

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

**Б. Н. РЫЖЕНКО**

**ТЕРМОДИНАМИКА  
РАВНОВЕСИЙ  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
РАСТВОРАХ**



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского

Б.Н. РЫЖЕНКО

ТЕРМОДИНАМИКА  
РАВНОВЕСИЙ  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
РАСТВОРАХ

3501



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

МОСКВА 1981



**Рыженко Б.Н.** Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981.

Монография посвящена исследованию констант равновесий электролитической диссоциации и растворимости неорганических веществ в водных растворах. Проанализированы экспериментальные и теоретические исследования, касающиеся температурной и барической зависимости констант равновесий электролитической диссоциации и растворимости в водных растворах в диапазоне параметров природного минералообразования. В обобщенном виде рассмотрены комплексообразование и пределы накопления породообразующих элементов в гидротермальных растворах.

Табл. 42. Библ. 140 назв. Ил. 34.

Ответственный редактор

член-корр. АН СССР Н.И. ХИТАРОВ

## ВВЕДЕНИЕ

С физико-химической точки зрения, земная кора является многокомпонентной гетерогенной системой, фазы (и даже одна фаза) которой могут находиться при различных температурах и давлениях; для разных компонентов данной фазы степень приближенности к состоянию равновесия неодинакова. Поэтому анализ состояния вещества методами равновесной химической термодинамики изолированных (полностью или частично) систем строго справедлив только для ограниченных по размерам ("точечных") объектов земной коры.

Численной основой термодинамического анализа природных объектов являются стандартные величины термодинамических функций (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, объем, теплоемкость и т.д.) индивидуальных веществ или компонентов в растворах и стандартные величины изменения термодинамических функций и констант равновесий.

В лаборатории мы исследуем главным образом системы, состоящие из небольшого числа (один, два, три, редко четыре) компонентов, при различных температурах, давлениях, концентрациях. Общая схема таких исследований включает измерение какого-либо свойства системы (электрического, оптического и т.д.), пересчет измеряемого свойства на термодинамическое свойство веществ системы, на изменение термодинамической функции или константу равновесия, экстраполяцию измеренной величины на стандартное состояние при данной температуре и часто пересчет на температуру 25 °С, так как согласно рекомендации IUPAC, данные в таблицах стандартных величин термодинамических свойств представляют для 25 °С.

Реальное поведение веществ более сложно, чем вытекает из уравнений термодинамики. Для описания этого поведения с помощью относительно простых термодинамических соотношений были введены понятия стандартного состояния, активности, летучести, коэффициента активности (летучести).

Было предложено считать, что поведение веществ точно описывается уравнениями термодинамики в так называемом стандартном состоянии. Параметры стандартного состояния выбраны по соглашению между исследователями.

Для индивидуальных газов и компонентов газовых растворов за стандартное принято гипотетическое состояние реального газа при данной температуре и давлении 1 атм, когда свойства индивидуального газа или компонента газового раствора соответствуют таковым идеального газа.

Для индивидуальных твердых и жидких веществ (в частности, воды) — это реальное состояние при данной температуре и общем давлении 1 атм. Для компонентов твердых и жидких растворов стандартным является гипотетическое состояние при данной температуре и давлении 1 атм, когда

компоненты раствора образуют идеальную смесь, т.е. активность компонентов численно равна концентрации и равна 1 (точно). Принято, что для компонентов твердых растворов и воды это имеет место, когда мольная доля  $N_i \rightarrow 1$ ; для растворенных в воде веществ — при  $N_i \rightarrow 0$  (бесконечно разбавленный раствор).

Отличие свойств индивидуальных веществ и компонентов растворов при реальных концентрациях, давлениях от таковых в стандартных условиях учитывается через изотермические функции: активность, летучесть, коэффициент активности (летучести), которые связаны между собой следующими соотношениями:

активность = концентрация  $\times$  коэффициент активности;

летучесть = давление  $\times$  коэффициент летучести;

активность = летучесть/летучесть в стандартном состоянии.

В величину активности (летучести) как бы включены все эффекты, обуславливающие отклонение поведения вещества в реальных условиях от такового в стандартных условиях. Мерой отклонения является коэффициент активности (летучести). Ясное и строгое изложение этих понятий читатель найдет в книге [8].

Концентрационная и барическая зависимости термодинамических свойств, изменения термодинамических функций и констант равновесий являются основой как экстраполяции экспериментально измеренных величин на стандартное состояние, так и определения величин в реальных системах при различных давлениях по стандартным данным. Температурная зависимость термодинамических функций показывает путь пересчета их величин с одной температуры на другую (см. главу 1).

В настоящее время усилиями экспериментаторов накоплен большой фактический материал о растворимости [48 — 50] и электролитической диссоциации [40, 137] различных по химической природе веществ в водных растворах при температурах от 0 до 800° и давлениях от 1 до 5000 бар.

Рассмотрение температурной и барической зависимости констант равновесий электролитической диссоциации и произведений растворимости плохо растворимых веществ выполнено в ряде работ [34, 37, 92]. Рекомендованные значения термодинамических функций веществ и констант равновесий при 25 °С и 1 атм даны как в фундаментальных справочниках [54, 133, 134], так и в ряде монографий [16, 17, 33, 34, 71, 138]. Рекомендованные значения термодинамических функций веществ, констант равновесий, произведений растворимости при повышенных температурах представлены в работах [11, 17, 34, 59, 92, 93, 131] и ряде других.

Однако экспериментальные данные, полученные в результате почти вековой истории этих исследований, охватывают лишь небольшую часть интересных для геохимии веществ. И, что очень важно, была выяснена сложность предсказания поведения многокомпонентных систем на основе экспериментальных данных о простых системах [36].

В настоящей работе внимание сосредоточено на выяснении основных закономерностей термодинамики растворимости и электролитической диссоциации веществ. Наш подход заключался в выяснении температур-

ной и барической зависимости величин термодинамических функций равновесий для индивидуальных веществ и в применении полученных результатов к сложным системам.

В работе приняты следующие условные обозначения:

$A$ – коэффициент уравнений;	$r$ – радиус частиц;
$B$ – коэффициент уравнений;	$t$ – температура (Цельсия);
$C$ – коэффициент уравнений, теплоемкость;	$z$ – заряд частицы;
$D$ – коэффициент уравнений;	$\alpha$ – коэффициент изобарического расширения;
$E$ – коэффициент уравнений;	$\beta$ – коэффициент изотермического сжатия, коэффициент $(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$ ;
$G$ – энергия Гиббса;	$\gamma$ – $(\partial \ln \epsilon / \partial T)_P$ , коэффициент активности;
$H$ – энтальпия;	$\Delta$ – приращение функции;
$K$ – константа равновесия, сжимаемость;	$\epsilon$ – диэлектрическая постоянная;
$L$ – произведение растворимости;	$\theta$ – температура, параметр в уравнении;
$N$ – число Авогадро;	$\Phi$ – параметр в уравнении Ильянова–Гоникберга, коэффициент закомплексованности;
$P$ – давление;	$\kappa$ – переменная в уравнении Дебая;
$R$ – газовая постоянная;	$\mu$ – химический потенциал, дипольный момент, ионная сила;
$S$ – энтропия;	$\nu$ – стехиометрический коэффициент;
$T$ – температура (Кельвина);	$\rho$ – плотность;
$U$ – внутренняя энергия	$\varphi$ – осмотический коэффициент, объемная доля;
$V$ – объем;	$0$ (верхний индекс) – функция при давлении 1 атм (для индивидуальных веществ), функция при бесконечном разведении (для компонентов растворов);
$a$ – коэффициент уравнений, активность, параметр в уравнении кулоновской энергии;	$i, j$ (нижний индекс) – компоненты $i, j$ ;
$b$ – коэффициент уравнений;	$T, P$ (нижний индекс) – функция при температуре $T$ , давлении $P$ .
$c$ – коэффициент уравнений;	
$e$ – заряд электрона;	
$i$ – переменная;	
$j$ – переменная;	
$k$ – коэффициент уравнений, константа Больцмана;	
$m$ – моляльность, стехиометрический коэффициент;	
$n$ – стехиометрический коэффициент;	
$q$ – параметр в уравнении кулоновской энергии;	

При вычислении использованы  $R = 1,987$  кал/моль · град =  $82,055 \text{ см}^3 \times \times \text{ атм/моль} \cdot \text{ град} = 83,14 \text{ см}^3 \cdot \text{ бар/моль} \cdot \text{ град}$ .

- (верхний индекс) – парциальная моляльная величина.

**ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Влияние температуры (при постоянном давлении) на термодинамические функции описывается уравнениями

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S; \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{\Delta C_P}{T}; \quad (1.2)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial 1/T}\right)_P = -\frac{\Delta H}{R}; \quad (1.3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \ln K}{\partial (1/T)^2}\right)_P = -\frac{\Delta C_P}{R}; \quad (1.4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.5)$$

где  $\Delta G$  — изменение энергии Гиббса при реакции;  $\Delta H$  — изменение энтальпии;  $\Delta S$  — изменение энтропии;  $\Delta C_P$  — изменение изобарической теплоемкости;  $K$  — константа равновесия реакции;  $T$  — абсолютная температура.

Влияние давления (при постоянной температуре) на термодинамические функции описывается уравнениями

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = -RT\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = \Delta V; \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial P}\right)_T = -\Delta K; \quad (1.7)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P}\right)_T = \Delta V - T\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P; \quad (1.8)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T}\right)_P; \quad (1.9)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 \Delta V}{\partial T^2}\right)_P, \quad (1.10)$$

где  $\Delta V$  — изменение объема при реакции;  $\Delta K$  — изменение изотермической сжимаемости;  $P$  — давление.

Концентрационная зависимость термодинамических функций в водных растворах основана на теории Дебая—Хюккеля, согласно которой коэффициент активности  $i$  частицы выражается [38, 58] уравнением

$$\lg \gamma = - \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba^0 \sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (1.11)$$

где  $A = \left(\frac{2\pi N}{1000}\right)^{1/2} \cdot \frac{e^3}{2,303 k^{3/2}} \cdot \frac{\rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} = \frac{1,825 \cdot 10^6 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}}$  моль $^{-1/2}$  × × кг H<sub>2</sub>O $^{1/2}$  · град $^{3/2}$ ;

$$B = \left(\frac{8\pi N}{1000k}\right)^{1/2} \cdot \frac{\rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} = \frac{50,29 \cdot 10^8 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \text{ см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{кг H}_2\text{O}^{1/2} \cdot \text{град}^{1/2};$$

$C$  — эмпирический параметр (моль $^{-1}$  · кг H<sub>2</sub>O);  $\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$  — ионная сила раствора;

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \lg \gamma}{\partial T}\right)_{P, \mu} &= \lg \gamma \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_P - \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P - \frac{3}{2T} \right] + \\ &+ (\lg \gamma)^2 \cdot \frac{Ba^0}{A} \cdot \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{2T} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P \right] + \\ &+ \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_P \cdot \mu; \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \lg \gamma}{\partial P}\right)_{T, \mu} &= \lg \gamma \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P}\right)_T - \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}\right)_T \right] + \\ &+ (\lg \gamma)^2 \cdot \frac{Ba^0}{A} \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}\right)_T \right] + \\ &+ \left(\frac{\partial C}{\partial P}\right)_T \cdot \mu, \end{aligned} \quad (1.13)$$

где  $-\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha$ ;  $\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \beta$ ;

$$\frac{Ba^0}{A} = 2,756 \cdot 10^{-5} a^0 \cdot (\epsilon T) \text{ \AA} \cdot \text{град}^{-1};$$

$$\lg K = \lg K^0 + \frac{\Delta z^2 A \sqrt{\mu}}{1 + Ba^0 \sqrt{\mu}} + C\mu, \quad (1.14)$$

где  $\Delta z^2$  — алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, принимаю-



щих участие в реакции;

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ - \nu RT^2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_P; \quad (1.15)$$

$$\bar{V}_i = \bar{V}_i^\circ + \nu RT \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T, \quad (1.16)$$

где  $\nu$  — число ионов, на которые диссоциирует электролит.

В работах [61, 62, 94, 95] представлены численные коэффициенты уравнений (1.11) — (1.16), полученные на основе уравнения состояния воды в пределах температур 0—600 °С и давлений 1—5000 бар.

Необходимо отметить, что для получения стандартной величины изменений в жидкой воде термодинамических функций или констант требуется экстраполяция их на давление 1 атм (выше 100 °С — гипотетическое состояние). Соответствующая поправка определяется уравнениями (1.6) — (1.10) и, согласно величинам  $\Delta V^\circ$  и производных, увеличивается при приближении к критической температуре воды. Выше критической температуры различия между величинами свойств в жидкой и газообразной воде (при одинаковом давлении) исчезают.

#### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ВДОЛЬ ДВУХФАЗНОЙ КРИВОЙ ВОДЫ

При экспериментальном изучении влияния температуры в интервале 0—60 °С при давлении 1 атм на диссоциацию многих слабых (при этих параметрах) электролитов обнаружено, что с повышением температуры константы диссоциации увеличиваются до определенного максимума, а затем уменьшаются. Г. Харнед и Н. Эмбри [90] сделали предположение, что это является свойством всех слабых электролитов. Они предложили также эмпирическое уравнение, хорошо описывающее зависимость констант диссоциации многих слабых электролитов от температуры при условии, если оно применяется вблизи температуры  $\theta$ , при которой константа диссоциации имеет максимальное значение:

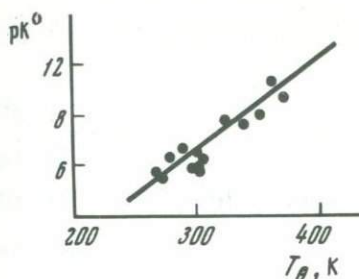
$$\lg K_i^\circ = \lg K_\theta^\circ - p(t - \theta)^2, \quad (1.17)$$

где  $p$  — эмпирическая константа, обычно равная  $10^{-5}$ .

В работе [64] установлено, что между температурой  $\theta$  и константами диссоциации кислот при 25 °С отмечается определенная зависимость: чем меньше константа диссоциации кислоты, тем выше температура максимума (рис. 1).

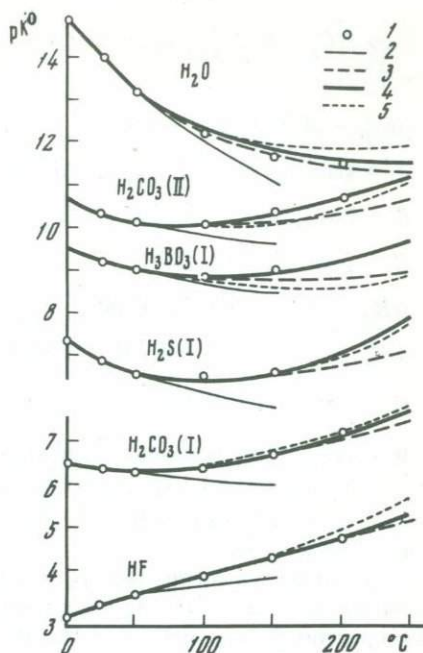
Максимум на кривой константы диссоциации электролита как функции температуры (при постоянном давлении) является результатом изменения кулоновской составляющей  $\Delta G^\circ$  диссоциации с изменением свойств воды (см. ниже).

Обобщение эмпирического материала позволило установить, что для диссоциации кислот по первой ступени  $\Delta S^\circ = -21$  [112] или  $-22$  кал/моль  $\times$



Р и с. 1. Зависимость между  $pK^0$  при  $25^\circ\text{C}$  и температурой максимума

Р и с. 2. Сравнение различных методов экстраполяции  $pK^0$   
 1 - экспериментальные данные; 2 -  $\Delta C_{P,T}^0=0$ ; 3 -  $\Delta C_{P,T}^0 = \Delta C_{P,298}^0$ ; 4 -  $\Delta C_{P,T}^0 = \Delta C_{P,298}^0/298^\circ\text{T}$ ; 5 - по  $\Delta S^0$  и  $\Delta C_P^0$



$\times$ град [119] и  $\Delta C_P^0 = -40$  кал/моль  $\cdot$  град, и предложить уравнение [119]

$$\lg K^0 = \Delta H_0^0/2,303RT - 53,78 + 20 \lg T, \quad (1.18)$$

где  $\Delta H_0^0$  - энтальпия диссоциации кислоты [см. уравнение (1.21a)].

Из общих соотношений термодинамики следует, что

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P^0 dT - T \int_{298}^T \Delta C_P^0 d \ln T = \\ &= 2,303RT pK_T^0. \end{aligned} \quad (1.19)$$

При  $\Delta C_P^0 = 0$  получаем уравнение прямой в координатах  $pK^0$  как функция обратной температуры  $1/T$  (рис. 2)

$$pK_T^0 = A/T + B, \quad (1.20)$$

где

$$A = \Delta H_{298}^0/2,303 R; \quad (1.20a)$$

$$B = -\Delta S_{298}^0/2,303 R; \quad (1.20б)$$

$$\Delta H_T^0 = A \cdot 2,303 R; \quad (1.20в)$$

$$\Delta S_T^0 = -B \cdot 2,303 R. \quad (1.20г)$$

Это уравнение пригодно для описания температурной зависимости констант диссоциации электролитов на участках вне экстремума, в интервале нескольких десятков градусов.

При  $\Delta C_P^0 = \Delta C_{P,298}^0$  получаем уравнение типа уравнения Питцера (см. рис. 2)

$$pK_T^0 = A/T + B + C \ln T; \quad (1.21)$$

$$A = (\Delta H_{298}^0 - \Delta C_{P,298}^0 \cdot 298,15)/2,303 R; \quad (1.21a)$$

$$B = (\Delta C_{P,298}^0 - \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 \ln 298,15)/2,303 R; \quad (1.21б)$$

$$C = -\Delta C_{P,298}^0/2,303 R; \quad (1.21в)$$

$$\Delta H_T^0 = (A - CT) \cdot 2,303 R; \quad (1.21г)$$

$$\Delta S_T^0 = -[B + C(1 + \ln T)] \cdot 2,303 R; \quad (1.21д)$$

$$\Delta C_{PT}^0 = -C \cdot 2,303 R. \quad (1.21е)$$

В работе [13] показано существование эмпирической корреляции соответственно между  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta C_{P,298}^0$  для диссоциации кислот ( $\pm 3$ , в кал/моль · град): 1 ступень - 19 и -61,7; 2 ступень -30 и -54,4; 3 ступень - 41 и -47,1.

Подстановка величин  $\Delta S_{298}^0$  и  $\Delta C_{P,298}^0$  в приведенные выше соотношения (1.21a) - (1.21в) позволяет получить коэффициенты уравнения температурной зависимости констант диссоциации кислот по указанным ступеням, если известна величина константы  $pK_T^0$  хотя бы при одной температуре: коэффициент  $C$  по уравнению (1.21е), коэффициент  $B$  из уравнения (1.21б) и коэффициент  $A$  из уравнения  $2,303 RT pK_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$ . При  $\Delta C_{PT}^0 = \Delta bT$  получаем уравнение Харнеда-Робинсона [37] (см. рис. 2)

$$pK_T^0 = A/T + B + DT, \quad (1.22)$$

где

$$A = \left( \Delta H_{298}^0 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298,15^2 \right) / 2,303 R; \quad (1.22a)$$

$$B = (-\Delta S_{298}^0 + \Delta b \cdot 298,15) / 2,303 R; \quad (1.22б)$$

$$D = -\frac{\Delta b}{2} / 2,303 R; \quad (1.22в)$$

$$\Delta H_T^0 = (A - DT^2) \cdot 2,303 R; \quad (1.22г)$$

$$\Delta S_T^0 = -(B + 2DT) \cdot 2,303 R; \quad (1.22д)$$

$$\Delta C_{PT}^0 = -2DT \cdot 2,303 R = \Delta bT. \quad (1.22е)$$

Американские физико-химики [58] показали, что температурная зависимость констант диссоциации многих слабых электролитов в интервале 0 - 60 °С и при давлении 1 атм можно довольно точно аппроксимировать уравнением вида (1.22). Нами совместно с И.Л. Ходаковским и В.В. Жогиной [64] было показано, что уравнение типа Харнеда-Робинсона

пригодно для аппроксимации экспериментальных данных в интервале температур до 250 °С и, что важно, может быть использовано для экстраполяции низкотемпературных данных на область температур до 200–250 °С.

Усложнение вида зависимости  $\Delta C_p^0$  диссоциации от температуры будет приводить к более сложному виду уравнения температурной зависимости констант диссоциации.

$$\begin{aligned} \text{При } \Delta C_{p,T}^0 &= \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 \text{ имеем} \\ rK_T^0 &= A/T + B + C \ln T + DT + ET^2, \end{aligned} \quad (1.23)$$

где

$$\begin{aligned} A &= \left( \Delta H_{2,98}^0 - \Delta a \cdot 298,15 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298,15^2 - \right. \\ &\left. - \frac{\Delta c}{3} \cdot 298,15^3 \right) / 2,303 R; \end{aligned} \quad (1.23a)$$

$$\begin{aligned} B &= \left( \Delta a - \Delta S_{2,98}^0 + \Delta a \ln 298,15 + \Delta b \cdot 298,15 + \right. \\ &\left. + \frac{\Delta c}{2} \cdot 298,15^2 \right) / 2,303 R; \end{aligned} \quad (1.23б)$$

$$C = -\Delta a / 2,303 R; \quad (1.23в)$$

$$D = -\frac{\Delta b}{2} / 2,303 R; \quad (1.23г)$$

$$E = -\frac{\Delta c}{6} / 2,303 R; \quad (1.23д)$$

$$\Delta H_T^0 = (A - CT - DT^2 - 2ET^3) \cdot 2,303 R; \quad (1.23е)$$

$$\Delta S_T^0 = -[B + C(1 + \ln T) + 2DT + 3ET^2] \cdot 2,303 R; \quad (1.23ж)$$

$$\Delta C_{p,T}^0 = -(C + 2DT + 6ET^2) \cdot 2,303 R. \quad (1.23з)$$

В работе [74] показано, что аппроксимация экспериментальных данных уравнением вида (1.23) позволяет получить величины термодинамических функций диссоциации с высокой точностью.

На наш взгляд, наилучшие результаты получаются при определении коэффициентов путем совместного рассмотрения результатов измерений констант диссоциации, величин изменения энтальпии диссоциации и изменения теплоемкости диссоциации. Указанные термодинамические функции можно свести к прямому сопоставлению следующим приемом [61, 62].

Выражения для температурной зависимости теплоемкости, энтальпии, константы равновесия преобразуются в уравнения прямых  $y_i = a + bx_i$ . Методом наименьших квадратов, с учетом веса каждой экспериментальной точки, определяют усредненные величины коэффициентов  $a$  и  $b$ . На рис. 3 приведены данные [61] для NaCl (p-p;  $\infty$ ).

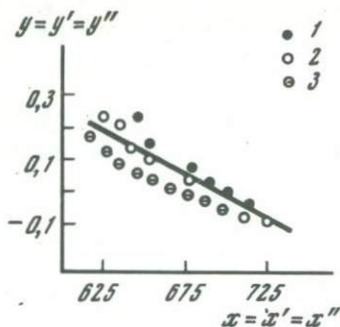


Рис. 3. Определение коэффициентов в уравнении  $y_i = a + bx_i$  для NaCl (p-p;  $\infty$ ) [61]

1 — вычислено по растворимости; 2 — вычислено по энтальпии растворения; 3 — вычислено по теплоемкости раствора

Рассмотрение экспериментальных данных о температурной зависимости величин парциальной мольной теплоемкости растворенных веществ показало [67], что кривая  $\bar{C}_P^0$  как функция температуры имеет пологий максимум, обычно около  $50-60^\circ\text{C}$ , и затем изменяется пропорционально приращению температуры, т.е. в области низких температур, где интеграл теплоемкости имеет малый удельный вес в величине  $\Delta G^0$  равновесия электролитической диссоциации, температурная зависимость имеет криволинейный характер; в области же более высоких температур, где возрастает удельный вес интеграла теплоемкости, в первом приближении справедливо допущение  $\bar{C}_P^0 = bT$  и, следовательно,  $\Delta C_{P,T}^0 = \Delta bT$  для равновесия электролитической диссоциации. Для определения коэффициента  $\Delta b$  удобно использовать указанный выше прием, обеспечивающий согласование данных по нескольким термодинамическим функциям и согласование высокотемпературных данных с данными для  $25^\circ\text{C}$ . Кроме того, некоторое преимущество значений теплоемкости при  $25^\circ\text{C}$  для расчета коэффициента  $\Delta b$  обусловлено двумя причинами. Во-первых, для низких температур имеется наибольшее количество надежно определенных величин  $\bar{C}_{P,298}^0$ . Во-вторых, в этом случае расчетная прямая пересекает истинную кривую теплоемкости при температуре несколько большей, чем температура максимума, не удаляясь от него слишком далеко и в то же время позволяя проводить экстраполяцию в область более высоких температур без больших погрешностей. В большинстве случаев вполне удовлетворительные результаты могут быть получены до температур  $250^\circ\text{C}$ .

Широкое практическое использование уравнения  $\Delta \bar{C}_P^0 = \Delta bT$  обусловлено и тем, что в работе [60] была убедительно показана корреляция между парциальной мольной энтропией и парциальной мольной теплоемкостью частиц в водном растворе:

$$\bar{C}_{P,298}^0 = A - Bz - 2/3 S_{298}^0, \quad (1.24)$$

где  $A, B$  — константы, зависящие от природы вещества (табл. 1).

Пользуясь табличными значениями  $S_{298}^0$ , можно по уравнению (1.24) определить величину  $\bar{C}_{P,298}^0$  растворенной частицы и, следовательно,  $\Delta C_{P,298}^0$  диссоциации и  $\Delta b = \Delta C_{P,298}^0 / 298,15$ .

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1.24) [60]

Частицы	A	B
Катионы	50,8	29,8
Бескислородные кислоты, их анионы	50,8	74,4
Кислородные кислоты, их анионы	80,0	74,4

Таким образом, уравнение (1.22e) может служить основой экстраполяционного уравнения, которое позволяет предсказать изменение констант диссоциации электролитов, а также произведений растворимости и электродных потенциалов [65,67], опираясь лишь на величины термодинамических функций процесса диссоциации при 25 °С и 1 атм:

$$-RT \ln K_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P,298}^0 (T - T^2/596,3 - 149,1). \quad (1.25)$$

Уравнение (1.25) может быть записано также в форме интерполяционного уравнения (1.22).

Таблица 2

Сравнение величин, предсказанных по уравнению (1.25), и экспериментальных величин констант диссоциации электролитов

pK <sup>0</sup> диссоциации электролитов при температуре, °С					Расчет по величинам функций при 25 °С			
25	100	150	200	300	$\Delta H^0$ , кал/моль	$\Delta S^0$ кал/моль	$\Delta C_p^0$ град	
		H <sub>2</sub> S (I)						
7,04	6,62	6,77	7,14	8,32	5 320	-14,38	-65,0	
7,0	6,6	6,7	7,1	8,3				Эксперимент [79]
		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (I)						
6,35	6,36	6,69	7,18	8,48	2 190	-21,72	-59,9	
6,36	6,42	6,76	7,24	-				Эксперимент [129]
		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (II)						
10,33	10,12	10,31	10,67	11,73	3 520	-35,47	-54,6	
-	10,08	10,23	-	-				Эксперимент [22]
-	10,20	10,46	-	-				То же
		H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> (I)						
9,82	9,11	8,95	8,96	9,30	6 120	-24,42	-33,6	
9,82	9,10	8,90	8,85	9,22				Эксперимент [73]
		H <sub>2</sub> O						
13,99	12,28	11,72	11,45	11,50	13 338	-19,28	-45,4	
13,99	12,26	11,64	11,30	11,30				Эксперимент [139]
13,99	12,32	11,83	11,64	11,89				-19,28

Сравнение величин, вычисленных по уравнению (1.25), и величин констант диссоциации некоторых веществ, которые исследованы экспериментально после публикации уравнения (1.25), проводится в табл. 2. Можно отметить хорошее согласие (в пределах погрешности современных экспериментальных методик) между сравниваемыми величинами вплоть до температур 200–250 °С. Это позволяет считать определение термодинамических функций диссоциации при 25 °С наиболее рациональным путем дальнейших исследований в рассматриваемой области параметров. Следует отметить, что для более точного расчета констант диссоциации при температурах выше 200 °С необходимо уточнение температурной зависимости  $\Delta C_p^0$  диссоциации электролитов.

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ПРИ ДОКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИИ ВЫШЕ ДВУХФАЗНОЙ КРИВОЙ ВОДЫ

Общие закономерности влияния давления на процесс электролитической диссоциации в водных растворах при докритических температурах обсуждались в ряде работ. В работе [118] на основании данных о плотности растворов электролитов определены парциальные молярные объемы и сжимаемости для ряда электролитов при 25 °С и давлении 1 бар и для воды при различных температурах и давлении 1 бар (табл. 3).

Полагая величину  $\Delta K^0$  зависящей от давления в соответствии с уравнением Гиббсона  $\Delta K_p^0 = \Delta K_1^0 [(B+1)/(B+P)]^2$ , где  $B$  — эмпирическая константа, равная 2996 бар для воды при 25 °С, В. Оуэн и С. Бринкли [118] предлагали рассчитывать влияние давления на константу электролитической диссоциации по уравнению

$$RT \ln \frac{K_p^0}{K_1^0} = -\Delta V_1^0 (P - 1) + \Delta K_1^0 \left[ (B + 1)(P - 1) - (B + 1)^2 \ln \frac{B + P}{B + 1} \right]. \quad (1.26)$$

Как видно, при  $\Delta V_1^0 < 0$  величина константы возрастает с давлением.

В работах [102, 103] показано, что использование уравнения (1.26) для оценки влияния давления на электролитическую диссоциацию уксусной кислоты и воды приводит к худшим результатам, чем использование допущения  $\Delta K^0 = \text{const}$  и соотношения  $\Delta V_1^0/\Delta K_1^0 = 4670$  бар, найденного авторами (как среднеарифметическая величина) для ряда электролитов при 25 °С и 1 атм и в дальнейшем подтвержденного для уксусной кислоты при 25–225 °С.

Приведенные в табл. 3 данные для  $\Delta V_1^0$  электролитической диссоциации воды при различных температурах явились основанием для предположения [118]:  $\Delta V_1^0$  может возрастать с температурой так, что при некоторой высокой температуре  $\Delta V_1^0$  станет больше нуля, т.е. давление будет уменьшать константу электролитической диссоциации.

Это предположение об изменении знака  $\Delta V_1^0$  с отрицательного на положительный не было подтверждено последующими экспериментальными

Таблица 3

Величины изменения объема ( $\Delta V_1^0$ ) и сжимаемости ( $\Delta K_1^0$ ) ряда веществ, по данным [118]

Вещество	$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta V_1^0, \text{см}^3/\text{моль}$	$\Delta K_1^0 \cdot 10^4, \text{см}^3/\text{моль} \times$ $\times \text{бар}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$ (I)	25	-29,0	-
$\text{H}_2\text{CO}_3$ (II)	25	-27,8	-87
$\text{CH}_3\text{COOH}$	25	-9,2	-17
$\text{H}_2\text{O}$	5	-26,1	-
$\text{H}_2\text{O}$	15	-24,9	-
$\text{H}_2\text{O}$	25	-23,4	-52
$\text{H}_2\text{O}$	35	-21,8	-
$\text{H}_2\text{O}$	45	-20,6	-

работами. На наш взгляд, в работах [78, 79] высказана более правильная мысль о наличии при докритических температурах максимального, но отрицательного значения  $\Delta V_1^0$  равновесия электролитической диссоциации. Это предположение экспериментально подтверждено на примере данных для  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [103] (см. табл. 5).

Авторы [15] обобщением экспериментальных данных при  $25^\circ\text{C}$  показали, что для ряда органических и минеральных кислот справедливо соотношение

$$\lg K_P^0/K_1^0 = - \frac{\Delta V_1^0}{2,303RT} \cdot \Phi_P^* \quad (1.27)$$

где  $\Phi_P^*$  — эмпирический параметр, изменяющийся с давлением, но не зависящий от природы кислоты;  $\Delta V_1^0$  — стандартная величина изменения объема при диссоциации, зависящая от природы вещества.

В работе [81] отмечено существование эмпирической зависимости

$$\Phi_P = \frac{P}{2,303R(1+bP)} = \frac{\Phi^*}{2,303R} \quad (1.28)$$

и, согласно соотношениям термодинамики,

$$\Delta V_P^0 = \Delta V_1^0 / (1 + bP)^2; \quad (1.28a)$$

$$\Delta K_P^0 = \Delta K_1^0 \cdot 2b / (1 + bP)^3. \quad (1.28b)$$

При  $25^\circ\text{C}$  и давлениях до 12 кбар величина параметра  $b$  равна  $9,2 \times 10^{-5} \text{ бар}^{-1}$ ; при  $P = 1 \text{ атм}$  величина  $\Delta K^0/\Delta V^0$  равна  $1,84 \cdot 10^{-4} \text{ бар}^{-1}$ . Ниже мы показываем, что величина параметра  $b = 0,5(\Delta K_1^0/\Delta V_1^0)$  зависит от температуры, особенно резко около критической точки воды (см. рис. 7). Для вычисления барической зависимости констант можно воспользоваться табулированными значениями параметра  $\Phi_P$  (табл. 4).

Используя имеющиеся экспериментальные данные о электролитической диссоциации веществ при различных докритических температурах и повышенных давлениях, мы определили изотермические величины  $\Delta V^0$  и



Таблица 4

Величина параметра  $\Phi_p = P/2,303 R (1 + bP)$  [уравнение (1.27)] при

Давление, кбар	Параметр * $b \cdot 10^4$ , бар <sup>-1</sup>				
	0,92 [81]	1,0	1,1	1,2	1,3
1	4,78	4,74	4,70	4,66	4,62
2	8,82	8,70	8,56	8,42	8,29
3	12,3	12,0	11,8	11,5	11,3
4	15,3	14,9	14,5	14,1	13,7
5	17,9	17,4	16,8	16,3	15,8
6	20,2	19,6	18,9	18,2	17,6
7	22,2	21,5	20,7	19,9	19,1
8	24,1	23,2	22,2	21,3	20,5
9	25,7	24,7	23,6	22,6	21,7
10	27,2	26,1	24,9	23,7	22,7

\* Можно принять при 0–200 °С  $b = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ; при 200–250 °С  $b = 1,5 \cdot 10^{-4}$ ; при 250–300 °С  $b = 2 \cdot 10^{-4}$ .

