

УДК 541.135:536.777

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА, ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ПАРАМЕТР СОЛЕВОГО ЭФФЕКТА СЕЧЕНОВА. СИСТЕМА He—NaCl—H₂O**В.К. Абросимов, Е.Ю. Лебедева***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, e-mail: vxa@isc-ras.ru**Статья поступила 3 мая 2011 г.*

Из данных по растворимости гелия в воде и водных растворах хлорида натрия при $T = 293\text{—}353$ К и парциальном давлении He $p_2 = 0,1\text{—}20$ МПа рассчитаны стандартные параметры солевого эффекта Сеченова и проведена в рамках формализма теории МакМиллана—Майера оценка параметров парного взаимодействия растворенное вещество—растворенное вещество.

Ключевые слова: гелий, вода, водные растворы хлорида натрия, растворимость, влияние давления и температуры, параметры Сеченова, параметры парных взаимодействий.

ВВЕДЕНИЕ

Данные о растворимости газов в водных растворах электролитов являются необходимой информацией для многих областей фундаментальной, а также прикладной химии. Растворы химически не реагирующих с растворителем газов являются чрезвычайно информативными моделями, наиболее всего подходящими для исследования структуры растворов и гидрофобных эффектов гидратации [1, 2].

Электролиты оказывают сильное влияние на распределение неполярных и слабополярных молекул газа между раствором и газовой фазой. Наблюдаемое при введении в растворитель молекул электролита уменьшение растворимости газа (эффект высаливания, или так называемый *salting-out*-эффект) связано с сольватацией ионов, приводящей к падению доли "свободного" растворителя за счет вовлечения его молекул в сольватные оболочки. Другим фактором, влияющим на растворимость, является перестройка структуры растворителя под влиянием ионов, приводящая к уменьшению доли пустот в конфигурационной матрице растворителя. В случае растворов благородных газов в воде и других растворителях с развитой 3D сеткой водородных связей возмущение структуры растворителя, вызванное ионами, часто выступает в роли первопричины уменьшения растворимости [1, 2]. При этом нельзя не учитывать и влияние молекул растворенного газа на структуру таких растворителей.

С этой точки зрения изучение растворимости гелия в электролитных растворах при различных давлениях и температурах представляет особый интерес. Молекулы гелия имеют (по сравнению с другими неполярными газами) сравнительно небольшой размер и обладают низкой поляризуемостью. По этой причине гидрофобная гидратация атомов гелия не осложнена появлением новых конфигураций молекулярной структуры воды и водных растворов. Заполнение атомами гелия полостей в структурной матрице воды приводит к вытеснению молекул растворителя из пустот. Это проявляется как эффект стабилизации нативной структуры воды, находящейся не только в непосредственной близости с молекулой газа, но и воды *in bulk*, или так называемой "свободной" воды [3].

Цель настоящей работы — на основе анализа экспериментальных данных по растворимости установить закономерности влияния концентрации электролита, температуры и давления на коэффициенты (параметры) солевого эффекта Сеченова и параметры парных взаимодействий в системе $\text{He}—\text{NaCl}—\text{H}_2\text{O}$.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Эффект высаливания (уменьшения растворимости) малорастворимых газообразных неэлектролитов из растворов добавками электролитов был открыт И.М. Сеченовым в 1874 г. Позднее Сеченов [4] вывел математическую формулу открытого им эмпирического закона*:

$$\alpha_2^{*,C_3} = \alpha_2^{*,0} \exp(-K_S / x_3), \quad (1)$$

где α_2^{*,C_3} и $\alpha_2^{*,0}$ — растворимость газа в растворе электролита с концентрацией C_3 и чистом растворителе ($C_3 = 0$) соответственно, выраженная в форме коэффициентов абсорбции Бунзена**; $C_3 = x_3$ — мольная доля электролита; K_S — коэффициент или параметр солевого эффекта Сеченова. В настоящее время используется логарифмическая форма записи уравнения (1):

$$\log(\alpha_2^{*,0} / \alpha_2^{*,C_3}) = K_S I_s, \quad (2)$$

где I_s — ионная сила раствора.

