии с другими литературными данными и близки к рекомен-

**Таблица 2.** Стандартные термодинамические функции  $\text{As}(\text{OH})_3^0$  (водн)

$-\Delta_f G_{298.15 \text{ К}}^\infty$ , кДж/моль	$-\Delta_f H_{298.15 \text{ К}}^\infty$ , кДж/моль	$S_{298.15 \text{ К}}^\infty$ , Дж/(моль К)	Источник
$639.50 \pm 0.4$	$735.30 \pm 3.0$	$218.06 \pm 11$	Наст. раб.*
$639.85 \pm 0.5$	$740.00 \pm 1.0$	$203.7 \pm 0.5$	[26]
639.80	—	187.42	[27]

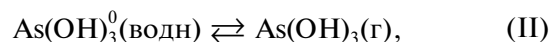
\* Значения даны с избыточным числом знаков из-за корреляции параметров.

дованным значениям из обзора Nordstrom et al. (табл. 2).

Мольные объемы и температурные зависимости теплоемкостей оксидов мышьяка были взяты из статьи Pokrovski et al. [23], так как в обзоре Nordstrom et al. [26] они не рассматривались.

На рис. 2 представлены температурные зависимости растворимости мышьяковых минералов. Модельные предсказания растворимости арсенолита в пределах погрешностей согласуются с экспериментальными данными, в то время как для клаудетита наблюдается отклонение при высоких температурах. Согласно работе [23], при температурах выше 450 К в растворе начинают образовываться полиядерные комплексы мышьяка, чем обусловлена заниженная расчетная растворимость клаудетита.

**Равновесия с участием газообразной мышьяковистой кислоты.** Связь давления пара компонента раствора с его концентрацией при низких температурах характеризуется константой Генри ( $K_h$ ). Она может быть рассчитана из стандартных функций образования газообразной кислоты и ее бесконечно разбавленного раствора.

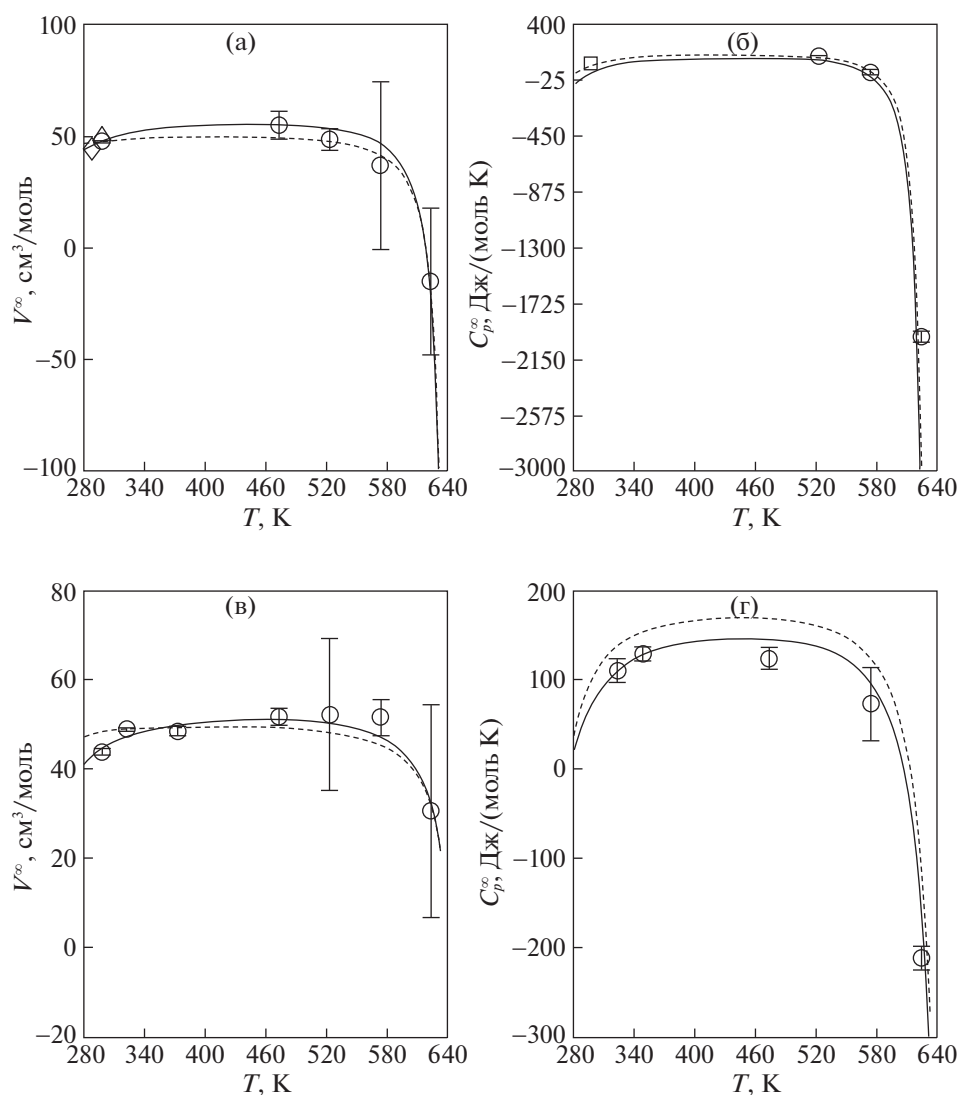


$$\ln K_h = -\frac{\Delta_h G^\circ}{RT},$$

$$\Delta_h G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{As}(\text{OH})_3(\text{г})) - \Delta_f G^\infty(\text{As}(\text{OH})_3^0) - RT \ln \frac{1000}{M_1},$$

где  $M_1$  – молярная масса растворителя. Вклад  $RT \ln \frac{1000}{M_1}$  отражает переход от одного стандартного состояния к другому.

Температурную зависимость термодинамических функций газообразного  $\text{As}(\text{OH})_3$  рассчитывали с помощью формул статистической термодинамики идеального газа (табл. 3). Сведения о геометрии и частотах колебаний молекулы взяты



**Рис. 1.** Температурная зависимость стандартных термодинамических свойств бесконечно разбавленного раствора  $\text{As}(\text{OH})_3^0$  при различных давлениях:  $p = p_{\text{sat}}$  (а, б),  $p = 29.5 \text{ МПа}$  (в, г). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по уравнению НКФ [21], символы – литературные данные ( $\circ$  – [21],  $\square$  – [22],  $\triangle$  – [23],  $\diamond$  – [25]).