Таблица 5

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин рК диссоциации некоторых ментальные данные; 2 – расчетные значения по уравнению (1.32);  $\Delta V^0$  – в см<sup>3</sup>/моль;

Давление, бар	H <sub>2</sub> S, 25 °С, $\Delta V^0 = -16,3$ $\Delta \beta^0 = 2$		H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 25 °С, $\Delta V^0 = -20,3$ $\Delta \beta^0 = 1$		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 25 °С, $\Delta V^0 = -13,4$ $\Delta \beta^0 = 1$	
	1[78]	2	1[79]	2	1[79]	2
1	6,94	6,94	1,78	1,78	2,14	2,14
1000	6,69	6,68	1,44	1,44	1,92	1,92
2000	6,50	6,47	1,13	1,13	1,72	1,72
3000	–	–	–	–	–	–

Таблица 5 (продолжение)

Давление, бар	CH <sub>3</sub> COOH, 50 °С, $\Delta V_{P_{ст}}^0 = -10,0$ $\Delta \beta^0 = 0,01$		CH <sub>3</sub> COOH, 75 °С, $\Delta V_{P_{ст}}^0 = -14,0$ $\Delta \beta^0 = 1,5$		CH <sub>3</sub> COOH, 100 °С, $\Delta V_{P_{ст}}^0 = -18,0$ $\Delta \beta^0 = 1,5$	
	1[103]	2	1[103]	2	1[103]	2
Насыщ. пара	4,79	4,79	4,85	4,85	4,94	4,94
1000	4,60	4,62	4,64	4,66	4,71	4,71
2000	4,43	4,46	4,47	4,49	4,52	4,51
3000	4,30	4,30	4,33	4,35	4,36	4,33

различных давлениях

	Параметр * $b = 10^4$ , бар <sup>-1</sup>					
	1,4	1,5	2,0	3,0	4,0	5,0
	4,58	4,54	4,35	4,02	3,73	3,48
	8,16	8,03	7,46	6,53	5,80	5,22
	11,0	10,8	9,79	8,25	7,12	6,27
	13,4	13,0	11,6	9,49	8,03	6,96
	15,4	14,9	13,0	10,4	8,70	7,46
	17,0	16,5	14,2	11,2	9,22	7,83
	18,5	17,8	15,2	11,8	9,62	8,12
	19,7	19,0	16,1	12,3	9,95	8,36
	20,8	20,0	16,8	12,7	10,2	8,54
	21,8	20,9	17,4	13,0	10,4	8,70

1050  
электролитов при температурах 25–300 °С и повышенных давлениях (1 – экспериментальные,  $\Delta \beta^0 \cdot 10^4$  – в бар<sup>-1</sup>)

	H <sub>2</sub> O, 25 °С, $\Delta V^0 = -22,4$ $\Delta \beta^0 = 1$		NH <sub>4</sub> OH, 25 °С, $\Delta V^0 = -28,5$ $\Delta \beta^0 = 2$		CH <sub>3</sub> COOH, 25 °С, $\Delta V^0 = -11,0$ $\Delta \beta^0 = 1,5$	
	1[89]	2	1[126]	2	1[103]	2
	14,00	14,00	4,75	4,75	4,758	4,758
	13,62	13,62	4,29	4,30	4,576	4,579
	13,30	13,29	3,91	3,93	4,423	4,425
	–	–	3,61	3,61	4,283	4,292

	CH <sub>3</sub> COOH, 150 °С, $\Delta V_{P_{ст}}^0 = -27,0$ $\Delta \beta^0 = 2,5$		CH <sub>3</sub> COOH, 200 °С, $\Delta V_{P_{ст}}^0 = -34,0$ $\Delta \beta^0 = 2,5$		CH <sub>3</sub> COOH, 225 °С, $\Delta V_{P_{ст}}^0 = -41,0$ $\Delta \beta^0 = 3$	
	1[103]	2	1[103]	2	1[103]	2
	5,18	5,18	5,89	5,89	5,68	5,68
	4,90	4,89	5,15	5,16	5,14	5,13
	4,68	4,66	4,89	4,90	5,04	5,04
	4,50	4,48	4,66	4,70	4,79	4,83

Таблица 5 (окончание)

Давление, бар	NH <sub>4</sub> OH, 200 °С, ΔV <sub>P<sub>ст</sub></sub> <sup>0</sup> = -43,0, Δβ <sup>0</sup> = 2		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 200 °С, ΔV <sub>P<sub>ст</sub></sub> <sup>0</sup> = -82,0, Δβ <sup>0</sup> = 6	
	1[126]	2	1[123]	2
15,6	5,38	5,38	4,60	4,60
550	5,15	5,14	4,24	4,19
1650	4,73	4,72	3,89	3,66
2500	4,30	4,45	3,43	3,43

Таблица 6

Сравнение экспериментальных и теоретических величин параметра Ф<sub>P</sub> при 25 °С [уравнение (1.33)]

Давление, бар	Эксперимент [15]	По уравнению (1.32); Δβ <sup>0</sup> , бар <sup>-1</sup>		
		а Δβ <sup>0</sup> = 1,5 · 10 <sup>-4</sup>	б Δβ <sup>0</sup> = 0,5 · 10 <sup>-4</sup>	в Δβ <sup>0</sup> = 3,4 · 10 <sup>-4</sup>
1	0	0	0	0
1000	4,9	4,9	5,2	4,5
2000	8,9	9,2	10,1	7,7
3000	12,2	12,8	14,9	10,0

ΔK<sup>0</sup> равновесия электролитической диссоциации [40, 41]. Для этого экспериментальные изотермические (при Θ-300 °С) величины rK<sup>0</sup> диссоциации были аппроксимированы степенным рядом rK<sup>0</sup> = A<sub>0</sub> + A<sub>1</sub>P + A<sub>2</sub>P<sup>2</sup> + A<sub>3</sub>P<sup>3</sup> со среднеквадратичной погрешностью не более 0,02. Рассмотрение полученных величин ΔV<sup>0</sup> и ΔK<sup>0</sup> при различных температурах и давлениях привело нас к подтверждению вывода [102, 103] об общем характере линейной корреляции между ΔV<sup>0</sup> и ΔK<sup>0</sup> и, следовательно, целесообразности введения изотермического коэффициента сжимаемости Δβ = ΔK<sup>0</sup>/ΔV<sup>0</sup> процесса электролитической диссоциации и расчета rK<sup>0</sup> диссоциации на этой основе.

Из общих соотношений термодинамики следует:

$$\begin{aligned} \Delta G_P^0 &= \Delta G_{P_{ст}}^0 + \int_{P_{ст}}^P \Delta V^0 dP = \Delta G_{P_{ст}}^0 + \int_{P_{ст}}^P \left( \Delta V_{P_{ст}}^0 - \int_{P_{ст}}^P \Delta K^0 dP \right) dP = \\ &= \Delta G_{P_{ст}}^0 + \Delta V_{P_{ст}}^0 (P - P_{ст}) - \int_{P_{ст}}^P \int_{P_{ст}}^P \Delta K^0 dP^2. \end{aligned} \quad (1.29)$$

Давление, бар	NH <sub>4</sub> OH, 300 °С, ΔV <sub>P<sub>ст</sub></sub> <sup>0</sup> = -68, Δβ <sup>0</sup> = 2		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 300 °С, ΔV <sub>P<sub>ст</sub></sub> <sup>0</sup> = -124, Δβ <sup>0</sup> = 4		KCl, 300 °С, ΔV <sub>P<sub>ст</sub></sub> <sup>0</sup> = -13, Δβ <sup>0</sup> = 3	
	1[126]	2	1[123]	2	1[104]	2
85,9	6,13	6,13	6,40	6,40	1,99	1,99
720	5,80	5,77	5,71	5,75	1,92	1,92
1400	5,48	5,42	5,27	5,23	-	-
2250	5,05	5,05	4,84	4,75	1,80	1,80
3800	4,63	4,52	4,30	4,20	1,62	1,68
5000	4,24	4,21	3,94	3,95	-	-

При ΔK<sup>0</sup> = 0 получаем уравнение прямой

$$\lg K_P^0 / K_{P_{ст}}^0 = - \frac{\Delta V_{P_{ст}}^0}{2,303 RT} (P - P_{ст}), \quad (1.30)$$

проходящей через начало координат с наклоном -ΔV<sub>P<sub>ст</sub></sub><sup>0</sup> / 2,303 RT.

При ΔK<sup>0</sup> = ΔK<sub>P<sub>ст</sub></sub><sup>0</sup> получаем уравнение

$$\lg K_P^0 / K_{P_{ст}}^0 = - \frac{\Delta V_{P_{ст}}^0}{2,303 RT} (P - P_{ст}) + \frac{\Delta K_{P_{ст}}^0}{2 \cdot 2,303 RT} (P - P_{ст})^2, \quad (1.31)$$

которое может быть преобразовано в уравнение прямой

$$\frac{2,303 RT}{P - P_{ст}} \lg K_P^0 / K_{P_{ст}}^0 = -\Delta V_{P_{ст}}^0 + \Delta K_{P_{ст}}^0 (P - P_{ст}). \quad (1.31a)$$

Уравнение (1.31a) используется для графического или аналитического определения ΔV<sub>P<sub>ст</sub></sub><sup>0</sup> и ΔK<sub>P<sub>ст</sub></sub><sup>0</sup>.

При допущении независимости ΔK<sup>0</sup>/ΔV<sup>0</sup> = Δβ<sup>0</sup> от давления (при постоянной температуре) имеем

$$\begin{aligned} \lg \frac{K_P^0}{K_{P_{ст}}^0} &= \frac{\Delta V_{P_{ст}}^0 \left\{ \exp[-\Delta\beta^0 (P - P_{ст})] - 1 \right\}}{2,303 RT \Delta\beta^0} = \\ &= - \frac{\Delta V_{P_{ст}}^0 \left[ 1 - \frac{\Delta\beta^0}{2} (P - P_{ст}) \right] (P - P_{ст})}{2,303 RT}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

В табл. 5 проведено сравнение экспериментальных величин констант диссоциации веществ с рассчитанными по уравнению (1.32). Хорошее

согласие экспериментальных и рассчитанных величин  $\Delta\beta^0$  диссоциации всех рассматриваемых электролитов свидетельствует о справедливости принятого допущения о независимости  $\Delta\beta^0$  диссоциации от давления.

Нетрудно видеть, что уравнение (1.32) позволяет объяснить установленную в работе [15] линейную зависимость между изменением констант диссоциации органических кислот и  $\Delta V_1^0$  диссоциации при 25 °С в диапазоне до 10 кбар.

Из уравнений (1.27) и (1.32) следует, что при

$$\Phi_P^* = - \frac{\exp[-\Delta\beta^0(P - P_{\text{ст}})] - 1}{\Delta\beta^0} = \frac{P}{1 + bP}, \quad (1.33)$$

и, таким образом, при  $\Delta\beta^0 = \text{const}$  величина  $\Phi_P^* = \text{const}$ .

В табл. 6 представлены экспериментальные величины параметра  $\Phi_P$  и значения, вычисленные по уравнению (1.32): а) по экспериментальным величинам  $\Delta\beta^0$  диссоциации для ряда неорганических веществ, б) по величинам  $\Delta\beta^0 = (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$  из электростатической теории диссоциации (см. далее); в) по величинам  $\Delta\beta^0 = -(\partial \ln \beta / \partial P)_T$ , где  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  чистой воды.

Следует отметить, что экспериментальное значение  $\Delta\beta^0$  лежит между величинами  $(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$  и  $(\partial \ln \beta / \partial P)_T$  воды.

Из рассмотрения уравнения (1.33) следует, что параметр  $\Phi_P$  и параметр  $b = \Delta\beta^0/2$  в уравнении Б.С. Ильянова и М.Г. Гоникберга [15] зависят от температуры, так как  $\Delta\beta^0$  в целом изменяется с ростом температуры; хотя при температурах 25–200 °С это изменение несущественно (см. табл. 5, рис. 7).

В работе [115] показано, что величина сжимаемости процесса диссоциации может быть представлена как функция свойств воды и свойств растворенного вещества, если рассматривать изменение  $\Delta V^0$  при диссоциации в виде

$$RT \left( \frac{\partial \ln K^0}{\partial P} \right)_T = -\overline{\Delta V^0} + n(V_P - V_1), \quad (1.34)$$

где  $\overline{\Delta V^0}$  — изменение объема при диссоциации (без учета воды);  $n$  — число сольватированных молекул;  $V_P$  — объем воды при давлении  $P$ .

Используя уравнение состояния для воды в виде

$$V_P = V_1 \left( 1 - A \ln \frac{B+P}{B+1} \right), \quad (1.35)$$

имеем

$$\frac{RT}{P-1} \ln \frac{K_P^0}{K_1^0} = -\overline{\Delta V^0} + nAV_1 \left[ 1 - \frac{B+P}{P-1} \ln \frac{B+P}{B+1} \right]; \quad (1.34a)$$

$$\Delta K^0 = -nAV_1/(B+P), \quad (1.34b)$$

т.е. величина  $\Delta K^0$  диссоциации определяется главным образом свойства-

Таблица 7

Определение величины  $\Delta\beta^0$  по уравнениям (1.34в), (1.37) и (1.52) при температурах и давлениях вдоль кривой насыщенного пара воды

Температура, °C	Коэффициенты уравнения состояния воды [61], $V_P = V_1 \left( 1 - A \ln \frac{B_0 + B_2 P^2 + P}{B_0 + B_2 P^2 + 1} \right)$				$\Delta\beta^0 =$ $= \frac{A V_1}{B+P} \cdot \frac{n}{\Delta V}$	$\Delta\beta^0 =$ $= - \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial P} \right)_T$	$\Delta\beta^0 =$ $= \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T$	$\Delta\beta^0_{\text{эксп}}$
	A	$B_0$ , бар	$B_2 \cdot 10^6$ , бар <sup>-2</sup>	$V_1$ , см <sup>3</sup> /г	10 <sup>4</sup> бар <sup>-1</sup>			
25	0,3671	3512,2	-15,57	1,003	1,0	3,4	0,47	1,5 ± 0,5
50	0,3521	4319,4	-10,38	1,012	1,0	3,4	0,49	1,5
100	0,3173	2694,3	-3,27	1,043	1,2	4,1	0,63	1,5
150	0,3057	1974,1	-0,49	1,091	1,7	5,7	0,90	2,5
200	0,3202	1403,5	-2,04	1,158	2,6	8,6	1,4	3,0
250	0,3452	860,1	-7,93	1,257	4,1	15	2,5	3,0
300	0,3673	324,0	-18,16	1,438	12	35	5,6	4,0

Таблица 8

Сравнение предсказанных по уравнению (1.32) и экспериментальных величин констант диссоциации электролитов (1 – экспериментальные данные; 2 – расчетные значения;  $\Delta V^0$  – в см<sup>3</sup>/моль;  $\Delta\beta^0 \cdot 10^4$  – в бар<sup>-1</sup>)

Давление, бар	H <sub>2</sub> O, 25 °C, $\Delta V^0 = -22,1$		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 25 °C, $\Delta V^0 = -27,6$		H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 200 °C, $\Delta V^0 = -60$		H <sub>2</sub> S, 25 °C, $\Delta V^0 = -12,5$		H <sub>2</sub> S, 200 °C, $\Delta V^0 = -37,5^*$
	1	2 (по $\Delta\beta^0=0,5$ )	1	2 (по $\Delta\beta^0=2,0$ )	1	2 (по $\Delta\beta^0=2,6$ )	1	2 (по $\Delta\beta^0=2,0$ )	2 (по $\Delta\beta^0=2,0$ )
1	14,00	14,00	6,36	6,36	7,24	7,24	7,04	7,04	7,14
1000	13,66	13,65	5,91	5,92	6,65	6,65	6,84	6,84	6,80
2000	13,38	13,36	5,50	5,55	6,19	6,19	6,68	6,68	6,55
3000	13,14	13,11	—	5,25	—	5,81	6,54	6,54	6,36

\*  $\Delta V^0_T = \Delta V^0_{298} \cdot \frac{T}{298,15} \cdot \frac{(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T}{(\partial \ln \epsilon / \partial P)_{298}}$  [см. уравнение (1.50)].

ми воды и обладает зависимостью от давления, ощутимой при высоких его значениях.

В работе [61] установлена температурная зависимость коэффициента  $A$  и температурная и барическая зависимости коэффициента  $B = B_0 + B_2 P^2$  [уравнение (1.35)], что позволяет нам определить изменение величины  $\Delta\beta^0$  диссоциации, опираясь на свойства воды:

$$\Delta\beta^0 = \frac{\Delta K^0}{\Delta V^0} = \frac{nAV_1}{(B+P)\left(-\overline{\Delta V^0} - nAV_1 \frac{B+P}{B+1}\right)} \quad (1.34в)$$

Принимая во внимание, что величина  $\ln(B+P)/(B+1) \approx 0$  при не очень высоких давлениях, мы вычислили величину отношения  $nAV_1/(B+P)$ , которая пропорциональна  $\Delta\beta^0$  диссоциации (табл. 7). Для сравнения представлены величины  $\Delta\beta^0$  диссоциации, найденные по уравнению (1.36д) и уравнению (1.52), которые будут обсуждаться ниже, а также экспериментальные величины  $\Delta\beta^0$ . Экспериментальные значения  $\Delta\beta^0$  диссоциации различных веществ близки по величине и показывают некоторое (в пределах  $(1 \div 3) \cdot 10^{-4}$  бар $^{-1}$ ) возрастание при росте температуры от 25 до 300 °С (см. табл. 5).

Из табл. 7 следует, что величина  $\Delta\beta^0$  диссоциации растворенных веществ и ее изменение с температурой и давлением на двухфазной кривой воды связаны главным образом с изменением свойств (объемных и диэлектрических) воды.

Проверка "работоспособности" уравнения (1.32) по новым независимо полученным экспериментальным данным показывает удовлетворительное совпадение предсказанных и экспериментальных величин констант электролитической диссоциации (табл. 8) и делает актуальной постановку определения  $\Delta V_{P_{ст}}^0$  диссоциации при различных температурах как наиболее рационального пути исследования электролитической диссоциации в области докритических температур и повышенных давлений.

### ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

Экспериментальное изучение термодинамических свойств водных растворов при около- и сверхкритических параметрах затруднительно из-за высокой реакционной способности водного флюида и высоких градиентов свойств в температурном поле. основополагающие работы в этой области выполнены В. Маршаллом, Е. Франком и их сотрудниками. Экстраполяция измененных термодинамических функций на стандартное состояние (давление 1 атм) оказывается практически невозможной ввиду трудности определения величин производных в уравнениях (1.6)–(1.10) для равновесий в паре низкой плотности.

Чтобы обойти эти затруднения при обработке экспериментальных данных, при каждой температуре за начало отсчета принято давление на кривой, продолжающей кривую насыщенного пара в закритическую область

(предложение И.Л. Ходаковского). Такой прием лишает нас возможности найти стандартную величину термодинамической функции в ее классическом определении (давление 1 атм); во всех остальных отношениях этот прием правомерен.

Опираясь на установленные нами закономерности процесса электролитической диссоциации при температурах и давлениях ниже критической точки воды, которые рассмотрены выше, и используя зарекомендовавший себя методический подход, мы совместно с В.А. Чернушевич [44] провели обработку экспериментальных данных о электролитической диссоциации веществ в воде при сверхкритических параметрах. Экспериментальные изотермические величины  $pK^0$  диссоциации были аппроксимированы степенным рядом вида  $pK^0 = A_0 + A_1 P + A_2 P^2 + A_3 P^3$  со среднеквадратичной погрешностью 0,02–0,1, что соответствует величинам экспериментальной погрешности. Погрешность возрастает при снижении плотности растворителя до 0,3–0,4 г/см<sup>3</sup>. Рассмотрение полученных величин  $\Delta V^0$  и  $\Delta K^0$  при различных температурах и давлениях привело нас к выводу о целесообразности введения изотермического коэффициента сжимаемости  $\Delta\beta^0 = \Delta K^0 / \Delta V^0$  и в области выше критической точки воды, для воды плотностью 0,5–1,0 г/см<sup>3</sup>.

Результаты экспериментов В. Маршалла и Е. Франка с сотрудниками, найденные величины  $\Delta V^0$  и  $\Delta K^0$  процесса электролитической диссоциации и вычисленные по уравнению (1.32) величины  $pK$  диссоциации ряда электролитов опубликованы в [44] и представлены в табл. 9.

Рассмотрение этих данных позволяет выделить следующие особенности процесса электролитической диссоциации при сверхкритических параметрах.

При всех сверхкритических температурах давление способствует процессу электролитической диссоциации, причем эффект давления ослабевает до величины, соизмеримой с погрешностью эксперимента, в области плотности растворителя около 1 г/см<sup>3</sup>. Повышение температуры (при постоянном давлении) ведет к уменьшению электролитической диссоциации.

Величины изменения объема  $\Delta V^0$  и изотермического коэффициента сжимаемости  $\Delta\beta^0$  (см. рис. 7) резко возрастают около критической точки воды и затем вынолаживаются с ростом температуры.

Происходит нивелирование индивидуальности отдельных веществ с ростом температуры и давления. Это выражается в сближении величин  $\Delta V^0$  диссоциации и  $\Delta\beta^0$  диссоциации, а также величин констант различных электролитов.

В работах [106, 107] отмечалось, что при сверхкритических температурах в воде плотности  $\rho = 0,5–1$  г/см<sup>3</sup> величины изменения термодинамических функций диссоциации растворенных веществ проявляют связь с плотностью растворителя. Показано, что экспериментальные величины констант диссоциации могут быть представлены как линейная функция плотности растворителя:

$$\lg K^0 = A + k \lg \rho. \quad (1.36)$$

Таблица 9

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин  $pK^{\circ}$  диссоциации некоторых веществ; 2 – расчетные значения по уравнению (1.32);  $\Delta V^{\circ}$  –

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 3,3,$ $\Delta\beta^{\circ} = 35$		NaBr, $\Delta\beta^{\circ} = 20$		NaI, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 2,6,$ $\Delta\beta^{\circ} = 35$	
		1[124]	2	1[127]	2	1[77]	2
$t = 400^{\circ}\text{C}, P_{CT} = 290$ бар							
0,35	297	3,23	3,23	—	—	2,78	2,53
0,40	324	2,80	2,93	—	—	2,28	2,28
0,45	343	2,46	2,74	—	—	2,04	2,12
0,50	381	2,09	2,39	—	—	1,71	1,83
0,55	449	1,79	1,87	—	—	1,28	1,39
0,60	572	1,45	1,19	1,24	1,24	1,01	0,83
0,65	800	1,12	0,50	0,84	0,96	0,66	0,25
0,70	1058	0,82	0,18	0,41	0,76	0,52	-0,03
0,75	1460	0,51	0,01	0,29	0,60	0,04	-0,18
0,80	2070	—	—	—	—	—	—
0,85	2950	—	—	—	—	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	H <sub>2</sub> O, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 13,2,$ $\Delta\beta^{\circ} = 11,8$		HCl, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 4,66,$ $\Delta\beta^{\circ} = 23,8$		KOH, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 3,22,$ $\Delta\beta^{\circ} = 29,6$	
		1[121]	2	1[85]	2	1[85]	2
$t = 400^{\circ}\text{C}, P_{CT} = 290$ бар							
0,35	297	—	—	—	—	—	—
0,40	324	—	—	4,26	4,36	2,80	2,96
0,45	343	—	—	—	—	—	—
0,50	381	—	—	3,66	3,89	2,27	2,57
0,55	449	—	—	—	—	—	—
0,60	572	11,9	11,9	2,92	2,74	1,89	1,65
0,65	800	11,5	11,2	—	—	—	—
0,70	1058	10,0	10,6	2,00	1,36	1,68	0,73
0,75	1460	9,7	10,0	—	—	—	—
0,80	2070	—	—	0,60	0,79	1,25	0,45
0,85	2950	9,3	9,1	—	—	—	—

рых электролитов при сверхкритических температурах и давлениях (1 – экспериментальные,  $\Delta\beta^{\circ} \cdot 10^{-4}$  – в бар<sup>-1</sup>)

KHSO <sub>4</sub> , $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 3,05,$ $\Delta\beta^{\circ} = 45$		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 3,37,$ $\Delta\beta^{\circ} = 19$		HBr, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 2,88,$ $\Delta\beta^{\circ} = 28$		NH <sub>4</sub> OH, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 9,30,$ $\Delta\beta^{\circ} = 17$	
1[123]	2	1[128]	2	1[125]	2	1[126]	2
$t = 400^{\circ}\text{C}, P_{CT} = 290$ бар							
—	—	—	—	—	—	—	—
2,85	2,61	3,50	3,30	—	—	—	—
2,45	2,45	3,05	3,05	—	—	—	—
2,11	2,16	2,70	2,85	2,37	2,31	9,10	8,74
1,77	1,76	2,39	2,54	1,98	2,00	8,04	8,38
1,54	1,28	2,02	2,07	1,57	1,57	7,53	7,83
1,11	0,87	1,42	1,43	1,16	1,07	7,06	7,06
1,01	0,70	1,17	0,98	0,80	0,79	6,60	6,48
—	—	0,54	0,60	0,26	0,61	6,18	5,96
—	—	0,27	0,37	—	—	5,80	5,63
—	—	—	—	—	—	5,33	5,48

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 3,6,$ $\Delta\beta^{\circ} = 25$		NaBr, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 3,1,$ $\Delta\beta^{\circ} = 17$		NaI, $pK_{P_{CT}}^{\circ} = 2,9,$ $\Delta\beta^{\circ} = 23$	
		1[124]	2	1[127]	2	1[77]	2
$t = 450^{\circ}\text{C}, P_{CT} = 445$ бар							
0,30	425	4,10	3,75	—	—	—	—
0,35	460	3,43	3,47	—	—	3,20	2,80
0,40	510	2,99	3,11	2,75	2,75	2,53	2,50
0,45	570	2,58	2,74	2,33	2,50	2,19	2,18
0,50	645	2,21	2,34	2,30	2,22	1,81	1,83
0,55	770	1,86	1,83	1,66	1,82	1,37	1,37
0,60	950	1,53	1,32	1,33	1,39	1,10	0,90
0,65	1210	1,20	0,89	0,95	0,95	0,73	0,48
0,70	1565	0,89	0,62	0,57	0,59	0,48	0,18
0,75	2060	0,55	0,48	0,24	0,34	0,31	0,03
0,80	2735	—	—	—	—	—	—
0,85	3710	—	—	—	—	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	KHSO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,2, Δβ <sup>0</sup> = 30		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,75, Δβ <sup>0</sup> = 12		HBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,35, Δβ <sup>0</sup> = 16	
		1[123]	2	1[128]	2	1[125]	2
t = 450 °C, P <sub>CT</sub> = 445 бар							
0,30	425	—	—	—	—	—	—
0,35	460	—	—	—	—	4,58	4,25
0,40	510	2,95	2,86	3,78	3,51	3,90	3,90
0,45	570	2,56	2,58	3,32	3,30	3,43	3,51
0,50	645	2,22	2,29	2,89	3,06	2,85	3,08
0,55	770	1,93	1,93	2,53	2,70	2,32	2,46
0,60	950	1,70	1,60	2,17	2,28	1,79	1,76
0,65	1210	1,39	1,35	1,80	1,80	1,40	1,04
0,70	1565	1,12	1,22	1,43	1,35	1,02	0,45
0,75	2060	—	—	1,16	0,97	0,61	0,02
0,80	2735	—	—	0,94	0,71	-0,04	-0,02
0,85	3710	—	—	0,57	0,56	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,73, Δβ <sup>0</sup> = 18		NaBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,45, Δβ <sup>0</sup> = 19		NaI, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,1, Δβ <sup>0</sup> = 17	
		1[124]	2	1[127]	2	1[77]	2
t = 500 °C, P <sub>CT</sub> = 610 бар							
0,30	550	4,35	4,05	3,92	3,76	—	—
0,35	620	3,63	3,63	3,38	3,38	3,17	3,04
0,40	695	3,15	3,24	2,93	3,03	2,70	2,70
0,45	788	2,69	2,82	2,49	2,65	2,31	2,33
0,50	910	2,31	2,36	2,09	2,25	1,89	1,92
0,55	1088	1,95	1,85	1,76	1,81	1,47	1,46
0,60	1330	1,62	1,36	1,45	1,41	1,11	1,03
0,65	1650	1,29	0,97	1,10	1,09	0,85	0,66
0,70	2080	0,98	0,70	0,76	0,88	0,60	0,41
0,75	2660	0,66	0,54	0,46	0,77	0,41	0,25

NH <sub>4</sub> OH, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 9,70, Δβ <sup>0</sup> = 11		HF, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 7,60, Δβ <sup>0</sup> = 16,9		LiCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,03, Δβ <sup>0</sup> = 25		KCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,65, Δβ <sup>0</sup> = 50	
1[126]	2	1[86]	2	1[86]	2	1[84]	2
t = 450 °C, P <sub>CT</sub> = 445 бар							
—	—	7,94	7,73	4,61	4,22	3,92	3,92
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	7,04	7,21	3,12	3,50	2,54	2,91
—	—	—	—	—	—	—	—
9,10	8,78	6,34	6,53	2,24	2,62	2,26	2,00
8,04	8,31	—	—	—	—	—	—
7,58	7,75	5,70	5,45	1,55	1,46	1,24	1,05
7,11	7,11	—	—	—	—	—	—
6,65	6,49	4,99	4,41	0,84	1,16	0,84	0,66
6,18	5,96	—	—	—	—	—	—
5,75	5,58	4,72	—	0,70	0,40	—	—
5,28	5,35	—	—	—	—	—	—

KHSO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,2, Δβ <sup>0</sup> = 20		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,3, Δβ <sup>0</sup> = 10		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	HBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,90, Δβ <sup>0</sup> = 13	
1[123]	2	1[128]	2			1[125]	2
t = 500 °C, P <sub>CT</sub> = 610 бар				t = 500 °C, P <sub>CT</sub> = 610 бар			
—	—	—	—	0,30	550	—	—
—	—	—	—	0,35	620	5,10	4,89
3,00	2,89	4,12	3,97	0,40	695	4,46	4,46
2,65	2,65	3,64	3,64	0,45	788	3,80	3,98
2,33	2,39	3,13	3,26	0,50	910	3,21	3,42
2,00	2,11	2,75	2,77	0,55	1088	2,64	2,76
1,77	1,86	2,36	2,24	0,60	1330	2,09	2,07
1,54	1,67	2,01	1,70	0,65	1650	1,71	1,44
1,27	1,54	1,75	1,21	0,70	2080	1,35	0,91
1,26	1,48	1,54	0,80	0,75	2660	0,99	0,54
—	—	—	—	0,80	3400	0,53	—
—	—	—	—	0,85	4470	—	—



Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NH <sub>4</sub> OH, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 10,1, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 10,5		HCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,80, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -490, Δβ <sup>0</sup> = 9,5		KOH, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,70, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -830, Δβ <sup>0</sup> = 26	
		1[126]	2	1[85]	2	1[185]	2
t = 500 °C, P <sub>CT</sub> = 610 бар							
0,30	550	—	—	5,05	4,97	4,20	4,06
0,35	620	—	—	—	—	—	—
0,40	695	—	—	4,46	4,53	3,15	3,27
0,45	788	—	—	—	—	—	—
0,50	910	9,10	8,88	3,89	3,98	2,42	2,53
0,55	1088	8,04	8,31	—	—	—	—
0,60	1330	7,68	7,68	3,28	3,18	1,96	1,89
0,65	1650	7,16	7,06	—	—	—	—
0,70	2080	6,70	6,50	2,39	2,35	1,68	1,59
0,75	2660	6,23	6,05	—	—	—	—
0,80	3400	5,70	5,50	1,47	1,60	1,37	1,55
0,85	4470	—	—	—	—	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaI, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,27, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -595, Δβ <sup>0</sup> = 11		KHSO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,33, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -370, Δβ <sup>0</sup> = 8,7		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,9, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -485, Δβ <sup>0</sup> = 9	
		1[77]	2	1[123]	2	1[128]	2
t = 550 °C, P <sub>CT</sub> = 775 бар							
0,30	685	—	—	—	—	—	—
0,35	780	3,30	3,25	—	—	—	—
0,40	890	2,83	2,86	3,20	3,07	4,50	4,56
0,45	1025	2,42	2,44	2,70	2,80	3,90	4,21
0,50	1195	1,97	2,01	2,45	2,50	3,37	3,82
0,55	1420	1,55	1,55	2,09	2,17	2,97	3,39
0,60	1715	1,23	1,10	1,88	1,82	2,54	2,94
0,65	2090	1,00	0,71	1,63	1,49	2,23	2,53
0,70	2680	0,70	0,35	1,35	1,15	1,97	2,09
0,75	3240	0,52	0,18	1,28	0,95	1,78	1,85
0,80	4075	—	—	1,30	0,78	1,65	1,66
0,85	5175	—	—	—	—	1,49	1,55

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	KCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 2,23, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -42, Δβ <sup>0</sup> = 4,7		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,90, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -710, Δβ <sup>0</sup> = 15		NaBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,62, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -660, Δβ <sup>0</sup> = 15	
		1[130]	2			1[124]	2	1[127]	2
t = 500 °C, P <sub>CT</sub> = 610 бар									
—	—	—	—	0,30	685	4,54	4,33	4,18	4,02
—	—	—	—	0,35	780	3,80	3,87	3,58	3,60
—	—	—	—	0,40	890	3,27	3,42	3,09	3,18
—	—	—	—	0,45	1025	2,79	2,96	2,63	2,74
2,62	2,67	—	—	0,50	1195	2,40	2,50	2,20	2,31
—	—	—	—	0,55	1420	2,02	2,04	1,86	1,88
2,48	2,48	—	—	0,60	1715	1,71	1,64	1,56	1,49
—	—	—	—	0,65	2090	1,40	1,33	1,26	1,19
2,23	2,23	—	—	0,70	2680	1,08	1,08	0,96	0,96
—	—	—	—	0,75	3240	0,76	0,99	0,76	0,86
2,14	1,95	—	—	0,80	4075	—	—	—	—
—	—	—	—	0,85	5175	—	—	—	—

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	HBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 5,76, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -820, Δβ <sup>0</sup> = 12		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NH <sub>4</sub> OH, Δβ <sup>0</sup> = 7,2		HF, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 8,03, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -325, Δβ <sup>0</sup> = 6,10	
		1[125]	2			1[126]	2	1[86]	2
t = 550 °C, P <sub>CT</sub> = 775 бар									
—	—	—	—	0,30	685	—	—	8,20	8,22
—	—	—	—	0,35	780	—	—	—	—
4,94	5,20	—	—	0,40	890	—	—	7,83	7,80
4,19	4,63	—	—	0,45	1025	—	—	—	—
3,53	4,03	—	—	0,50	1195	—	—	7,13	7,25
2,96	3,40	—	—	0,55	1420	—	—	—	—
2,14	2,79	—	—	0,60	1715	7,88	7,85	6,25	6,52
2,01	2,27	—	—	0,65	2090	7,26	7,27	—	—
1,62	1,79	—	—	0,70	2680	6,70	6,63	5,56	5,65
1,22	1,56	—	—	0,75	3240	6,23	6,23	—	—
0,91	1,41	—	—	0,80	4075	5,70	5,86	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	RbCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,96,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -950,$ $\Delta \beta^0 = 21$		KCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,84,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -965,$ $\Delta \beta^0 = 32$		LiCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 4,41,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = 1135,$ $\Delta \beta^0 = 26$	
		1[86]	2	1[84]	2	1[86]	2
		$t = 550^\circ\text{C}, P_{CT} = 775 \text{ бар}$					
0,30	685	4,58	4,53	4,46	4,48	5,18	5,14
0,35	780	—	—	—	—	—	—
0,40	890	3,18	3,32	3,24	3,25	3,52	3,70
0,45	1025	—	—	—	—	—	—
0,50	1195	2,34	2,25	2,52	2,43	2,55	2,57
0,55	1420	—	—	—	—	—	—
0,60	1715	1,63	1,46	—	—	1,85	1,88
0,65	2090	—	—	—	—	—	—
0,70	2680	1,04	1,11	1,89	1,93	1,20	1,66
0,75	3240	—	—	—	—	—	—
0,80	4075	—	—	—	—	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	KHSO <sub>4</sub> , $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,56,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -365,$ $\Delta \beta^0 = 10$		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $\rho K_{P_{CT}}^0 = 5,2,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -550,$ $\Delta \beta^0 = 10$		HBr, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 6,0,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -750,$ $\Delta \beta^0 = 8,6$	
		1[123]	2	1[128]	2	1[125]	2
		$t = 600^\circ\text{C}, P_{CT} = 935 \text{ бар}$					
0,30	810	—	—	—	—	—	—
0,35	930	—	—	—	—	6,19	6,02
0,40	1080	3,40	3,27	4,84	4,76	5,31	5,40
0,45	1265	2,85	2,95	4,18	4,28	4,51	4,75
0,50	1480	2,55	2,64	3,61	3,82	3,87	4,10
0,55	1750	2,19	2,34	3,16	3,37	3,26	3,44
0,60	2095	1,96	2,06	2,72	2,95	2,73	2,80
0,65	2525	1,78	1,83	2,43	2,60	2,27	2,25
0,70	3090	1,55	1,63	2,15	2,31	1,85	1,72
0,75	3820	1,38	1,50	1,96	2,11	1,44	1,35
0,80	4750	1,35	1,42	1,89	2,01	1,18	1,11

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,93,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -620,$ $\Delta \beta^0 = 13$		NaBr, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,81,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -590,$ $\Delta \beta^0 = 12$		NaI, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,38,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -510,$ $\Delta \beta^0 = 11$	
		1[124]	2	1[127]	2	1[77]	2
		$t = 600^\circ\text{C}, P_{CT} = 995 \text{ бар}$					
0,30	810	4,71	4,41	4,41	4,42	—	—
0,35	930	3,95	3,95	3,79	3,83	3,42	3,40
0,40	1080	3,37	3,44	3,22	3,34	2,93	2,97
0,45	1265	2,88	2,93	2,73	2,85	2,51	2,53
0,50	1480	2,47	2,47	2,30	2,40	2,04	2,13
0,55	1750	2,10	2,05	1,96	1,98	1,65	1,73
0,60	2095	1,78	1,68	1,67	1,61	1,32	1,37
0,65	2525	1,48	1,48	1,39	1,34	1,03	1,03
0,70	3090	1,17	1,20	1,14	1,11	0,84	0,85
0,75	3820	0,89	1,08	1,00	0,98	0,58	0,70
0,80	4750	—	—	—	—	—	—