Из уравнений (1) и (2) следует, что численное значение параметра Сеченова зависит от выбора концентрационной шкалы, в которой выражена растворимость газа и концентрация электролита. В связи с этим величину K_S обозначают как $K_{SC_3C_2}$ [7, 8]. Например, если растворимость газа выражена в шкале Бунзена и концентрация электролита в шкале моляльности $m_3/(\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1})$, параметр Сеченова записывают как $K_{Sma}/(\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1})$. В работах [9, 10] показано, что растворимость неполярных газов в растворах электролитов α_2^{*,C_3} целесообразно относить к единице объема чистого растворителя. В этом случае $K_{Sma} = K_{Smm}$.

Очевидно, что если $C_2^{C_3} < C_2^0$ (эффект высаливания), то $K_S > 0$, что представляется нам нелогичным. Если рассматривать процесс переноса моля газа в изобарно-изотермических условиях из чистого растворителя в такой же объем раствора электролита, то формулу (2) логично записать в виде

$$\log(\alpha_2^{*,C_3} / \alpha_2^{*,0}) = K_S I_s. \quad (3)$$

В этом случае уменьшению растворимости газа под влиянием электролита будут отвечать отрицательные численные значения параметра Сеченова.

Термодинамически обоснованной и поэтому более подходящей для расчетов является дифференциальная форма записи уравнения (1):

$$K_S = \left(\frac{\partial \ln C_2}{\partial C_3} \right)_{\mu_2}, \quad (4)$$

где μ_2 — химический потенциал неэлектролита (газа).

Существенный интерес представляет нахождение стандартных (предельных) параметров солевого эффекта K_S^\ominus при $C_3^{-1} \rightarrow \infty$.

* Здесь и далее по тексту используется рекомендованная ИЮПАК [5, 6] система буквенных и символьных обозначений рассматриваемых величин. Подстрочные индексы 1, 2 и 3 означают, что данное свойство характеризует соответственно растворитель, газ и электролит.

** Коэффициент абсорбции Бунзена определяется как объем чистого газа v_2 при $T^\ominus = 273,15 \text{ K}$ и стандартном парциальном давлении $\bar{p}_2^\ominus = 0,1 \text{ МПа}$, абсорбированный в единице начального объема растворителя v_1 при температуре T и полном (total) давлении $p_{\text{tot}} = p^\ominus$: $\alpha_2^* = v_2(p^\ominus, T^\ominus) / v_1(p^\ominus, T)$. Из формулы следует, что α_2^* является безразмерной величиной и $v_2(p^\ominus, T^\ominus)$ не зависит от парциального давления газа над жидкой фазой по определению [6].

Величины K_S^\varnothing не содержат вкладов от взаимодействий растворенное вещество—растворенное вещество и для данной пары неэлектролит—электролит зависят только от температуры. Поэтому они весьма "удобны" для обсуждения влияния на растворимость газа изменений структурного состояния растворителя, индуцируемых присутствием электролита и изменением температуры.

Рассматривая процесс переноса одного моля газа из *стандартного раствора** в чистом растворителе в стандартный относительно состояния газа раствор электролита, можно записать

$$K_S^\varnothing = \lim_{(C_2 \rightarrow C_2=1, \text{ гип.})} \left(\frac{\partial \ln C_2}{\partial C_3} \right)_{\mu_2^\varnothing}, \quad (5)$$

где μ_2^\varnothing — химический потенциал газа в стандартном растворе.

Выразив зависимость $\ln C_2$ от C_3 какой-либо подходящей аналитической функцией, например полиномом n -й степени, можно, если $C_2 = \alpha_2^*$ и $C_3 = m_3$, записать

$$\ln \alpha_2^{*,m} = \ln \alpha_2^{*,0} + \sum_{j=1}^n a_j m_3^j. \quad (6)$$

Подставив (6) в (4), получим $K_{Sm\alpha} = \frac{\partial \left(\sum_{j=1}^n a_j m_3^j \right)}{\partial m_3} = \sum_{j=1}^{n-1} n a_j m_3^{j-1}$. Если $m_3 \rightarrow 0$ ($m_3^{-1} \rightarrow \infty$), то