из работы [20] (расчет для устойчивой конформации  $C_1$  уровня MP2/AVTZ). Полученная зависимость теплоемкости пара близка к предложенной в [26].

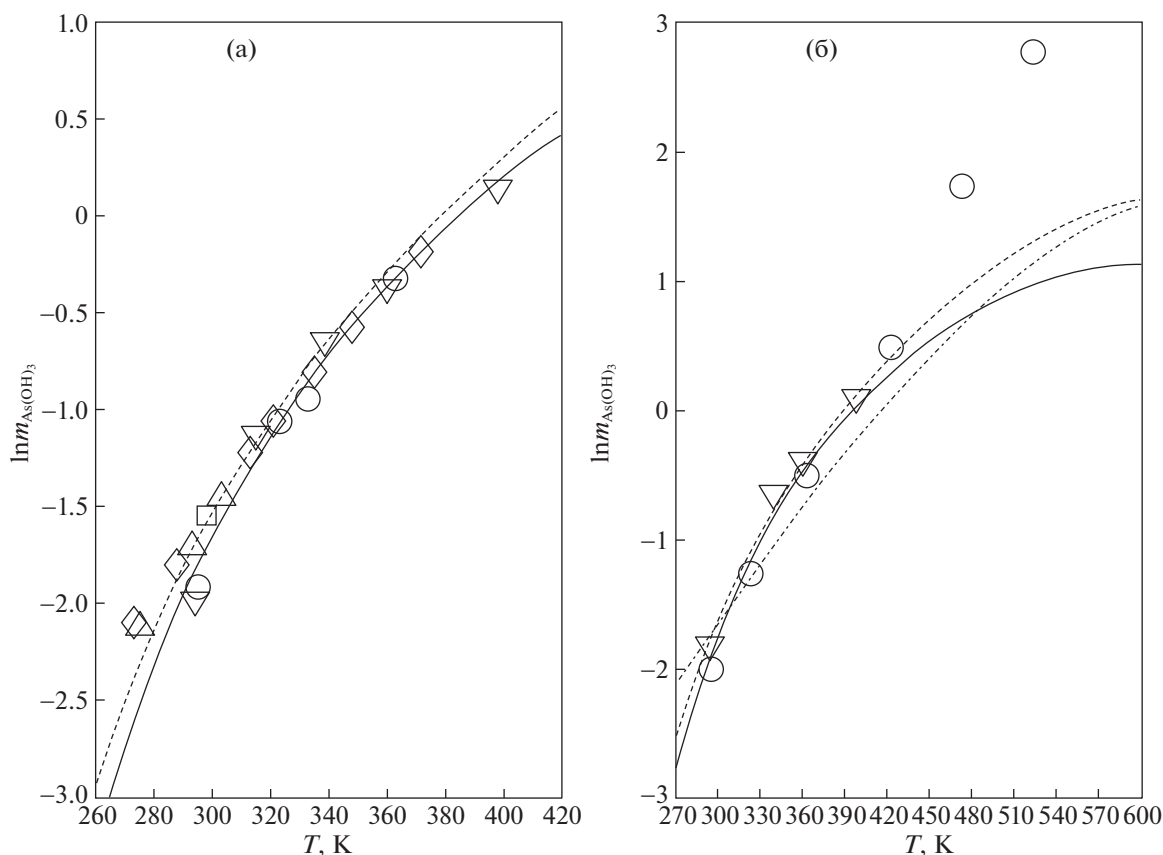
Рассчитанные значения константы равновесия реакции (II) при разных температурах изображены на рис. 3 сплошной линией, символы соответствуют экспериментальным данным, приве-

**Таблица 3.** Стандартные термодинамические функции  $\text{As}(\text{OH})_3(\text{г})$

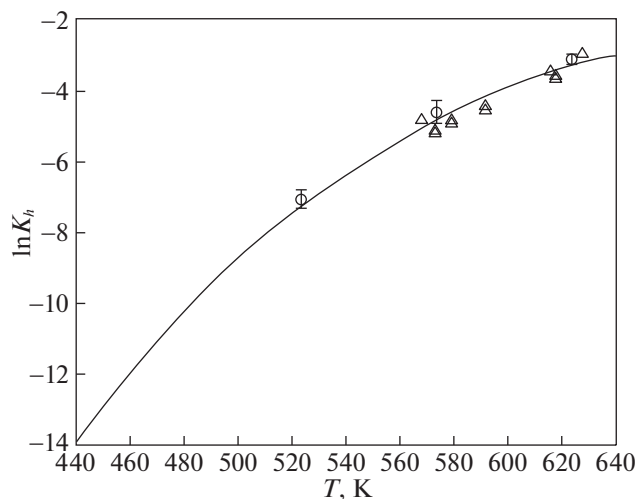
$-\Delta_f G_{298.15 \text{ К}}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298.15 \text{ К}}^\circ$ , Дж/(моль К)	$C_{p,298.15 \text{ К}}^\circ$ , Дж/(моль К)	Источник
$601.35 \pm 3^a$	$406.64^b$	$92.60^b$	Наст. раб.
$575.5 \pm 10^a$	$428.0 \pm 30^a$	$84.5 \pm 10^a$	[23]
598.78	307.94	94.11	[26]

<sup>a</sup> Значения даны с избыточным числом знаков из-за корреляции параметров.

<sup>b</sup> Вычислены с использованием формул статистической термодинамики идеального газа.



**Рис. 2.** Температурные зависимости растворимости мышьяковых минералов: а – арсенолита, б – клаудетита. Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по уравнению НКФ [21], точно-пунктирная линия – расчет по уравнению АД [27], символы – литературные данные (арсенолит:  $\diamond$  – [24],  $\triangle$  – [28],  $\nabla$  – [29],  $\square$  – [30],  $\circ$  – [23]; клаудетит:  $\nabla$  – [29],  $\circ$  – [23]).



**Рис. 3.** Температурная зависимость константы равновесия реакции (II). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), символы – экспериментальные данные ( $\circ$  – [31],  $\triangle$  – [32]).

денным в работах [31, 32]. Видно, что модель описывает имеющиеся данные в пределах погрешностей эксперимента.

### 3.2. Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$

**Стандартные термодинамические функции  $H_3PO_4^0$  при бесконечном разбавлении ( $V^\infty, C_p^\infty$ ).** Стандартные термодинамические свойства  $H_3PO_4^0$  исследованы лучше, чем у большинства недиссоциированных кислот. Хорошо известны стандартная теплоемкость и объем при бесконечном разбавлении при 298.15 К и 0.1 МПа (табл. 4).