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NH <sub>4</sub> OH, $\Delta \beta^0 = 10$		H <sub>2</sub> O, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 14,0,$ $\Delta \beta^0 = 10,6$		HCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 5,00,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -235,$ $\Delta \beta^0 = 3,5.$		KOH, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,95,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -650,$ $\Delta \beta^0 = 17,4$	
		1[126]	2	1[121]	2	1[85]	2	1[85]	2
		$t = 600^\circ\text{C}, P_{CT} = 935 \text{ бар}$							
—	—	—	—	—	—	5,22	5,18	4,57	4,57
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	4,82	4,8	3,37	3,46
—	—	—	—	12,8	12,8	—	—	—	—
—	—	—	—	12,1	12,1	4,24	4,30	2,58	2,55
—	—	—	—	11,3	11,4	—	—	—	—
8,13	8,13	10,8	10,8	3,70	3,66	2,04	1,95	—	—
7,31	7,34	—	—	—	—	—	—	—	—
6,70	6,71	—	—	2,85	2,87	1,72	1,68	—	—
6,23	6,28	9,5	9,6	—	—	—	—	—	—
5,65	6,04	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	KCl, $\Delta\beta^0 = 3$		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 4,03,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -550,$ $\Delta\beta^0 = 11$	
		1[130]	2			1[124]	2
$t = 600^\circ\text{C}, P_{CT} = 935$ бар				$t = 650^\circ\text{C}, P_{CT} = 1120$ бар			
0,30	810	—	—	0,30	935	4,81	4,67
0,35	930	—	—	0,35	1090	4,07	4,12
0,40	1080	—	—	0,40	1270	3,47	3,60
0,45	1265	—	—	0,45	1490	2,97	3,08
0,50	1480	2,70	2,73	0,50	1745	2,56	2,61
0,55	1750	—	—	0,55	2075	2,18	2,16
0,60	2095	2,55	2,55	0,60	2460	1,87	1,80
0,65	2525	—	—	0,65	2950	1,56	1,52
0,70	3090	2,31	2,31	0,70	3590	1,28	1,31
0,75	3820	—	—	0,75	4390	0,99	1,19
0,80	4750	2,22	2,04				

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	HBr, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 6,26,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -725,$ $\Delta\beta^0 = 8,5$		RbCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,85,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -715,$ $\Delta\beta^0 = 16$		HCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 4,56,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -755,$ $\Delta\beta^0 = 15$	
		1[125]	2	1[86]	2	1[85]	2
$t = 650^\circ\text{C}, P_{CT} = 1120$ бар							
0,30	935	—	—	4,74	4,72	5,48	5,47
0,35	1090	6,43	6,38	—	—	—	—
0,40	1270	5,69	5,68	3,32	3,31	3,88	3,99
0,45	1490	4,82	4,96	—	—	—	—
0,50	1745	4,18	4,27	2,47	2,25	2,83	2,83
0,55	2075	3,55	3,57	—	—	—	—
0,60	2460	3,01	2,98	1,78	1,62	2,09	2,09
0,65	2950	2,50	2,45	—	—	—	—
0,70	3590	2,07	2,03	—	1,37	1,58	1,78
0,75	4390	1,64	1,73	—	—	—	—

NaBr, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,85,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -575,$ $\Delta\beta^0 = 13$		NaI, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,36,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -430,$ $\Delta\beta^0 = 8$		KHSO <sub>4</sub> , $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,86,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -450,$ $\Delta\beta^0 = 11$		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , $\rho K_{P_{CT}}^0 = 5,37,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -540,$ $\Delta\beta^0 = 9$	
1[127]	2	1[77]	2	1[123]	2	1[128]	2
$t = 650^\circ\text{C}, P_{CT} = 1120$ бар							
4,60	4,53	—	—	—	—	—	—
3,91	3,95	3,51	3,43	—	—	—	—
3,33	3,41	3,02	3,02	3,60	3,51	4,99	4,97
2,82	2,89	2,58	2,59	2,95	3,09	4,32	4,42
2,39	2,45	2,14	2,18	2,60	2,73	3,80	3,93
2,06	2,06	1,76	1,77	2,29	2,38	3,34	3,44
1,77	1,77	1,46	1,41	2,05	2,12	2,88	3,04
1,51	1,57	1,15	1,10	1,85	1,92	2,57	2,70
1,30	1,43	0,87	0,85	1,69	1,78	2,28	2,44
1,19	1,37	0,71	0,65	1,59	1,70	2,14	2,27

HF, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 8,18,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -300,$ $\Delta\beta^0 = 5$		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 4,01,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -490,$ $\Delta\beta^0 = 7,8$		NaBr, $\rho K_{P_{CT}}^0 = 3,86,$ $\Delta V_{P_{CT}}^0 = -485,$ $\Delta\beta^0 = 12$	
1[86]	2			1[124]	2	1[127]	2
$t = 650^\circ\text{C}, P_{CT} = 1120$ бар							
8,55	8,50	0,30	1065	4,93	4,77	4,78	4,65
—	—	0,35	1235	4,17	4,26	4,01	4,11
7,83	7,94	0,40	1460	3,56	3,67	3,42	3,53
—	—	0,45	1715	3,05	3,13	2,90	3,04
7,38	7,27	0,50	2015	2,64	2,61	2,49	2,63
—	—	0,55	2400	2,26	2,10	2,16	2,27
6,55	6,53	0,60	2830	1,94	1,68	1,87	2,02
—	—	0,65	3385	1,64	1,31	1,61	1,84
5,80	5,79	0,70	4085	1,36	1,03	1,43	1,72
—	—	0,75	4970	1,09	0,83	1,36	1,67
$t = 700^\circ\text{C}, P_{CT} = 1325$ бар							

Таблица 9 (продолжение)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaI, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,38, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -385, Δβ <sup>0</sup> = 7,6		KHSO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 4,11, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -490, Δβ <sup>0</sup> = 12		HBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 6,31, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -590, Δβ <sup>0</sup> = 6,4	
		1[77]	2	1[123]	2	1[125]	2
		t = 700 °C, P <sub>CT</sub> = 1325 бар					
0,30	1065	-	-	-	-	-	-
0,35	1235	3,60	3,57	-	-	6,59	6,63
0,40	1460	3,10	3,11	3,90	3,78	6,01	5,93
0,45	1715	2,66	2,68	3,05	3,29	5,09	5,25
0,50	2015	2,22	2,27	2,70	2,87	4,51	4,57
0,55	2400	1,87	1,86	2,34	2,51	3,84	3,88
0,60	2830	1,57	1,52	2,11	2,27	3,27	3,28
0,65	3385	1,29	1,21	1,94	2,09	2,75	2,71
0,70	4085	1,03	0,97	1,80	1,98	2,26	2,24
0,75	4970	0,71	0,80	1,68	1,93	1,82	1,87

Таблица 9 (окончание)

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaI, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,29, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -365, Δβ <sup>0</sup> = 8,2		HBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 6,22, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -545, Δβ <sup>0</sup> = 6,3		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 5,25, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -420, Δβ <sup>0</sup> = 7,7	
		1[77]	2	1[125]	2	1[128]	2
		t = 750 °C, P <sub>CT</sub> = 1600 бар					
0,30	1180	-	-	-	-	-	-
0,35	1400	3,70	3,69	6,78	6,81	-	-
0,40	1650	3,18	3,20	6,16	6,08	5,18	5,14
0,45	1940	2,73	2,74	5,32	5,37	4,55	4,61
0,50	2280	2,32	2,32	4,68	4,68	4,13	4,12
0,55	2700	1,98	1,94	4,02	4,01	3,73	3,66
0,60	3180	1,67	1,64	3,48	3,44	3,24	3,29
0,65	3810	1,41	1,39	2,94	2,90	2,86	2,97

И, следовательно,

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} = k \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial P}\right)_T = k \beta; \quad (1.36a)$$

$$\Delta V^0 = -k RT \beta. \quad (1.36b)$$

Следует отметить, что соотношение (1.36) не соблюдается в воде плотности 0,1–0,2 г/см<sup>3</sup> при различных температурах [25]. Соотношение

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 5,37, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -440, Δβ <sup>0</sup> = 7,1		NaCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,80, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -455, Δβ <sup>0</sup> = 10,2		NaBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,64, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -470, Δβ <sup>0</sup> = 11,2	
		1[128]	2	1[124]	2	1[127]	2
		t = 700 °C, P <sub>CT</sub> = 1325 бар				t = 750 °C, P <sub>CT</sub> = 1600 бар	
-	-	0,30	1180	5,03	5,02	4,97	4,93
-	-	0,35	1400	4,28	4,31	4,09	4,18
5,13	5,07	0,40	1650	3,65	3,68	3,50	3,52
4,45	4,57	0,45	1940	3,13	3,13	2,98	2,96
3,99	4,08	0,50	2280	2,71	2,65	2,58	2,50
3,53	3,59	0,55	2700	2,34	2,26	2,26	2,12
3,05	3,19	0,60	3180	2,01	1,97	1,96	1,86
2,73	2,81	0,65	3810	1,71	1,75	1,71	1,68
2,37	2,51						
2,28	2,29						

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление, бар	NaCl, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,60, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -380, Δβ <sup>0</sup> = 8,9		NaBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,44, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -380, Δβ <sup>0</sup> = 10,6		NaI, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 3,15, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -305, Δβ <sup>0</sup> = 7,8		HBr, ρK <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = 6,11, ΔV <sub>PCT</sub> <sup>0</sup> = -465, Δβ <sup>0</sup> = 5,6	
		1[124]	2	1[127]	2	1[77]	2	1[125]	2
		t = 800 °C, P <sub>CT</sub> = 1920 бар							
0,30	1300	5,18	5,13	5,08	5,06	-	-	-	-
0,35	1560	4,30	4,38	4,15	4,25	3,79	3,76	-	-
0,40	1835	3,73	3,76	3,56	3,60	3,25	3,28	6,31	6,31
0,45	2170	3,21	3,19	3,05	3,03	2,79	2,81	5,59	5,58
0,50	2550	2,78	2,71	2,69	2,59	2,43	2,41	4,88	4,91
0,55	3000	2,42	2,31	2,36	2,25	2,00	2,05	4,20	4,28
0,60	3550	2,07	2,01	2,06	2,00	1,78	1,76	3,62	3,69
0,65	4420	1,77	1,75	1,81	1,82	1,53	1,49	3,12	3,07

(1.36) может служить для суждений о температурной и барической зависимости ΔV<sup>0</sup> диссоциации.

Согласно данным табл. 10, величина RTβ, вычисленная по уравнению состояния воды [61, 94, 95], положительная величина, возрастающая с температурой (при постоянном давлении) и убывающая с давлением (при постоянной температуре). Следовательно, ΔV<sub>дис</sub><sup>0</sup> = -k RTβ будет уменьшаться с температурой и возрастать с давлением.

Таблица 10

Величина  $RT\beta$  (в  $\text{см}^3/\text{моль}$ ) для определения  $\Delta V^0$  диссоциации по уравнению (1.366); величины  $\beta$  воды заимствованы из [94]

Температура, °C	$RT, \text{см}^3 \cdot \text{бар} / \text{моль}$	Давление, кбар					
		насыщ. пара	1	2	3	4	5
25	2,446	1,12	0,89	0,73	0,62	0,53	0,46
50	2,652	1,18	0,96	0,77	0,67	0,57	0,50
100	3,062	1,52	1,15	0,94	0,78	0,67	0,59
150	3,472	2,19	1,49	1,18	0,95	0,81	0,70
200	3,882	3,50	2,02	1,52	1,20	0,99	0,85
250	4,293	6,44	2,90	2,06	1,53	1,23	1,03
300	4,703	15,5	4,41	2,79	1,97	1,53	1,27
350	5,113	86,9	7,16	3,80	2,55	1,91	1,54
400	5,524	—	12,1	5,21	3,28	2,37	1,88
450	5,934	—	20,8	7,17	4,20	2,93	2,28
500	6,344	—	35,1	9,86	5,33	3,60	2,75
550	6,754	—	53,5	12,8	6,75	4,57	3,28
600	7,165	—	68,7	16,5	8,35	5,47	3,87
650	7,575	—	77,8	20,4	10,1	6,48	4,51
700	7,985	—	83,1	24,4	12,1	7,56	5,20
750	8,395	—	86,9	28,3	14,0	8,71	5,92
800	8,806	—	90,0	32,0	16,0	9,92	6,67

Таблица 11

Величина изотермического коэффициента сжимаемости воды  $-(\partial \ln \beta / \partial P)_T \cdot T \cdot 10^5$ ,

где  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ , по данным [94]

Температура, °C	Давление, кбар					
	насыщ. пара	1	2	3	4	5
25	34	15	17	18	16	13
50	34	12	18	18	15	13
100	41	19	20	18	15	13
150	57	29	23	19	16	13
200	86	40	28	21	17	14
250	150	54	33	25	19	15
300	349	73	46	28	21	17
350	2150	99	50	33	23	18
400	—	133	60	37	26	20
450	—	180	72	42	28	21
500	—	232	85	47	31	22
550	—	238	—	—	—	—
600	—	200	—	—	—	—
650	—	165	—	—	—	—
700	—	143	—	—	—	—
750	—	130	—	—	—	—
800	—	124	—	—	—	—

Скорость изменения  $\Delta V^0$  диссоциации с температурой определяется выражением

$$(\partial \Delta V^0 / \partial T)_P = -k R \beta [1 + T (\partial \ln \beta / \partial T)_P]. \quad (1.36в)$$

Скорость изменения  $\Delta V^0$  диссоциации с давлением определяется выражениями

$$-(\partial \Delta V^0 / \partial P)_T = \Delta K^0 = k R T \beta (\partial \ln \beta / \partial P)_T; \quad (1.36г)$$

$$\Delta \beta^0 = \Delta K^0 / \Delta V^0 = -(\partial \ln \beta / \partial P)_T. \quad (1.36д)$$

Сравнивая уравнения (1.36д) и (1.53), получаем, что в области температур и давлений существования воды плотности 0,5–1,0 г/см<sup>3</sup> должно осуществляться равенство

$$(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T = -(\partial \ln \beta / \partial P)_T. \quad (1.37)$$

Данные табл. 11 и 14 показывают, что величины указанных производных совпадают лишь в пределах порядка.

### ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

Рассмотрение совместного влияния температуры и давления на процесс электролитической диссоциации показывает корреляцию величин констант диссоциации с физическими свойствами растворителя (плотностью, диэлектрической проницаемостью и т.д.).

Обычно в физической химии связь между диэлектрической проницаемостью растворителя и величиной электролитической диссоциации изучалась сравнением констант диссоциации в различных растворителях при постоянной температуре [14, 31, 32, 38, 58].

Для сравнения в области различных температур и давлений мы считаем более обоснованным рассмотрение корреляционной зависимости между  $\Delta G^0$  диссоциации и диэлектрической проницаемостью растворителя.

Химический потенциал сферического иона радиусом  $r_i$  с зарядом  $z_i e$  в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  определяется выражением [32]

$$\mu_i = \mu_i^0 + k T \ln c_i + (z_i e)^2 / 2 r_i \epsilon - (z_i e)^2 \kappa / 2 \epsilon. \quad (1.38)$$

Переменная в уравнении Дебая–Хюккеля  $\kappa \rightarrow 0$  при бесконечном разведении.

Если к ионной системе  $C = A + B$  применить термодинамическое условие равновесия  $\mu_A + \mu_B - \mu_C = 0$ , то имеем следующие варианты.

1. При допущении однородного распределения суммарного электрического заряда по сфере радиусом  $r_C$ , образованной соединяющимися ионами  $A$  и  $B$ , имеем [32]

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{T,P}^{00} - \frac{z_A z_B e^2 N}{\epsilon_{T,P} r_C} \left[ 1 - \frac{z_A}{2 z_B} \left( \frac{r_C}{r_A} - 1 \right) - \frac{z_B}{2 z_A} \left( \frac{r_C}{r_B} - 1 \right) \right]. \quad (1.39)$$

Этот механизм представляется маловероятным, кроме случая  $z_C = 0$ , и тогда

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{T,P}^{00} - \frac{z_A z_B e^2 N}{2\epsilon_{T,P}} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) = \Delta G_{T,P}^{00} - \frac{z_A z_B e^2 N}{\epsilon_{T,P} a}, \quad (1.40)$$

2. Если предположить, что оба иона, образующие ионную пару, все еще окружены молекулами растворителя и каждый из них сохраняет свою электростатическую энергию  $(z_i e)^2 / 2r_i \epsilon$ , то [32, 114]

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G_{T,P}^{00} - \frac{z_A z_B e^2 N}{\epsilon_{T,P} (r_A + r_B)} = \Delta G_{T,P}^{00} - \frac{z_A z_B e^2 N}{\epsilon_{T,P} a}, \quad (1.41)$$

где  $z$  — заряд частиц  $A, B, C$ ;  $r$  — радиусы частиц  $A, B, C$ ;  $\epsilon_{T,P}$  — диэлектрическая проницаемость растворителя при температуре  $T$  и давлении  $P$ ;  $\Delta G^{00}$  — энергия диссоциации незаряженных частиц при бесконечном разведении;  $a$  — параметр в уравнениях (1.39)–(1.41), различный для комплексных частиц, образованных по первому и второму механизмам.

Проверка уравнений (1.39)–(1.41) в органических и смешанных растворителях выполнялась неоднократно. В воде при  $25^\circ\text{C}$  уравнение (1.41) довольно точно описывает [75] изменение констант диссоциации в ряду гидроокисей от натрия до лантана как следствие изменения величины  $z_M z_{\text{OH}} e^2 N / RT (r_M + r_{\text{OH}})$  при  $r_{\text{OH}} = 0,474 \text{ \AA}$ .

В реальной системе, помимо кулоновских сил, действуют силы притяжения, обусловленные постоянным или наведенным дипольным моментом, силы Ван-дер-Ваальса и силы отталкивания; удельный вес последних возрастает при  $r \rightarrow 0$  [87].

Ион-дипольное взаимодействие можно учесть в виде дополнительного члена [88]

$$\begin{aligned} \Delta G_{T,P}^0 &= \Delta G_{T,P}^{00} + \frac{|z_i z_j| e^2 N}{\epsilon_{T,P} (r_i + r_j)} + \frac{|z_i e| \mu_j N}{\epsilon_{T,P} d^2} = \\ &= \Delta G_{T,P}^{00} + \frac{|z_i z_j| e^2 N}{\epsilon_{T,P}} \left( \frac{1}{r_i + r_j} + \frac{l}{z_j d^2} \right) = \Delta G_{T,P}^{00} + \frac{|z_i z_j| e^2 N}{\epsilon_{T,P} a}, \end{aligned} \quad (1.41a)$$

где  $\mu = el$  — дипольный момент иона;  $l$  — расстояние между центрами зарядов в диполе;  $d$  — расстояние от центра иона  $i$  до электростатического центра диполя  $j$ .

Допуская, что при сближении на расстояние  $q$  ионы теряют свою независимость и образуют ассоциат, и принимая во внимание, что

$$|z_i z_j| e^2 / \epsilon q = 2 kT, \quad (1.42)$$

Н. Бьеррумом получено выражение для константы диссоциации  $K$  (в моль/л) [58]:

$$K^{-1} = \frac{4\pi N}{1000} \int_{r_1}^{r_2} \exp \left[ - \frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon k T r} \right] r^2 dr, \quad (1.43)$$

где  $r_2 = q$  — наименьшее расстояние для образования ионной пары;  $r_1$  —

Таблица 12

Величины функции  $Q(b)$  [58, 76, 113] в уравнении (1.43а)

$b$	2,0	2,5	2,8	3,0	3,5	4,0	5,0
$Q(b)$	0,0	0,1880	0,2746	0,3253	0,4413	0,5495	0,7711
$b$	5,5	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	—
$Q(b)$	0,8968	1,0408	1,4168	1,996	2,951	4,626	—
$b$	11	12	14	16	18	20	25
$\lg Q(b)$	0,884	1,125	1,680	2,275	2,92	3,59	5,35
$b$	30	40	50	60	70	80	—
$\lg Q(b)$	7,19	11,01	14,96	18,98	23,05	27,15	—

расстояние наибольшего сближения двух противоположно заряженных ионов.

Выражение (1.43) может быть преобразовано [58] в

$$K^{-1} = - \frac{2\pi N}{1000} \left[ \frac{|z_i z_j| e^{-2}}{\epsilon k T} \right]^3 Q(b), \quad (1.43a)$$

где

$$Q(b) = \int_2^b Y^{-4} \exp Y dY \quad (\text{табл. 12}); \quad Y = \frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon r k T}; \quad b = \frac{|z_i z_j| e^2}{r_1 \epsilon k T}.$$

Допущение  $r_2 = 4/3 r_1$  [120] приводит к

$$K^{-1} = \frac{4\pi N r_1^3}{3000} \cdot \exp \frac{|z_i z_j| e^2}{\epsilon r_1 k T}. \quad (1.43b)$$

Учет сил отталкивания [32] приводит к следующему уравнению для константы диссоциации (в моль/л):

$$K^{-1} = \frac{4\pi N a_e^3}{1000} \left[ \frac{2\pi \epsilon a_e k T}{(s-1)e^2} \right]^{1/2} \exp \left( \frac{e^2}{\epsilon a_e k T} \cdot \frac{s^{-1}}{s} \right), \quad (1.44)$$

где  $s$  — степень в уравнении отталкивания, равная 4, 5, 6 ...;  $a_e$  — расстояние с наименьшей потенциальной энергией;

$$K^{-1} = 4,641 \cdot 10^{-5} a^{3,5} (\epsilon T)^{1/2} \cdot \frac{(s-1)^3}{s^{3,5}} \exp \frac{e^2}{\epsilon a k T}. \quad (1.44a)$$

Поскольку при  $s = 4 \div 14$  величина  $(s-1)^3/s^{3,5}$  колеблется в пределах 0,211–0,238, то (в моль/кг  $H_2O$ )

$$\Delta G_{T,P}^0 = RT [-4,96 + 3,5 \lg a (\text{Å}) + 0,5 \lg (\epsilon_{T,P} T) + \lg \rho_{T,P}] + 72570/\epsilon_{T,P} a. \quad (1.44b)$$



Уравнение (1.44) объясняет характер отклонения от линейной зависимости величин  $\lg K^0$  как функции  $1/\epsilon$  в различных средах [32]:

$$\left(\frac{\partial \lg K^{-1}}{\partial 1/\epsilon}\right)_{T,P} = \frac{1}{2,303} \left[ -\frac{\epsilon}{2} + \frac{e^2}{a_e k T} \cdot \frac{s-1}{s} \right]. \quad (1.44в)$$

Рассмотрение уравнений (1.39)–(1.44) приводит нас к выводу, что энергия диссоциации  $\Delta G^0$  во всех случаях должна быть функцией  $1/\epsilon$  растворителя с величиной наклона, которая зависит от удельного веса кулоновского, ион-дипольного и других видов взаимодействий, составляющих общую энергию диссоциации при рассматриваемых температурах и давлениях.

Все имевшиеся в нашем распоряжении данные об электролитической диссоциации веществ при различных температурах и давлениях мы использовали [40] для проверки справедливости уравнений (1.39)–(1.41). В табл. 13 приведены коэффициенты уравнения (1.41), среднеквадратичная погрешность аппроксимации и коэффициент корреляции для исследованных веществ. На рис. 4 представлены уравнения корреляции и экспериментальные данные. Высокие коэффициенты корреляции и близкие величины углов наклона  $z_i z_j e^2 N/a$  для сходных веществ свидетельствуют о справедливости уравнений (1.39)–(1.41).

Из уравнений (1.39)–(1.41) следует, что величина  $\Delta G_{T,P}^0$  диссоциации зависит от природы растворителя (через величину диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{T,P}$ ) и от природы диссоциирующего вещества (через  $\Delta G_{T,P}^{0,0}$  и  $a$  – параметр частиц в ассоциате).

Для проверки зависимости (1.39)–(1.41) мы рассчитали величины констант диссоциации электролитов при  $25^\circ\text{C}$  из представленных уравнений корреляции (см. табл. 13). Физически обоснованные величины и их последовательность в соответствии с положением в таблице Д.И. Менделеев (экстраполяция от  $400$  на  $25^\circ\text{C}$ !) свидетельствуют о справедливости электростатической теории растворов и пригодности ее для предсказания величин констант диссоциации при высоких температурах и давлениях. Порядок предсказанных  $pK^0$  диссоциации щелочных галогенидов близок к экспериментальным величинам [12, 47]. Следует отметить, что величины углов наклона, полученные на основе экспериментальных данных, дают усредненные в диапазоне температур и давлений величины параметра  $a = 1 \div 4 \text{ \AA}$ .

Подставив величину  $\Delta G^0$  диссоциации из уравнений (1.39)–(1.41) в уравнения термодинамики, мы можем определить влияние температуры и давления на величины термодинамических функций процесса электролитической диссоциации, обусловленное свойствами растворителя и природой диссоциирующего вещества.

Рассматривая (рис. 5, 6) зависимость диэлектрической проницаемости  $\ln \epsilon$  от температуры и давления в интервале  $25\text{--}800^\circ\text{C}$  и  $1\text{--}5000$  бар, мы пришли к выводу о возможности допущения [40] для давлений вблизи  $P_{\text{ст}}$ :

$$\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}\right)_T = \beta_T; \quad (1.45)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P = \gamma. \quad (1.46)$$

Таблица 13

 $\Delta G^0$  электролитической диссоциации некоторых веществ как функции величины, обратной диэлектрической проницаемости воды

Вещество	Литературный источник	Интервал температур, °С	Интервал давлений, бар	Коэффициенты уравнений (1.39) – (1.41), ккаль/моль				рК <sup>0</sup> диссоциации при 25°С, 1 атм (экстраполяция)
				$\Delta G^{00}$	наклон $\frac{ z_1 z_2  e^2 N}{a}$	среднеквадратичная погрешность	коэффициент корреляции	
H <sub>2</sub> O	[34, 117, 121]	0–800	1–3500	17,40	233	1,2	0,995	–
NH <sub>4</sub> OH	[126]	0–700	1–5000	4,18	250	1,1	0,991	–
HBr	[125]	400–800	400–3500	–7,89	171	1,7	0,977	–4,18
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	[128]	400–700	400–4000	–2,29	117	1,4	0,957	–0,58
KHSO <sub>4</sub>	[123]	400–700	320–3500	–1,24	82,5	0,9	0,966	–0,13
NaI	[77]	400–800	320–3500	–4,04	88,4	0,5	0,990	–2,13
NaBr	[127]	400–800	600–3500	–2,58	83,9	1,1	0,982	–1,11
NaCl	[124]	400–800	320–3500	–2,25	85,1	1,0	0,984	–0,85
KCl	[130, 83, 84, 91]	300–750	320–3500	–2,22	62,7	1,5	0,954	–1,04
LiCl	[104]	300–750	400–5000	0,50	98,5	0,9	0,960	1,29
RbCl	[86]	450–750	400–5000	–3,50	72,5	0,5	0,980	–1,89
HCl	[85]	400–700	300–4000	–4,11	73,0	2,5	0,893	–2,33
KOH	[85]	400–700	300–4000	0,55	67,6	1,1	0,971	1,04
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[34]	0–200	Насыщ. пара	3,13	431	0,1	0,999	–
HCO <sub>3</sub> <sup>–</sup>	[34]	0–200	" "	6,74	581	0,2	0,999	–
HSO <sub>4</sub> <sup>–</sup>	[101, 108, 34, 116]	0–200	" "	–2,84	436	0,1	0,999	–
DSO <sub>4</sub> <sup>–</sup>	[100]	0–200	" "	–2,07	416	0,1	0,999	–
HNO <sub>3</sub>	[99]	0–200	" "	–4,23	190	0,3	0,967	–

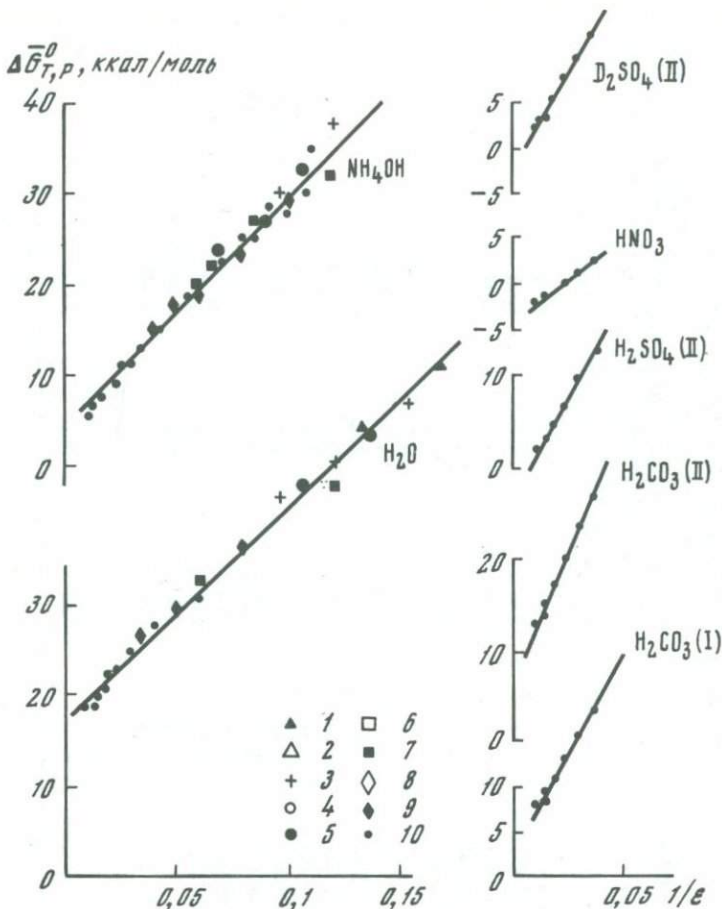


Рис. 4.  $\Delta G^0$  диссоциации электролитов как функция  $\epsilon^{-1}$  воды

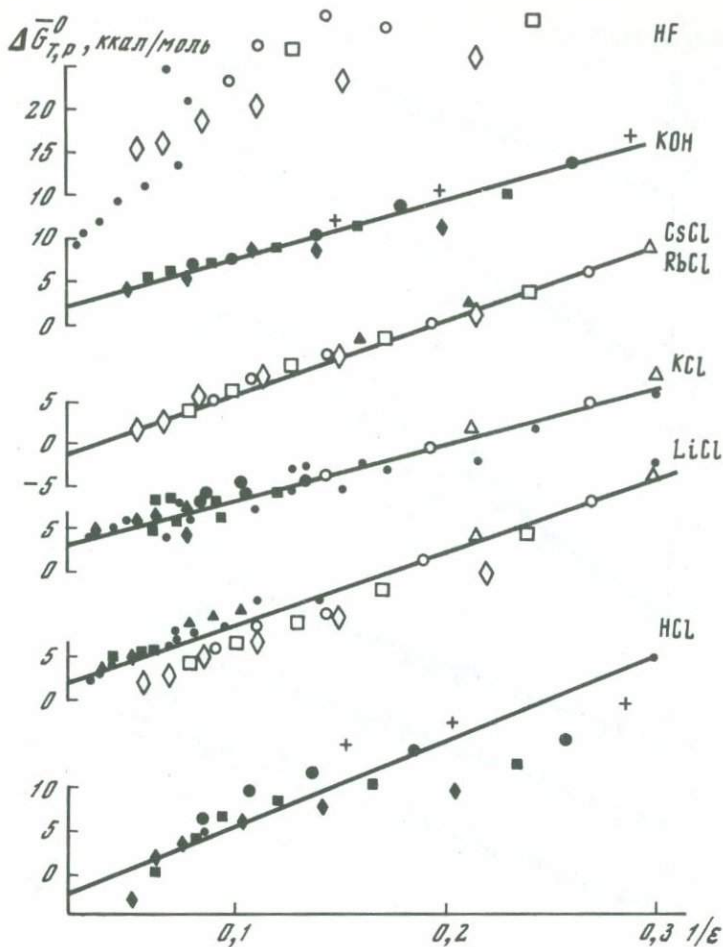
1 - 800°; 2 - 750; 3 - 700; 4 - 650; 5 - 600; 6 - 550; 7 - 500; 8 - 450; 9 - 400°; 10 - прочие изотермы

К аналогичному выводу приводит рассмотрение табл. 14 и 15, в которых представлены результаты опубликованной позже работы [94].

Принимая  $\Delta G_{T,P}^{00}$  независимым от температуры и давления, из уравнений (1.39)–(1.41) и (1.45)–(1.46) имеем

$$\Delta G_{T,P}^0 = \Delta G^{00} + \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon_{T_{CT}, P_{CT}}} \exp [-\gamma(T - T_{CT}) - \beta(P - P_{CT})]. \quad (1.47)$$

Согласно положительному знаку  $\beta$  и характеру изменения с температурой, повышение давления способствует диссоциации, и влияние давле-

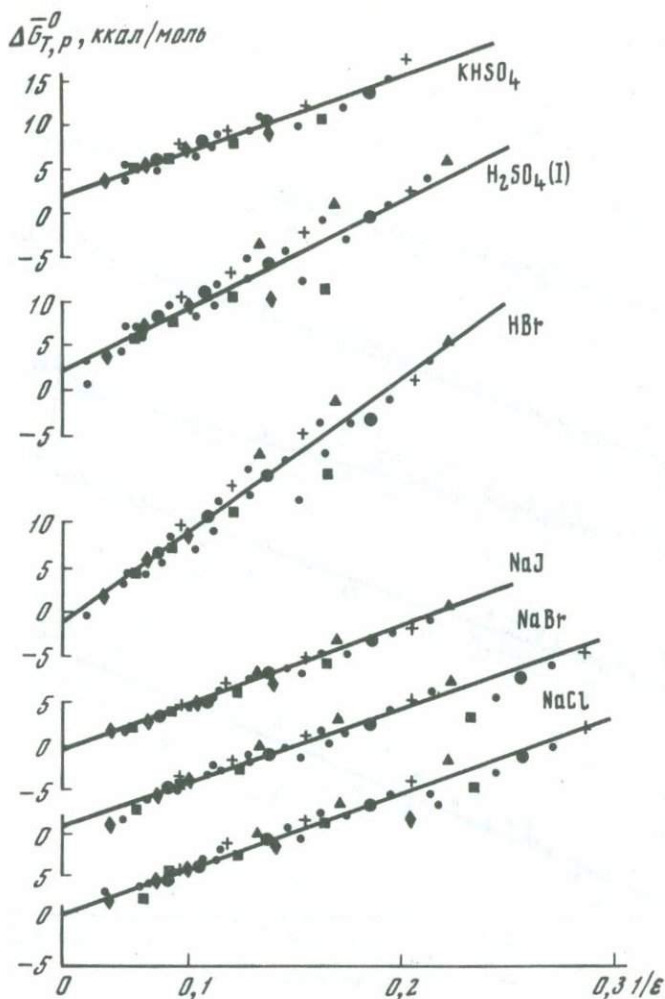


Р и с. 4 (продолжение)

ния на  $\Delta G^0$  диссоциации мало при низких температурах, резко возрастает около критической температуры воды и затем падает.

Согласно отрицательному знаку  $\gamma$  и характеру изменения с давлением, повышение температуры снижает диссоциацию, влияние температуры на  $\Delta G^0$  диссоциации сильнее выражено при низких давлениях и несколько уменьшается с ростом давления. Иными словами, влияние температуры обратно по знаку влиянию давления и мало зависит от давления в системе, в то же время влияние давления имеет резкий максимум в районе критической температуры воды.

В общем случае величины параметра  $a$  [уравнения (1.39)–(1.41)] и коэффициентов  $\gamma$  и  $\beta$  [уравнения (1.45)–(1.46)] зависят от давления и температуры.