$K_{Sm\alpha} \rightarrow K_{Sm\alpha}^\varnothing$ и $a_1 = K_{Sm\alpha}^\varnothing$. В итоге из уравнений (5) и (6) получаем уравнение зависимости параметра солевого эффекта Сеченова от концентрации высаливающего агента (электролита):

$$K_{Sm\alpha} = K_{Sm\alpha}^\varnothing (= a_1) + \sum_{j=2}^{n-1} n a_j m_3^{j-1}. \quad (7)$$

Число работ, авторы которых исследовали влияние растворенного хлорида натрия на зависимость растворимости гелия от температуры и давления, относительно невелико [12—17]. Предварительный анализ приведенных в [15] данных показал, что их надежность вызывает сомнение, поскольку рассчитанные авторами параметры Сеченова увеличиваются с ростом температуры, что противоречит надежным данным других авторов [12, 16, 18]. Поэтому данные из [15] в дальнейших расчетах мы не использовали.

Экспериментальные данные по растворимости гелия, приведенные в работах [12—14, 16, 17], были систематизированы и пересчитаны в шкалу коэффициентов абсорбции Бунзена. Для анализа и отбора наиболее достоверных данных по растворимости при различных парциальных давлениях (при постоянной температуре) мы использовали эмпирическое уравнение Баттино с сотр. [19] в модифицированном виде:

$$\alpha_2^* - \alpha_2^*(T, p_2^\varnothing) = \sum_{i=1}^2 B_i [(p_2 - p_{\text{ref}}) / \text{МПа}]^i. \quad (8)$$

Здесь p_2 — парциальное давление газа; $p_{\text{ref}} = p^\varnothing = 0,1$ МПа — референсное давление.

Применение уравнения Баттино в форме (8) существенно повышает надежность интерполяции, так как при каждой T аппроксимирующая кривая всегда начинается со значения коэффициента абсорбции при 0,1 МПа, определенного с погрешностью на порядок меньше, чем погрешность измерения растворимости при высоких давлениях.

Для аппроксимации зависимости растворимости от температуры использовали хорошо рекомендовавшую себя модель Кларка—Глу—Вейса [20, 21]:

$$\ln \alpha_2^*(T) = A_0 + A_1 \tau^{-1} + A_2 \ln \tau. \quad (9)$$

* Гипотетический раствор стандартной концентрации i -го растворенного вещества $C_i^\varnothing = 1$ при стандартном давлении $p^\varnothing = 0,1$ МПа = 1,0 бар, обладающий свойствами бесконечно разбавленного (идеального) раствора [5, 11].

В уравнении (9) $\tau = T/T_{\text{ref}}$, $T_{\text{ref}} = 100$ К — референсная температура.

Для аппроксимации зависимости растворимости от температуры и давления использовали модель

$$\ln \alpha_2^* = A_0 + A_1 \tau^{-1} + A_2 \ln \tau + A_3 \ln(p_2 / p_{\text{ref}}) + A_4 (p_2 - p_{\text{ref}})^2. \quad (10)$$

Стандартное изменение энергии Гиббса в рассматриваемом процессе переноса равно [22]:

$$\Delta_{\text{tr}} G^\ominus (\text{He}, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{He}, \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}) = RTK_{S_{m\alpha}}^\ominus m_3. \quad (11)$$

Согласно теории МакМиллана—Майера, изменение энергии Гиббса при переносе n_2 моль неэлектролита (газа) из чистого растворителя (для H_2O $n_1 = 55,5084$ моль) в раствор, содержащий $n_3 = m_3$ моль электролита, можно выразить в виде вириального разложения в ряд по степеням m_3 и m_2 :

$$\Delta_{\text{tr}} G^m (\text{He}, \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{He}, \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}) = 2\nu g_{23} m_3 + 6\nu g_{223} m_2^2 m_3 + 3\nu g_{233} m_2 m_3^2 + \dots, \quad (12)$$

где ν — число ионов, образующих молекулу электролита.

Перекрестные члены вириального ряда g_{23} , g_{223} , g_{233} являются параметрами парных и тройных взаимодействий растворенное вещество—растворенное вещество, отражающих появление новых источников неидеальности при образовании тройной системы.