Sharygin et al. [39] определили стандартные теплоемкости при бесконечном разбавлении ( $C_p^\infty$ )  $H_3PO_4$  при 28 МПа в диапазоне температур от 303 до 623 К. Они также рассчитали  $C_p^\infty$  при 0.1 МПа на основе сглаженных данных Egan et al. [40] по теплоемкостям растворов ортофосфорной кислоты при умеренных концентрациях. Хотя экстра-

**Таблица 4.** Стандартные термодинамические свойства  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  при бесконечном разбавлении при 298.15 К, 0.1 МПа

$C_{p298.15\text{ К}}$ , Дж/(моль К)	$V_{298.15\text{ К}}$ , см <sup>3</sup> /моль	Источник
86.19	—	ТКВ [33]
—	43.3	[34]
94	48.1	[35]
—	47.71	[36]
—	47.67	
—	48.01	[37]
98	47.5	[38]
89	47.8	Наст. раб.

поляция зависимостей из области умеренных и высоких концентраций может привести к высоким погрешностям, расчетные результаты хорошо согласуются с экспериментальными, за исключением точки при 353.15 К. Ballerat-Busserolles et al. [38] определили значения  $C_p^\infty$  и  $V^\infty$  в диапазоне от 322 до 623 К, от 1.8 до 29.4 МПа. Их данные находятся в хорошем согласии с другими работами.

Тем не менее, в литературе нет иных сведений о температурной зависимости  $V^\infty$ , кроме работы Ballerat-Busserolles et al. [38]. В связи с этим в настоящей работе была произведена оценка  $V^\infty(T)$  на основе данных [41].

Объем  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  при бесконечном разбавлении ( $V^\infty$ ) связан с кажущимся объемом ( ${}^\phi V_2$ ) растворенного вещества уравнением:

$${}^\phi V_2 = \frac{v - n_1 V_{m,1}^\circ}{n_{2,\text{каж}}}, \quad (5)$$

$${}^\phi V_2 = \alpha V^\infty(\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) + (1 - \alpha) V^\infty(\text{H}_3\text{PO}_4^0) + V^{\text{ex}},$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации,  $V_{m,1}^\circ$  — мольный объем чистого растворителя,  $n_i$  — количество  $i$ -го компонента (в приближении, что кислота не диссоциирует),  $V^{\text{ex}}$  — избыточный объем, описываемый выбранной моделью раствора,  $V^\infty(\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) = V^\infty(\text{H}^+) + V^\infty(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ .

По конвенции,  $V^\infty(\text{H}^+) = 0$ , поэтому  $V^\infty(\text{H}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) = V^\infty(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ . Объем аниона  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  при бесконечном разбавлении рассчитывался из уравнения состояния НКФ [42]. Для описания температурной зависимости  $V^\infty(\text{H}_3\text{PO}_4^0)$

использована следующая эмпирическая зависимость:

$$V^\infty(\text{H}_3\text{PO}_4^0) = d_1 + \frac{d_2}{(T - 230)^2},$$

где  $d_i$  — эмпирические параметры.

Константа диссоциации ортофосфорной кислоты ( $K_{a,1}$ ), необходимая для расчета  $\alpha$ , рассчитывалась на основе эмпирического уравнения, предложенного в [43]

$$K_{a,1} = \frac{\alpha^2 \gamma_{\pm}^2 m_{\text{каж}}}{\gamma_n (1 - \alpha)},$$

где  $m_{\text{каж}}$  — кажущаяся моляльность ортофосфорной кислоты,  $\gamma_{\pm}$  — среднеионный коэффициент активности,  $\gamma_n$  — коэффициент активности ортофосфорной кислоты.

Для описания свойств системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$  использовалась модель Питцера в шкале мольных долей. За основу выбран вариант модели, предложенный Pitzer and Silvester для 298.15 К [44].

Данные Egan and Luff [41] относятся к интервалу 289–355 К, в связи с чем была введена эмпирическая зависимость параметров модели от температуры и давления:

$$y_i(p, T) = y_{i0} + y_{i1}(p - p_r) + (y_{i2} + y_{i3}(p - p_r))(T - T_r),$$

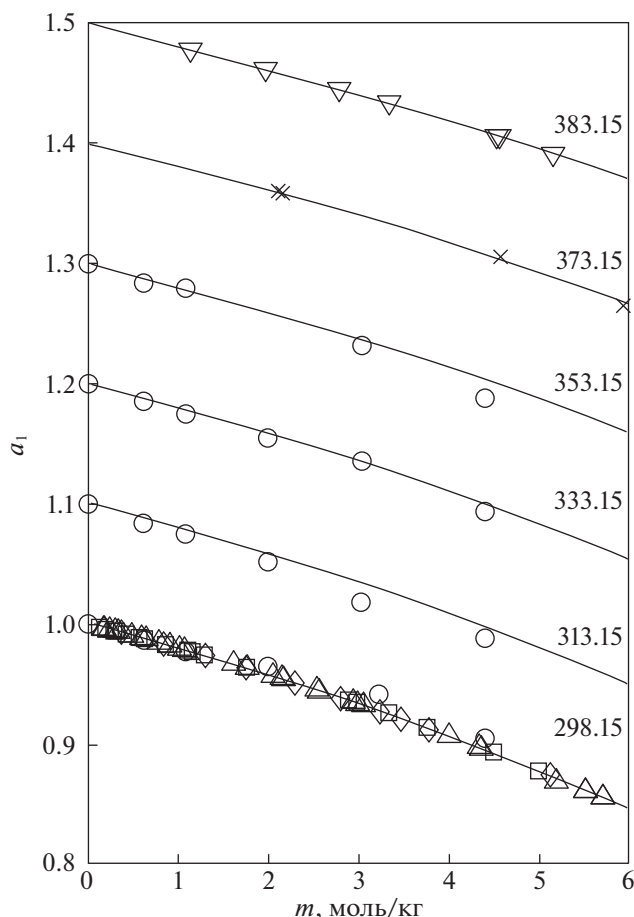
где  $y_i$  — параметры модели Питцера,  $y_{ij}$  — эмпирические параметры,  $T_r = 298.15\text{ К}$ ,  $p_r = 0.1\text{ МПа}$ .

Значения параметров  $y_{i0}$  и  $y_{i1}$  были взяты из работ Pitzer and Silvester [44] и Barta and Bradley [37] соответственно. Предложенные в них модели ограничены концентрацией до 6 моль/кг, в связи с чем в настоящей работе использовались экспериментальные данные только из этого диапазона составов.