Р и с. 4 (окончание)

В таком случае

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_P = -\frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \left[ \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P \right]; \quad (1.47a)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Delta G^0}{\partial T^2}\right)_P &= \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \left\{ \left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial^2 \ln a}{\partial T^2}\right)_P - \right. \\ &\left. - \left[ \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P \right]^2 \right\}; \quad (1.47b) \end{aligned}$$

$\gamma \cdot 10^3, \text{град}^{-1}$

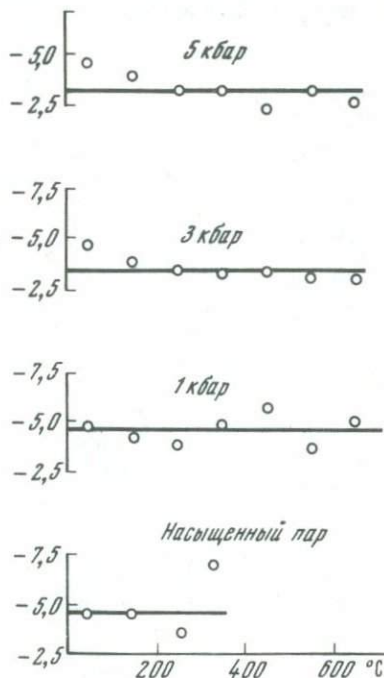
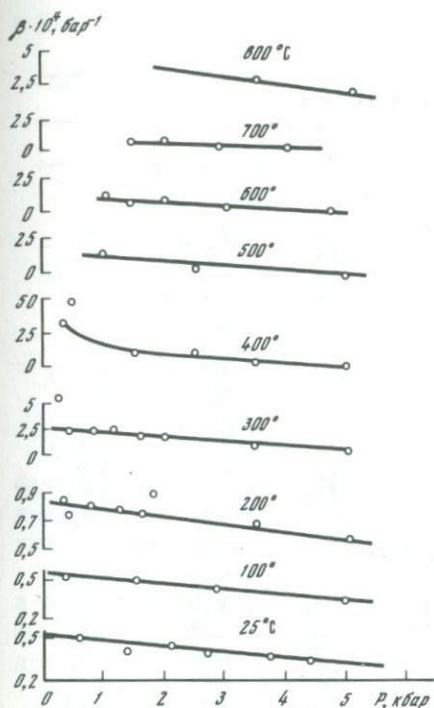


Рис. 5. Величина  $\beta = (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$  воды как функция давления при различных температурах

Рис. 6. Величина  $\gamma = (\partial \ln \epsilon / \partial T)_P$  воды как функция температуры при различных давлениях

$$\left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial P} \right)_T = - \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \left[ \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \ln a}{\partial P} \right)_T \right]; \quad (1.47\text{в})$$

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta G^0}{\partial P^2} \right)_T = \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \left\{ \left( \frac{\partial^2 \ln \epsilon}{\partial P^2} \right)_T + \left( \frac{\partial^2 \ln a}{\partial P^2} \right)_T - \left[ \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial \ln a}{\partial P} \right)_T \right]^2 \right\}. \quad (1.47\text{г})$$

Отметим, что отношения производных будут содержать только члены в квадратных и фигурных скобках.

Таблица 14

Величины коэффициента  $\beta = \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T \cdot 10^5$

Температура, °C	Давление, кбар					
	насыщ. пара	1	2	3	4	5
		По работе [94]				
25	4,67	3,8	3,1	2,6	2,1	1,8
50	4,94	4,0	3,3	2,7	2,3	1,9
100	6,34	4,8	3,8	3,1	2,6	2,2
150	9,02	6,0	4,6	3,6	2,9	2,4
200	14,00	7,8	5,7	4,2	3,3	2,7
250	24,66	10,6	7,1	5,0	3,8	3,0
300	55,52	15,0	8,9	5,9	4,2	3,2
350	275,0	22,5	11,1	6,9	4,7	3,5
400	—	34,9	14,0	8,0	5,2	3,7
450	—	54,0	17,7	9,4	5,9	4,0
500	—	80,5	22,8	11,2	6,7	4,4
550	—	106,7	28,0	13,6	8,2	5,1
600	—	118,2	33,9	16,2	9,5	5,9
		По работе [62]				
0	4,92	4,35	3,90	3,71	3,60	3,54
25	4,61	3,96	3,58	3,34	3,19	3,09
50	4,89	4,08	3,59	3,26	3,03	2,87
100	6,43	4,91	4,00	3,39	2,95	2,61
150	9,15	6,26	4,67	3,64	2,90	2,34
200	13,64	8,19	5,61	4,02	2,92	2,10
250	23,33	11,41	7,06	4,63	3,02	1,86
300	59,73	17,23	9,12	5,20	2,77	1,11

Таблица 15

Величины коэффициента  $-\gamma = \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P \cdot 10^3$ , по [94]

Температура, °C	Давление, кбар					
	насыщ. пара	1	2	3	4	5
25	4,55	4,5	4,4	4,4	4,4	4,3
50	4,62	4,5	4,4	4,3	4,3	4,2
100	4,66	4,4	4,2	4,1	4,0	4,0
150	4,71	4,3	4,0	3,9	3,8	3,7
200	4,90	4,1	3,8	3,6	3,5	3,4
250	5,50	4,0	3,6	3,4	3,3	3,2
300	7,42	4,1	3,5	3,2	3,1	3,0
350	18,24	4,4	3,5	3,2	3,0	3,0
400	—	5,0	3,6	3,2	3,0	2,9
450	—	5,7	3,7	3,2	3,0	2,9
500	—	8,0	3,6	3,0	2,7	2,6
550	—	5,5	3,1	2,3	1,9	1,7
600	—	2,9	1,4	0,7	0,3	0,1

Полагая параметр  $a$  и коэффициенты  $\beta$  и  $\gamma$  независимыми от давления и температуры в рассматриваемой области, имеем

$$\Delta S^0 = - \left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)_P = \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \gamma; \quad (1.48)$$

$$\frac{\Delta C_P^0}{T} = - \left( \frac{\partial^2 \Delta G^0}{\partial T^2} \right)_P = - \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \gamma^2; \quad (1.49)$$

$$\Delta V^0 = \left( \frac{\partial \Delta G^0}{\partial P} \right)_T = - \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \cdot \beta_T; \quad (1.50)$$

$$\Delta K^0 = - \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial P^2} \right)_T = - \frac{|z_i z_j| e^2 N}{a \epsilon} \cdot \beta_T^2. \quad (1.51)$$

Ввиду отрицательности коэффициента  $\gamma$  при всех давлениях величины функций  $\Delta S^0$  и  $\Delta C_P^0/T$  возрастают по модулю и остаются отрицательными при всех температурах и давлениях, причем это возрастание слабее выражено для более высоких давлений.

Ввиду положительного знака коэффициента  $\beta$  величины функций  $\Delta V^0$  и  $\Delta K^0$  остаются отрицательными при всех давлениях, убывают с давлением по модулю, и это уменьшение величины  $\Delta V^0$  и  $\Delta K^0$  замедляется с давлением из-за уменьшения  $\beta$  с давлением.

Из уравнений (1.50)–(1.51) имеем

$$\Delta \beta^0 = \frac{\Delta K^0}{\Delta V^0} = (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T; \quad (1.52)$$

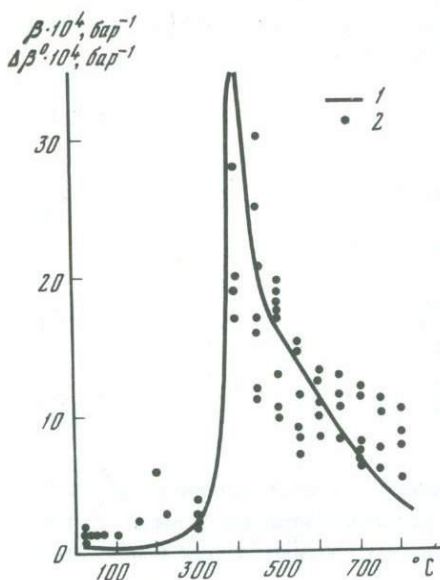
$$\frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} = - (\partial \ln \epsilon / \partial T)_P / (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T. \quad (1.53)$$

Как видно из уравнений (1.52)–(1.53), величины  $\Delta \beta^0$  диссоциации и отношение  $\Delta S^0 / \Delta V^0$  зависят от скорости изменения диэлектрической проницаемости воды с температурой и давлением и не зависят от природы диссоциирующего вещества. Эти закономерности были установлены эмпирически в работах [96, 102–103] и в нашей работе [43]. Уравнения (1.52)–(1.53) дают физическое объяснение этим фактам.

На рис. 7 в виде точек представлены величины  $\Delta \beta^0 = (\partial^2 \ln K^0 / \partial P^2) / (\partial \ln K^0 / \partial P)_T$  электролитической диссоциации, определенные на основе экспериментальных данных для различных веществ (см. табл. 5 и 7). Согласие величин  $\Delta \beta^0$  и  $\beta$  вполне удовлетворительное, если принять во внимание, что обе функции получены дифференцированием не столь уж прецизионных данных.

Рассматривая экспериментальный материал для 30 электролитов, Л. Хеллер [96] установил, что величина  $\Delta S^0 / \Delta V^0$  диссоциации при 25°C и 1 атм не зависит от природы электролита и составляет 1,05 кал/град·см<sup>3</sup>. В работах [102, 103] аналогичная зависимость обнаружена для уксусной





Р и с. 7. Сравнение экспериментальных величин  $\Delta\beta^0$  диссоциации электролитов и величин  $\beta$

$$1 - \beta = (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T; \quad 2 - \Delta\beta^0 = (\partial^2 \ln K^0 / \partial P^2)_T / (\partial \ln K^0 / \partial P)_T$$

кислоты при 25–225°С и давления насыщенного пара. В табл. 16 проведено сравнение экспериментальных и рассчитанных из электростатической теории величин  $\Delta S^0 / \Delta V^0$  электролитов.

Близость сравниваемых величин позволяет нам с большей уверенностью использовать найденные величины  $\Delta\beta^0$  диссоциации и правило Л. Хеплера  $\Delta S^0 / \Delta V^0 = \text{const}$  для определения влияния давления на диссоциацию электролитов при различных температурах.

Более строгое решение, учитывающее влияние температуры и давления на  $a$ , дают выражения (1.47а)–(1.47г):

$$\Delta\beta^0 = - \frac{\left(\frac{\partial^2 \ln \epsilon}{\partial P^2}\right)_T + \left(\frac{\partial^2 \ln a}{\partial P^2}\right)_T - \left[\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T\right]^2}{\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T}; \quad (1.52a)$$

$$\frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} = - \frac{\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T}. \quad (1.53a)$$

Величины  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta C_P^0$ ,  $\Delta V^0$ ,  $\Delta K^0$  определяются природой диссоциирующего вещества и зависимостью диэлектрической проницаемости растворителя от температуры и давления.

Т а б л и ц а 16

Сравнение экспериментальных величин  $\Delta S^0 / \Delta V^0$  диссоциации [96, 102, 103] и найденных по уравнению (1.53) (в кал/град·см<sup>3</sup>)

Температура, °С	Экспериментальные данные	$\frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} = - \frac{(\partial \ln \epsilon / \partial T)_P}{(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T}$	$\frac{\Delta S^0}{\Delta V^0} = - \frac{(\partial \ln \epsilon / \partial T)_P}{\Delta\beta^0_{\text{эксп}}}$
25	1,0	2,4	0,7
100	0,8	1,8	0,8
200	0,8	1,3	0,5

Таблица 17

Сравнение предсказанных по уравнению (1.57) и экспериментальных величин констант диссоциации электролитов при 25–250°С

Температура, °С						Экспериментальные либо расчетные данные *
25	50	100	150	200	250	
1	2	3	4	5	6	7
			$\text{HNO}_3^0$			
-1,52	-1,14	-0,59	-0,04	0,51	1,10	[109]
-1,52	-1,18	-0,57	-0,08	0,52	1,10	0,65
			$\text{H}_3\text{PO}_4^0$			
2,15	2,29	2,61	2,96	3,35	3,82	[110]
2,15	2,29	2,62	2,90	3,42	3,98	0,90
			$\text{H}_2\text{PO}_4^-$			
7,21	7,20	7,33	7,57	7,91	8,36	[110]
7,21	7,16	7,27	7,41	8,02	8,77	1,50
			$\text{H}_3\text{BO}_3^0$			
9,23	9,08	8,95	8,94	9,03	9,13	[111]
9,23	9,03	8,90	8,83	9,30	9,92	1,50
			$\text{H}_4\text{SiO}_4^0$			
9,77	—	—	8,86	8,86	9,04	[135]
9,77	9,43	9,01	8,74	8,95	9,31	1,20
			$\text{H}_3\text{AlO}_3^0$			
6,92	6,63	6,32	6,23	6,28	6,45	[61]
6,92	6,68	6,39	6,18	6,31	6,55	0,85
			$\text{H}_2\text{BeO}_2^0$			
10,46	9,97	9,27	8,83	8,55	8,42	[56]
10,46	9,94	9,21	8,68	8,54	8,56	0,85
			$\text{H}_2\text{ZnO}_2^0$			
11,48	10,54	9,19	8,35	7,87	7,64	[63]
11,48	10,67	9,41	8,45	7,76	7,24	0,25
			$\text{HZnO}_2^-$			
12,82	12,31	11,66	11,37	11,30	11,41	[63]
12,82	12,31	11,65	11,21	11,33	11,65	1,40
			$\text{Zn(OH)}_2^0$			
6,55	6,82	7,40	8,04	8,70	9,40	[63]
6,55	6,80	7,45	8,05	9,26	10,62	2,20
			$\text{Be(OH)}_2^0$			
4,52	3,91	3,04	2,53	2,37	2,37	[63]
4,52	4,17	3,61	3,18	2,85	2,58	0
			$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$			
6,57	6,50	6,46	6,54	6,69	6,89	[56]
6,57	6,47	6,45	6,49	6,91	7,46	1,20

Таблица 17 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
			UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>			
6,76	6,27	5,68	5,41	5,45	5,50	[61]
6,76	6,40	5,89	5,52	5,38	5,34	0,50
			UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>			
8,92	8,90	9,06	9,36	9,76	10,25	[61]
8,92	8,89	9,04	9,25	10,05	11,02	1,90
			Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>			
11,34	10,91	10,56	10,44	10,49	—	[66]
11,34	10,96	10,52	10,24	10,51	11,02	1,45
			HgOH <sup>+</sup>			
10,56	10,17	9,70	9,54	9,57	—	[66]
10,56	10,17	9,69	9,38	9,54	10,33	1,25
			Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>			
7,80	7,64	7,55	7,68	7,95	8,33	[61]
7,80	7,64	7,54	7,51	7,87	8,47	1,30
			Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>			
8,30	8,58	9,32	10,23	11,26	12,38	[61]
8,30	8,56	9,26	9,92	11,31	12,88	2,60
			Al(OH) <sup>+</sup>			
9,00	8,93	9,10	9,58	10,26	11,10	[61]
9,00	8,96	9,10	9,30	10,10	11,06	1,90
			AgCl <sup>0</sup>			
3,27	3,10	2,88	2,88	2,87	3,07	[136]
3,27	3,15	2,92	2,90	2,94	3,04	0,40
			AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>			
1,91	1,72	1,58	1,57	1,70	1,77	[136]
1,91	1,84	1,76	1,70	1,73	1,79	0,25
			BaCl <sup>+</sup>			
0,26	—	—	—	—	1,90	[130]
0,26	0,46	0,85	1,17	1,64	2,11	0,65
			PbCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>			
-0,04	—	0,86	1,20	1,86	—	[70]
-0,04	0,24	0,76	1,20	1,80	2,42	0,80
			PbCl <sup>+</sup>			
1,38	—	1,84	2,23	2,76	—	[70]
1,38	1,55	1,90	2,20	2,70	3,26	0,80
			HgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>			
6,68	6,29	6,03	5,94	5,97	—	[66]
6,68	6,42	6,08	5,86	5,92	6,09	0,75
			HgCl <sup>+</sup>			
7,23	6,97	6,69	6,64	6,74	—	[66]
7,23	7,00	6,72	6,56	6,74	7,04	0,95

Таблица 17 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7
			HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>			
1,01	1,02	1,04	1,05	1,06	—	[66]
1,01	1,02	1,04	1,07	1,16	1,24	0,25
			HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
0,59	0,47	0,27	0,12	0,0	—	[66]
0,59	0,54	0,47	0,37	0,34	0,31	0
			NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			
0,65	—	—	—	—	2,52	[53]
0,65	0,84	1,21	1,53	2,00	2,50	0,70
			MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>			
2,40	2,63	3,06	3,50	4,00	4,50	[105]
2,40	2,59	3,02	3,39	4,05	4,76	1,10
			CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>			
2,03	2,17	2,50	2,91	3,36	3,85	[30, 140]
2,03	2,18	2,52	2,81	3,34	3,92	0,90
			NiSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>			
2,43	2,59	2,90	3,71	—	—	[57]
2,43	2,62	3,04	3,41	4,07	4,78	1,10
			CoSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>			
2,54	2,75	3,10	3,92	—	—	[57]
2,54	2,72	3,13	3,49	4,14	4,84	1,10
			UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>			
3,00	3,37	4,39	5,68	7,15	—	[61]
3,00	3,53	4,62	5,55	7,02	8,60	2,20
			UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>			
1,13	1,19	1,30	1,42	1,53	—	[61]
1,13	1,18	1,29	1,40	1,60	1,82	0,35
			UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>			
9,87	9,99	10,47	11,18	12,04	13,01	[61]
9,87	9,94	10,31	10,71	11,83	13,14	2,40
			UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>			
6,88	6,70	6,52	6,80	7,35	8,09	[61]
6,88	6,79	6,80	6,86	7,37	7,59	1,30

\* Для экспериментальных данных указан литературный источник; расчетные данные получены по уравнению (1.57) для указанной в таблице величины  $z_1 z_j / a$  (колонка 7).

Таблица 18

Величины параметра  $z_i z_j / a$  (1 — из экспериментальных данных  $pK^0$  диссоциации; 2 — из термохимических радиусов ионов [21])

Вещество	1	2	Вещество	1	2
HF <sup>0</sup>	1,16	0,75	Hg(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1,45	0,79
HBr <sup>0</sup>	0,52	0,51	HgOH <sup>+</sup>	1,25	—
HCl <sup>0</sup>	0,22	0,55	NaCl <sup>0</sup>	0,26	0,36
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,35	0,49	NaBr <sup>0</sup>	0,25	0,34
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,32	—	NaI <sup>0</sup>	0,27	0,31
DSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,25	—	KCl <sup>0</sup>	0,19	0,32
HNO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0,65	0,53	LiCl <sup>0</sup>	0,22	0,39
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,90	—	RbCl <sup>0</sup>	0,30	0,35
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,50	—	KHSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,25	0,29
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0,75	—	MgSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,10	1,30
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,75	—	CaSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0,90	1,19
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,20	—	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,70	0,61
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1,50	—	UO <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	2,20	—
H <sub>3</sub> AlO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0,85	—	UO <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0,35	—
H <sub>2</sub> BeO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,85	—	CoSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,10	1,22
H <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,25	—	NiSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	1,10	1,22
HZnO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1,40	—	UO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	2,40	—
NH <sub>4</sub> OH <sup>0</sup>	0,75	0,35	UO <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,30	—
KOH <sup>0</sup>	0,20	0,37	AgCl <sup>0</sup>	0,40	0,34
AlOH <sup>2+</sup>	1,90	1,52	AgCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,25	0,34
Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,60	—	BaCl <sup>+</sup>	0,65	0,64
Al(OH) <sub>3</sub> <sup>0</sup>	1,30	—	PbCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,80	0,64
UO <sub>2</sub> OH <sup>+</sup>	1,90	—	PbCl <sup>+</sup>	0,80	0,64
UO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,50	—	HgCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,75	0,68
Zn(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	0,0	0,90	HgCl <sup>+</sup>	0,95	0,68
ZnOH <sup>+</sup>	2,20	—	HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,25	0,68
Be(OH) <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1,20	—	HgCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0	0,68

В табл. 17 представлены данные расчета и экспериментов, выполненных после публикации работы [40]. Тот факт, что электростатическая теория позволяет описать влияние температуры и давления на равновесие электролитической диссоциации веществ в воде, свидетельствует о преобладающем вкладе кулоновской составляющей в величину изменения энергии диссоциации. К аналогичному выводу пришли авторы [82] при рассмотрении влияния давления на диссоциацию ряда веществ при 25°C.

Полагая электростатическую энергию диссоциации равной

$$\Delta G = \frac{e^2 N}{2\epsilon} \sum \left( \frac{z^2}{r_{\text{прод}}} - \frac{z^2}{r_{\text{исх. в-в}}} \right) = \frac{e^2 N}{2\epsilon} \Theta \quad (1.54)$$

и используя соотношения термодинамики, авторы получили выражения для термодинамических функций диссоциации:

$$\Delta G_P^0 - \Delta G_{P_{ст}}^0 = \Delta V_{P_{ст}}^0 \Phi^* ; \quad (1.54a)$$

$$\Delta V_P^0 = \Delta V_{P_{ст}} \cdot \Phi^{*2} / P^2 ; \quad (1.54б)$$

$$\Delta S_P^0 = \Delta S_{P_{ст}}^0 - m^* \cdot \Phi^* ; \quad (1.54в)$$

$$\Delta H_P^0 = \Delta H_{P_{ст}}^0 - n^* \cdot \Phi^* , \quad (1.54г)$$

где

$$m^* = \frac{e^2 N \Theta}{2 \epsilon_{P_{ст}}} \left[ \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_{P_{ст}} \left( \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P} \right)_T - \frac{\partial (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T}{\partial T} \right] ; \quad (1.55)$$

$$n^* = \Delta V_{P_{ст}}^0 - T \cdot \frac{\partial \Delta V_{P_{ст}}^0}{\partial T} . \quad (1.56)$$

Величина  $\Phi^*$  определяется уравнением (1.28).

Представленный [82] материал показывает, что простейшая электростатическая теория диссоциации позволяет предсказать влияние давления на величину константы диссоциации до давлений в десятки килобар.

Указанные выше закономерности были получены в предположении независимости параметра  $a$  от температуры и давления. Из уравнений (1.47а)–(1.47г) следует, что изменением параметра  $a$  можно пренебречь в области температур и давлений, где производные по температуре и давлению величин  $\ln a$  существенно меньше (по модулю) производных величин  $\ln \epsilon$ .

Для большинства электролитов, исследованных при низких температурах, параметр  $a$  в несколько раз меньше, чем для большей части электролитов, исследованных при высоких температурах. Аммиак, вода и угольная кислота изучались при низких температурах и высоких давлениях и при высоких температурах и высоких давлениях. Средний (в большом диапазоне температур и давлений) параметр  $a$  для  $H_2O$ ,  $NH_4OH$ ,  $H_2CO_3$  в 2–3 раза больше, чем при низких температурах. Следовательно, увеличение температуры ведет к перестройке структуры, к изменению составляющих энергии диссоциации таким образом, что наблюдается увеличение параметра  $a$ , в величину которого мы включили все факторы, отличные от кулоновской составляющей энергии.

Большой интерес представляет изменение величины параметра  $a$  в зависимости от природы электролита. В табл. 18 представлены имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные величины параметра  $a$ , найденные подстановкой экспериментальных констант электролитической диссоциации в уравнения (1.41а)–(1.41). Для симметричных электролитов — солей величины параметра  $a$  совпадают либо несколько превышают значение, полученное из суммы термодинамических ионных радиусов [20].

## ВЫВОДЫ

Мы надеемся, что дальнейшие экспериментальные исследования помогут уточнить и расширить пределы применимости установленных нами основных закономерностей изменения величин термодинамических функций процесса диссоциации электролитов в ходе природного гидротермального минералообразования.

Однако ряд полезных для геохимии выводов о роли процесса электролитической диссоциации можно сделать сейчас.

Опираясь на уравнения (1.39)–(1.41), можно записать (в моль/кг  $H_2O$ )

$$pK_{T,P}^0 = \frac{298,15}{T} pK_{298,1 \text{ атм}}^0 + \frac{|z_i z_j| e^2 N}{2,303 R T a} \left( \frac{1}{\epsilon_{T,P}} - 0,01276 \right). \quad (1.57)$$

Ход изменения констант диссоциации с температурой и давлением показан в таблицах (Приложение). Это предсказание тем точнее, чем больше удельный вес электростатического вклада в величину энергии диссоциации и чем точнее наши данные о величине параметра  $a$  в рассматриваемом диапазоне температур и давлений.

Рассмотрение таблиц (Приложение) показывает, что в ходе изменения температуры и давления минералообразующего водного раствора [55] происходит постепенное изменение констант электрической диссоциации. Абсолютная величина изменения констант диссоциации составляет 1–6 порядков. По изменению электролитической диссоциации при движении из глубинных зон к поверхности Земли выделяются две группы электролитов: с возрастающей диссоциацией ("сильные" при  $25^\circ C$  и 1 атм) и с убывающей диссоциацией ("слабые" при  $25^\circ C$  и 1 атм). У электролитов промежуточной силы ( $pK = 4 \div 7$  при  $25^\circ C$  и 1 атм) эффект влияния температуры и давления на диссоциацию при движении вдоль кривой термобарозависимости выражен слабее.

По мере роста температуры и давления в области изменения этих параметров в ходе природного минералообразования происходит нивелирование индивидуальности отдельных веществ по способности диссоциировать. Следовательно, процесс электролитической диссоциации (комплексобразования) способствует разделению геохимических пар элементов тем более, чем ближе условия минералообразования к условиям земной поверхности.

Различие между константами устойчивости комплексов различных веществ значительнее, чем изменение констант устойчивости с температурой и давлением (в рамках условий природного минералообразования). Следовательно, изменение доли данного вида частиц ("форма переноса") от всех видов частиц какого-либо элемента в большей степени зависит от изменения состава раствора (особенно рН раствора), чем от изменения температуры и давления в системе (в рамках мыслимых изменений этих параметров в ходе процессов природного минералообразования).

Очень часто возникают вопросы: какова константа электролитической диссоциации вещества при некоторых повышенных температурах и давлениях, каким путем вычислить или оценить ее значение.

Корректным решением является расчет по уравнениям

$$\begin{aligned}
 -RT \ln K_{T, P_{\text{ст}}}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{P_{\text{ст}}}^0 dT - \\
 - T \int_{298}^T \Delta C_{P_{\text{ст}}}^0 d \ln T; & \quad (1.19)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -RT \ln K_{T, P}^0 &\approx -RT \ln K_{T, P_{\text{ст}}}^0 + \Delta V_{P_{\text{ст}}}^0 (P - P_{\text{ст}}) - \\
 - \int_{P_{\text{ст}}}^P \Delta K_T^0 dP^2. & \quad (1.29)
 \end{aligned}$$

При недостатке необходимой термодинамической информации можно воспользоваться описанными в этой главе приближительными решениями, из которых наиболее полезными оказались следующие.

Для расчета константы при температурах до 200–250°C и давлении насыщенного пара

$$\begin{aligned}
 -RT \ln K_{T, P_{\text{ст}}}^0 &= \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \Delta C_{P_{298}}^0 [T - T^2/596,3 - \\
 - 149,1]. & \quad (1.25)
 \end{aligned}$$

Для учета влияния давления на константу диссоциации до давлений в несколько килобар в жидкой воде (параметр  $b_T$  в табл. 4) и сверхкритическом водяном паре плотностью 0,5–1 г/см<sup>3</sup> (параметр  $b_T = 1/2 (\partial \ln \epsilon / \partial P)_T$ )

$$-RT \ln K_{T, P}^0 = -RT \ln K_{T, P_{\text{ст}}}^0 + \frac{\Delta V_{T, P_{\text{ст}}}^0 (P - P_{\text{ст}})}{[1 + b_T (P - P_{\text{ст}})]}. \quad (1.27) - (1.32)$$

Величину  $\Delta V_{T, P_{\text{ст}}}^0$  можно оценить по соотношениям (1.36б) и (1.50):

$$\begin{aligned}
 \Delta V_{T, P_{\text{ст}}}^0 &= \Delta V_{298}^0 \cdot \frac{T}{298,15} \cdot \frac{(\partial \ln \epsilon / \partial P)_T}{(\partial \ln \epsilon / \partial P)_{298}} = \Delta V_{298}^0 \cdot \frac{T}{298,15} \times \\
 &\times \frac{(\partial \ln \rho / \partial P)_T}{(\partial \ln \rho / \partial P)_{298}}.
 \end{aligned}$$

Для оценки величин констант во всей области температур и давлений гидротермального минералообразования

$$\begin{aligned}
 pK_{T, P}^0 &= \frac{298,15}{T} pK_{298, 1 \text{ атм}}^0 + \frac{72570 |z_i z_j|}{aT} \left( \frac{1}{\epsilon_{T, P}} - 0,01276 \right) + \\
 + \lg \rho_{T, P}. & \quad (1.57)
 \end{aligned}$$

По таблицам (Приложение) находим страницы, соответствующие величине  $pK_{298,1 \text{ атм}}^0$  вещества, и по значению  $pK^0$  при любых других температуре и давлении подбираем величину параметра  $a$ , которая наилучшим образом описывает температурную и барическую зависимость константы. При наличии величины константы только в одной точке параметр  $a$  можно принять (приближенно) равным сумме радиусов ионов [20].

## ГЛАВА 2

### ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Растворение твердого вещества в растворителе осуществляется за счет энергии взаимодействия частиц растворяющегося вещества с частицами растворителя. Однако количественный учет этого процесса до настоящего времени не был возможен из-за несовершенства наших представлений о жидком состоянии вещества и энергиях межмолекулярных, ион-молекулярных и ион-ионных взаимодействий.

В работе [6] рассмотрены основные представления о растворимости неорганических веществ в водных растворах с целью выяснить возможность предсказания влияния температуры и давления на величину растворимости, и авторы пришли к выводу, что "до сих пор еще не найдены зависимости для количественного расчета растворимости... Имеющийся материал дает основание для качественной оценки растворимости... Соли с высокой точкой плавления и соли с объемистыми многоатомными анионами имеют отрицательный температурный коэффициент. Легкоплавкие соли, как правило, лучше растворимы, их растворимость растет с ростом температуры..." (с. 14).

В работе [68] отмечается, что до настоящего времени количественный теоретический расчет растворимости в большинстве случаев остается невыполнимым. Успехи теории ограничиваются главным образом отысканием качественных и полуколичественных закономерностей, оправдывающихся в большем или меньшем числе случаев.

Основателем теории идеальных растворов является И.Ф. Шредер (1890 г.), который предложил термодинамическое соотношение для вычисления растворимости твердого неэлектролита в растворе жидкого неэлектролита, если процесс растворения протекает без взаимодействия растворяющегося вещества и растворителя (идеальная растворимость):

$$\ln N_s = \int_{T_{пл}}^T \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} dT, \quad (2.1)$$

где  $\Delta H_{пл}$  — энтальпия плавления твердого вещества в переохлажденную



жидкость при температуре  $T$ , давлении  $P$ ;  $N_s$  – мольная доля растворенного твердого вещества.

Д.Г. Гильдебрандт [10] учел величину межмолекулярного взаимодействия частиц растворенного вещества и растворителя через макроаналог этого взаимодействия – внутреннее давление компонентов раствора. Для системы растворенное вещество – вода уравнение имеет вид для регулярных растворов:

$$\ln \gamma_s = \frac{V_s}{RT} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^2 \left[ \sqrt{\frac{\Delta U_s}{V_s}} - \sqrt{\frac{\Delta U_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}} \right]^2, \quad (2.2)$$

где  $V_i$  – объем жидкости;  $\Delta U_i$  – внутренняя энергия испарения  $i$  жидкости;  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}} + n_s V_s}$  – объемная доля воды в растворе

( $\varphi_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$  для температур, удаленных от точки плавления растворяемого вещества).

Поскольку

$$\Delta U_i = \int_{V_i}^{v=\infty} (l_i - P) dV \approx (l_i - P) V_i = \left( T \frac{\alpha_i}{\beta_i} - P \right) V_i, \quad (2.3)$$

где

$$l_i = -T \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_P / \left( \frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T; \quad \alpha_i = \frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_P; \quad \beta_i = -\frac{1}{V_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial P} \right)_T$$

(переохлажденного расплава растворяемого твердого вещества и воды), то

$$\ln \gamma_s = \frac{V_s}{RT} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^2 \left[ \sqrt{T \frac{\alpha_s}{\beta_s} - P} - \sqrt{T \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\beta_{\text{H}_2\text{O}}} - P} \right]^2. \quad (2.2a)$$

Для давлений  $P \ll T \frac{\alpha_i}{\beta_i}$  можно принять

$$\ln \gamma_s = \frac{V_s}{R} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}^2 \left[ \sqrt{\alpha_s / \beta_s} - \sqrt{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} / \beta_{\text{H}_2\text{O}}} \right]^2. \quad (2.2b)$$

Следовательно, для регулярных растворов основным фактором, определяющим величину  $\ln \gamma_s$ , является разность внутренних давлений переохлажденного расплава растворяемого вещества и растворителя, выражаемая через разность отношений их упругих констант.

В.К. Семенченко [46] разработал теорию растворимости, связывая величину растворимости с диэлектрической постоянной растворителя, являющейся приближенной характеристикой молекулярного поля.

М.И. Шапаронов [68] развил методы учета взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя и получил уравнение, включающее коэффициенты, которые характеризуют различие в полях

частиц растворителя и растворенного вещества и способность этих частиц к взаимодействию:

$$RT \ln N_1 = RT \ln N_1^{иг} - \tau \beta \varphi_2^2, \quad (2.4)$$

где  $N_1$  — мольная доля вещества 1 в растворе;  $N_1^{иг}$  — мольная доля вещества 1 в идеальном растворе (уравнение Шредера);  $\varphi_2$  — объемная доля вещества 2 в растворе;  $\tau$  — коэффициент, учитывающий различие в молекулярных полях частиц растворителя и растворенного вещества и способность этих частиц к взаимодействию;  $\beta$  — функция среднего координационного числа молекул.

Величина отклонения реальной растворимости от идеальной, определяемой уравнением Шредера, зависит от  $\tau$  и  $\beta$  параметров уравнения (2.4).

Если обобщенные моменты и радиусы частиц веществ, образующих раствор, равны и нет эффективного взаимодействия между ними, то  $\tau = 0$  (идеальный раствор). При уменьшении разности обобщенных моментов растворимость приближается к идеальной.

Эффективное отталкивание ведет к уменьшению растворимости.

Эффективное притяжение или химическое взаимодействие ведет к увеличению растворимости.

Представленная теория ограничивается кругом геодинамных растворов, в то время как растворы электролитов относятся к гетеродинамным системам.

Процесс электролитической диссоциации неорганических веществ, сопряженный с процессом растворения их в водных растворах, не позволяет применить уравнение Шредера и его модификации для оценки растворимости электролитов в водных растворах.

Несомненно, успехи в изучении структуры водных растворов открывают перспективный путь для создания количественной теории растворимости [26–29]. Однако, на наш взгляд, успешное приложение любой теории к высокотемпературным водным растворам невозможно без учета равновесий ассоциации.

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ РАСТВОРЯЮЩЕГОСЯ ВЕЩЕСТВА

В настоящее время можно считать доказанным наличие двух основных типов диаграмм состояния двухкомпонентных водно-солевых систем.

I тип. Концентрация насыщенного водного раствора, равновесного с твердой и газообразной фазами, непрерывно увеличивается с ростом температуры. В растворах не наблюдаются критические явления, и давление пара над насыщенным раствором проходит через максимум.

II тип. Концентрация насыщенного водного раствора, равновесного с твердой и газообразной фазами, резко уменьшается при приближении к критической точке воды. Вблизи критической точки воды наблюдаются критические явления (нижняя критическая точка  $P$ ), система превращается в двухфазную вплоть до верхней критической точки  $Q$ , выше которой вновь возможно равновесное сосуществование двух растворов различной концентрации и твердой фазы.

Следует отметить, что для исследованных систем [36] нижняя критическая точка  $P$  почти совпадает с критической точкой чистой воды, а верхняя критическая точка лежит ниже точки плавления чистого твердого вещества.

Опираясь на методы термодинамики, мы попытались выяснить причины возникновения указанных двух типов диаграмм состояния и найти методику предсказания влияния температуры и давления на растворимость неорганических веществ в минералообразующих водных растворах [42].

Полагая явление электролитической диссоциации общим свойством растворенных в воде веществ, мы считаем возможным представить растворение как совокупность двух равновесий:

равновесия между твердой фазой и соответствующей ей нейтральной растворенной частицей

$$K_n A_m \text{ (тв)} = K_n A_m^0 \text{ (р-р)}, \quad (2.5)$$

равновесия диссоциации нейтральной растворенной частицы на ионы и ассоциации между ними

$$K_n A_m^0 \text{ (р-р)} = nK^+ + mA^-. \quad (2.6)$$

В таком случае общая концентрация растворенного вещества может быть представлена как сумма числа частиц, определяемых равновесием (2.5) —  $m_0$  и равновесиями типа (2.6) —  $m_i$ :

$$m_\Sigma = m_0 + m_i = a_0/\gamma_0 + a_i/\gamma_i, \quad (2.7)$$

где  $a_i$  — активность и  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -ой частицы;  $\gamma_0$  — коэффициент активности нейтральных частиц в растворе электролита, учитывающий взаимодействие нейтральных частиц с ионами.

Применяемый методический подход пригоден как для конгруэнтно, так и для инконгруэнтно растворяющихся веществ. В последнем случае необходимо принять во внимание несколько равновесий твердые вещества—водный раствор.