Для стандартного состояния высшие члены разложения стремятся к нулю, поэтому

$$\Delta_{\text{tr}} G^\ominus = 2\nu g_{23} m_3. \quad (13)$$

Из уравнений (7), (11) и (13) можно записать

$$g_{23} = -RTK_{S_{m\alpha}}^\ominus / 2\nu = -RTa_1 / 2\nu. \quad (14)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены рассчитанные с использованием модели (10) величины растворимости гелия в воде и водных растворах NaCl при различных температурах и парциальных давлениях газа.

На основании приведенных в табл. 1 данных с использованием уравнений (6) и (7) найдены параметры $K_{S_{m\alpha}}^\ominus$ и концентрационные коэффициенты a_2 . Затем величины $K_{S_{m\alpha}}^\ominus$ дополнительно сглаживали с использованием аппроксимирующей модели [23]:

$$\ln K_{S_{m\alpha}}^\ominus (T) = b_0 + b_1 \tau^{-1} + b_2 \ln \tau. \quad (15)$$

Сглаженные значения $K_{S_{m\alpha}}^\ominus$ и коэффициенты a_2 представлены в табл. 2.

Из данных табл. 1 следует, что зависимость растворимости гелия в воде от температуры претерпевает при $T_{\text{min}} \approx 313$ К инверсию: до T_{min} растворимость падает, а при $T > 313$ К — растет. Заметим, что смена знака $\left(\frac{\partial C_2}{\partial T}\right)_p$ с отрицательного на положительный не является ано-

мальным явлением и наблюдается не только в случае растворов гелия. Наличие минимума экспериментально установлено для водных растворов некоторых других неполярных газов. В ряду благородных газов температура, отвечающая минимуму растворимости, имеет наименьшее численное значение для системы He—H₂O.

В литературе неоднократно делались попытки теоретического обоснования инверсии во влиянии температуры на растворимость газов в воде и водных растворах электролитов [3, 24, 25]. На наш взгляд, наиболее полно отвечающие современным данным о структуре водных растворов неполярных газов являются представления о происходящей при повышении температуры постепенной замене пустотного механизма образования раствора на сольватационный. С ростом температуры вода переходит от растворителя внедрения к растворителю замещения [1, 26]. Следствием конкуренции указанных механизмов и является появление минимума растворимости.

Т а б л и ц а 1

Численные значения коэффициентов абсорбции Бунзена $\alpha_2^*/[\text{см}^3(\text{He при } T^\ominus \text{ и } p^\ominus) / (\text{л H}_2\text{O при } T \text{ и } p^\ominus)]$
при различных температурах и парциальных давлениях гелия в воде и водных растворах NaCl

T, К	p ₂ , МПа	Моляльность m ₃ , моль кг ⁻¹					
		0	0,9006	1,9012	3,0195	4,2777	5,7036
293,15	0,1	8,734	6,91	5,53	4,60	4,11	4,09
	5,0	423,3	339,2	272,3	222,7	190,5	175,7
	10,0	839,5	673,3	539,7	440,0	374,0	341,9
	15,0	1248	999,8	799,9	650,0	549,8	499,5
	20,0	1650	1321	1054	854,8	720,8	653,0
298,15	0,1	8,661	6,80	5,41	4,49	4,0	3,95
	5,0	419,7	335,3	268,4	218,9	186,7	171,9
	10,0	832,7	665,6	532,1	432,3	366,4	334,2
	15,0	1238	988,8	789,0	639,0	538,8	488,5
	20,0	1638	1306	1040	840,4	706,5	638,6
303,15	0,1	8,619	6,71	5,39	4,41	4,0	4,0
	5,0	418,2	333,6	266,7	217,2	185,0	170,2
	10,0	829,8	662,2	528,6	428,9	362,9	330,8
	15,0	1234	983,9	784,1	634,1	534,0	483,7
	20,0	1633	1300	1034	834,0	700,0	632,1
313,15	0,1	8,616	6,70	5,31	4,40	4,11	4,0
	5,0	420,7	336,2	269,3	219,8	187,6	172,7
	10,0	834,6	666,8	533,3	433,6	367,6	335,4
	15,0	1242	990,7	790,7	640,9	540,8	4905
	20,0	1642	1308	1042	842,5	708,6	640,7
323,15	0,1	8,710	6,80	5,38	4,50	4,01	4,10
	5,0	429,8	345,8	279,0	229,4	197,2	182,4
	10,0	852,2	685,3	551,8	452,0	386,1	353,9
	15,0	1267	1017	817,7	667,7	567,6	517,3
	20,0	1676	1343	1077	876,9	743,0	675,1
333,15	0,1	8,893	7,11	5,60	4,69	4,31	4,30
	5,0	775,4	361,8	294,9	245,3	213,2	198,3
	10,0	882,0	715,9	582,4	482,7	416,7	384,5
	15,0	1310	1061	862,0	712,0	611,8	561,5
	20,0	1731	1400	1134	934,0	800,1	732,2
343,15	0,1	9,161	7,32	5,92	5,02	4,52	4,61
	5,0	467,1	383,2	316,3	266,8	234,6	219,7
	10,0	923,6	757,3	623,8	524,0	458,0	425,9
	15,0	1370	1121	921,7	771,7	671,6	621,2
	20,0	1808	1477	1211	1011	877,1	809,3
353,15	0,1	9,509	7,61	6,22	5,29	4,88	4,91
	5,0	495,2	409,4	342,6	293,0	260,8	246,0
	10,0	977,3	808,1	674,5	574,8	508,8	476,7
	15,0	1447	1194	995,0	845,0	744,9	694,6
	20,0	1907	1572	1305	1105	971,8	904,0