Параметры  $y_{i2}$  были оптимизированы нами на основе данных об активностях воды ( $a_1$ ) при температурах до 383.15 К [45–50]. Данные [47] обладают низкой точностью, что видно при сравнении с данными других авторов при 298.15 К (рис. 4, символы  $\circ$ ), поэтому учитывались с пониженным статистическим весом ( $w = 0.1$ ). Как видно из рис. 4, предложенная модель позволяет удовлетворительно описать приведенные в литературе значения активностей.

Значения всех варьируемых параметров  $y_{ij}$  приведены в табл. 5.

С учетом погрешностей, полученные значения стандартных объемов  $V^\infty$  находятся в удовлетворительном согласии с результатами Ballerat-Busserolles et al. [38]. Рекомендованное нами значение



**Рис. 4.** Активность воды в растворах ортофосфорной кислоты при различных температурах и  $m \leq 6$  моль/кг. Линия – расчет по модели Питцера (наст. раб.), символы – экспериментальные данные ( $\Delta$  – [45],  $\square$  – [46],  $\diamond$  – [49],  $\circ$  – [47],  $\times$  – [48],  $\nabla$  – [50]). Расчетные линии и экспериментальные данные сдвигаются на +0.1 для каждой температуры для лучшего восприятия графиков.

$V^\infty = 47.8 \text{ см}^3/\text{моль}$  при комнатной температуре находится в удовлетворительном согласии с литературными данными (табл. 4).

**Таблица 5.** Параметры модели Питцера и эмпирической зависимости объема растворенного вещества при бесконечном разбавлении в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_3\text{PO}_4$

Температурные зависимости параметров модели Питцера					Стандартный объем при бесконечном разбавлении		
$y_i(p, T) = y_{i0} + y_{i1}(p - p_r) + (y_{i2} + y_{i3}(p - p_r))(T - T_r)$					$V^\infty(T) = d_1 + \frac{d_2}{(T - 230)^2}$		
Параметр	$y_{i0}$	$y_{i1}$	$10^4 y_{i2}$	$10^3 y_{i3}$	$d_1$	$10^{-3} d_2$	
$\lambda_{\text{H,HA}}$	0.290	$\lambda_{\text{H,HA}} + \lambda_{\text{A,HA}}$	2.187	0	0	$49.09 \pm 0.6$	$-5.380 \pm 3$
$\lambda_{\text{A,HA}}$	-0.400						
$\lambda_{\text{HA,HA}}$	0.05031	0.9062	$-3.5540 \pm 0.2$	$11.717 \pm 8$			
$\mu_{\text{HA,HA,HA}}$	0.01095	0.2237	$-0.7871 \pm 0.02$	$-4.998 \pm 1$			
Источник	[44]	[37]	Наст. раб.	Наст. раб.	Наст. раб.	Наст. раб.	Наст. раб.

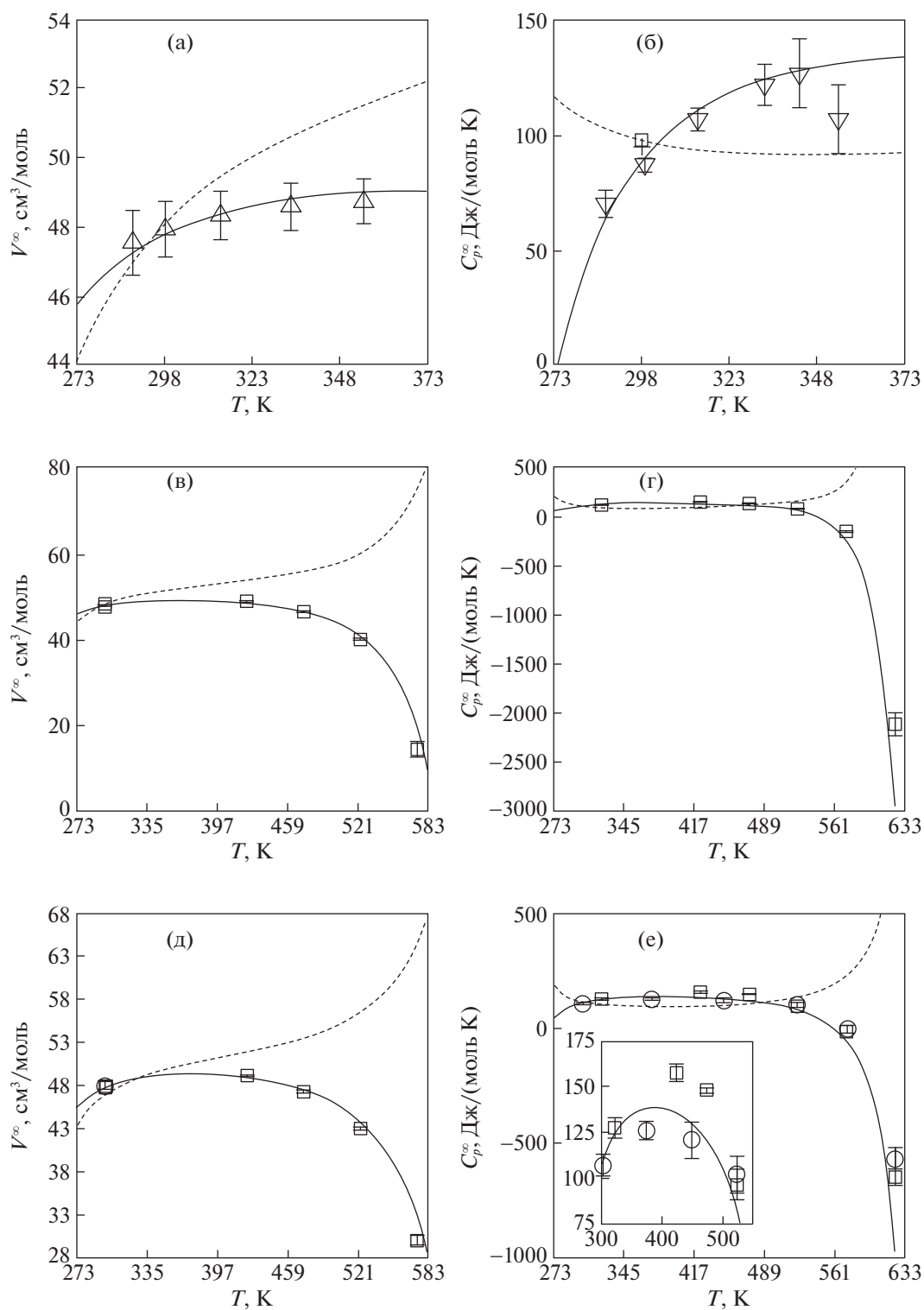
Основываясь на экспериментальных данных из литературы, а также данных, полученных на основе измерений Egan and Luff [41], мы провели оптимизацию параметров расширенного уравнения состояния НКФ. Как видно из рис. 5, оно описывает литературные данные в широком диапазоне давлений и температур. Рисунок также наглядно демонстрирует нефизичное поведение свойств при бесконечном разбавлении, рассчитанных по модели Shock et al. [42].