Для симметричного конгруэнтно растворяющегося электролита КА, образующего одну форму ассоциата  $KA^0$ , имеем

$$a_{KA^0} = L^0/K^0 = m_0 \gamma_0; \quad (2.5a)$$

$$a_{K^+} = a_{A^-} = \sqrt{L^0} = a_i, \quad (2.6a)$$

где  $K^0 = a_{K^+} a_{A^-} / a_{KA^0}$ ;  $L^0 = a_{K^+} + a_{A^-}$ .

Для несимметричного электролита типа  $MA_2$  имеем

$$a_{MA_2^0} = L^0/K_1^0 K_2^0 = m_0 \gamma_0; \quad (2.5b)$$

$$a_{MA^+} = L^0/K_2^0 a_{A^-}; \quad (2.6b)$$

$$a_{M^{2+}} = L^0/a_{A^-}^2; \quad (2.6b)$$

$$a_{A^-} = \sqrt{L^0/a_{M^{2+}}}; \quad (2.6b)$$

где  $L^0 = a_{M^{2+}} a_{A^-}^2$ ;  $K_1^0 = a_{MA^+} a_{A^-} / a_{MA_2^0}$ ;  $K_2^0 = a_{M^{2+}} a_{A^-} / a_{MA^+}$ .

На практике решение осуществляется итерационным путем.

Очевидно, что для определения растворимости по уравнению (2.7) достаточно знать величины хотя бы двух из трех (произведение растворимости  $L^0$ , константа диссоциации  $K^0$  и активность нейтральной растворенной частицы  $a_0$ ) термодинамических характеристик вещества КА. Величины  $L^0$  и  $K^0$  могут быть вычислены из термодинамических функций растворения и электролитической диссоциации растворяющегося вещества по уравнениям (1.19), (1.29).

Для области параметров гидротермального минералообразования (при недостатке соответствующих экспериментальных термодинамических данных) можно воспользоваться эмпирическими и теоретическими зависимостями констант процесса растворения и диссоциации.

Вдоль двухфазной кривой жидкость — пар воды изменение констант диссоциации  $K^0$  и произведений растворимости  $L^0$  электролитов вплоть до 200–250°C может быть описано уравнением (1.25), включающим только величины изменения термодинамических функций соответствующих процессов при 25°C и 1 атм.

Практически возможно широкое использование уравнения (1.25) для определения произведения растворимости и весьма ограниченное (из-за отсутствия величин  $\bar{C}_{P,2,9,a}^0$  комплексных частиц) — для определения констант диссоциации растворенных частиц. Поэтому в области параметров гидротермального минералообразования для определения величины  $K^0$  диссоциации электролитов можно воспользоваться уравнением (1.57), вытекающим из электростатической теории.

Следует отметить, что экспериментальная проверка уравнения (1.57) для 1-1 электролитов показала, что параметр  $a$  приблизительно равен сумме ионных радиусов в ассоциате (см. табл. 18).

В табл. 19 представлены результаты расчета растворимости ряда веществ по уравнению (2.7) на основе величин произведений растворимости по уравнению (1.19) или (1.25), величин констант диссоциации по уравнению (1.57) и величин коэффициентов активности по уравнению Дебая — Хюккеля. Величины термодинамических функций растворения и диссоциации представлены в табл. 20. Выбраны вещества, для которых известны термодинамические свойства при 25°C и 1 атм и насыщенные растворы которых допускают применение уравнения Дебая — Хюккеля.

Удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных величин растворимости в широком интервале концентраций и температур (рис. 8) свидетельствует о правильности принятой нами модели равновесий растворимости и справедливости уравнений (2.7), (1.25), (1.57).

Привлекает внимание увеличение молекулярной составляющей растворимости в общей величине концентрации насыщенного раствора. Это обстоятельство объясняет, почему метод электропроводности дает заниженные величины растворимости.

В связи с рассматриваемым вопросом хотелось бы обратить внимание на одну особенность, вытекающую из предположения о всеобщем характере ассоциации электролитов.

Таблица 19

Сравнение экспериментальных и рассчитанных величин растворимости [ уравнение (2.7) ] при повышенных температурах

Температура, °C	$\ln L^0$ по уравнению (1.19)	$\ln K^0$ по уравнению (1.57)	$\ln a_0$	$\gamma_i$ по уравнению Дебая - Хюккеля	$m_i = \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i}$	$m_0 = \frac{L^0}{K^0}$	$m_\Sigma$ по уравнению (2.7)	$m_\Sigma$ экспериментальные данные [49, 50]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
AgCl								
25	-22,46	-6,99	-15,47	0,996	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
50	-20,47	-6,47	-13,76	0,993	$3,61 \cdot 10^{-5}$	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$
100	-17,59	-6,40	-11,19	0,984	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$	$1,68 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
150	-15,74	-6,26	-9,48	0,971	$3,93 \cdot 10^{-4}$	$7,64 \cdot 10^{-5}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	-
200	-14,57	-6,34	-8,23	0,956	$7,18 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$9,85 \cdot 10^{-4}$	-
250	-13,89	-6,65	-7,24	0,940	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$7,17 \cdot 10^{-4}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
300	-13,56	-7,41	-6,15	0,920	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
AgBr								
25	-28,39	-10,07	-18,32	1,000	$6,84 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$6,95 \cdot 10^{-7}$	$7,16 \cdot 10^{-7}$
50	-25,81	-9,54	-16,27	0,998	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$8,59 \cdot 10^{-8}$	$2,58 \cdot 10^{-7}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
100	-21,99	-8,81	-13,18	0,994	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	-
150	-19,44	-8,16	-11,28	0,990	$6,07 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	$7,33 \cdot 10^{-5}$	-
200	-17,75	-8,16	-9,59	0,983	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$	$8,26 \cdot 10^{-5}$	-
250	-16,67	-8,26	-8,41	0,969	$2,48 \cdot 10^{-4}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$	$4,71 \cdot 10^{-4}$	-
300	-16,03	-8,80	-7,23	0,955	$3,46 \cdot 10^{-4}$	$7,24 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
TlCl								
25	-8,58	-1,40	-7,18	0,88	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$7,62 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
50	-7,33	-1,53	-5,80	0,83	$3,08 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	$3,31 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
100	-5,67	-1,86	-3,87	0,72	$8,16 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	-
150	-4,84	-2,22	-2,62	0,68	$1,31 \cdot 10^{-1}$	$7,28 \cdot 10^{-2}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$



Таблица 20

Величины термодинамических функций процесса растворения и электролитической диссоциации, использованные при вычислении  $\ln L^0$  и  $\ln K^0$  (в табл. 19, 21–23, 25–28) [34, 54]

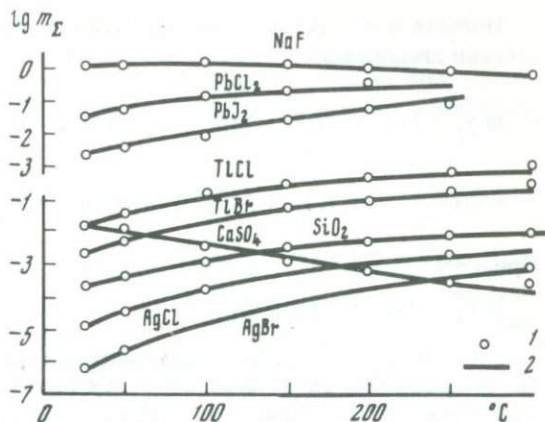
Вещество	Растворение					Диссоциация	
	$\Delta H_{298}^0$ , кал/моль	$\Delta S_{298}^0$ , кал/моль X Xград	$\Delta a$	$\Delta b$ , кал/ /моль X Xград	$\Delta c$	$pK_{298}$	$a, A$
AgCl	15660	7,897	-14,88	-80,2	2,70	3,04	2,94
AgBr	20268	11,657	-7,93	-101,2	—	4,37	3,09
TlCl	10164	17,033	-10,80	-110,3	—	0,61	3,21
TlBr	13571	20,763	-9,95	-123,8	—	0,75	3,35
PbCl <sub>2</sub>	5900	-1,962	-15,96	-268,3	2,12	2,12	3,01
PbI <sub>2</sub>	15260	14,456	$\Delta C_p = -111,7$			3,15	3,40
CaSO <sub>4</sub>	-4240	-34,5	-16,73	-262,9	—	2,30	3,36
NaCl	928	10,36	-10,98	-75,7	—	-0,85	4,0
NaBr	-172	13,15	-11,87	-84,9	—	-1,11	4,0
NaNO <sub>3</sub>	4900	21,35	-6,34	-85,5	—	-0,50	5,0
KCl	4115	17,98	-9,84	-96,8	-0,77	-1,0	5,0
KBr	4750	21,15	-10,65	-107,1	0,49	-1,25	5,0
KNO <sub>3</sub>	8337	27,47	-14,55	-80,4	—	0,23	5,0
TlF	248	3,983	-12,31	-83,5	—	0,10	2,22
AgNO <sub>3</sub>	5400	18,84	-8,76	-94,8	—	0,22	3,02
AgI	26830	16,384	-5,82	-138,8	—	-6,58	3,33
BaCl <sub>2</sub>	-3184	-0,46	-17,0	-248,64	—	-0,97	4,5
CaF <sub>2</sub>	4300	-36,36	-14,30	-174,98	+0,47	0,0	2,39
NaF	249	-1,51	-10,40	-50,88	0,33	-0,25	5,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-6358	-17,66	-27,13	-141,2	4,78	0,0	2,83
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5690	10,60	-28,77	-229,0	4,26	0,0	3,63
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-548	-3,33	-14,97	-218,5	—	0,0	3,28
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-7250	-18,5	-28,43	-149,7	6,5	0,0	3,08
CaWO <sub>4</sub>	5690	-20,1	-26,48	-294,25	—	2,0	3,63

Таблица 21

Сравнение экспериментальных и рассчитанных [уравнение (2.7)] величин

Вещество	$\ln L_{MA}^0$	$\ln K_{MA}^0$	$\ln a_{MA}^0$	$a_i$
CdSO <sub>4</sub> · 8/3 H <sub>2</sub> O	-5,2	-5,27	0,25	0,0814
ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	-5,10	-5,48	0,38	0,0782
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	-6,34	-5,41	-0,92	0,0421
NiSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	-5,51	-5,23	-0,28	0,0635
KClO <sub>3</sub>	-2,32	0,09	-2,41	0,31
KNO <sub>3</sub>	-0,31	0,53	-0,84	0,854
AgNO <sub>3</sub>	0,35	0,51	-0,16	1,19

Рис. 8. Сравнение экспериментальных (1) и рассчитанных (2) по уравнению (2.7) величин растворимости некоторых веществ в воде



Известно, что для многих веществ при 25°C величины коэффициентов активности определены и табулированы [5]. Однако при их использовании необходимо принять во внимание следующее обстоятельство.

Понижение давления пара над раствором по сравнению с давлением пара над чистым растворителем обусловлено энергией взаимодействия реально существующего в растворе числа частиц растворенного вещества (ионов и молекул):

$$\ln \gamma_2 - \ln \gamma_1 = \varphi_2 - \varphi_1 - \int_{m_1}^{m_2} \frac{1 - \varphi}{m} dm = \varphi_2 - \varphi_1 + \int_{m_1}^{m_2} \frac{\varphi}{m} dm - \int_{m_1}^{m_2} d \ln m, \quad (2.8)$$

где  $\gamma_i$  — средний коэффициент активности частиц растворенного электролита при его концентрации  $m_i$ ;  $\varphi = -55,51 \ln a_{\text{H}_2\text{O}}(i)/m_i \nu$  — осмотический коэффициент;  $1 + \alpha_i = \nu_i$  — реальное число частиц в растворе симметричного электролита;  $\alpha_i$  — степень диссоциации электролита.

растворимости при 25°C

$\gamma_i$ [5]	$m_i$	$m_0$	$m_\Sigma$	$m$ , экспериментальные данные [5]
0,037	2,20	1,28	3,48	3,70
0,049	1,60	1,46	3,06	3,59
0,036	1,17	0,40	1,57	1,42
0,037	1,72	0,75	2,47	2,97
0,518	0,60	0,09	0,69	0,70
0,234	3,66	0,43	4,09	3,75
0,080	14,89	0,85	15,74	15,12



Полагая  $\alpha = \text{const}$  на каждой ступени интегрирования, имеем с учетом степени диссоциации

$$\begin{aligned} \ln \gamma'_2 - \ln \gamma'_1 &= \frac{2}{1+\alpha} \left[ (\ln \gamma_2 - \ln \gamma_1) + \int_{m_1}^{m_2} d \ln m \right] - \int_{m_1}^{m_2} d \ln m = \\ &= 2 (\ln \gamma_2 - \ln \gamma_1) / (1+\alpha) + (1-\alpha) \int_{m_1}^{m_2} d \ln m / (1+\alpha). \end{aligned} \quad (2.8a)$$

При  $\alpha \rightarrow 1$

$$\ln \gamma'_2 - \ln \gamma'_1 = \ln \gamma_2 - \ln \gamma_1. \quad (2.8b)$$

Учтя степень ассоциации электролитов, можно имеющиеся в литературе величины коэффициентов активности использовать для вычисления ионной составляющей растворимости (табл. 21). Однако необходимо принимать во внимание, что экспериментальные величины есть средние коэффициенты активности (катиона, аниона и молекулярной частицы) и поэтому не учитывают реально существующей разницы между энергией взаимодействия указанных частиц в растворе.

#### ЭНЕРГИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ РАССЛАИВАНИЯ

Для определения величины концентрации недиссоциированной формы электролита КА ( $m_0$ ) можно воспользоваться термодинамическим соотношением (уравнение Шредера) в форме

$$\ln N_s = \int_{T_{пл}}^T \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} - \frac{\Delta \mu_s}{RT}, \quad (2.9)$$

где  $\Delta H_{пл}$  — энтальпия плавления вещества в переохлажденную жидкость при температуре  $T$  и давлении  $P$ ;  $\Delta \mu_s = \mu_s - \mu_s(\text{уг})$  — изменение химического потенциала растворяющегося электролита  $s$  при переходе из идеального раствора в реальный;  $N_s$  — мольная доля растворенного твердого вещества.

Первый член уравнения (2.9) показывает величину активности вещества  $s$  в случае идеальной растворимости неэлектролита в растворе неэлектролита. Второй член учитывает отклонение реального раствора неэлектролита  $s$  от идеального поведения, вызванное взаимодействием нейтральных частиц (межмолекулярное взаимодействие) растворителя и растворенного вещества. Таким образом, полный учет взаимодействий нейтральных частиц растворяющегося вещества должен включать  $\gamma_s$  (межмолекулярное взаимодействие) и  $\gamma_0$  (взаимодействие с ионами электролита).

Поскольку  $\Delta H_{пл} > 0$ , то с ростом температуры растворимость должна расти вплоть до мольной доли  $N_s = 1$  при температуре плавления  $T_{пл}$  и давлении  $P_{пл}$ .

$$\Delta \mu_s = RT \ln \gamma_s = \Delta \bar{H}_s - T \Delta \bar{S}_s, \quad (2.10)$$

где  $\Delta \bar{H}_s = \bar{H}_s - \bar{H}_s(\text{уг}) = \bar{H}_s - \bar{H}_s^0$  — парциальная энтальпия растворения;

$\Delta \bar{S}_s = \bar{S}_s - \bar{S}_s(\text{иг})$  — парциальная энтропия перенесения компонента из идеального в реальный раствор.

При равенстве теплоемкости переохлажденного расплава при температуре  $T$  и давлении  $P$ , соответствующим величинам в точке плавления  $T_{\text{пл}}, P_{\text{пл}}$ ,

$$\Delta H_{\text{пл}, T, P} \approx \Delta H_{\text{пл}, T_{\text{пл}}, P_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^T \Delta C_{P_{\text{пл}}} dT, \quad (2.11)$$

и уравнение (2.9) позволяет вычислить величину активности недиссоциированной части, соответствующей составу твердой фазы. После подстановки выражения для  $\Delta C_{P_{\text{пл}}} = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2}$  и интегрирования первого члена уравнения (2.9) получаем

$$\ln a_s = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) + \frac{\Delta a}{R} \left( \frac{T_{\text{пл}}}{T} - \ln \frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta b}{R} \left( \frac{T_{\text{пл}}^2}{2T} + \frac{T}{2} - T_{\text{пл}} \right) + \frac{\Delta c}{R} \left( \frac{1}{2T^2} - \frac{1}{T_{\text{пл}} T} + \frac{1}{2T_{\text{пл}}^2} \right). \quad (2.9a)$$

Совместное решение уравнений (2.7), (2.9a) и (2.10) позволяет вычислить величины  $\ln \gamma_s$  и  $\Delta \mu_s$ :

$$\ln m_0 = \ln L^0 - \ln K^0 - \ln \gamma_0 = \ln m_s = \ln a_s - \ln \gamma_s, \quad (2.12)$$

и тогда

$$m_{\Sigma} = m_0 + m_i = \frac{L^0}{K^0 \gamma_0} + \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i} = \frac{a_s}{\gamma_s} + \frac{\left( K^0 a_s \frac{\gamma_0}{\gamma_s} \right)^{1/2}}{\gamma_i}. \quad (2.7a)$$

Такой расчет выполнен для ряда веществ (табл. 22, 23) и показывает (рис. 9), что для электролитов типа NaCl, KCl, KNO<sub>3</sub> (с положительным температурным коэффициентом растворимости) величина  $\ln \gamma_s$  близка к нулю либо стремится к нулю при возрастании температуры, в то время как для электролитов типа CaSO<sub>4</sub>, NaF, SiO<sub>2</sub> (с отрицательным температурным коэффициентом растворимости) величина  $\ln \gamma_s$  возрастает с температурой либо остается большой положительной величиной.

Возвращаясь к уравнению (2.4), можем отметить, что вещества типа NaCl, KCl и т.д. показывают эффективное притяжение и взаимодействие с растворителем, в то время как вещества типа CaSO<sub>4</sub>, NaF, SiO<sub>2</sub> — эффективное отталкивание, увеличивающееся с ростом температуры.

Вещества типа TiCl, TiBr, AgCl, AgBr проявляют эффективное отталкивание, быстро уменьшающееся с ростом температуры.

Зависимость величины  $\Delta \mu_s = RT \ln \gamma_s = \Delta \bar{H}_s - T \Delta \bar{S}_s$  от температуры (рис. 10) свидетельствует о том, что для вещества I типа энтропийная составляющая мала (близка к регулярным растворам), в то время как для веществ II типа величина  $\Delta \bar{S}_s < 0$  и возрастание энтропийного члена  $-T \Delta \bar{S}_s$  приводит к росту  $\Delta \mu_s$  и  $\ln \gamma_s$ .

Отрицательный знак  $\Delta \bar{S}_s$  показывает, что введение в растворитель частиц веществ II типа приводит к упорядочению движения частиц в реальном растворе по сравнению с идеальным. Можно ожидать, что выше кри-

Таблица 22

Определение величин коэффициента активности  $\ln \gamma_s$  и  $\Delta \mu_s$ 

Температура, °С	$\ln m_s$ по уравнению (2.12)	$\ln a_s$ по уравнению (2.9а)	$\ln \gamma_s$ по уравнению (2.12)	$\Delta \mu_s = RT \times \ln \gamma_s$	$\Delta H_{пл}$ , кал/моль; $T_{пл}$ , °K; $C_p$ , кал/моль · град [34, 54]
1	2	3	4	5	6
AgCl					
25	-19,49	-2,65	16,84	10,0	$\Delta H_{пл} = 3050$ ,
50	-17,78	-2,34	15,44	9,9	$T_{пл} = 725$ ,
100	-15,21	-1,84	13,84	9,9	$C_p$ (ж) = 16,0
150	-13,50	-1,44	12,06	10,1	
200	-12,25	-1,08	11,17	10,5	
250	-11,26	-0,98	10,28	10,7	
300	-10,17	-0,56	9,61	10,9	
AgBr					
25	-22,34	-2,51	19,83	11,7	$\Delta H_{пл} = 4210$ ,
50	-20,29	-2,18	18,11	11,6	$T_{пл} = 762$ ,
100	-17,20	-1,64	15,56	11,5	$C_p$ (ж) = 14
150	-15,30	-1,22	14,08	11,8	
200	-13,61	-0,83	12,78	12,0	
250	-12,43	-0,61	11,82	12,3	
300	-11,25	-0,39	10,86	12,4	
TlCl					
25	-11,20	-3,47	7,73	4,6	$\Delta H_{пл} = 3720$ ,
50	-9,82	-3,03	6,79	4,4	$T_{пл} = 704$ ,
100	-7,89	-2,31	5,58	4,1	$C_p$ (ж) = 14
150	-6,64	-1,74	4,90	4,1	
200	-5,92	-1,29	4,63	4,4	
250	-5,39	-0,89	4,50	4,7	
300	-4,81	-0,61	4,20	4,8	
TlBr					
25	-14,75	-7,70	11,05	6,5	$\Delta H_{пл} = 3920$ ,
50	-12,95	-3,25	9,70	6,2	$T_{пл} = 733,2$ ,
100	-10,36	-2,51	7,85	5,8	$C_p$ (ж) = 14,8
150	-8,72	-1,93	6,79	5,7	
200	-7,65	-1,46	6,19	5,8	
250	-6,91	-1,08	5,83	6,1	
300	-6,17	-0,75	5,42	6,2	
PbCl <sub>2</sub>					
25	-10,09	-3,82	6,27	3,7	$\Delta H_{пл} = 5700$ ,
50	-8,83	-3,49	5,34	3,4	$T_{пл} = 768$ ,
100	-7,11	-2,89	4,22	3,1	$C_p$ (ж) = 27,2
150	-6,26	-2,37	3,89	3,3	
200	-5,76	-1,91	3,85	3,6	
250	-5,06	-1,51	3,55	3,7	

Таблица 22 (окончание)

1	2	3	4	5	6
PbI <sub>2</sub>					
25	-15,26	-4,82	10,44	6,2	$\Delta H_{\text{пл}} = 5050,$
50	-12,91	-4,16	8,75	5,6	$T_{\text{пл}} = 685,$
100	-10,20	-3,10	7,10	5,3	$\Delta C_p(\text{пл}) = 0$
150	-8,68	-2,30	6,38	5,4	
200	-7,90	-1,66	6,24	5,9	
250	-7,30	-1,15	6,15	6,4	
CaSO <sub>4</sub>					
25	-8,93	-9,17	-0,24	0	$\Delta H_{\text{пл}} = 6700,$
50	-9,13	-8,30	0,83	0,5	$T_{\text{пл}} = 1468,$
100	-9,75	-6,90	2,85	2,1	$\Delta C_p(\text{пл}) = 0$
150	-10,82	-5,83	4,99	4,2	
200	-11,83	-4,98	6,85	6,4	
250	-12,45	-4,30	8,15	8,5	
NaF					
25	-5,73	-7,96	-2,23	-1,3	$\Delta H_{\text{пл}} = 8030,$
50	-5,49	-7,29	-1,80	-1,2	$T_{\text{пл}} = 1285,$
100	-5,23	-6,19	-0,96	-0,7	$C_p(\text{ж}) = 16,4$
150	-5,17	-5,30	-0,13	-0,1	
200	-5,31	-4,58	0,73	0,7	
250	-5,88	-3,97	1,91	2,0	
300	-6,12	-3,45	2,67	3,1	
SiO <sub>2</sub>					
25	-12,50	-3,26	9,24	5,3	$\Delta H_{\text{пл}} = 2040,$
50	-11,85	-2,96	8,89	5,7	$T_{\text{пл}} = 1883,$
100	-10,84	-2,48	8,36	6,2	$\Delta H_{\text{ф.п.}} = 290,$
150	-10,05	-2,11	7,94	6,7	$T_{\text{ф.п.}} = 848$
200	-9,46	-1,83	7,64	7,2	
250	+8,95	-1,59	7,36	7,7	
300	-8,53	-1,40	7,13	8,2	
350	-8,75	-1,21	7,54	9,5	
370	-9,50	-1,18	8,32	10,7	

тической точки воды, благодаря увеличению собственного теплового движения частиц, этот эффект должен снижаться и величина  $-T \Delta \bar{S}_s$  убывать.

В общем виде влияние величины и характера взаимодействия и размеров частиц было рассмотрено и описано ранее [68] [см. уравнение (2.4)]. Было показано, что эффективное притяжение и химическое взаимодействие между частицами растворенного вещества и растворителя приводят к  $\ln \gamma_s < 0$ , в то время как эффективное отталкивание — к величине  $\ln \gamma_s > 0$ . Различие в размерах частиц играет второстепенную роль.

Для регулярных растворов ( $\Delta \bar{S}_s \approx 0$ ) величина коэффициентов активности  $\ln \gamma_s$  описывается уравнениями (2.2a), (2.2б).

Таблица 23

Определение величин коэффициента активности  $\ln \gamma_s$  и  $\Delta \mu_s$ .

Температура, °C	$\ln L^0$ по уравнениям (1.19) и (1.25)	$\ln K^0$ по уравнению (1.57)	$\ln m_s$ по уравнению (2.12)	$\ln N_s$	$\ln a_s$ по уравнению (2.9a)	$\ln \gamma_s$ по уравнению (2.12)	$\Delta \mu_s = RT \ln \gamma_s$	$\Delta H_{пл}$ , кал/моль; $T_{пл}$ , °K; $C_P$ , кал/моль · град [34, 54]
1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaCl								
25	3,64	1,96	1,68	-2,43	-7,00	-4,57	-2,7	$\Delta H_{пл} = 6850$ , $T_{пл} = 1073$ , $C_P$ (ж) = 16,0
50	3,71	1,61	2,10	-2,05	-6,34	-4,29	-2,7	
100	3,55	0,97	2,58	-1,65	-5,25	-3,60	-2,7	
150	3,10	0,39	2,71	-1,55	-4,38	-2,83	-2,4	
200	2,48	-0,18	2,66	-1,59	-3,69	-2,10	-2,0	
250	1,75	-0,85	2,60	-1,65	-3,10	-1,45	-1,5	
300	0,92	-1,77	2,69	-1,56	-2,61	-1,05	-1,2	
NaBr								
25	6,91	2,56	4,35	-0,54	-6,60	-6,06	-3,6	$\Delta H_{пл} = 6270$ , $T_{пл} = 1020$ , $C_P$ (ж) = 14,9
50	6,82	2,16	4,66	-0,43	-5,94	-5,51	-3,5	
100	6,39	1,45	4,94	-0,39	-4,85	-4,52	-3,4	
150	5,71	0,81	4,90	-0,35	-4,00	-3,65	-3,1	
200	4,87	0,18	4,69	-0,41	-3,32	-2,91	-2,7	
250	3,93	-0,51	4,44	-0,50	-2,76	-2,26	-2,3	
300	2,91	-1,45	4,36	-0,54	-2,29	-1,75	-2,0	
NaNO <sub>3</sub>								
25	2,47	1,15	1,32	-2,76	-2,80	-0,04	-0,1	$\Delta H_{пл} = 3490$ , $T_{пл} = 579,2$ , $\Delta H_{ф.п.} = 810$ , $T_{ф.п.} = 549,2$ , $C_P$ (ж) = 37,0
50	3,06	0,90	2,16	-2,00	-2,47	-0,47	-0,3	
100	3,74	0,44	3,30	-1,11	-1,86	-0,75	-0,6	
150	3,95	0,02	3,93	-0,74	-1,30	-0,56	-0,5	
200	3,85	-0,41	4,26	-0,58	-0,82	-0,24	-0,2	
250	3,53	-0,92	4,45	-0,50	-0,24	-0,26	-0,3	
KCl								
25	2,10	2,30	-0,20	-4,22	-6,08	-1,86	-1,1	$\Delta H_{пл} = 6100$ , $T_{пл} = 1043$ , $C_P$ (ж) = 16,0
50	2,57	1,98	0,59	-3,46	-5,50	-2,04	-1,3	
100	3,01	1,36	1,65	-2,46	-4,56	-2,10	-1,6	
150	2,96	0,83	2,13	-2,03	-3,81	-1,78	-1,5	
200	2,61	0,32	2,29	-1,89	-3,20	-1,31	-1,2	
250	2,03	-0,25	2,28	-1,90	-2,69	-0,79	-0,8	
300	1,31	-1,03	2,34	-1,85	-2,41	-0,56	-0,6	
KBr								
25	2,63	2,88	-0,25	-4,28	-6,56	-2,28	-1,4	$\Delta H_{пл} = 6100$ , $T_{пл} = 1007$ , $C_P$ (ж) = 15,0
50	3,18	2,51	0,67	-3,38	-5,90	-2,52	-1,6	
100	3,71	1,82	1,89	-2,24	-4,85	-2,61	-1,9	
150	3,72	1,24	2,48	-1,73	-4,00	-2,27	-1,9	
200	3,37	0,67	2,70	-1,56	-3,32	-1,76	-1,7	
250	2,78	0,06	2,72	-1,54	-2,74	-1,20	-1,2	
300	2,02	-0,71	2,73	-1,53	-2,26	-0,73	-0,8	
KNO <sub>3</sub>								
25	-0,25	0,53	-0,78	-4,80	-3,49	1,31	0,8	$\Delta H_{пл} = 2800$ , $T_{пл} = 611$ , $\Delta H_{ф.п.} = 1400$ , $T_{ф.п.} = 401$ , $C_P$ (ж) = 29,5
50	0,78	0,36	0,42	-3,62	-3,01	0,61	0,4	
100	2,11	0,01	2,10	-2,05	-2,21	-0,16	-0,1	
150	2,76	-0,39	3,15	-1,32	-1,18	0,14	0,1	
200	2,78	-0,78	3,58	-0,93	-0,66	0,27	0,3	
250	2,62	-1,24	3,86	-0,74	-0,38	0,36	0,3	
TlF								
25	1,59	-0,22	1,81	-2,31	-2,50	-0,19	-0,1	$\Delta H_{пл} = 3315$ , $T_{пл} = 595$ , $C_P$ (ж) = 16
50	1,56	-0,51	2,07	-2,04	-2,15	-0,11	-0,1	
100	1,21	-1,13	2,34	-1,75	-1,51	0,24	0,2	
150	0,58	-1,74	2,32	-1,70	-1,06	0,64	0,5	
200	-0,24	-2,42	2,18	-1,75	-0,70	1,05	1,0	
250	-1,19	-3,27	2,08	-1,74	-0,38	1,36	1,0	

Таблица 23 (окончание)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{AgNO}_3$								
25	0,37	0,51	-0,14	-4,19	-2,00	2,19	1,3	$\Delta H_{\text{пл}} = 2890,$
50	1,01	0,22	0,79	-3,27	-1,63	1,64	1,1	$T_{\text{пл}} = 484,$
100	1,74	-0,38	2,12	-2,04	-0,99	1,05	0,8	$\Delta H_{\text{ф.п.}} = 610,$
150	1,94	-0,95	2,89	-1,43	-0,45	0,98	0,8	$T_{\text{ф.п.}} = 433,$
200	2,30	-1,56	3,86	-0,74	-0,01	0,73	0,7	$\Delta C_p (\text{ж}) = 30,6$
$\text{AgI}$								
25	-37,04	-15,15	-21,89	-25,91	-4,03	21,88	13,0	$\Delta H_{\text{пл}} = 2250,$
50	-33,62	-14,22	-19,40	-23,42	-3,54	19,88	12,8	$T_{\text{пл}} = 831,$
100	-28,53	-12,82	-15,71	-19,73	-2,77	16,96	12,6	$\Delta H_{\text{ф.п.}} = 1470,$
150	-25,12	-11,85	-13,27	-17,29	-2,17	15,12	12,7	$T_{\text{ф.п.}} = 423,$
200	-22,82	-11,25	-10,97	-14,99	-1,03	13,96	13,1	$\Delta C_p (\text{пл}) = 0$
250	-21,33	-11,00	-10,33	-14,35	-0,80	13,55	14,1	
300	-20,43	-11,21	-9,22	-13,24	-0,61	12,63	14,4	
$\text{BaCl}_2$								
25	5,14	2,23	2,91	-1,39	-10,08	-8,69	-5,2	$\Delta H_{\text{пл}} = 4050,$
50	4,58	1,38	3,20	-1,20	-9,06	-7,86	-5,1	$T_{\text{пл}} = 1235,$
100	2,79	-0,44	3,23	-1,17	-7,41	-6,24	-4,7	$\Delta H_{\text{ф.п.}} = 3820,$
150	0,78	-1,91	2,69	-1,56	-6,16	-4,60	-3,9	$T_{\text{ф.п.}} = 1198,$
200	-1,89	-3,62	1,73	-2,39	-5,17	-2,78	-2,6	$\Delta C_p (\text{пл}) = 0$
250	-4,31	-5,64	1,33	-2,76	-4,37	-1,68	-1,7	
300	-10,11	-8,59	1,43	-2,66	-3,70	-1,04	-1,2	
$\text{CaF}_2$								
25	-25,54	0,00	-25,54	-29,56	-11,46	18,1	10,8	$\Delta H_{\text{пл}} = 7100,$
50	-25,15	-1,29	-23,86	-27,88	-10,39	17,5	11,3	$T_{\text{пл}} = 1691,$
100	-25,03	-3,98	-21,05	-25,07	-8,67	16,4	12,2	$\Delta H_{\text{ф.п.}} = 1140,$
150	-25,68	-6,63	-19,05	-23,07	-7,35	15,7	13,9	$T_{\text{ф.п.}} = 1424,$
200	-27,15	-9,56	-17,59	-21,61	-6,31	15,3	14,5	$\Delta C_p (\text{пл}) = 0$
250	-29,48	-13,22	-16,26	-20,28	-5,48	14,8	15,5	

Следовательно, для регулярных растворов основным фактором, определяющим величину  $\ln \gamma_s$ , является разность внутренних давлений переохлажденного расплава растворяющегося вещества и воды, выражаемая через разность отношений их упругих констант.

Величины  $(T \alpha_{\text{H}_2\text{O}}/\beta_{\text{H}_2\text{O}} - P)^{1/2}$ , вычисленные по уравнению состояния воды [94], представлены в табл. 24. Эта величина с температурой проходит через максимум, более резкий при низких давлениях. С давлением она изменяется незначительно при низких температурах и существенно возрастает при высоких температурах.

Для переохлажденных расплавов твердых веществ можно ожидать хотя бы и аналогичной, но более слабо выраженной зависимости величины  $(T \alpha_s/\beta_s - P)^{1/2}$  от температуры и давления. Следовательно, изменение величины  $\ln \gamma_s$  с температурой и давлением должно определяться главным образом описанным изменением  $(T \alpha_{\text{H}_2\text{O}}/\beta_{\text{H}_2\text{O}} - P)^{1/2}$  для воды.

Применяя термодинамику гомеодинамных растворов [68] к равновесию твердое вещество—недиссоциированная растворенная частица, можно оценить условия возникновения расслаивания в системах соль—вода.

Принимая во внимание, что  $N_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - N_i - N_s$  и допуская  $N_{\text{H}_2\text{O}}$  пропорционально  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ , имеем, согласно уравнению (2.4):

$$\ln N_s = \ln a_s - \ln \gamma_s = \ln a_s - N_{\text{H}_2\text{O}}^2 \tau \beta / RT; \quad (2.4a)$$

$$\left( \frac{\partial \ln N_s}{\partial T} \right)_P = \frac{\left( \frac{\partial \ln a_s}{\partial T} \right)_P + \frac{\ln \gamma_s}{T} + \ln \gamma_s \left[ \left( \frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_P \cdot \frac{N_i}{N_{\text{H}_2\text{O}}} - \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_P \right]}{1 - \frac{2N_s + N_i}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \ln \gamma_s}; \quad (2.13)$$

$$\left( \frac{\partial \ln N_s}{\partial P} \right)_T = \frac{\left( \frac{\partial \ln a_s}{\partial P} \right)_T + \ln \gamma_s \left[ \left( \frac{\partial \ln K^0}{\partial P} \right)_T \cdot \frac{N_i}{N_{\text{H}_2\text{O}}} - \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial P} \right)_T \right]}{1 - \frac{2N_s + N_i}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \ln \gamma_s}. \quad (2.14)$$

Из уравнения (2.13) следует, что для веществ с  $\ln \gamma_s > 0$  при условии

$$\frac{2N_s + N_i}{N_{\text{H}_2\text{O}}} \ln \gamma_s = \frac{2N_s + N_i}{N_{\text{H}_2\text{O}}} (\ln a_s - \ln N_s) = 1 \quad (2.15)$$

может осуществиться состояние  $(\partial \ln N_s / \partial T)_P = \infty$  и, следовательно, произойдет резкое увеличение растворимости, отмечаемое как расслаивание раствора над осадком твердого вещества на два раствора различной концентрации [18].