Численные значения предельного параметра солевого эффекта Сеченова ($K_{S\alpha}^{\emptyset} \pm 0,002$), кг моль⁻¹ и коэффициента $10^4 a_2$, кг² моль⁻² при различных температурах и парциальных давлениях гелия

T, К	Давление p_2 , МПа									
	0,1		5,0		10,0		15,0		20,0	
	$-K_{S\alpha}^{\emptyset}$	a_2	$-K_{S\alpha}^{\emptyset}$	a_2	$-K_{S\alpha}^{\emptyset}$	a_2	$-K_{S\alpha}^{\emptyset}$	a_2	$-K_{S\alpha}^{\emptyset}$	a_2
293,15	0,293	136	0,275	104	0,275	101	0,276	99	0,277	105
298,15	0,302	147	0,278	105	0,277	102	0,278	101	0,280	101
303,15	0,310	158	0,279	106	0,278	103	0,280	101	0,281	101
308,15	0,314	160	0,279	106	0,278	103	0,279	101	0,281	101
313,15	0,316	160	0,277	106	0,276	102	0,278	101	0,280	101
318,15	0,315	159	0,274	105	0,273	102	0,275	100	0,277	100
323,15	0,312	157	0,269	104	0,269	100	0,270	99	0,273	99
328,15	0,307	153	0,264	102	0,264	99	0,266	98	0,268	97
333,15	0,300	149	0,258	101	0,258	98	0,260	96	0,263	96
338,15	0,290	144	0,251	99	0,251	96	0,254	95	0,256	95
343,15	0,280	139	0,243	98	0,244	93	0,247	93	0,249	93
348,15	0,270	135	0,235	96	0,236	93	0,239	92	0,242	92
353,15	0,258	131	0,226	95	0,228	92	0,231	90	0,234	90

При увеличении парциального давления газа над жидкой фазой происходит резкое увеличение его растворимости. Значительное увеличение растворимости было бы трудно объяснить, если не принять во внимание тот факт, что внедряющиеся в воду молекулы гелия не только распределяются по имеющимся пустотам, но и преобразуют вокруг себя структуру воды с образованием дополнительных полостей, т.е. увеличивают ее ажурность. По этой причине положение минимума растворимости с ростом давления несколько смещается в область более низких температур (при $p_2 = 20$ МПа, $T_{\min} \approx 300$ К) по причине увеличения доли вклада пустотного механизма.

При добавлении в воду электролита растворимость He уменьшается. С ростом парциального давления газа относительное уменьшение растворимости при увеличении концентрации NaCl в области $T < T_{\min}$ возрастает. При более высоких температурах влияние концентрации электролита и давления на величину относительного снижения растворимости постепенно нивелируется. К аналогичному выводу можно прийти на основании данных по концентрационным коэффициентам a_2 , приведенным в табл. 2.