Наибольшие отклонения от эксперимента наблюдаются при высоких температурах. Частично эти отклонения могут быть связаны с погрешностью эксперимента. Как видно из сравнения экспериментальных значений  $C_p^\infty$  при 28 МПа на рис. 5 [38, 39], отклонения между данными различных авторов могут значительно превышать номинальные значения погрешностей измерения. При этом следует отметить, что при приближении к критической температуре (~647 К) не только возрастает погрешность расчета свойств чистой воды, но и уравнение НКФ также демонстрирует не лучшее экстраполяционное поведение.

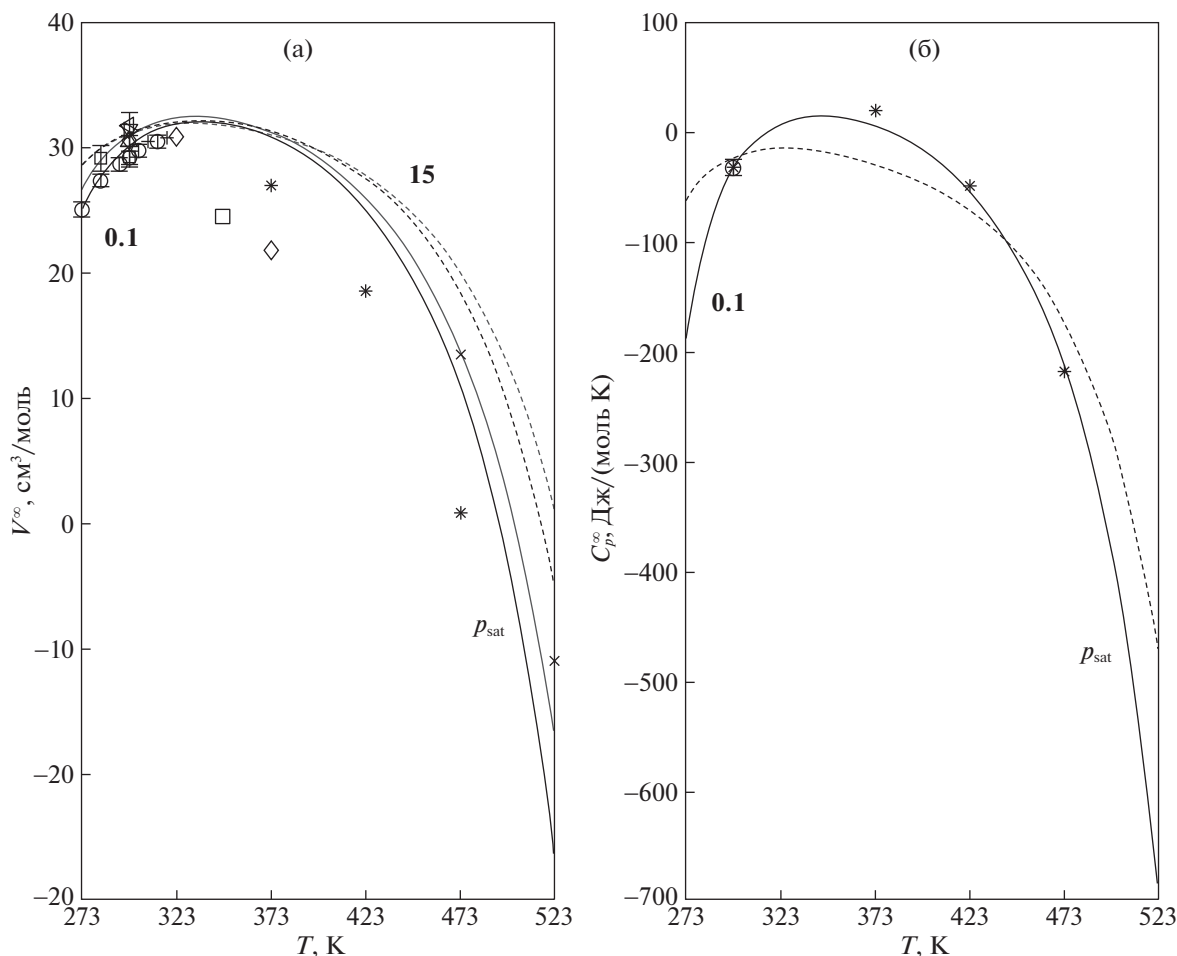
Рекомендованные параметры модифицированного уравнения НКФ приведены в табл. 6.

**Термодинамические функции  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  при бесконечном разбавлении ( $V^\infty, C_p^\infty$ ).** На основе анализа экспериментальных данных, Ballerat-Busserolles et al. [38] заключили, что модель НКФ с параметрами, рекомендованными Shock et al. [42], непригодна для описания стандартных свойств  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . По их мнению, данная модель не способна удовлетворительно описать теплоемкость, плотность растворов ортофосфорной кислоты, а также температурную зависимость константы диссоциации по первой ступени ( $K_{a1}$ ) ортофосфорной кислоты. В связи с этим, они предложили собственное описание  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .





**Рис. 5.** Температурная зависимость стандартных термодинамических свойств  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  при бесконечном разбавлении при различных давлениях:  $p = 0.1$  МПа (а, б),  $p = p_{\text{sat}}$  (в, г),  $p = 28$  МПа (д, е). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по модели НКФ с параметрами Shock et al. [5], символы – экспериментальные данные (+ – [35],  $\Delta$  – [41],  $\nabla$  – [40],  $\circ$  – [39],  $\square$  – [38]).