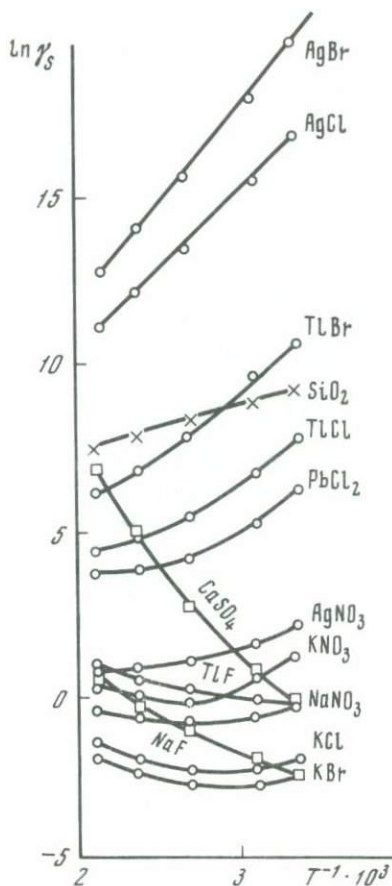
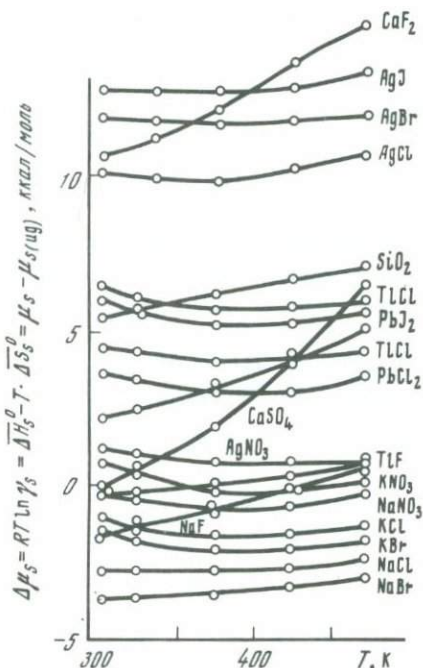


Рис. 9. Величины коэффициентов активности  $\ln \gamma_s$  некоторых веществ в воде

Рис. 10. Величины энергии межмолекулярного взаимодействия некоторых веществ в воде ( $-\Delta \bar{S}_s$  — тангенс угла наклона)



Как видно из рассмотрения уравнения (2.13), расслаивание может проявиться лишь при определенном сочетании трех факторов: молярная доля недиссоциированной формы  $N_s$ , активность (либо коэффициент активности) недиссоциированной формы  $a_s$ , молярная доля диссоциированной формы  $N_i$  (либо константы диссоциации  $K^0$ ).

На рис. 11 изображена зависимость между указанными характеристиками. Расслаивание может происходить преимущественно в концентрированных растворах, содержащих повышенную долю недиссоциированной формы растворенного вещества. Такие условия для неорганических веществ реальны только при повышенных температурах. Очевидно, именно поэтому расслаивание не было обнаружено при исследовании нескольких тысяч систем соль—вода, выполненных до температуры кипения воды (отмечено М.И. Равичем).

Опираясь на термодинамические свойства веществ (см. табл. 19—23), мы провели определение параметров расслаивания для ряда веществ (табл. 25). Принимая во внимание большую погрешность экстраполя-



Таблица 24

Величины  $\left(T \frac{\alpha_{\text{H}_2\text{O}}}{\beta_{\text{H}_2\text{O}}} - P\right)^{1/2}$  воды, по данным [94]

Температура, °С	Давление, бар						
	насыщ. пара	500	1000	2000	3000	5000	7000
25	40,8	42,6	42,4	42,6	42,2	43,4	40,9
50	58,0	57,4	55,7	54,1	52,4	51,3	49,2
100	75,1	74,1	72,4	69,2	68,6	67,0	63,8
150	83,0	83,2	82,8	79,6	79,3	77,5	73,9
200	84,9	86,8	87,7	85,3	85,4	84,4	81,0
250	82,3	86,0	88,0	87,2	88,2	87,9	84,6
300	75,2	82,2	85,3	86,8	88,7	89,3	86,3
350	—	75,5	80,8	84,7	87,7	89,7	86,4
400	—	64,4	75,0	81,7	86,1	89,5	86,6
500	—	30,9	59,8	73,5	81,2	87,6	84,7
600	—	22,8	44,9	58,5	74,2	84,2	83,2
700	—	17,4	34,8	56,9	66,2	79,1	78,8
800	—	14,0	28,3	48,5	59,8	76,0	78,1

Таблица 25

Сравнение параметров расслаивания, определенных экспериментально [18] и из термодинамических данных

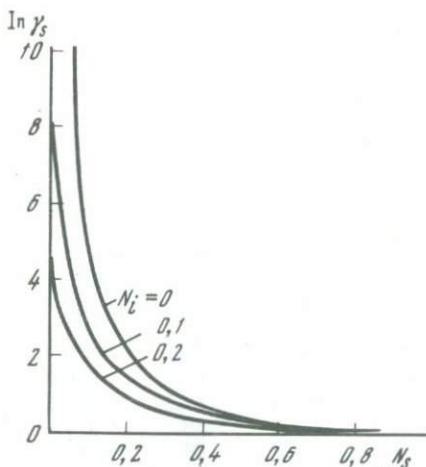
Вещество	Экспериментальные данные (полная концентрация)		По уравнению (2.15)	
	$t$ , °С	$m$ , вес. %	$t$ , °С	$m_0^{**}$ (молекулярная форма), вес. %
TlCl	360	30–86	340–370	14
TlBr	400	40–80	370–410	7
PbCl <sub>2</sub>	345	25–76	420–460	17
PbI <sub>2</sub>	334	12–82	360–390	7

\* Температуры расслаивания определены графической интерполяцией кривой  $\ln a_3$  как функции температуры на участке  $-\ln a_3 = 0,2 \div 0,4$  (см. табл. 22).

\*\* Концентрация растворов определена графической экстраполяцией  $\ln m_3$  как функция  $T^{-1}$  (см. табл. 19) до температуры расслаивания и представляет только концентрацию молекулярной составляющей растворимости.

ции термодинамических свойств рассматриваемых солей на условия вблизи критической точки воды, можно признать совпадение экспериментальных и вытекающих из уравнения (2.13) параметров расслаивания вполне удовлетворительным.

Возвращаясь к уравнению (2.4), можем отметить, что физический механизм расслаивания, очевидно, заключается в смене характера взаимодействия веществ типа TlCl, TlBr и т.д. с молекулами воды с ростом температуры (притяжение начинает превышать отталкивание), и поэто-



Р и с. 11. Зависимость между величинами  $\ln \gamma_s$  и  $N_s$ , удовлетворяющими уравнению (2.15)

му выше температуры расслаивания растворимость изменяется аналогично таковой для вещества типа NaCl, KCl и т.д.

Для веществ с  $\ln \gamma_s \leq 0$  явление расслаивания проявиться не может [знаменатель уравнения (2.13) всегда положительная величина]. Для этих веществ характерна относительно небольшая величина температурного коэффициента растворимости и возможно изменение знака температурного коэффициента молекулярной формы растворимости, когда

$$\frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} + \frac{\ln \gamma_s}{T} + \ln \gamma_s \left[ \frac{N_i}{N_{H_2O}} \left( \frac{\partial \ln K^0}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \ln \tau}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial \ln \beta}{\partial T} \right)_P \right] < 0. \quad (2.16)$$

Как уже отмечалось, температурный и барический коэффициенты растворимости молекулярной составляющей ( $m_s$ ) описываются уравнениями (2.13), (2.14).

Исходя из того, что величина  $\ln \gamma_s$  пропорциональна энергии межмолекулярного взаимодействия, можно предположить [согласно уравнениям (2.13) и (2.14)], что существуют такие температура  $T_Q$  и давление  $P_Q$ , когда

$$(\partial \ln N_s / \partial T)_P < P_Q < 0; \quad (2.13a)$$

$$(\partial \ln N_s / \partial T)_P > P_Q > 0; \quad (2.13b)$$

$$(\partial \ln N_s / \partial P)_T < T_Q > 0. \quad (2.14a)$$

Таким образом, в трехмерном пространстве  $N-T-P$  может существовать точка, характеризующаяся условиями (2.13), (2.13a), (2.13b), (2.14), (2.14a). Как свидетельствует эксперимент [36], такой точкой является вторая критическая точка  $Q$  системы соль — вода.

Для определения второй критической точки системы по термодинамическим данным необходимо знать изменение активности  $a_s$ , коэффициента активности  $\gamma_s$  и константы диссоциации  $K^0$  растворенного вещества с температурой и давлением либо произведения растворимости  $L^0$  и константы диссоциации  $K^0$ .

Точных величин этих параметров растворенных веществ для повышенных температур и давлений мы не имеем, но ориентировочные значения можно установить по уравнениям (1.25) и (1.57). Такой расчет выполнен для ряда веществ, изученных экспериментально. Полученные из термо-

Таблица 26

Сравнение экспериментальных и вычисленных величин концентрации растворов во второй критической точке  $Q$ 

Вещество	$P_Q$	$T_Q$	$\epsilon_{T,P}$ в о- ды, по [122]	$\ln L^0$ по уравне- нию (1.19)	$\ln K^0$ по урав- нению (1.19)	$m$	
						расчет- ные зна- чения	экспери- менталь- ные дан- ные [36]
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1600	480	13,5	-18,3	-19,2	3	4-6
$\text{K}_2\text{SO}_4$	670	430	12,5	-15,8	-17,6	6	3-4
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1160	440	13,8	-16,1	-17,1	3	2-4
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	850	395	16	-14,6	-16,1	4	3-5

динамического расчета величины концентрации во второй критической точке соответствуют экспериментальным по порядку (табл. 26).

Согласно уравнению (2.4), проявление второй критической точки в системах соль – вода, вероятно, заключается в смене характера взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами воды.

При давлении  $P \leq P_Q$  с ростом температуры отталкивание превышает притяжение и наблюдается уменьшение растворимости. При давлении  $P \geq P_Q$  с ростом температуры отталкивание убывает и растворимость растет. При достижении  $T \geq T_Q$  (при  $P \geq P_Q$ ) происходит смена отталкивания притяжением, и далее вещество проявляет температурную зависимость растворимости, аналогичную таковой для веществ типа NaCl, KCl и т.д.

#### ТЕМПЕРАТУРНАЯ И БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РАСТВОРИМОСТИ

Для оценки температурного и барического коэффициентов растворимости воспользуемся уравнениями

$$m_{\Sigma} = m_0 + m_i = \frac{L^0}{K^0} + \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i} = \frac{a_s}{\gamma_s} + \frac{\left(K^0 \frac{a_s}{\gamma_s}\right)^{1/2}}{\gamma_i}; \quad (2.7a)$$

$$\left(\frac{\partial m_{\Sigma}}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{L^0}{K^0} + \frac{\sqrt{L^0}}{2\gamma_i}\right) \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial T}\right)_P - \frac{L^0}{K^0} \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P - \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P; \quad (2.7b)$$

$$\left(\frac{\partial m_{\Sigma}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{L^0}{K^0} + \frac{\sqrt{L^0}}{2\gamma_i}\right) \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial P}\right)_T - \frac{L^0}{K^0} \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T - \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T; \quad (2.7b)$$

$$\left(\frac{\partial m_{\Sigma}}{\partial T}\right)_P = \frac{L^0}{K^0} \left[ \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P \right] - \frac{\sqrt{L^0}}{2\gamma_i} \left[ \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial T}\right)_P - 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P \right]; \quad (2.7\Gamma)$$

$$\left(\frac{\partial m_{\Sigma}}{\partial P}\right)_T = \frac{L^0}{K^0} \left[ \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T \right] - \frac{\sqrt{L^0}}{2\gamma_i} \left[ \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial P}\right)_T - 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T \right]. \quad (2.7Д)$$

Из рассмотрения уравнений (2.7б)–(2.7д) видно, что вещество проявляет положительный либо отрицательный температурный коэффициент растворимости при

$$\left(\frac{L^0}{K^0} + \frac{\sqrt{L^0}}{2\gamma_i}\right) \left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial T}\right)_P \geq \frac{L^0}{K^0} \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P + \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P. \quad (2.17)$$

Согласно уравнениям электростатической теории, имеем

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,\mu} < 0; \quad (1.12a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,\mu} > 0; \quad (1.13a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P = -\frac{298}{T^2} \ln K_{2,98}^0 + \frac{1,672 \cdot 10^5 |z_i z_j|}{aT\epsilon_{T,P}} \left[ \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{T} \right] - \frac{2,133 \cdot 10^3 |z_i z_j|}{aT} \left[ \left(\frac{\partial \ln a}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{T} \right] \leq 0; \quad (1.57a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T = \frac{1,672 \cdot 10^5 |z_i z_j|}{aT\epsilon_{T,P}} \left[ \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial P}\right)_T \right] > 0, \quad (1.57б)$$

так как диэлектрическая проницаемость воды убывает с температурой и возрастает с давлением.

Согласно уравнениям термодинамики,

$$\left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}; \quad (1.5a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \quad (1.6a)$$

и знак производной определяется знаком энтальпии либо знаком изменения объема при процессе КА (тв.) =  $K^+ + A^-$  при температуре  $T$  и давлении  $P$ .

Неравенство (2.17) преобразуется в

$$\left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \geq 2 \cdot \frac{L^0 \gamma_i \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P + K^0 \sqrt{L^0} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P}{2L^0 \gamma_i + K^0 \sqrt{L^0}}. \quad (2.17a)$$

Аналогично для барического коэффициента растворимости имеем

$$\left(\frac{\partial \ln L^0}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^0}{RT} \geq 2 \cdot \frac{L^0 \gamma_i \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T + K^0 \sqrt{L^0} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T}{2L^0 \gamma_i + K^0 \sqrt{L^0}}. \quad (2.17b)$$

Следовательно, вещества с  $\Delta H^0 > 0$  и  $\Delta V^0 > 0$  не могут проявлять соответственно отрицательный температурный и положительный барический коэффициент растворимости, т.е. знак энтальпии и изменение объема при процессе КА (тв.) =  $K^+ + A^-$  лимитируют в целом знак полной растворимости вещества. Однако при  $\Delta H^0 < 0$  и  $\Delta V^0 < 0$  возможно удовлетворение неравенств (2.17a) и (2.17b) и проявление как положительного, так и отрицательного коэффициентов растворимости.

С другой стороны, согласно уравнению (2.7a),

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial m_\Sigma}{\partial T}\right)_P &= \frac{a_s}{\gamma_s} \left[ \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial T}\right)_P \right] + \frac{1}{2\gamma_i} \left( K^0 \frac{a_s}{\gamma_s} \right)^{1/2} \times \\ &\times \left[ \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial T}\right)_P - 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial T}\right)_P \right]; \end{aligned} \quad (2.7e)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial m_\Sigma}{\partial P}\right)_T &= \frac{a_s}{\gamma_s} \left[ \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial P}\right)_T \right] + \\ &+ \frac{1}{2\gamma_i} \left( K^0 \frac{a_s}{\gamma_s} \right)^{1/2} \left[ \left(\frac{\partial \ln K^0}{\partial P}\right)_T - 2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T + \right. \\ &\left. + \left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \gamma_s}{\partial P}\right)_T \right]. \end{aligned} \quad (2.7ж)$$

Знак некоторых членов уравнений (2.7e) и (2.7ж) определялся выше. Согласно уравнениям (2.9a) и (1.8),

$$\left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H_{пл}}{RT^2} > 0; \quad (2.9б)$$

$$\left(\frac{\partial \ln a_s}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{R} \left[ \Delta V_{пл} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл}} \right) + \left( \frac{\partial \Delta V_{пл}}{\partial T} \right)_P \ln \frac{T}{T_{пл}} \right] < 0. \quad (2.9в)$$

Знак производной по величине коэффициента  $\ln \gamma_s$ , учитывающего межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц растворяющегося вещества и растворителя, определить несколько сложнее. Однако, исходя

из представлений об увеличении энергии межмолекулярного взаимодействия при увеличении различия внутренних давлений смешиваемых веществ, можно допустить

$$(\partial \ln \gamma_s / \partial T)_P \geq 0; \quad (2.18)$$

$$(\partial \ln \gamma_s / \partial P)_T \leq 0. \quad (2.19)$$

Соответствующее сочетание величин производных будет определять знак температурного и барического коэффициентов растворимости.

Уравнение (2.7a) может служить для предсказания величины растворимости и ее изменения с температурой и давлением.

Переменными являются:

- а) произведение активности [уравнение (1.19)] либо активность  $a_s$  [уравнение (2.9a)] и коэффициент активности  $\gamma_s$ ;
- б) константа электролитической диссоциации  $K^0$  [уравнение (1.57)];
- в) коэффициент активности  $\gamma_i$  (уравнение Дебая – Хюккеля).

Поскольку величина  $\gamma_i$  является функцией ионной составляющей растворимости, определяемой молекулярной составляющей растворимости и величиной константы  $K^0$ , то ее можно выразить через эти величины.

Следовательно, величину растворимости можно представить как точку в трехмерном объеме  $\lg m_\Sigma - \lg K^0 - \lg L^0$  либо  $\lg m_\Sigma - \lg K^0 - \lg a_s / \gamma_s$ , а изменение растворимости с температурой и давлением есть путь, который точка насыщенных растворов описывает в этом пространстве при изменении температуры и давления системы.

Общую картину влияния величин указанных термодинамических свойств растворяемого твердого вещества на величину растворимости можно получить из рассмотрения рис. 12 и 13, которые являются проекцией сечения  $\lg m_\Sigma = \text{const}$  на плоскости  $\lg L^0 - \lg K^0$  и  $\lg a_s / \gamma_s - \lg K^0$ .

Рассмотрим изменение величин  $K^0$  и  $L^0$  с температурой и давлением и обусловленное этим изменением движение точки насыщенных растворов в объеме  $\lg m_\Sigma - \lg L^0 - \lg K^0$ , опираясь на анализ уравнения (2.7a).

Как следует из уравнения (1.57), для электролитов сильных ( $\lg K^0 > 0$ ) и средней силы ( $\lg K^0 \approx -(3 \div 5)$ ) увеличение температуры приводит к понижению константы диссоциации тем резче, чем сильнее электролит и чем выше его зарядный тип. А это значит, что при постоянной величине  $L^0$  проекция точки насыщенных растворов на рис. 12 испытывает смещение вниз.

Величина  $L^0$ , как следует из термодинамики и показывает опыт ( $\Delta H^0 \geq 0$ ), может и возрастать, и убывать с температурой. При возрастании  $L^0$  растворимость твердого вещества может только расти, и проекция точки насыщенных растворов на рис. 12 будет последовательно пересекать возрастающие изоконцентраты (AgCl, TiCl, TlBr).

При убывании  $L^0$  с температурой растворимость твердого вещества может либо убывать, либо возрастать (за счет уменьшения величины  $K^0$ ). Соль может образовать систему I типа (NaCl, KCl, NaNO<sub>3</sub> и т.д.) либо систему II типа (CaSO<sub>4</sub> и т.д.). Проекция точки насыщен-

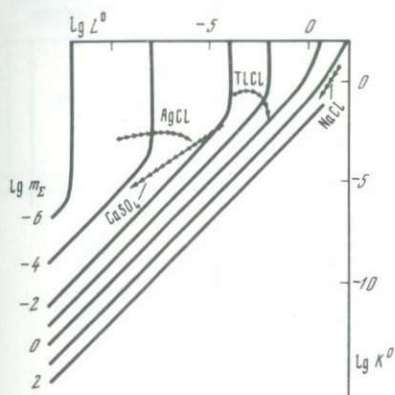


Рис. 12. Проекция кривой растворимости некоторых веществ в воде на плоскость  $\lg L^0 - \lg K^0$

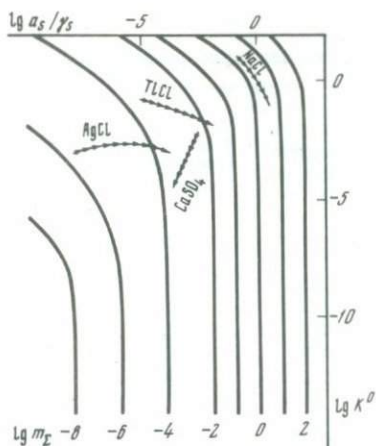


Рис. 13. Проекция кривой растворимости некоторых веществ в воде на плоскость  $\lg a_s/\gamma_s - \lg K^0$

ных растворов на рис. 12 будет пересекать соответственно возрастающие или убывающие изоконцентраты.

Рассмотрим путь движения точки насыщенных растворов на плоскости  $\lg a_s/\gamma_s - \lg K^0$ , опираясь на анализ уравнения (2.7а). С ростом температуры ввиду уменьшения констант диссоциации сильных и умеренно сильных электролитов точка насыщенных растворов должна смещаться в область пониженных величин изоконцентрат  $\lg m_\Sigma$ .

Одновременно, с ростом температуры, согласно уравнению (2.9а), возрастает величина  $a_s$ , и направление движения точки насыщенных растворов будет определяться изменением величины  $\gamma_s$ .

Как следует из теории [68] и видно из экспериментального материала (см. табл. 19; рис. 9 и 10), коэффициент активности  $\ln \gamma_s$ , учитывающий межмолекулярное взаимодействие нейтральных частиц растворенного вещества и растворителя, может быть положительной и отрицательной величиной.

Для веществ, проявляющих характер межмолекулярного взаимодействия, близкий к регулярным растворам ( $\Delta \bar{S}_s \approx 0$ ), величина  $RT \ln \gamma_s \rightarrow 0$ , величина  $a_s/\gamma_s$  возрастает, и они образуют системы I типа. Проекция точки их растворов пересекает возрастающие концентраты (см. рис. 13). В табл. 27 проведено сравнение величин растворимости NaCl и KCl, определенных экспериментально и вычисленных по уравнению (2.7а) (коэффициенты активности ионной составляющей — по уравнению Дебая — Хюккеля). Отчетливо прослеживаются уменьшение доли ионной составляющей и увеличение доли молекулярной составляющей растворимости.

Превышение рассчитанной величины растворимости над экспериментальной, очевидно, свидетельствует о том, что коэффициент активности

Т а б л и ц а 27

Сравнение экспериментальных и вычисленных по уравнению (2.7а) величин

Температура, °С	$\ln a_s$ по уравнению (2.9а)	$\ln \gamma_s$	$\ln N_s$	$N_s$	$m_s$
NaCl					
400	-1,81	-0,73	-1,08	0,33	27,3
500	-1,20	-0,50	-0,70	0,50	55,5
600	-0,73	-0,30	-0,43	0,65	103
700	-0,33	-0,17	-0,16	0,85	278
KCl					
400	-1,62	-0,35	-1,27	0,28	21,6
500	-1,03	-0,20	-0,83	0,44	43,6
600	-0,57	-0,10	-0,47	0,62	91
700	-0,21	-0,03	-0,18	0,84	291

Т а б л и ц а 28

Растворимость  $\text{CaWO}_4$  в чистой воде при давлении 1300 атм

Температура, °С	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$ по [122]	$\ln K^0_{\text{CaWO}_4}$ по уравнению (1.57)	$\ln L^0_{\text{CaWO}_4}$ по уравнению (1.19)	$L^0/K^0$	$\sqrt{L^0}$	$m_\Sigma$ по уравнению (2.7а)
25	78,4	-6,9	-20,2	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
400	17,5	-15,2	-33,6	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$5,1 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-8}$
450	13,8	-18,0	-36,9	$6,2 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$
500	10,8	-21,6	-40,3	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$9,4 \cdot 10^{-9}$

Т а б л и ц а 29

Определение константы равновесия реакции (2.20) [36]

397°С			448°С			500°С		
$m_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	$m_{\text{CaWO}_4}^*$	$\ln K$	$m_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	$m_{\text{CaWO}_4}^*$	$\ln K$	$m_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	$m_{\text{CaWO}_4}^*$	$\ln K$
1,05	0,002	-22,3	1,05	0,009	-18,9	1,18	0,014	-18,4
2,70	0,012	-19,6	1,05	0,008	-19,3	2,47	0,025	-16,6
2,71	0,011	-20,0	2,69	0,020	-17,7	2,37	0,026	-16,5
2,72	0,015	-18,8	2,69	0,019	-17,7	2,56	0,031	-16,1
			2,69	0,020	-17,7	2,67	0,031	-16,1
			4,33	0,033	-16,1	2,73	0,030	-16,1
			4,34	0,031	-16,3	5,75	0,057	-15,0
						5,75	0,054	-15,0
						5,75	0,055	-15,0

\* По потере веса кристаллов  $\text{CaWO}_4$ .



## растворимости

$\ln K^0$	$a_i$	$\gamma_i$	$m_i$ по уравнению (2.7а)	$m$ , вес. %	
				сумма по уравнению (2.7а)	экспериментальные данные [50]
NaCl					
-4	0,52	0,5	1,0	62,4	46,5
-6	0,26	0,5	0,5	77,8	60,8
-10	0,07	0,4	0,2	85,8	69,4
-16	0,005	0,9	0,006	94,2	84,0
KCl					
-4	0,63	0,5	1,3	63,1	63,4
-6	0,33	0,5	0,7	76,7	73,1
-10	0,07	0,4	0,2	87,2	83,0
-16	0,006	0,9	0,007	95,6	93,0

$\gamma_0$ , учитывающий взаимодействие нейтральных частиц растворенного вещества с ионами [см. уравнение (2.7а)], превышает 1 более существенно для NaCl, чем для KCl.

Для веществ, показывающих монотонное увеличение энергии межмолекулярного взаимодействия с температурой ( $\Delta \bar{S}_s < 0$ ),  $RT \ln \gamma_s$  остается большой положительной величиной, и они образуют системы II типа. Поскольку с ростом давления можно ожидать уменьшения величины энергии межмолекулярного взаимодействия и для этих растворов, то увеличение общего давления должно приводить к уменьшению  $\ln \gamma_s$  вплоть до такой величины, что  $(\partial m_\Sigma / \partial T)_P = 0$  или  $(\partial m_\Sigma / \partial P)_T = 0$ . Таковыми являются изобара 700 бар растворимости  $\text{SiO}_2$ , по данным [97], и изотерма  $460^\circ\text{C}$  растворимости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по данным [7].

Предлагаемый методический подход позволяет объяснить наблюдаемое явление увеличения растворимости и смену знака температурного коэффициента растворимости плохо растворимого вещества в растворе другого вещества (как I, так и II типов). В качестве примера рассмотрим растворение  $\text{CaWO}_4$  в воде и водном растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Система  $\text{CaWO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , по ориентировочным экспериментальным данным [36], относится ко II типу (отрицательный температурный коэффициент растворимости). В табл. 28 представлены результаты расчета растворимости  $\text{CaWO}_4$  (кр) в чистой воде, которые подтверждают экспериментальные наблюдения.

Система  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  также является системой II типа. Следовательно, систему  $\text{CaWO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  можно рассматривать как систему, образованную двумя системами P-Q типа.

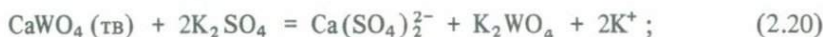
Поскольку экспериментальное исследование [36] системы  $\text{CaWO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при 1300 атм показало отсутствие образований твердой

Т а б л и ц а 30

Растворимость  $\text{CaWO}_4$  в растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (32 вес.%) при давлении 1300 атм

Температура, °С	$\ln L^0_{\text{CaWO}_4}$	По уравнению (1.57)		
		$\ln K^0_{\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^-}$	$\ln K^0_{\text{K}_2\text{SO}_4^0}$	$\ln K^0_{\text{K}_2\text{WO}_4^0}$
25	-20	-5	0	0
400	-34	-28	-12	-11
450	-37	-35	-15	-14
500	-40	-43	-19	-18

фазы  $\text{CaSO}_4$ , то процесс растворения можно представить как



$$K^0 = \frac{a_{\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}} \cdot a_{\text{K}_2\text{WO}_4^0} \cdot a_{\text{K}^+}^2}{a_{\text{K}_2\text{SO}_4}^2} = \frac{L^0_{\text{CaWO}_4} (K^0_{\text{K}_2\text{SO}_4})^2}{K^0_{\text{Ca}(\text{SO}_4)_2^{2-}} \cdot K^0_{\text{K}_2\text{WO}_4^0}}$$

Правильность принятой схемы реакции (2.20) подтверждается результатами вычисления константы равновесия (2.20) по экспериментальным данным [36], представленным в табл. 29.

В табл. 30 приведены величины константы равновесия (2.20), найденные из термодинамических свойств веществ, участвующих в реакции, и величины концентрации раствора  $\text{CaWO}_4$ , определенные по этим константам. Как видно, общая тенденция возрастания растворимости  $\text{CaWO}_4$  в растворе  $\text{K}_2\text{SO}_4$  по сравнению с растворимостью в чистой воде и увеличения растворимости с температурой проявлена совершенно отчетливо.

## ВЫВОДЫ

Изложенная в главе 2 схема равновесий растворимости позволяет описать все экспериментальные факты, установленные в системах вода — твердое вещество (разделение систем на два класса, знак температурного коэффициента растворимости, явление расслаивания и т.д.). Однако для количественного предсказания величины растворимости исследованных веществ необходима информация о коэффициентах активности межмолекулярного ( $\gamma_s$ ), ион-молекулярного ( $\gamma_0$ ) и ион-ионного ( $\gamma_i$ ) взаимодействий:

$$m_{\Sigma} = m_0 + m_i = \frac{L^0}{K^0 \gamma_0} + \frac{\sqrt{L^0}}{\gamma_i} = \frac{a_s}{\gamma_s} + \frac{(K^0 \frac{a_s}{\gamma_s})^{1/2}}{\gamma_i}. \quad (2.7a)$$

Можно отметить, что концентрация молекулярной составляющей растворимости возрастает с температурой и давлением (по мере при-

Реакция (2.20)		$m_{K_2SO_4}$	$m$	
расчетные значения	экспериментальные данные		расчетные значения	экспериментальные данные
-15	-	-	-	-
-19	-19,5	2,70	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
-18	-17,7	2,70	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
-17	-16,1	2,70	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$

близия к температуре плавления твердого вещества и сближения упругих констант твердого вещества и растворителя). Концентрация ионной составляющей возрастает с ростом давления (ввиду увеличения констант диссоциации). Этим и объясняется увеличение минерализации природных включений в минералах высокотемпературных стадий [132].

Каким же образом можно вычислить концентрацию химических элементов над осадком твердой фазы, над осадком нескольких твердых фаз?

1. При наличии термодинамических данных для твердых веществ и частиц, которые образуют в растворе составляющие их химические элементы, наиболее простым является решение системы уравнений, описывающих равновесия, или поиск минимума энергии Гиббса химической системы. Этот путь описан в главе 3 и пригоден для определения растворимости как в чистой воде, так и в растворах других веществ.

2. Для оценки растворимости веществ, термодинамические свойства которых не известны, можно воспользоваться уравнением (2.9а) в упрощенной форме:

$$\lg N_0 = - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{4,576} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right); \quad (2.9б)$$

$$m_0 = N_0 55,51 / (1 - N_0); \quad (2.2)$$

$$m_i = (K^0 m_0)^{1/2} / \gamma_i; \quad (2.6е)$$

$$m_{\Sigma} = m_0 + m_i. \quad (2.7а)$$

Информацию о температуре и теплоте плавления можно почерпнуть из справочных изданий. Величину константы диссоциации при 25°С и 1 атм можно оценить методом сравнительного расчета в ряду сходных веществ, по таблицам (Приложение) найти величину константы при повышенных параметрах. Отметим, что  $\ln \gamma_s \rightarrow 0$  при увеличении давления (благодаря сближению упругих констант растворенного вещества и воды). Этот путь показывает только тенденцию изменения растворимости с изменением параметров.

ОЦЕНКА ФОРМ ПЕРЕНОСА И ПРЕДЕЛОВ НАКОПЛЕНИЯ  
НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В свете представлений о термодинамике процесса растворения, изложенных в главе 2, концентрацию в растворе любого химического элемента  $m_{\Sigma \text{Э}}$  можно представить как сумму концентрации простых частиц  $m_{\text{Э}}$  и комплексных частиц  $m_{\text{Э}n^i p}$  :

$$\begin{aligned} m_{\Sigma \text{Э}} &= m_{\text{Э}} + \sum_{i=1}^k m_{\text{Э}n^i p} = m_{\text{Э}} \left( 1 + \sum K_{\text{Э}n^i p}^0 m_{\text{Э}}^{n-1} m_i^p \frac{\gamma_{\text{Э}}^n \gamma_i^p}{\gamma_{\text{Э}n^i p}} \right) = \\ &= \left( 1 + \sum K_{\text{Э}n^i p}^0 m_{\text{Э}}^{n-1} m_i^p \frac{\gamma_{\text{Э}}^n \gamma_i^p}{\gamma_{\text{Э}n^i p}} \right) \cdot \frac{L_{\text{МЭ}}^0}{m_{\text{М}^{z+}} \gamma_{\text{М}^{z+}} \gamma_{\text{Э}^{z-}}} = \\ &= \Phi_{\text{Э}} \cdot \frac{L_{\text{МЭ}}^0}{m_{\text{М}^{z+}} \gamma_{\text{М}^{z+}} \gamma_{\text{Э}^{z-}}}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

где  $m_j$  — концентрация частиц, образующих комплексные частицы с частицами рассматриваемого химического элемента Э;  $\gamma_j$  — коэффициент активности частицы  $j$ ;  $\Phi_{\text{Э}}$  — коэффициент закомплексованности рассматриваемого химического элемента Э;  $K_{\text{Э}n^i p}^0$  — константа устойчивости комплексной частицы  $\text{Э}n^i p$ ;  $L_{\text{МЭ}}^0$  — произведение растворимости твердой фазы МЭ.

Как видно, состав раствора влияет на величину концентрации элемента Э в растворе над твердой фазой МЭ ( $\kappa p$ ) через величину коэффициента закомплексованности (константы устойчивости образующихся в растворе комплексных частиц) и величины концентраций  $m_j$  и  $m_{\text{М}^{z+}}$ , а природа твердой фазы — через величину произведения растворимости  $L_{\text{МЭ}}^0(\kappa p)$ .

Таким образом, изменение растворимости твердого вещества в растворе другого вещества рассматривается как обусловленное действием ионной силы и действием одноименного иона, а также комплексобразованием частиц растворяющегося вещества с частицами растворенных веществ.

Численное решение уравнения (3.1) требует знания констант устойчивости растворенных комплексных частиц и произведений растворимости твердых фаз при всех интересующих нас температурах и давлениях. Величины констант устойчивости комплексных частиц и произведений растворимости твердых фаз определялись по уравнениям (1.57), (1.19) и (1.25).

На основе свободных энергий образования простых частиц при повышенных температурах [34] и величинах констант устойчивости ком-

Т а б л и ц а 31

Химический состав главных типов пород земной коры [1, 3] (в г-атом/100 г породы)

Элементы	Граниты	Базальты континентальные	Дуниты ("мантия")	Осадки континентальные
Na	0,097	0,104	0,0026	0,056
K	0,068	0,038	0,0004	0,046
Ca	0,063	0,127	0,0145	0,200
Mg	0,053	0,123	1,070	0,082
Fe	0,066	0,120	0,160	0,070
Al	0,296	0,300	0,026	0,026
Si	1,100	0,930	0,687	0,865
P	0,003	0,003	0,0013	0,002
Cl	0,001	0,0002	0,0002	0,001
F	0,004	0,002	0,005	0,003
C	0,0025	0,0008	0,0008	0,083
S	0,0012	0,0009	0,0003	0,009

плексов [40, 41] определены свободные энергии образования растворенных комплексных частиц.

Проведенный нами выбор форм существования химических элементов в водных растворах основан главным образом на имеющихся в нашем распоряжении данных и наших знаниях о комплексобразовании этих элементов при 25°С.

В качестве твердых фаз, описывающих минеральный состав земной коры, были выбраны индивидуальные твердые вещества, которые являются предельными химическими соединениями существующих в природе твердых растворов. Была принята во внимание лишь та часть распространенных в земной коре минералов, для которых мы располагали соответствующими термодинамическими свойствами.

Уравнение (3.1) пригодно для вычисления концентрации любого элемента над осадком известных твердых фаз. При изучении многокомпонентных гетерогенных систем более удобен поиск устойчивой ассоциации твердых фаз и равновесного состава водного раствора, включающего компоненты твердых фаз, по минимуму энергии Гиббса данного поэлементного состава при данных параметрах (температура, общее давление, парциальное давление газа, окислительно-восстановительный потенциал и т.д.).