Параметры солевого эффекта K_S^{\emptyset} в диапазоне температур от 293 К до $T \approx T_{\min}$ растут по абсолютной величине, проходят через пологий максимум и при $T > T_{\min}$ уменьшаются. Это свидетельствует о том, что в бесконечно разбавленном растворе наибольший высаливающий эффект наблюдается при температуре минимальной растворимости, т.е. в точке взаимной компенсации вкладов пустотного и сольватационного механизмов растворения. С ростом давления от 0,1 до 5,0 МПа величины K_S^{\emptyset} резко уменьшаются, а затем по мере увеличения давления происходит их небольшой монотонный рост. Указанные тенденции в изменении K_S^{\emptyset} сохраняются во всем изученном диапазоне давлений и температур.

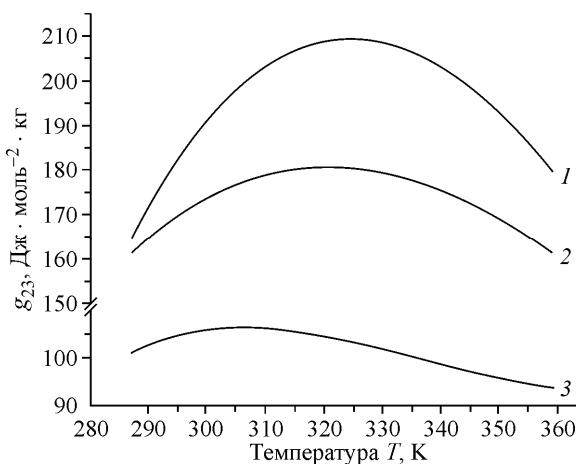
Наличие максимума на кривых зависимости K_S^{\emptyset} от T , как и наличие минимума на температурной зависимости растворимости, обусловлено структурными изменениями в растворе. По-видимому, в области температур около T_{\min} молекулы гелия наименее связаны с растворителем и поэтому наиболее легко высаливаются электролитом.

Уменьшение растворимости гелия в солевом растворе, как уже отмечалось выше, обычно объясняется с точки зрения происходящего в результате гидратации ионов снижения доли

Зависимость g_{23} от температуры при 0,1 (1), 10 (2) и 20 МПа (3)

"свободного" растворителя, молекулы которого связываются в гидратные оболочки. Однако при этом нельзя не учитывать и взаимодействие гидратированных ионов и молекул газа.

На рисунке представлены гиббсовские параметры парного взаимодействия g_{23} в зависимости от температуры. Параметр g_{23} представляет вклад в изменение энергии Гиббса при переносе моля газа из чистого растворителя в раствор электролита и отражает различного рода взаимодействия, связанные со сближением гидратированных молекул газа и электролита от бесконечно большого расстояния до некоторого критического [22]. Как следует из приведенных на рисунке данных, величины g_{23} положительны во всем исследованном диапазоне T и p , что свидетельствует об общем преобладании взаимного отталкивания между гидратированными атомами гелия и ионами. При повышении температуры кривая зависимости $g_{23} = f(T)$ проходит через максимум. С ростом давления g_{23} уменьшаются, и максимум становится все более пологим и немного смещается в сторону низких температур.



Наблюдаемый эффект "выталкивания" молекул газа из раствора может быть связан с различной природой гидратации и, как следствие, различными способами формирования ближнего окружения гидрофобных атомов Не и гидрофильных ионов. В соответствии с обоснованной в [27, 28] концепцией структурного всаливания—высаливания и моделью *косфер* Герни, перекрытие *косфер* гидратации гидрофобных и гидрофильных частиц приводит к отрицательному солевому эффекту (высаливание).