**Рис. 6.** Температурные зависимости (а, б) стандартных термодинамических свойств  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  при бесконечном разбавлении, при  $p = 0.1$  МПа (при  $T \leq 373.15$  К),  $p = p_{\text{sat}}$  (при  $T > 373.15$  К) (черная линия) и  $p = 15$  МПа (серая линия). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по модели НКФ с параметрами Shock et al. [5], символы – экспериментальные данные ( $V^\infty$ :  $\circ$  – [25],  $\bullet$  – [52],  $\square$  – [34]<sup>a</sup>,  $\diamond$  – [53]<sup>a</sup>,  $\triangle$  – [37],  $\nabla$  – [36],  $\triangleright$  – [35],  $\triangleleft$  – [54],  $+$  – [55]<sup>a</sup>,  $\times$  – [51]<sup>a</sup>;  $C_p^\infty$ :  $\circ$  – [56],  $\square$  – [35],  $\diamond$  – [54]), \* – табуированные значения, рекомендованные *Ballerat-Busserolles et al.* [38].<sup>a</sup> Объем при бесконечном разбавлении ( $V^\infty$ ) вычислен по (б) с использованием уравнения состояния SOCW Sedlbauer et al. [8].

По результатам *Ballerat-Busserolles et al.*, классическое уравнение НКФ предсказывает завышенные значения  $V^\infty$  и  $C_p^\infty$  аниона при высоких температурах. Этот вывод согласуется со значениями  $V^\infty$ , которые могут быть получены из экспериментальных данных *Woolston et al.* [51] о плотностях растворов  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ :

$$V^\infty(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = V^\infty(\text{Na}^+, \text{H}_2\text{PO}_4^-) - V^\infty(\text{Na}^+). \quad (6)$$

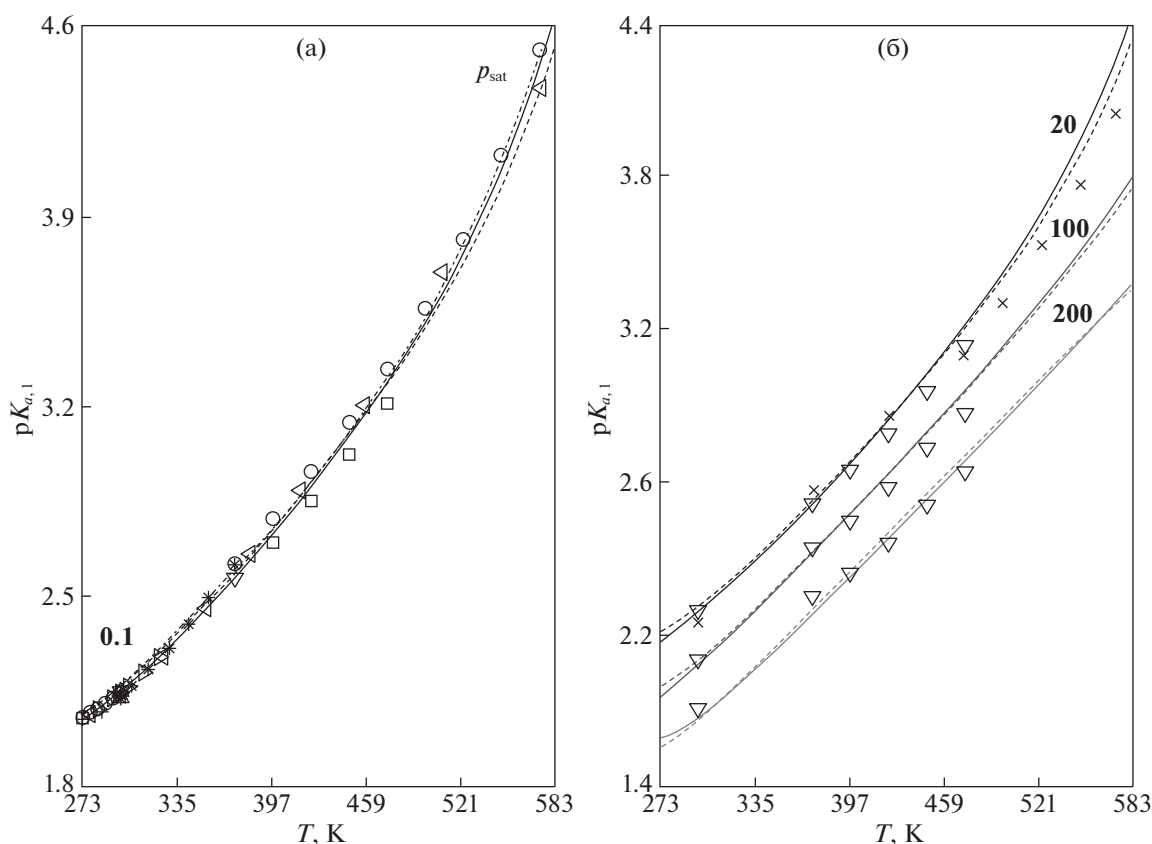
В настоящей работе для вычисления  $V^\infty(\text{Na}^+)$  использовано уравнение состояния SOCW, предложенное *Sedlbauer et al.* [8].

Основываясь на литературных данных о константе диссоциации  $K_{a,1}$ , были переоптимизиро-

ваны параметры модели НКФ для  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -аниона. Как видно на рис. 6, полученное нами описание свойств  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  при бесконечном разбавлении близко к результатам *Ballerat-Busserolles et al.*, но лучше описывает экспериментальные данные *Woolston et al.* (рис. 6, символы  $\times$ ) и экспериментальные данные по  $pK_{a,1}$ .

**Константа кислотности ( $K_{a,1}$ ).** Константа диссоциации по первой ступени ортофосфорной кислоты может быть рассчитана из стандартных термодинамических свойств ортофосфорной кислоты и дигидрофосфат-аниона





**Рис. 7.** Температурные зависимости константы диссоциации ортофосфорной кислоты по первой ступени ( $K_{a,1}$ ) при  $p = 0.1$  МПа (при  $T \leq 373.15$  К), при  $p = p_{\text{sat}}$  (а) при  $T > 373.15$  К и при  $p = 20, 100, 200$  МПа (б). Сплошная линия – расчет по модифицированному уравнению НКФ (наст. раб.), пунктирная линия – расчет по модели НКФ с параметрами Shock et al. [5], точно-пунктирная линия – расчет по модели SOCW с параметрами Ballerat-Busserolles et al. [38], символы – экспериментальные данные (○ – [59], □ – [60], + – [61], △ – [62], ◇ – [44], ▽ – [63], ▷ – [43], ◁ – [64], \* – [65], × – [66]).

$$\ln K_{a,1} = -\frac{\Delta_a G^\circ}{RT},$$

$$\Delta_a G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4) - \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-).$$