Наши расчеты выполнены по программам на основе алгоритма [69]. Из большого числа возможных твердых фаз ЭВМ "выбирает" устойчивую ассоциацию, равновесную с раствором, определяет состав раствора и количество твердых фаз в системе заданного поэлементного химического состава при заданных парциальном давлении летучих компонентов и окислительно-восстановительном потенциале ( $T, P_{\text{общ}} = \text{const}$ ). Вычисления выполнялись в ВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова на ЭВМ "Минск-32".

Поскольку для определения коэффициентов активности растворенных частиц мы вынуждены использовать электростатическую теорию Дебая-Хюккеля, то достоверность расчета для растворов высокой ионной силы

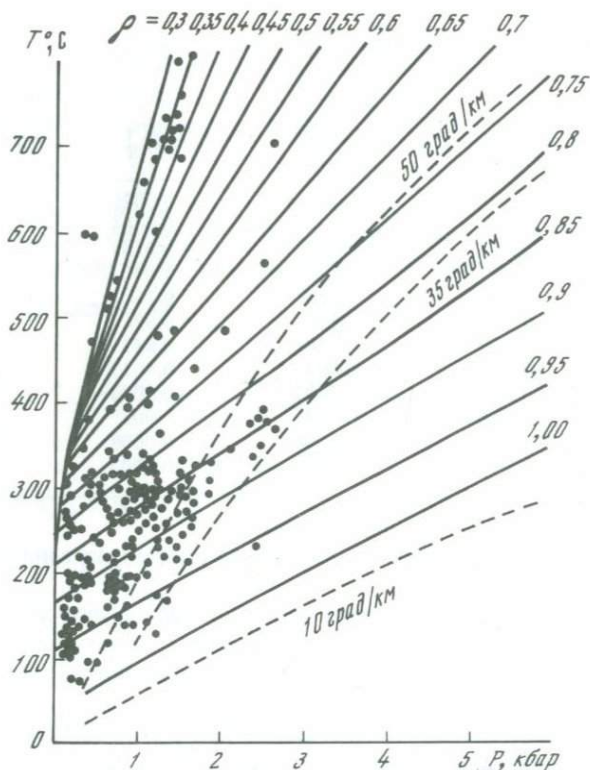


Рис. 14. Температуры и давления природного минералообразования (по [55])

определяется в существенной степени достоверностью величин коэффициентов активности. При всех температурах использовалось второе приближение уравнения Дебая – Хюккеля [см. уравнение (1. 11)] с параметром  $a = 3z \text{ \AA}$  для  $z$ -зарядных ионов.

Мы рассматриваем систему породообразующие элементы – вода в пределах составов и соотношений, реализуемых в земной коре, согласно [1, 3, 39] (табл. 31, рис. 14). Содержание воды принималось избыточным против установленного наиболее обоснованного значения – 5% [4]. Содержание летучих компонентов (углекислота, хлор) варьировалось в соответствии с данными о флюидной фазе магм [45] и составе газожидких включений в минералах [132].

Различные пути летучих и породообразующих элементов в водную фазу земной коры подчеркивались А.П. Виноградовым [4]. Отметим, что, как справедливо указано в работе [45], равновесия типа раствор – порода не зависят от предыстории рассматриваемых систем.

Поскольку эволюция химического состава природных вод есть перемещение точки состава системы от вершины  $\text{H}_2\text{O}$  (ненасыщенные раство-

Рис. 15. Трехкомпонентная система с инконгруэнтно растворяющимися соединениями (схема)

ры) к пространству насыщения и в нем (насыщенные растворы), то основное внимание сосредоточено на выяснении состава водного раствора, равновесного с твердой фазой.

На отдельных участках и в отдельные моменты времени мы можем мысленно выделить системы с различными соотношениями твердой фазы и воды, и, таким образом, рассмотреть изменение характера растворов при взаимодействии с породами. Если равновесие породы — вода устанавливается быстрее, чем идет перемещение раствора относительно породы, то состав раствора при различных соотношениях масс породы/вода является строгой физико-химической характеристикой и зависит только от температуры, давления и полного состава системы, т.е. от состава исходной породы, исходного раствора и соотношения их масс.

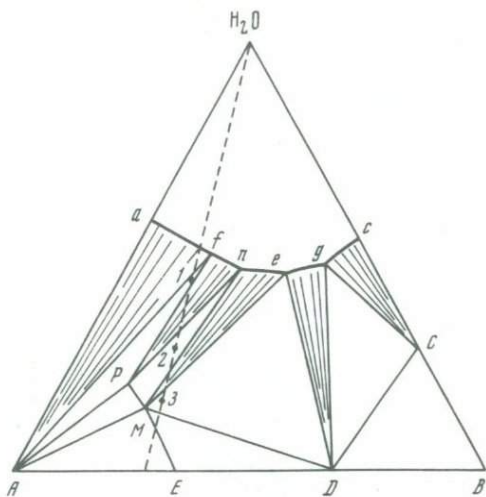
Если равновесие породы — вода устанавливается медленнее, чем происходит перемещение раствора относительно породы, то состав раствора отличается от равновесного и зависит от кинетики процессов. В этом случае на фазовой диаграмме состав раствора будет соответствовать условной системе, объединенной теми компонентами, которые не достигли равновесной ионцентрации, и обогащенной теми компонентами, которые превысили равновесную концентрацию. При этом для систем с инконгруэнтно растворяющимися фазами возможно существование нескольких неинвариантных точек. Для иллюстрации это показано для простейшей трехкомпонентной системы (рис. 15). Таким образом, состав водного раствора, равновесного с породой, содержащей инконгруэнтно растворяющиеся минералы, зависит от степени проработки породы водным раствором.

Кратко остановимся на результатах, вытекающих из анализа констант устойчивости комплексных соединений, образуемых пороодообразующими и летучими компонентами [40], и растворимости их минералов в воде.

#### ФТОР

Сопоставление устойчивости различных фторидных комплексов в растворе представлено на рис. 16, где показана величина отношения  $m_{MF^{z-1}}/m_F^-$  при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$  моль/кг  $H_2O$  и нейтральной величине pH раствора.

Гидролиз катионов ограничивает существование фторидных комплексов в щелочных растворах. На рис. 17 изображено соотношение между



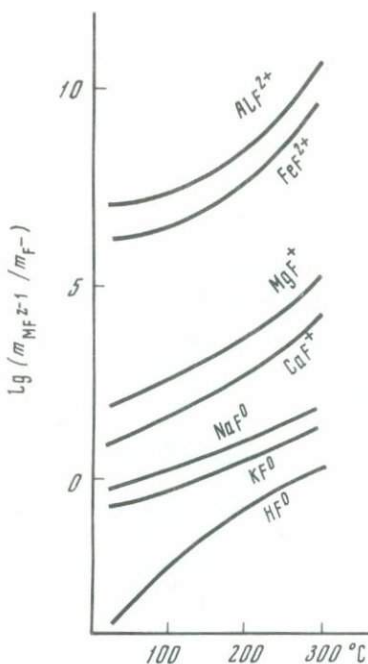
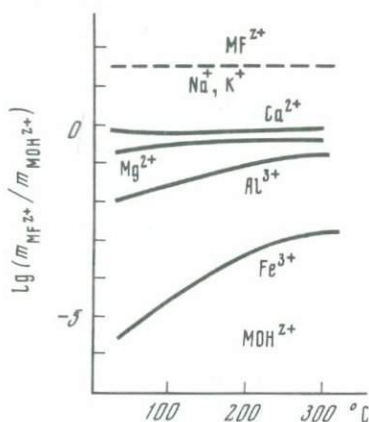


Рис. 16. Соотношение между концентрациями различных фторидных комплексов при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$ , рН нейтр.

Рис. 17. Соотношение между концентрациями различных фторидных комплексов и гидроксокомплексов при соотношении  $m_{F^-}/m_{OH^-} = 1$



концентрациями фторидных и гидроксокомплексов различных элементов при соотношении  $m_{F^-}/m_{OH^-} = 1$ .

Увеличение (уменьшение) величины отношения  $m_{F^-}/m_{OH^-}$  в растворе приводит к соответствующему пропорциональному изменению величины отношения  $m_{MF^{z-1}}/m_{MOH^{z-1}}$ .

С ростом температуры ввиду увеличения констант устойчивости всех фторидных комплексов происходит увеличение вкладов каждого из них и увеличение коэффициента закомплексованности  $\Phi_{F^-}$ , а также расширение полей устойчивости фторидных комплексов трехвалентных катионов относительно их гидроксокомплексов.

Величины равновесной концентрации фтора над осадками ряда фторидов представлены в табл. 32 и 33. При всех температурах величина равновесной концентрации фтора над осадком фторапатита значительно меньше, чем над осадком флюорита или иного фторида. Поэтому при наличии достаточного количества  $PO_4^{3-}$  в растворе осаждение фтора должно бы происходить во фторапатит. Однако этот процесс в природных водах не реализуется, очевидно, по кинетическим причинам, и величины  $n \cdot (10^{-3} - 10^{-2})$  моль/кг  $H_2O$  будут верхним пределом концентрации фтора в большинстве природных растворов. Удельный вес фтора может быть относительно высоким в слабо минерализованных водах, как это и наблюдается в природе [19].

Таким образом, минералами-осадителями фтора могут являться апатит и флюорит. Предельная концентрация фтора в обычных природных водах



Т а б л и ц а 32

Величины равновесной концентрации фтора в  $H_2O$  над осадками кристаллических фторидов (в моль/кг  $H_2O$ )

Температура, °C	$CaF_2$		$Ca_5(PO_4)_3F$		$MgF_2$		$NaAlF_6^*$	
	$m_F$	pH	$m_F$	pH	$m_F$	pH	$m_F$	pH
25	$2,6 \cdot 10^{-4}$	7,07	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,94	$7,6 \cdot 10^{-4}$	7,21	$1,0 \cdot 10^{-2}$	6,88
50	$3,2 \cdot 10^{-4}$	6,37	$1,6 \cdot 10^{-7}$	7,33	$7,1 \cdot 10^{-4}$	6,80	$1,3 \cdot 10^{-2}$	6,53
100	$3,0 \cdot 10^{-4}$	6,74	$2,9 \cdot 10^{-7}$	6,62	$5,6 \cdot 10^{-4}$	6,40	$1,4 \cdot 10^{-2}$	5,57
150	$2,6 \cdot 10^{-4}$	6,23	$3,7 \cdot 10^{-7}$	6,18	$4,1 \cdot 10^{-4}$	6,23	$4,2 \cdot 10^{-2}$	6,13
200	$1,6 \cdot 10^{-4}$	6,21	$3,9 \cdot 10^{-7}$	5,47	$2,8 \cdot 10^{-4}$	6,18	$8,6 \cdot 10^{-2}$	6,35
250	$8,4 \cdot 10^{-5}$	6,23	$3,4 \cdot 10^{-7}$	5,91	$2,8 \cdot 10^{-4}$	6,25	$2,6 \cdot 10^{-1}$	6,89
300	$9,0 \cdot 10^{-5}$	6,42	$3,1 \cdot 10^{-7}$	5,98	$5,3 \cdot 10^{-4}$	6,63	—	—

\* Инконгруэнтное растворение:  $Na_3AlF_6 + AlO(OH)$ .

Т а б л и ц а 33

Равновесные концентрации фтора над осадками в системе карбонаты –  $NaF - H_2O$  (в моль/кг  $H_2O$ )

Температура, °C	$CaCO_3 + CaMg(CO_3)_2 + CaF_2 + CaSO_4$					
	$m_{Ca}$	$m_{Mg}$	$m_{SO_4}$	$m_{CO_3}$	$m_F$	pH
25	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,510	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	9,70
50	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	0,508	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	9,25
100	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,503	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$	8,70
150	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,499	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	8,48
200	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	0,495	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	8,51
250	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,493	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	8,57
300	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,489	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	8,66

Т а б л и ц а 33 (окончание)

Температура, °C	$CaMg(CO_3)_2 + MgCO_3 + CaF_2 + CaSO_4$					
	$m_{Ca}$	$m_{Mg}$	$m_{SO_4}$	$m_{CO_3}$	$m_F$	pH
25	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	0,610	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	9,27
50	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,554	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	8,83
100	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,513	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$	8,33
150	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,501	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	8,19
200	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,498	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	8,17
250	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,496	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	8,33
300	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,494	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	8,43

ограничена величиной  $10^{-3}$  моль/кг  $H_2O$ . При недостатке катионов щелочных земель возможно увеличение предельной концентрации фтора до  $n \cdot 10^{-1}$  моль/кг  $H_2O$ . Повышение температуры не приводит к существенному изменению предельной концентрации фтора в растворе.

В кислых растворах преобладающей формой является  $HF$ , в нейтральных — комплексные соединения с катионами второй и третьей групп таблицы Д.И. Менделеева, в щелочных — ион  $F^-$ . Повышение температуры приводит к расширению полей существования комплексных форм.

## ХЛОР

Сопоставление устойчивости различных хлоридных комплексов в растворе проведено на рис. 18, где показана величина отношения  $m_{MCl_{z-1}}/m_{Cl^-}$  при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$  моль/кг  $H_2O$  и величина отношения  $m_{MCl_{z-2}}/m_{Cl^-}$  при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$  моль/кг  $H_2O$  и  $m_{Cl^-} = 1$  моль/кг  $H_2O$ . Величина последнего отношения является функцией концентрации  $Cl^-$  иона. Из рис. 18 следует, что роль дихлор-комплексов будет преобладающей при концентрации  $Cl^-$  иона более 1 моль/кг  $H_2O$ .

Подщелачивание раствора, приводящее к гидролизу катионов, ограничивает существование хлоридных комплексов, главным образом хлоридных комплексов трехвалентных катионов (рис. 19).

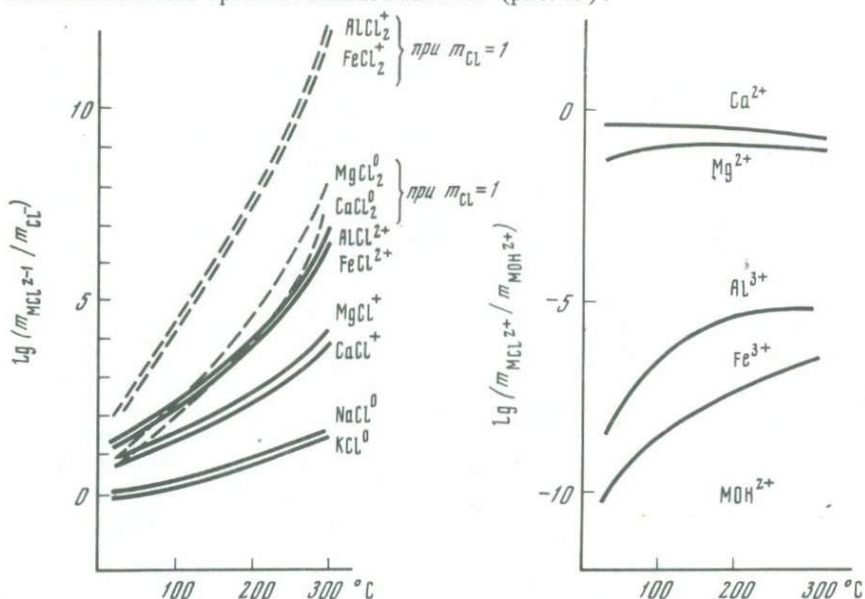


Рис. 18. Соотношение между концентрациями различных хлоридных комплексов при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$

Рис. 19. Соотношение между концентрациями хлоридных и гидроксокомплексов при соотношении  $m_{Cl^-}/m_{OH^-} = 1$

С ростом температуры происходит увеличение закомплексованности хлора ввиду увеличения констант устойчивости всех комплексов, расширяются поля устойчивости хлоридных комплексных соединений высоковалентных катионов.

Большое значение равновесной концентрации хлора над осадком кристаллических хлоридов ( $n$  моль/кг  $H_2O$ ) означает, что природные водные растворы являются в основном ненасыщенными относительно хлора.

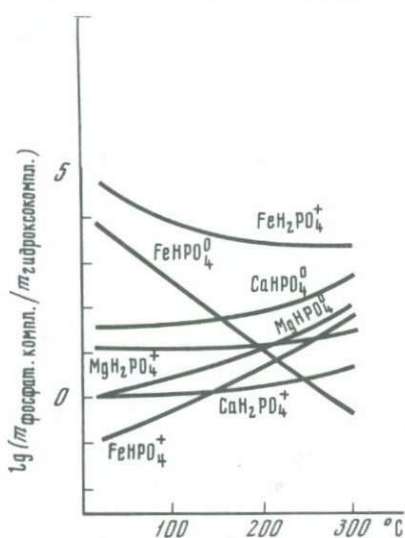
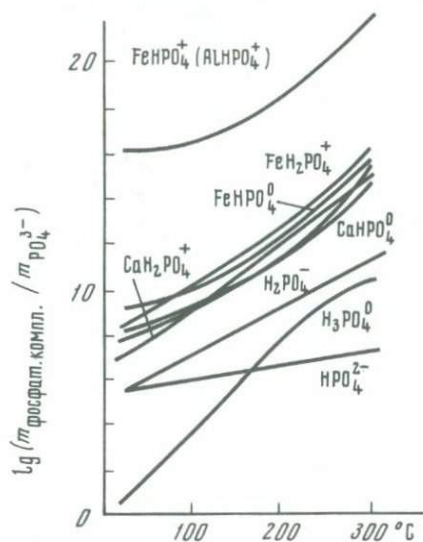
Минералами-осадителями хлора являются галит и сильвин, над осадками которых равновесная концентрация хлора достигает 5–6 моль/кг  $H_2O$  при  $25^\circ C$  и увеличивается с ростом температуры. При недостатке катионов щелочей концентрация хлора в природных растворах может составлять  $n \cdot 10^2$  моль/кг  $H_2O$  и обычно не достигает величины равновесной концентрации над осадком кристаллических хлоридов.

В разбавленных растворах основной формой является простой ион  $Cl^-$ , в концентрированных – комплексные соединения с катионами щелочноземельных элементов и щелочей. Повышение температуры расширяет поля устойчивости комплексных форм тем интенсивнее, чем выше заряд катионов комплексообразователя.

### ФОСФОР (V)

Величина коэффициента закомплексованности фосфата  $\Phi_{PO_4^{3-}}$  существенно зависит от pH раствора.

При нейтральной величине pH концентрации  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$  ионов значительно (на 6–10 порядков) превосходят концентрацию



Р и с. 20. Соотношение между концентрациями различных фосфатных комплексов при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$ , pH нейтр.

Р и с. 21. Соотношение между концентрациями фосфатных и гидроксокомплексов при соотношении  $m_{\text{ан}}/m_{OH^-} = 1$

Т а б л и ц а 34

Величины равновесной концентрации фосфора в  $H_2O$  над осадками кристаллических фосфатов (в моль/кг  $H_2O$ )

Температура, °С	$Ca_5(PO_4)_3OH$		$Mg_3(PO_4)_2$		$CaHPO_4$		$AlPO_4 \cdot n H_2O^*$	
	$m_{PO_4}$	pH	$m_{PO_4}$	pH	$m_{PO_4}$	pH	$m_{PO_4}$	pH
25	$2,0 \cdot 10^{-6}$	8,34	$6,9 \cdot 10^{-5}$	9,81	$2,2 \cdot 10^{-3}$	6,38	$3,8 \cdot 10^{-5}$	5,68
50	$2,6 \cdot 10^{-6}$	7,73	$4,8 \cdot 10^{-5}$	8,93	$2,2 \cdot 10^{-3}$	5,95	$5,7 \cdot 10^{-5}$	5,02
100	$3,4 \cdot 10^{-6}$	6,93	$2,5 \cdot 10^{-5}$	7,73	$2,4 \cdot 10^{-3}$	5,28	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,89
150	$3,7 \cdot 10^{-6}$	6,45	$1,3 \cdot 10^{-5}$	7,05	$1,9 \cdot 10^{-3}$	4,80	$4,1 \cdot 10^{-3}$	2,99
200	$3,5 \cdot 10^{-6}$	6,12	$1,0 \cdot 10^{-5}$	6,63	$3,9 \cdot 10^{-4}$	4,55	0,51	2,23
250	$2,7 \cdot 10^{-6}$	6,02	$8,1 \cdot 10^{-6}$	6,41	$8,4 \cdot 10^{-4}$	4,52	—	—
300	$2,0 \cdot 10^{-6}$	6,01	$1,3 \cdot 10^{-5}$	6,44	$5,3 \cdot 10^{-2}$	4,60	—	—

\* Инконгруэнтное растворение ( $AlPO_4 \cdot n H_2O + Al(OH)_3$ ) при 25–200 °С и разложение при 250 и 300 °С.

$PO_4^{3-}$  ионов, как это следует из рис. 20. Преобладающим из анионов является  $H_2PO_4^-$ , а роль различных комплексов с металлами определяется главным образом концентрациями и соотношением концентраций их катионов.

При увеличении кислотности раствора на 1 порядок от нейтрального значения все кривые на рис. 20 поднимутся на 1, 2 или 3 порядка соответственно уравнению диссоциации комплексных частиц  $HPO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^-$  или  $H_3PO_4$ . Следовательно, концентрации комплексов с ионом  $H_2PO_4^-$  будут преобладающими в слабокислых растворах. В сильнокислых растворах должен преобладать комплекс  $H_3PO_4$ .

Подщелачивание раствора оказывает противоположное действие, и в щелочных растворах преобладающими станут анион  $HPO_4^{2-}$  и комплексные соединения металлов с этим анионом.

Гидролиз катионов ограничивает существование комплексов с металлами в щелочной среде. На рис. 21 показана величина отношения концентрации комплекса с анионами фосфорной кислоты к концентрации гидрокомплекса для различных катионов при  $m_{ан}/m_{ОН^-} = 1$ . Уменьшение величины этого отношения в растворе на 3–5 порядков будет приводить к почти полному разрушению комплексных соединений щелочных земель и железа с анионом  $H_2PO_4^-$ . Разрушения комплексных соединений с анионом  $HPO_4^{2-}$  можно ожидать только в сильнощелочных растворах. В этом случае преобладающей формой становится ион  $PO_4^{3-}$ .

С увеличением температуры происходит расширение полей устойчивости комплексных форм относительно  $PO_4^{3-}$  иона, более интенсивное увеличение доли комплексов с  $H_2PO_4^-$  относительно комплексов с  $HPO_4^{2-}$  и в целом возрастание коэффициента закомплексованности фосфата.

В табл. 34 представлены равновесные концентрации фосфора в растворах над осадками кристаллических фосфатов и величина pH раствора, вычисленные с использованием констант устойчивости фосфатных комплексов и величин произведений растворимости кристаллических фосфатов.

Резюмируя рассмотрение величин предельной концентрации фосфора над осадками различных фосфатов, можно предположить, что ввиду широкой распространенности железа (III), кальция и магния в земной коре содержание фосфора в природных водах не должно превышать  $10^{-5}$  моль/кг  $H_2O$  при нейтральной величине рН раствора, но может увеличиваться как с уменьшением концентрации щелочноземельных и щелочных элементов, так и при подкислении раствора. Повышение температуры не приводит к существенному изменению предельной концентрации фосфора в растворах, равновесных с фосфатами кальция, железа, алюминия, но снижает равновесную концентрацию над осадками щелочных фосфатов.

Основными формами фосфора (V) в водных растворах являются  $H_3PO_4$  и ее анионы (в разбавленных растворах); при увеличении минерализации возрастает роль комплексных соединений двух- и трехвалентных катионов.

#### СЕРА (VI)

На рис. 22 показаны величины вкладов сульфатных комплексов в величину коэффициента закомплексованности сульфата  $\Phi_{SO_4^{2-}}$  при концентрации катионов  $m_{M^{z+}} = 1$  моль/кг  $H_2O$  и нейтральной величине рН

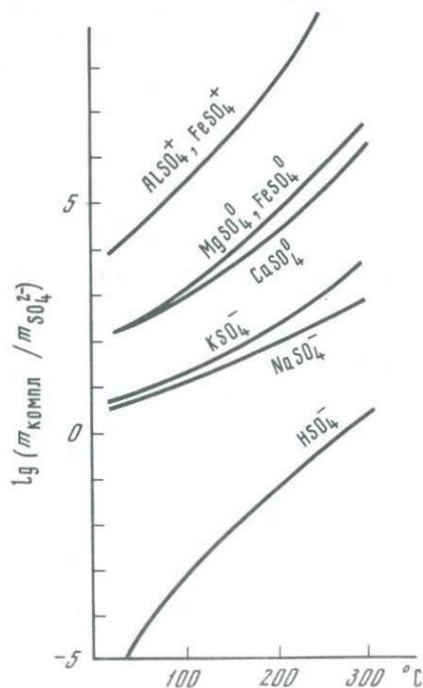


Рис. 22. Соотношение между концентрациями различных сульфатных комплексов при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$ , рН нейтр.

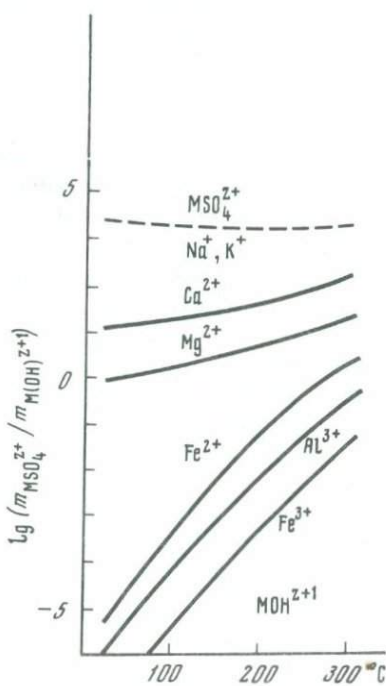


Рис. 23. Соотношение между различными сульфатными комплексами и гидроксокомплексами при соотношении  $m_{SO_4^{2-}} / m_{OH^-} = 1$ .

раствора. Очевидно, что при содержаниях катионов, обычных для природных вод, основными формами будут сульфатные комплексы щелочей и щелочных земель.

В кислых растворах возрастает роль  $\text{HSO}_4^-$  иона, но концентрация его, соизмеримая с концентрацией других сульфатных комплексов, вряд ли достижима.

В щелочных растворах сульфатные комплексы железа и алюминия будут разрушаться с образованием гидроксокомплексов этих элементов (рис. 23). Сульфатные комплексы щелочей и щелочных земель остаются стабильными формами вплоть до очень высоких значений щелочности.

Увеличение температуры упрочает сульфатные комплексы всех элементов и расширяет поля их стабильности. Сульфат кальция может быть минералом-осадителем сульфата даже из не очень концентрированных растворов: для осаждения сульфатов других элементов необходим существенный недостаток  $\text{Ca}^{2+}$  иона в растворе.

Величина равновесной концентрации сульфата над осадками сульфатов убывает с ростом температуры (см. табл. 38). Системы сульфаты — вода относятся ко II типу (с отрицательным температурным коэффициентом).

Основными формами существования сульфата в природных растворах можно считать сульфатные комплексы щелочных и щелочноземельных элементов, а в разбавленных растворах —  $\text{SO}_4^{2-}$  ион.

#### УГЛЕРОД (IV)

В нейтральных растворах преобладающей формой угольной кислоты являются бикарбонатные комплексы щелочноземельных и щелочных элементов и ассоциированные формы угольной кислоты  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (рис. 24). Карбонатные комплексы щелочных элементов практически отсутствуют, а карбонатные комплексы щелочноземельных элементов играют подчиненную роль.

При подкислении раствора преобладающей формой станет  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . При подщелачивании будет возрастать значение карбонатных комплексов, но существенную роль они могут играть только в сильнощелочных растворах. При изменениях pH кривые на рис. 24 поднимаются (или опускаются) на число порядков, соответствующее уравнению диссоциации комплексной частицы.

Повышение температуры расширяет поля устойчивости комплексных форм и увеличивает коэффициент закомплексованности карбонат-иона  $\text{FCO}_3^{2-}$ , но относительно мало меняет соотношение между различными формами комплексных частиц с металлами. Преобладание  $\text{H}_2\text{CO}_3$  над  $\text{HCO}_3^-$  в кислых и слабощелочных растворах отмечается тем сильнее, чем выше температура.

Основными минералами-осадителями углекислоты могут быть кальцит и доломит. Осаждение карбонатов натрия и калия возможно только при очень большом недостатке кальция или магния ( $m_{\text{Na}^+}/m_{\text{Ca}^{2+}} = 10^7$ ). Осаждение карбоната железа требует восстановительной обстановки и ввиду более высокой закомплексованности  $\text{Fe}^{2+}$ , чем  $\text{Ca}^{2+}$  (см. раздел

Рис. 24. Соотношение между концентрациями различных карбонатных комплексов при концентрации  $m_{M^{z+}} = 1$ , pH нейтр.

“Железо (II)”, приблизительно равного содержания суммарных количеств этих элементов.

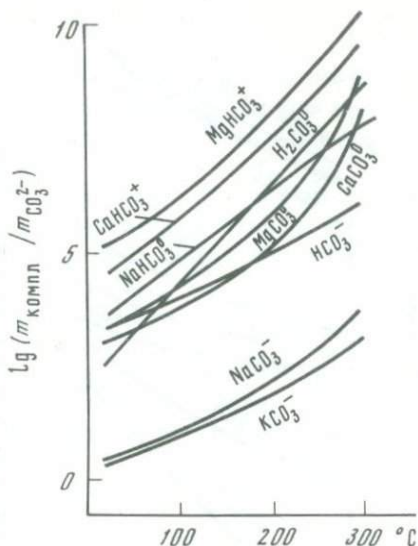
Равновесная концентрация углекислоты в растворах, содержащих двухвалентные катионы, имеет порядок  $n \cdot 10^{-4}$  моль/кг  $H_2O$ . В то же время равновесная концентрация углекислоты в растворе над осадком карбонатов щелочных металлов составляет  $n$  моль/кг  $H_2O$ . Следовательно, карбонатными природные растворы могут становиться только при недостатке катионов щелочноземельных элементов.

Приведенные выше рассуждения справедливы для системы, закрытой относительно внешнего давления  $CO_2$ . Если же мы рассматриваем систему, находящуюся под давлением  $CO_2$ , то величина парциального давления  $P_{CO_2}$  влияет на концентрацию всех рассмотренных выше форм углекислоты, коэффициент закомплексованности и равновесную концентрацию над осадками кристаллических карбонатов. При постоянном парциальном давлении углекислоты над раствором коэффициент закомплексованности  $\Phi_{CO_2}$  и равновесная концентрация углекислоты в растворе практически не зависят от pH раствора в области кислых и нейтральных величин pH. В щелочных растворах при  $pH > K_{H_2CO_3}^0$  коэффициент закомплексованности и равновесная концентрация углекислоты в растворе возрастают с увеличением pH.

Таким образом, основными формами существования углекислоты в водных растворах являются  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  и бикарбонатные комплексы щелочноземельных и щелочных элементов. Минералами-осадителями углекислоты являются  $CaCO_3$  и  $CaMg(CO_3)_2$ . Равновесная концентрация углекислоты в растворе над осадками карбонатов щелочноземельных элементов, составляет  $n \cdot 10^{-4}$  моль/кг  $H_2O$  и возрастает с увеличением парциального давления  $CO_2$  над раствором и pH раствора. Как свидетельствует опыт исследования газовой-жидких включений в минералах, количество растворенной углекислоты может достигать  $n \cdot 10^2$  моль/кг  $H_2O$ .

### ЖЕЛЕЗО (II)

На рис. 25 проведено сопоставление устойчивости различных комплексных соединений железа (II) при концентрации лигандов, равной 1 моль/кг  $H_2O$ , и нейтральной величине pH раствора. Очевидно, что при парциальном давлении  $H_2S$  более  $10^{-5}$  атм преобладающей формой можно считать



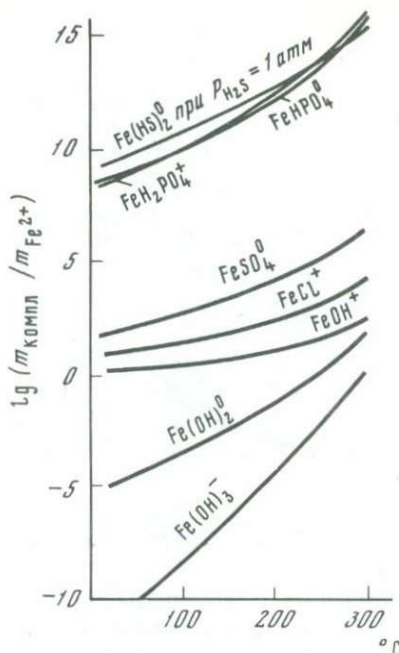


Рис. 25. Соотношение между концентрациями различных комплексов  $Fe^{2+}$  при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , pH нейтр.

гидросульфидный комплекс. При очень высокой концентрации фосфатов возможно существование железа (II) в форме фосфатных комплексов.

В кислых растворах гидроксокомплексы практически исчезают, а концентрация гидрофосфатных и гидросульфидных уменьшается с уменьшением концентрации соответствующих анионов. Поэтому в слабокислых растворах должны преобладать хлоридные и сульфатные комплексы, а в сильноокислых — ионы  $Fe^{2+}$ .

При подщелачивании раствора резко возрастает роль гидроксокомплексов, которые станут доминирующими в сильнощелочных средах.

Минералами-осадителями железа (II) могут быть гидроксид, карбонат и сульфиды. Преобладающей формой сульфида должен быть пирит  $FeS_2$ , так как избыток  $H_2$  (г) над  $H_2S$  (г), который необходим для осаждения пирротина  $FeS$ , возможен только в сильновосстановительной обстановке. Карбонат  $FeCO_3$  либо сульфид  $FeS_2$  осаждается в зависимости от величины отношения  $P_{CO_2} / P_{H_2S}$ , которая при всех температурах существенно больше единицы. Осаждение окислов железа возможно при повышенных

Т а б л и ц а 35

Величины равновесной концентрации железа в  $H_2O$  над осадками минералов ( в

Температура, °C	Нейтральный раствор			
	$FeCO_3$ при $P_{CO_2} =$ $= 1 \text{ атм}$	$FeS$ при $P_{H_2S} =$ $= 1 \text{ атм}$	$FeS_2$ при $P_{H_2S} =$ $= P_{H_2} = 1 \text{ атм}$	$Fe(OH)_2$
25	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-1}$
50	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-2}$
100	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-3}$
150	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-3}$
200	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-4}$
250	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-4}$
300	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-4}$



температурах. В окислительной обстановке, как известно, отмечается преобладание трехвалентного железа.

Величины равновесной концентрации железа (II) над осадками карбоната и сульфида представлены в табл. 35. При расчете предельной концентрации над осадком  $\text{FeCO}_3$  закомплексованность  $\text{Fe}^{2+}$  условно принята таковой для  $\text{Mg}^{2+}$  в карбонатных растворах.

Увеличение кислотности и уменьшение парциального давления газа над осадком карбоната и сульфида железа приводит к увеличению равновесной концентрации железа (II) в растворе и к замене этих минералов другими.

Таким образом, предельная концентрация железа (II) в природных нейтральных по pH водах не должна превышать величину  $n \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  при повышенных температурах и возрастает с увеличением кислотности и щелочности. Как известно, в поверхностных условиях в земной коре происходит окисление железа (II) в железо (III), и поведение железа определяется поведением железа (III).

### ЖЕЛЕЗО (III)

Сопоставление вкладов различных форм комплексов железа (III) при концентрации лигандов, равной 1 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ , и нейтральной величине pH раствора отражено на рис. 26. Величины коэффициентов закомплексованности существенно зависят от pH раствора. В нейтральных и щелочных растворах преобладающими будут гидроксокомплексы. В слабокислых растворах возможны фосфатные комплексы.

Для проявления других комплексных форм железа (III) необходимо очень значительное подкисление раствора, которое вряд ли возможно в природных условиях.

Величина равновесной концентрации железа (III) над осадком гидроокиси минимальная при pH 6–11 при 25°C и 4–8 при 300°C. При

моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ )

Fe(OH) <sub>3</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>		Fe(OH) <sub>3</sub>	
	$m_{\text{Fe}}$	pH	$m_{\text{Fe}}$	pH
$2 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	10,12	$2,0 \cdot 10^{-9}$	7,01
$4 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	9,36	$8,8 \cdot 10^{-9}$	6,63
$2 \cdot 10^{-8}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	8,21	$1,9 \cdot 10^{-8}$	6,12
$1 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	7,45	$1,1 \cdot 10^{-7}$	5,83
$1 \cdot 10^{-6}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	6,97	$7,7 \cdot 10^{-7}$	5,68
$1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	6,70	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,71
$2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	6,31	$5,5 \cdot 10^{-3}$	5,67

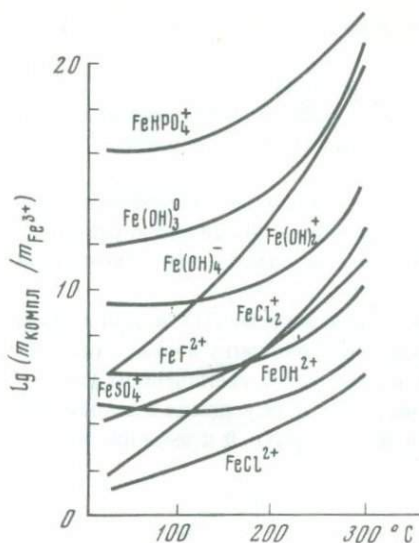


Рис. 26. Соотношение между концентрациями различных комплексов  $Fe^{3+}$  при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , pH нейтр.