Установленная зависимость g_{23} от температуры свидетельствует о том, что энтропийная составляющая гиббсовского параметра $s_{23} = -\left(\frac{\partial g_{23}}{\partial T}\right)_p$ при $T < T_{\min}$ имеет отрицательный знак,

проходит через ноль и становится положительной величиной. Необходимо отметить, что до $T = 304$ К, т.е. в области, где $s_{23} < 0$, стехиометрическая смесь ионов $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ в бесконечно разбавленном растворе гидратирована отрицательно [1]. Рассматривая обнаруженные закономерности с этих позиций, разумно предположить, что атомам гелия относительно легче стабилизировать более лабильную структуру воды, разрушенную отрицательно гидратированными ионами, чем переориентировать молекулы воды в гидратных оболочках ионов с положительной гидратацией. По-видимому, именно этим можно объяснить отрицательные значения s_{23} в области температур ниже предельной температуры отрицательной гидратации.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку данного исследования (грант № 10-08-00564-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К. В: Современные проблемы химии растворов / Отв. ред. Б.Д. Березин. – М.: Наука, 1986. – С. 97 – 156.
2. Иванов Е.В., Абросимов В.К. В: Концентрированные и насыщенные растворы / Отв. ред. А.М. Кутепов. – М.: Наука, 2002. – С. 314 – 415.
3. Лященко А.К., Стунжас П.А. // Журн. структур. химии. – 1980. – **21**, № 3. – С. 106.
4. Sechenow J.M. // Z. Phys. Chem. – 1889. – **4**. – S. 117 – 125.
5. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (Green Book of IUPAC phys. chem. div.), 2nd ed. – Oxford: Blackwell Science Ltd., 1993.
6. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendation 2008) // Pure Appl. Chem. – 2008. – **80**, N 2. – P. 233 – 276.

7. *Clever H.L.* / Solubility data series. Vol. 14. – Oxford: Pergamon Press, 1982.
8. *Clever H.L.* // J. Chem. Eng. Data. – 1983. – **28**. – P. 340 – 343.
9. *Намиот А.Ю.* Растворимость газов в воде: Справочное пособие. – М.: Недра, 1991.
10. *Абросимов В.К., Крестов Г.А.* В: Термодинамика и строение растворов. – Иваново: ИХТИ, 1977. – С. 150 – 155.
11. Standard quantities in chemical thermodynamics // Pure Appl. Chem. – 1994. – **66**, N 3. – P. 533 – 552.
12. *Gardiner G.E., Smith E.O.* // J. Phys. Chem. – 1972. – **76**. – P. 1195 – 1202.
13. *Åkerlöf A.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1935. – **57**. – P. 1196 – 1201.
14. *Morrison T.J., Johnstone N.B.B.* // J. Chem. Soc. – 1955. – P. 3655 – 3659.
15. *Мишина Т.А., Авдеева О.И., Божовская Т.К.* // Материалы Всесоюз. научно-исследовательского геологического ин-та. – 1961. – **46**. – С. 93 – 110.
16. *Gerth W.A.* // J. Solut. Chem. – 1983. – **12**. – P. 655 – 669.
17. *Shoor S.K., Gubbins K.E.* // J. Phys. Chem. – 1969. – **73**, N 3. – P. 498 – 505.
18. *Clever H.L., Holland Ch.J.* // J. Chem. Eng. Data. – 1968. – **13**, N 3. – P. 411 – 414.
19. *Battino R., Rettich T.R., Tominaga T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1983. – **12**. – P. 163 – 178.
20. *Weiss R.F.* // J. Chem. Eng. Data. – 1971. – **16**. – P. 235 – 241.
21. *Хан С.А., Абросимов В.К.* // Газовая промышленность. – 2010. – № 8. – С. 56 – 60.
22. *Баделин В.Г., Абросимов В.К.* // Журн. физ. химии. – 2000. – **74**, № 5. – С. 418 – 421.
23. *Battino R.* In: Nitrogen and Air. Solubility Data Series / Ed. R. Battino. – 1982. – **10**. – P. 49.
24. *Намиот Ю.А.* // Успехи химии. – 1981. – **50**. – С. 225 – 247.
25. *Гройсман А.Ш., Хомутов Н.Е.* // Успехи химии. – 1990. – **59**. – С. 1217 – 1250.
26. *Крестов Г.А., Абросимов В.К.* // Журн. структур. химии. – 1964. – **5**. – С. 510 – 514.
27. *Desnoyers J.E.* // Pure Appl. Chem. – 1982. – **54**. – P. 1464.
28. *Desnoyers J.E., Jolicoeur C.* In: Modern Aspects of Electrochemistry / Eds. J.O.M. Bockris, B.E. Conway. – N. Y.: Plenum Press, 1969. – Vol. 5. – P. 1.