**Таблица 6.** Параметры модифицированного уравнения состояния НКФ для  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (наст. работа)

Параметр	$\text{H}_3\text{PO}_4^0$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$
$\Delta_f G^\circ$ , кДж/моль	-1142.54	-1130.28
$S^\circ$ , Дж/(моль К)	158.2	90.43
$a_1$ , Дж/(моль МПа)	57.16	49.93
$a_2 \times 10^{-2}$ , Дж/моль	-12.13	-33.16
$a_3 \times 10^{-1}$ , Дж К/(моль МПа)	-68.06	-28.60
$a_4 \times 10^{-4}$ , Дж К/(моль)	10.69	3.572
$c_1$ Дж/(моль К)	170.8	145.0
$c_2 \times 10^{-4}$ , Дж К/(моль)	-34.69	-55.31
$\omega_n \times 10^{-5}$ , Дж/моль	1.896	8.152

Свойства аниона могут быть удовлетворительно описаны посредством обычного уравнения состояния [42]. В настоящей работе стандартные функции образования составляющих были взяты из справочника NBS [57, 58].

Для сравнения на рис. 7 представлен расчет на основе обычного уравнения состояния НКФ, предложенного в [5], и уравнения состояния SOCW с параметрами, рекомендованными в [38]. Полученное описание не уступает в точности литературным моделям. Заметим, что в отличие от модели Shock et al., полученная нами модель не жертвует описанием стандартных свойств  $\text{H}_3\text{PO}_4^0$  для точного воспроизведения  $pK_{a,1}$ . При температурах ниже 373.15 К, эта модель предсказывает значения константы кислотности лучше, чем модель Shock et al. Существенные отклонения наблюдаются только от данных Read et al. [63], которые оказываются заниженными в сравнении с данными других авторов при  $p = p_{\text{sat}}$ , включая недавнюю работу [64].

4. ВЫВОДЫ

Анализ физического смысла параметров уравнения НКФ указывает на то, что его применение к малополярным и неполярным недиссоциированным частицам теоретически непоследовательно, с чем может быть связана ограниченная экстраполяционная способность модели НКФ.

Для устранения внутреннего логического противоречия модели НКФ при описании систем с нейтральными частицами в настоящей работе предложено заменить вклад Борна на вклад, описывающий сольватацию точечного диполя или квадруполь.

Предложенное модифицированное уравнение состояния НКФ способно описывать сильнополярные частицы, что продемонстрировано на стандартных термодинамических свойствах  $As(OH)_3$ ,  $H_3PO_4$  и некоторых равновесиях с участием этих веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 21-33-70031), а также частично в рамках темы “Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение” (№ ЦИТИС – 121031300039-1).

ПРИЛОЖЕНИЕ

РАСШИРЕННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ НКФ

Диэлектрические функции:

$$f_n = \frac{1 - \epsilon}{(n + 1)\epsilon - n},$$

$$Q_n = -\left(\frac{\partial f_n}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{((n + 1)\epsilon - n)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial p}\right)_T,$$

$$Y_n = -\left(\frac{\partial f_n}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{((n + 1)\epsilon - n)^2} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p,$$

$$X_n = \left(\frac{\partial Y_n}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial^2 f_n}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{2(n + 1)}{((n + 1)\epsilon - n)^3} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T}\right)_p^2 + \frac{1}{((n + 1)\epsilon - n)^2} \left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial T^2}\right)_p,$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость воды,  $n$  – целочисленная константа, соответствующая симметрии распределения заряда частицы (0 – точечный заряд, 1 – точечный диполь, 2 – точечный квадруполь и т.д.),  $\omega_n$  – оптимизируемый параметр модели.

Стандартные термодинамические свойства:

$$V^\infty = a_1 + \frac{a_2}{p + \Psi} + \left(a_3 + \frac{a_4}{p + \Psi}\right) \frac{1}{T - \Theta} - \omega_n Q_n,$$

$$C_p^\infty = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} - \left(\frac{2T}{(T - \Theta)^3}\right) \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n T X_n,$$

$$S^\infty = S_{p_r, T_r}^\infty + c_1 \ln \frac{T}{T_r} - \frac{c_2}{\Theta} \left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta} + \frac{1}{\Theta} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)}\right] + \frac{1}{(T - \Theta)^2} \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n (Y - Y_{p_r, T_r}),$$

$$\Delta_f H^\infty = \Delta_f H_{p_r, T_r}^\infty + c_1 (T - T_r) - c_2 \left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta}\right] + a_1(p - p_r) + a_2 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} + \frac{2T - \Theta}{(T - \Theta)^2} \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n [TY - T_r Y_{p_r, T_r} + f_n - f_{n_{p_r, T_r}}],$$

$$\Delta_f G^\infty = \Delta_f G_{p_r, T_r}^\infty - S_{p_r, T_r}^\infty (T - T_r) - c_1 \left(T \ln \frac{T}{T_r} + T_r - T\right) - c_2 \left(\left[\frac{1}{T - \Theta} - \frac{1}{T_r - \Theta}\right] \frac{\Theta - T}{\Theta} - \frac{T}{\Theta^2} \ln \frac{T_r(T - \Theta)}{T(T_r - \Theta)}\right) + a_1(p - p_r) + a_2 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi} + \frac{1}{T - \Theta} \times \left(a_3(p - p_r) + a_4 \ln \frac{p + \Psi}{p_r + \Psi}\right) + \omega_n (f_n - f_{n_{p_r, T_r}} - Y_{p_r, T_r} (T - T_r)),$$

где  $\Theta = 228$  К,  $\Psi = 260$  МПа,  $T_r = 298.15$  К,  $p_r = 0.1$  МПа,  $a_i, c_i$  – оптимизируемые параметры модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Helgeson H.C., Kirkham D.H. // Am. J. Sci. 1974. V. 274. № 10. P. 1089.
2. Helgeson H.C., Kirkham D.H. // Ibid. 1974. V. 274. № 10. P. 1199.
3. Helgeson H.C., Kirkham D.H. // Ibid. 1976. V. 276. № 2. P. 97.
4. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. // Ibid. 1981. V. 281. № 10. P. 1249.
5. Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. № 9. P. 2157.
6. Plyasunov A.V. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. V. 168. P. 236.
7. Majer V., Sedlbauer J., Wood R.H. Chapter 4. Calculation of standard thermodynamic properties of aqueous electrolytes and nonelectrolytes // Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures / Ed. Palmer D.A. Elsevier Ltd., 2004. P. 99.

8. *Sedlbauer J., O'Connell J.P., Wood R.H.* // Chem. Geol. 2000. V. 163. № 1–4. P. 43.
9. *Born M.* // Zeitschrift für Phys. 1920. V. 1. P. 45.
10. *Kirkwood J.G.* // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. № 7. P. 351.
11. *Duignan T.T., Parsons D.F., Ninham B.W.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 32. P. 9421.
12. *Clarke R.G., Tremaine P.R.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 24. P. 5131.
13. *Lyov S.N., Hall D.M., Bandura A.V., Gamwo I.K.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 270. P. 62.
14. *Tanger J.C., Helgeson H.C.* // Am. J. Sci. 1988. V. 288. № 1. P. 19.
15. *Moré J.J.* // Numerical analysis. 1978. P. 105.
16. *Wagner W., Pruß A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 2. P. 387.
17. *Fernández D.P., Goodwin A.R.H., Lemmon E.W. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. № 4. P. 1125.
18. *Voskov A.L., Kovalenko N.A.* // Fluid Phase Equilib. 2020. V. 507. P. 112419.
19. *Porquet A., Filella M.* // Chem. Res. Toxicol. 2007. V. 20. № 9. P. 1269.
20. *Ramírez-Solís A., Hernández-Cobos J., Vargas C.* // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 24. P. 7637.
21. *Perfetti E., Pokrovski G.S., Ballerat-Busserolles K. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. № 3. P. 713.
22. *Bjellerup L., Sunner S., Wadsö I.* // Acta Chem. Scand. 1957. V. 11. P. 1761.
23. *Pokrovski G., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J.-C.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 5. P. 737.
24. *Anderson E., Story L.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1923. V. 45. № 5. P. 1102.
25. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. V. 3 / ed. Washburn E.W. Knovel, 2003. P. 61, 90.
26. *Nordstrom D.K., Majzlan J., Konigsberger E.* // Rev. Mineral. Geochemistry. 2014. V. 79. № 1. P. 217.
27. *Akinfiev N.N., Plyasunov A.V.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. V. 126. P. 338.
28. *Linke W.F., Seidell A.* Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds: a compilation of solubility data from the periodical literature. V. 1. / 4th ed. 1958. P. 234–240.
29. *Stranski I.N., Plieth K., Zoll J.* // Z. Elektrochem. 1958. V. 62. P. 366.
30. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. New York, USA: Wiley, 1976.
31. *Pokrovski G.S., Zakirov I.V., Roux J. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. V. 66. № 19. P. 3453.
32. *Plyasunov A.V., Tagirov B.R., Malkovskaya M.N.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 342. P. 117531.
33. *Иорш В.С., Юнгман В.С.* Термические константы веществ (рабочая версия – 2) [Электронный ресурс]. 2016. URL: <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html> (дата обращения: 01.04.2022).
34. *Green L.W., Kruus P., McGuire M.J.* // Can. J. Chem. 1976. V. 54. № 20. P. 3152.
35. *Larson J.W., Zeeb K.G., Hepler L.G.* // Ibid. 1982. V. 60. № 16. P. 2141.
36. *Lo Surdo A., Bernstrom K., Jonsson C.A., Millero F.J.* // J. Phys. Chem. 1979. V. 83. № 10. P. 1255.
37. *Barta L., Bradley D.J.* // J. Solution Chem. 1983. V. 12. № 9. P. 631.
38. *Ballerat-Busserolles K., Sedlbauer J., Majer V.* // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 1. P. 181.
39. *Sharygin A.V., Inglese A., Šedlbauer J., Wood R.H.* // J. Solution Chem. 1997. V. 26. № 2. P. 183.
40. *Egan E.P., Luff B.B., Wakefield Z.T.* // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. № 9. P. 1091.
41. *Egan E.P., Luff B.B.* // Ind. Eng. Chem. 1955. V. 47. № 6. P. 1280.
42. *Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 5. P. 907.
43. *Daniele P.G., De Robertis A., De Stefano C. et al.* // J. Solution Chem. 1991. V. 20. № 5. P. 495.
44. *Pitzer K.S., Silvester L.F.* // Ibid. 1976. V. 5. № 4. P. 269.
45. *Elmore K.L., Mason C.M., Christensen J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. № 12. P. 2528.
46. *Platford R.F.* // J. Solution Chem. 1975. V. 4. № 7. P. 591.
47. *Kablukov I.A., Zagwosdkin K.I.* // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 1935. V. 224. № 3. P. 315.
48. *Tammann G.* // Ann. Phys. 1885. V. 260. № 4. P. 523.
49. *Yang H., Zhao Z., Zeng D., Yin R.* // J. Solution Chem. 2016. V. 45. № 11. P. 1580.
50. *Holmes H.F., Mesmer R.E.* // Ibid. 1999. V. 28. № 4. P. 327.
51. *Woolston G.E., Trevani L.N., Tremaine P.R.* // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. № 8. P. 1728.
52. *Mukerjee P.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 5. P. 740.
53. *Veintemillas V.S., Perez F.R.* // Zeitschrift für Phys. Chemie. 1994. V. 187. № 1. P. 93.
54. *Bianchi H., Tremaine P.R.* // J. Solution Chem. 1995. V. 24. № 5. P. 439.
55. *Zafarani-Moattar M.T., Mehrdad A.* // J. Chem. Eng. Data. 2000. V. 45. № 2. P. 386.
56. *Abraham M.H., Marcus Y.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. № 10. P. 3255.
57. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I.* // J. Phys. Chem. Ref. data. 1982. V. 11. № Supplement No. 2. P. 2–73.
58. *Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 4. P. 1807.
59. *Bates R.G.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1951. V. 47. № 3. P. 127.
60. *Mesmer R.E., Baes C.F.* // J. Solution Chem. 1974. V. 3. № 4. P. 307.
61. *Nims L.F.* // J. Am. Chem. Soc. 1934. V. 56. № 5. P. 1110.
62. *Mason C.M., Culvern J.B.* // Ibid. 1949. V. 71. № 7. P. 2387.
63. *Read A.J.* // J. Solution Chem. 1988. V. 17. № 3. P. 213.
64. *Rudolph W.W.* // Ibid. 2012. V. 41. № 4. P. 630.
65. *Rudolph W.W.* // Dalt. Trans. 2010. V. 39. № 40. P. 9642.
66. *Erickson K.M.* High Temperature D<sub>2</sub>O Isotope Effects on Hydrolysis and Ionization Equilibria in Water: Thesis. The University of Guelph, 2013. 395 p.