других значениях pH раствора наблюдается увеличение равновесной концентрации железа (III) за счет увеличения концентрации гидроксокомплексов. С повышением температуры равновесная концентрация железа (III) увеличивается.

Таким образом, минералом-осадителем железа (III) является гидроксид железа (в ее различных формах), и равновесная концентрация железа (III) не должна превышать  $n \cdot 10^{-3}$  моль/кг  $H_2O$ . Увеличение концентрации железа (III) возможно

лишь в очень кислых растворах, где преобладающая форма гидроксокомплексов сменяется сульфатными или хлоридными комплексами.

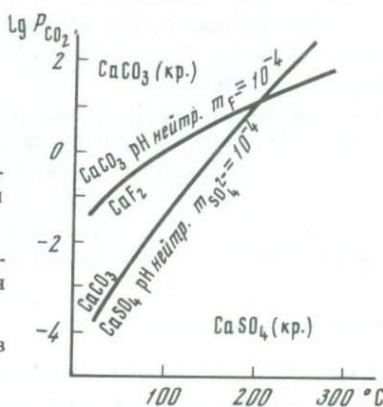
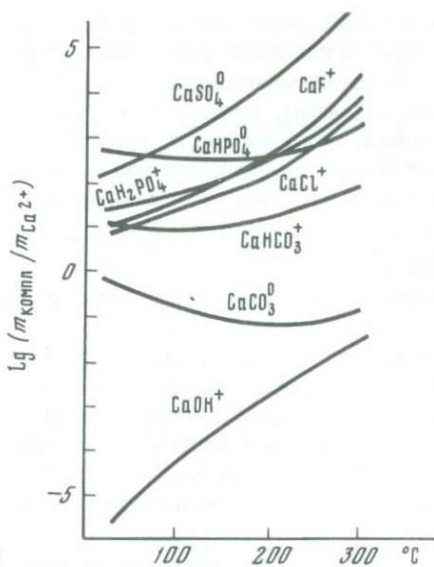
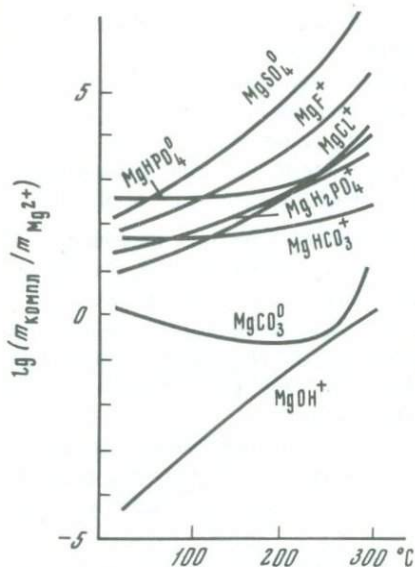
### МАГНИЙ И КАЛЬЦИЙ

На рис. 27 и 28 приведены вклады рассматриваемых комплексов в величину коэффициента закомплексованности магния и кальция при концентрации элементов-лигандов 1 моль/кг  $H_2O$  и нейтральной величине pH раствора. Как видно, гидроксо- и карбонатные комплексы возможны только в щелочных растворах, бикарбонатные — в околонейтральной области при значительном парциальном давлении  $CO_2$ . Сульфатные и хлоридные (при существенной концентрации хлора) комплексы щелочно-

Таблица 36

Величины равновесной концентрации кальция и магния в  $H_2O$  над осадками крис-

Температура, °C	Нейтральный раствор		$Mg(OH)_2$	
	$CaCO_3$ при $P_{CO_2} = 1$ атм	$MgCO_3$ при $P_{CO_2} = 1$ атм	$m_{Mg}$	pH
25	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	10,39
50	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	9,66
100	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	8,58
150	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	7,85
200	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	7,36
250	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	7,09
300	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	7,14



Р и с. 27. Соотношение между концентрациями различных комплексов магния при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , pH нейтр.

Р и с. 28. Соотношение между концентрациями различных комплексов кальция при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , pH нейтр.

Р и с. 29. Поля устойчивости минералов кальция

таблицеских минералов (в моль/кг  $H_2O$ )

$Ca(OH)_2$		$MgSO_4 \cdot nH_2O$ , $m_{Mg} [50]$	$CaSO_4 \cdot nH_2O$ , $m_{Ca} [50]$
$m_{Ca}$	pH		
$2,0 \cdot 10^{-2}$	12,45	3,10	0,0154
$1,6 \cdot 10^{-2}$	11,61	4,18	0,0132
$8,9 \cdot 10^{-3}$	10,35	4,17	0,0048
$4,1 \cdot 10^{-3}$	9,43	2,00	0,0016
$1,8 \cdot 10^{-3}$	8,75	0,13	0,00055
$7,9 \cdot 10^{-4}$	8,28	0,042	0,00029
$5,6 \cdot 10^{-4}$	8,13	0,010	0,00018

земельных элементов должны быть основными формами существования магния и кальция в природных концентрированных растворах.

Минералами-осадителями кальция могут быть фторид, карбонат, сульфат и фосфат, а минералами-осадителями магния — фторид, карбонат и силикат. Для магния в присутствии кварца стабильными фазами будут силикаты при температурах земной поверхности или при температурах выше 200°C, так как величины  $P_{\text{CO}_2}$ , необходимые для образования карбоната (более  $10^2$  атм), вряд ли достижимы при этих параметрах. В области 100–200°C возможно существование карбоната. В отсутствие кварца существование карбоната возможно при всех температурах.

Для кальция при температурах до 150°C характерно преимущественное осаждение карбоната даже в присутствии кварца. Осаждение алюмосиликатов возможно при недостаточном давлении  $\text{CO}_2$  (меньше 0,1–1 атм) и предпочтительно при повышенных температурах.

Величина парциального давления  $\text{CO}_2$ , разграничивающая поля существования карбоната и сульфата, карбоната и фторида, показана на рис. 29. Поле существования карбоната уменьшается с ростом температуры.

В табл. 36 представлены величины концентрации кальция и магния над осадками гидроокисей, карбонатов, сульфатов.

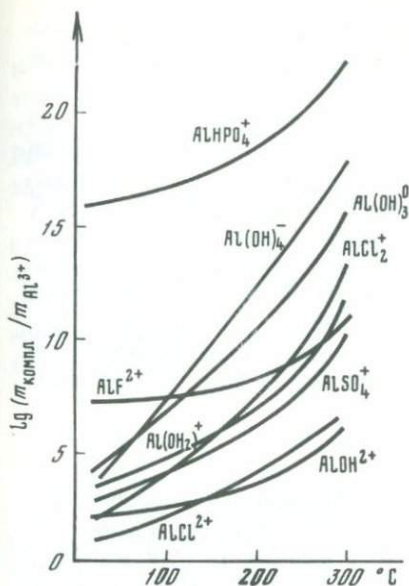
Таким образом, в разбавленных растворах основная форма магния и кальция — ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . По мере роста минерализации эти формы сменяются сульфатными, хлоридными и бикарбонатными комплексами. Основными минералами-осадителями кальция и магния являются алюмосиликаты (силикаты) и карбонаты, над осадками которых концентрация кальция и магния составляет  $n \cdot (10^{-3} \div 10^{-4})$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . В хлоридных растворах возможно накопление кальция и магния до концентрации  $n \cdot 10^2$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ .

### АЛЮМИНИЙ И КРЕМНИЙ

На рис. 30 представлено сопоставление вкладов различных комплексных форм алюминия при концентрации элемента-лиганда 1 моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  и нейтральной величине pH раствора. При 25°C преобладающими формами являются фосфатный, фторидный и гидроксокомплексы. Подкисление раствора будет снижать концентрацию гидроксоформ пропорционально уравнению диссоциации, и, следовательно, в кислых растворах возможно существование фосфатных, хлоридных и сульфатных комплексов. При подщелачивании растворов преобладание гидроксокомплексов становится абсолютным. Повышение температуры усиливает отмеченные тенденции.

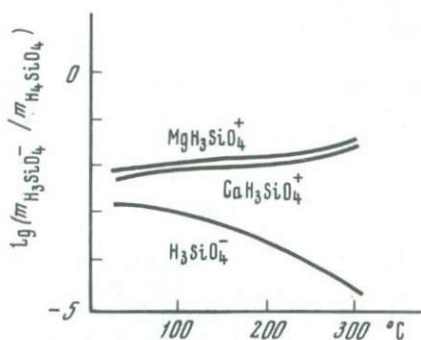
На рис. 31 показано соотношение между различными формами растворенного кремнезема. При всех температурах в нейтральных и кислых растворах преобладающей формой является  $\text{H}_4\text{SiO}_4^0$ . Подщелачивание раствора повышает удельный вес  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  иона и, следовательно, магниевых и кальциевых комплексов.

Наиболее вероятным осадителем кремния при низких температурах является кварц (табл. 37). Однако обогащение раствора щелочами или



Р и с. 30. Соотношение между концентрациями различных комплексов алюминия при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , pH нейтр.

Р и с. 31. Соотношение между концентрациями различных комплексов кремнезема при концентрации  $m_{Mg^{2+}} = 1$ ,  $m_{\Sigma SiO_2} = 1$ , pH нейтр.



щелочными землями против требуемого по стехиометрии силикатов и алюмосиликатов делает возможным осаждение кремния в виде этих минералов; повышение температуры благоприятствует этому процессу.

Минералом-осадителем алюминия может быть гидроокись, над осадком которой насыщенный раствор имеет наименьшую концентрацию (см. табл. 37). Осаждение алюминия в виде алюмосиликатов возможно при обогащении раствора кремнием и другими элементами против требуемого по стехиометрии алюмосиликатов; повышение температуры благоприятствует этому процессу.

На величину концентрации алюминия над осадками минералов влияет и подкисление и подщелачивание раствора. На величину концентрации кремния существенное влияние оказывает только подщелачивание раство-

Т а б л и ц а 37

Равновесные концентрации кремния и алюминия в  $H_2O$  над осадками окислов (гидроокислов) (в моль/кг  $H_2O$ )

Температура, °C	SiO <sub>2</sub>		AlOOH		SiO <sub>2</sub> + AlOOH		
	$m_{Si}$	pH	$m_{Al}$	pH	$m_{Al}$	$m_{Si}$	pH
25	$2,1 \cdot 10^{-4}$	6,67	$2,2 \cdot 10^{-9}$	7,02	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	7,03
50	$4,0 \cdot 10^{-4}$	6,36	$1,5 \cdot 10^{-8}$	6,64	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	6,50
100	$1,1 \cdot 10^{-3}$	5,94	$1,6 \cdot 10^{-7}$	6,11	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	6,01
150	$2,4 \cdot 10^{-3}$	5,71	$1,2 \cdot 10^{-6}$	5,79	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	5,75
200	$4,4 \cdot 10^{-3}$	5,61	$6,0 \cdot 10^{-6}$	5,84	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	5,57
250	$7,2 \cdot 10^{-3}$	5,61	$2,4 \cdot 10^{-5}$	5,43	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	5,46
300	$1,1 \cdot 10^{-2}$	5,67	$1,1 \cdot 10^{-4}$	5,37	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	5,39

ра. Влияние величины рН раствора на концентрацию всех элементов выражается через изменение величины коэффициентов закомплексованности.

Таким образом, минералами-осадителями кремния и алюминия при высоких температурах являются алюмосиликаты и силикаты, при условиях, близких к условиям земной поверхности, — кварц и гидроксиды алюминия. Основными формами кремния являются  $H_4SiO_4^0$  в кислых и нейтральных растворах и  $H_3SiO_4^-$  в щелочных растворах. Для алюминия основными формами являются гидроксокомплексы, но также возможны в кислых растворах хлоридные и сульфатные комплексы. Равновесные концентрации кремнезема в растворах составляют  $n \cdot (10^{-2} \div 10^{-4})$  моль/кг  $H_2O$ . В щелочных растворах возможно некоторое увеличение концентрации кремния, а в кислых — алюминия.

### НАТРИЙ И КАЛИЙ

На рис. 32 и 33 приведены вклады рассматриваемых комплексов в величину коэффициента закомплексованности натрия и калия при концентрации элементов-лигандов, равной 1 моль/кг  $H_2O$ , и нейтральной величине рН раствора. Карбонатные и бикарбонатные комплексы этих элементов не могут играть большой роли в нейтральных растворах, но при подщелачивании удельный вес их возрастает. Соотношение между другими формами комплексных соединений зависит от соотношения в растворе ионов  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$  и т.д.

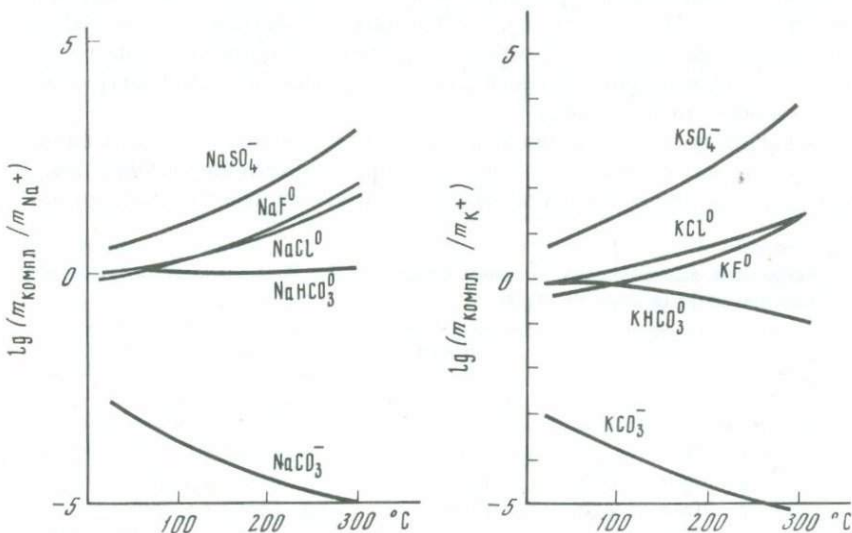


Рис. 32. Соотношение между концентрациями различных комплексов натрия при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , рН нейтр.

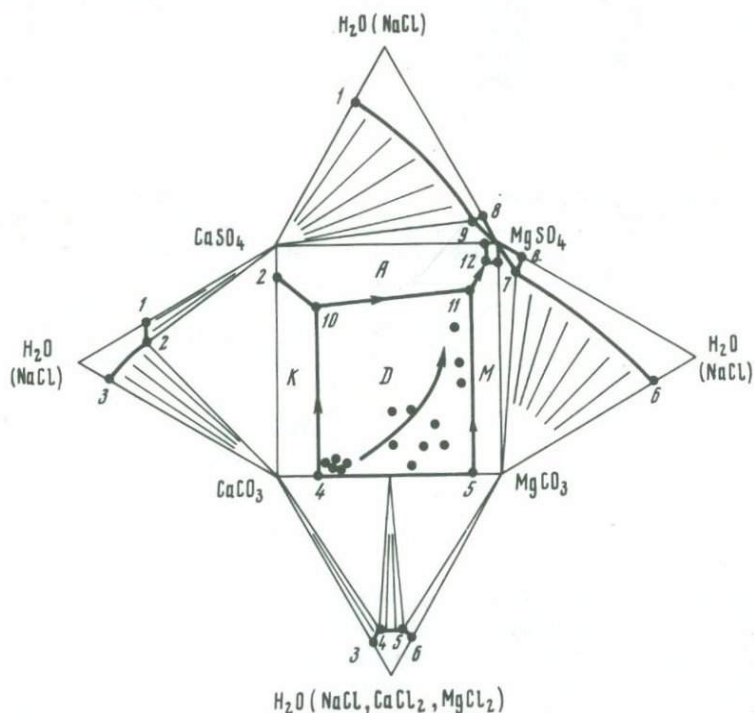
Рис. 33. Соотношение между концентрациями различных комплексов калия при концентрации  $m_{\Sigma A} = 1$ , рН нейтр.

Осаждение калия и натрия возможно в виде алюмосиликатов. Равновесные концентрации натрия и калия над осадками фторидов, фосфатов, сульфатов, карбонатов, хлоридов столь высоки, что большинство природных растворов не насыщено относительно натрия и калия. Растворение большинства алюмосиликатов носит инконгруэнтный характер или приводит к их разложению.

Таким образом, для щелочных элементов катионы и комплексы с хлором, сульфатом, бикарбонатом являются основными формами существования в водных растворах. Концентрации щелочей в природных водных растворах могут достигать *n* моль/кг H<sub>2</sub>O. Минералами-осадителями щелочных элементов могут быть алюмосиликаты (при повышенных температурах) и хлориды (эвапориты).

#### СИСТЕМА $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{MgCO}_3$ (ВОДНЫЙ РАСТВОР)

Концентрации Al, Fe(III), P(V), F и Fe(II) в присутствии сульфидной серы при температурах 25–300 °С, а также SiO<sub>2</sub> при низких температурах недостаточны для формирования водных растворов с преобладанием этих элементов в минеральном составе раствора. Повышение их концентрации в растворе происходит лишь с ростом общей минерализации раствора и обусловлено комплексообразованием.



Р и с. 34. Диаграмма системы  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4$  (схема)

Т а б л и ц а 38

Система  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4 (\text{H}_2\text{O})$ 

Температура, °С	$\text{CaSO}_4$ , $m \cdot 10^3$	$\text{CaCO}_3$		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		$\text{MgCO}_3$		$\text{MgSO}_4$ , $m \cdot 10^3$
		$m \cdot 10^3$	pH	$m \cdot 10^3$	pH	$m \cdot 10^3$	pH	
25	13,5	0,13	9,94	0,13	9,91	0,17	9,98	3100
50	12,2	0,15	9,34	0,14	9,29	0,15	9,32	4180
100	4,8	0,18	8,45	0,15	8,36	0,12	8,31	4170
150	1,6	0,16	7,84	0,13	7,76	0,11	7,65	2000
200	0,55	0,11	7,50	0,11	7,41	0,10	7,27	130

Т а б л и ц а 38 (продолжение)

Температура, °С	$\text{CaSO}_4 + \text{CaCO}_3$ (точка 2)				$\text{CaCO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
	$\text{CaSO}_4$ , $m \cdot 10^3$	$\text{CaCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	pH	$\text{SO}_4/\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	$\text{MgCO}_3$ , $m \cdot 10^3$
25	13,5	0,026	9,11	520	0,126	0,022
50	13,2	0,032	8,58	410	0,184	0,014
100	5,2	0,056	7,92	93	0,161	0,014
150	1,4	0,078	7,56	18	0,141	0,012
200	0,5	0,098	7,42	5,1	0,103	0,008

Т а б л и ц а 38 (окончание)

Температура, °С	$\text{CaCO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (точка 4)		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3$ (точка 5)			
	pH	Ca/Mg	$\text{CaCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	$\text{MgCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	pH	Ca/Mg
25	9,97	5,8	0,013	0,158	10,00	0,082
50	9,36	7,5	0,021	0,135	9,35	0,15
100	8,46	11,9	0,045	0,099	8,38	0,16
150	7,86	12,2	0,060	0,063	7,77	0,95
200	7,51	12,8	0,036	0,054	7,43	0,68

Возрастание концентрации [см. уравнение (3.1)] пропорционально произведению константы устойчивости комплекса и концентрации элемента-лиганда (или комплексообразователя).

Магний, кальций, натрий, калий, хлор, сера(VI), углерод(IV), образующие в условиях земной коры более растворимые соединения, могут накапливаться в водной фазе [2].



Т а б л и ц а 39

Система  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O} - 1m \text{ NaCl}$ )

Темпера- тура, °С	$\text{CaSO}_4$		$\text{CaCO}_3$		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		$\text{MgCO}_3$	
	$m \cdot 10^3$	pH	$m \cdot 10^3$	pH	$m \cdot 10^3$	pH	$m \cdot 10^3$	pH
25	59,0	7,05	0,64	10,42	0,62	10,18	0,87	10,57
50	51,8	6,65	0,65	9,64	0,60	9,61	0,68	9,65
100	40,7	6,12	0,71	8,84	0,62	8,79	0,60	8,77
150	26,9	5,83	0,77	8,32	0,68	8,26	0,60	8,21
200	19,7	5,68	0,74	7,99	0,66	7,94	0,57	7,88

Т а б л и ц а 39 (продолжение)

Темпера- тура, °С	$\text{CaSO}_4 + \text{CaCO}_3$				$\text{CaCO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	
	$\text{CaSO}_4$ , $m \cdot 10^3$	$\text{CaCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	pH	$\text{SO}_4/\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	$\text{MgCO}_3$ , $m \cdot 10^3$
25	46	0,045	9,26	1020	0,57	0,134
50	50	0,054	8,71	920	0,59	0,095
100	31	0,10	8,04	310	0,66	0,079
150	15	0,18	7,69	83	0,72	0,085
200	6,2	0,25	7,55	25	0,68	0,091

Т а б л и ц а 39 (окончание)

Темпера- тура, °С	$\text{CaCO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$		$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3$			
	pH	Ca/Mg	$\text{CaCO}_3$ , $m \cdot 10^3$	$\text{MgCO}_3$ ,	pH	Ca/Mg
25	10,48	4,4	0,052	0,84	10,60	0,062
50	9,66	6,2	0,082	0,63	9,67	0,13
100	8,86	8,4	0,16	0,49	8,85	0,33
150	8,33	8,5	0,24	0,46	8,27	0,52
200	8,00	7,5	0,26	0,41	7,95	0,63

Рассмотрим концентрации элементов над осадками карбонатов и сульфатов в системе  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{MgCO}_3 + \text{CaSO}_4$  ( $\text{H}_2\text{O}$ , растворенные хлориды, сульфаты, карбонаты). Результаты определения поверхности растворимости приведены в табл. 38—40. На рис. 34 представлена проекция поверхности растворимости на основании пирамиды, вершина которой  $\text{H}_2\text{O}$  (водный раствор  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и т.д.).

Таблица 40

Система  $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{MgCO}_3$  (водные растворы,  $m \cdot 10^3$ )

Растворитель	$\text{CaSO}_4 + \text{CaCO}_3 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (точка 10)						
	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	pH	Ca/Mg	SO <sub>4</sub> /CO <sub>3</sub>
$t = 25^\circ\text{C}$							
H <sub>2</sub> O	13,0	2,22	15,2	0,032	9,10	5,9	480
H <sub>2</sub> O + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	19,0	2,93	21,7	0,45	7,72	6,5	48
1 m NaCl	28,1	4,80	32,9	0,043	9,10	6,8	770
1 m NaCl + + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	60,3	11,0	70,8	0,93	7,77	5,5	76
0,01 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,4	1,77	22,1	0,036	9,21	5,9	610
0,1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,78	1,16	108,8	0,077	9,52	5,8	1400
1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,54	0,95	1006,2	0,29	9,89	5,8	3500
$t = 50^\circ\text{C}$							
H <sub>2</sub> O	12,8	1,66	14,5	0,035	8,57	7,5	410
H <sub>2</sub> O + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	14,3	1,77	16,1	0,42	7,46	8,1	38
1 m NaCl	30,8	3,95	34,7	0,048	7,80	7,8	730
1 m NaCl + + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	58,3	6,48	64,3	1,01	7,53	9,0	64
0,01 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,3	1,33	21,6	0,049	8,69	7,7	440
0,1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,31	0,94	108,1	0,093	8,98	7,8	1200
1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,37	0,82	1006,9	0,28	9,31	7,8	3600
$t = 100^\circ\text{C}$							
H <sub>2</sub> O	5,11	0,43	5,48	0,057	7,93	11,9	97
H <sub>2</sub> O + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	6,48	1,00	7,02	1,04	6,99	6,5	6,7
1 m NaCl	17,2	1,42	18,5	0,079	7,89	12,1	240
1 m NaCl + + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	24,6	2,65	26,4	1,77	7,07	9,3	15
0,01 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,42	0,28	13,6	0,098	8,14	12,2	140
0,1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,72	0,23	102,7	0,24	8,44	11,8	430
1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,62	0,22	1002,2	0,62	8,73	11,9	1600
$t = 150^\circ\text{C}$							
H <sub>2</sub> O	1,40	0,11	1,43	0,079	7,56	12,7	18
H <sub>2</sub> O + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	2,11	0,20	2,12	0,61	6,83	10,7	3,5
1 m NaCl	6,58	0,52	6,99	0,11	7,51	12,6	64
1 m NaCl + + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	23,4	1,72	24,3	1,95	6,97	13,6	12
0,01 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,70	0,055	10,5	0,24	7,97	12,7	44
0,1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,63	0,05	100,4	0,60	8,26	12,6	170
1 m Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,63	0,05	999,2	1,48	8,52	12,6	680
$t = 200^\circ\text{C}$							
H <sub>2</sub> O	0,34	0,032	0,28	0,092	7,42	10,6	30
H <sub>2</sub> O + P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	0,61	0,063	0,85	1,03	6,69	9,8	0,84
1 m NaCl	2,29	0,21	2,35	0,15	7,32	11,0	16

$\text{CaSO}_4 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3$ (точка 11)							
Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	pH	Ca/Mg	SO <sub>4</sub> /CO <sub>3</sub>	
$t = 25^\circ\text{C}$							
7,92	91,7	99,6	0,053	8,57	0,086	1900	
12,5	131	143,3	0,53	7,52	0,096	270	
14,1	203	217	0,070	8,74	0,069	3100	
22,4	270,1	292,1	0,80	7,37	0,093	370	
7,67	88,7	106,3	0,056	8,60	0,086	1900	
6,53	75,5	182,0	0,063	8,82	0,086	2900	
5,53	63,9	1069,4	0,090	9,27	0,087	11700	
$t = 50^\circ\text{C}$							
9,01	55,0	63,9	0,045	8,13	0,16	1400	
10,4	62,7	72,9	0,41	7,24	0,17	180	
20,0	145	165	0,062	8,27	0,14	2700	
27,5	153,1	180,2	0,72	7,30	0,15	250	
8,58	52,3	70,8	0,046	8,17	0,16	1500	
7,19	43,8	150,9	0,057	8,42	0,16	2600	
6,37	38,8	1045,2	0,11	8,80	0,16	9300	
$t = 100^\circ\text{C}$							
4,08	8,63	12,7	0,042	7,63	0,48	300	
5,29	15,8	19,4	4,34	6,78	0,34	5,5	
16,2	46,8	62,9	0,078	7,77	0,35	810	
23,5	53,4	70,5	5,4	6,89	0,58	13	
3,32	6,98	20,2	0,054	7,78	0,48	980	
2,72	5,72	108,3	0,11	8,08	0,48	980	
2,61	5,50	1007,8	0,27	8,37	0,47	3800	
$t = 150^\circ\text{C}$							
1,13	1,50	2,58	0,050	7,34	0,73	52	
1,86	2,29	4,01	0,50	6,63	0,81	8,1	
8,72	16,6	25,2	0,12	7,50	0,52	210	
17,5	16,9	33,9	1,31	6,76	1,0	26	
0,70	0,91	11,5	0,12	7,68	0,77	96	
0,63	0,82	101,1	0,30	7,96	0,77	340	
0,63	0,83	1000,7	0,72	8,22	0,76	1400	
$t = 200^\circ\text{C}$							
0,26	0,28	0,47	0,072	7,28	0,92	6,5	
0,48	0,97	1,33	0,94	6,51	0,50	1,4	
3,94	6,03	9,70	0,18	7,41	0,65	54	

Т а б л и ц а 40 (окончание)

Растворитель	CaSO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub> + CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (точка 10)						
	Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	pH	Ca/Mg	SO <sub>4</sub> /CO <sub>3</sub>
	<i>t</i> = 200°C						
1 <i>m</i> NaCl + + <i>P</i> CO <sub>2</sub>	15,0	1,12	15,1	2,59	6,85	13,5	5,8
0,01 <i>m</i> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,12	0,011	9,56	0,57	8,06	10,9	17
0,1 <i>m</i> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,12	0,010	98,8	1,36	8,31	11,4	73
1 <i>m</i> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,12	0,011	997,0	3,18	8,53	10,9	310

В растворах солей, не имеющих общих ионов с твердой фазой, как и следует из уравнения (3.1), растворимость твердых фаз возрастает с увеличением концентрации растворенного электролита при постоянной температуре (и давлении). При постоянной концентрации растворенного электролита растворимость карбонатов слабо зависит от температуры, а растворимость сульфатов уменьшается с ростом температуры более существенно для разбавленных растворов электролита (см. табл. 38, 39).

Направления стрелок (см. рис. 34), построенных по данным табл. 38—40, показывает, что наиболее низкой точкой рельефа является точка 12. При этом с ростом температуры существенно уменьшается крутизна падения, поле кальцита сужается за счет поля доломита, а поле последнего — за счет поля магнезита; поле сульфатов расширяется за счет поля карбонатов.

Введение в раствор карбоната и сульфата натрия приводит к понижению растворимости твердых фаз с одноименным ионом и преобразованию каждого вертикального сечения (на рис. 34) во взаимную систему с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В табл. 40 (составы точек 10 и 11) показано, что с увеличением концентрации растворенных солей (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) поле карбонатов расширяется за счет поля сульфатов. Этот процесс идет особенно резко при повышенных температурах в разбавленных растворах. Наблюдаемое уменьшение концентрации кальция и магния в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по сравнению с чистой водой (ср. строки 1 и 5—7 в табл. 40) следует из уравнения (3.1).

Создание над раствором некоторого избыточного парциального давления углекислоты приводит к смещению pH растворов в околонейтральную область, увеличению растворимости твердых фаз и расширению поля сульфатов за счет поля карбонатов, особенно существенно в условиях поверхности Земли. Это отчетливо видно при сравнении данных табл. 40 (без избыточного давления CO<sub>2</sub> и при избыточном давлении CO<sub>2</sub>).

Система CaCO<sub>3</sub> + MgSO<sub>4</sub> = CaSO<sub>4</sub> + MgCO<sub>3</sub> (см. рис. 34, табл. 38—40) не включает кремнезем и алюминий, которые хотя и не накапливаются в водных растворах, но влияют на накопление щелочных земель

$\text{CaSO}_4 + \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{MgCO}_3$  (точка 11)

Ca	Mg	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	pH	Ca/Mg	SO <sub>4</sub> /CO <sub>3</sub>
$t = 200^\circ\text{C}$						
9,07	14,3	23,6	0,20	6,62	0,64	12
0,12	0,13	9,92	0,31	7,82	0,95	33
0,12	0,12	99,5	0,74	8,06	0,97	130
0,12	0,13	998,5	1,71	8,27	0,92	580

и щелочей. Более того, ввиду инконгруэнтной растворимости большинства алюмосиликатов и силикатов при рассмотрении системы, включающей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , необходимо принимать во внимание соотношения масс породы и воды.

#### СИСТЕМА АЛЮМОСИЛИКАТЫ – ВОДНЫЙ РАСТВОР

В табл. 41, 42 показано изменение концентрации раствора для системы гранит – хлорсодержащий водный раствор под давлением  $\text{CO}_2$  и при окислительно-восстановительном потенциале, соответствующем  $P_{\text{H}_2}(\text{г})$  над  $\text{H}_2\text{O}$  (для предотвращения окисления сульфидной среды в сульфатную), при движении из вершины  $\text{H}_2\text{O}$  в сторону компонентов твердой фазы. По мере проработки породы раствором (в табл. 41, 42 увеличение соотношения масс порода/вода от  $10^{-6}$  до  $10^1$ ) происходит сначала накопление в водной фазе всех элементов, но затем по мере насыщения раствора относительно все большего числа твердых фаз пути различных элементов расходятся. Составы твердых фаз (гранит или базальт) относительно мало влияют на состав водного раствора (только при невысоких отношениях порода/вода) и, что примечательно, приводят к тем же инвариантным точкам.

Результаты табл. 41, 42 показывают изменение состава водной фазы, равновесной с алюмосиликатными породами земной коры, при различных содержаниях хлора в системе и на различных стадиях проработки породы водным раствором. Следует отметить, что ввиду учета только части возможных твердых фаз и только крайних членов образуемых ими твердых растворов, неточности термодинамических данных и величин коэффициентов активности приводимые равновесные твердые фазы и концентрации элементов над ними показывают только тип фазы, порядок концентраций и тенденцию изменения концентраций с ростом отношения порода/вода, температуры, состава летучих и др.

Можно отметить следующие черты химического состава водной фазы. Концентрация кремнезема в растворе определяется растворимостью кварца и увеличивается с ростом pH, так же как концентрация алюминия,

Таблица 41

Пределы накопления породообразующих элементов в водном растворе (в г-атом/кг континентов (см. табл. 31))

Отношение г породы/кг H <sub>2</sub> O	Na	K	Mg	Ca	Al
1	2	3	4	5	6
25 °C, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-3,4</sup> атм					
0,001	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-10</sup>
0,01	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-9</sup>
0,1	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-9</sup>
1,0	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-8</sup>
10	n · 10 <sup>-2</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-8</sup>
100	n · 10 <sup>-2</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-8</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
1000	n · 10 <sup>-1</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-8</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
4000	n	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-9</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
100 °C, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-2,0</sup> атм					
0,001	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
0,01	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
0,1	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
1,0	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>
10	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-8</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>
100	n · 10 <sup>-2</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-9</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>
1000	n · 10 <sup>-1</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-9</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>
4000	n	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-9</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>
200 °C, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-1,0</sup> атм					
0,01	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>
0,1	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>
1,0	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-8</sup>	n · 10 <sup>-6</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>
10	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-10</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>
100–1000	n · 10 <sup>-2</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-10</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>
4000	n · 10 <sup>-2</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-10</sup>	n · 10 <sup>-7</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>

H<sub>2</sub>O) при 25–300 °C над осадком минералов состава гранитная–базальтовая оболочка

Si	C	pH	Твердые фазы
7	8	9	10
25 °C, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-2,4</sup> атм			
n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	5,8–6,0	Al гидроокись
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-5</sup>	6,7–6,9	Al гидроокись + Fe гидроокись (m <sub>Fe</sub> = n · 10 <sup>-9</sup> )
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	7,7–7,8	Кварц + каолин + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	8,2–8,3	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	9,0–9,1	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит + CaCO <sub>3</sub>
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	9,6–9,7	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит + CaCO <sub>3</sub> + Na слюда
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-1</sup>	10,1–10,2	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + CaCO <sub>3</sub> + Na слюда
n · 10 <sup>-3</sup>	n	10,3–10,4	
100 °C, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-2,0</sup> атм			
n · 10 <sup>-5</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	5,2–5,4	Al гидроокись + Fe гидроокись (m <sub>Fe</sub> = n · 10 <sup>-8</sup> )
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	5,9–6,1	
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	6,8–7,0	Каолин + Mg силикат + Fe гидроокись
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	7,3–7,5	Кварц + каолин + Mg силикат + Fe гидроокись + Ca цеолит
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	8,2–8,4	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	9,0	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит + CaCO <sub>3</sub> + Na слюда
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-1</sup>	9,5–9,6	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + CaCO <sub>3</sub> + Na слюда
n · 10 <sup>-3</sup>	n	9,6	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + CaCO <sub>3</sub> + Na слюда + Na шпат
200 °C, P <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-1,0</sup> атм			
n · 10 <sup>-4</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	5,7–5,9	Al гидроокись + Fe гидроокись (m <sub>Fe</sub> = n · 10 <sup>-7</sup> )
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-4</sup>	6,6–6,8	Al гидроокись + Mg силикат + Fe гидроокись
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-3</sup>	7,1–7,3	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	8,1–8,3	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит + CaCO <sub>3</sub>
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-2</sup>	8,7	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + Ca цеолит + CaCO <sub>3</sub> + Na шпат
n · 10 <sup>-3</sup>	n · 10 <sup>-1</sup>	8,8	Кварц + Mg силикат + K слюда + Fe гидроокись + CaCO <sub>3</sub> + Na шпат + K шпат

Таблица 41 (окончание)

1	2	3	4	5	6
300 °C, $P_{CO_2} = 10$ атм					
0,01	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$
0,1	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-4}$
1,0	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5}$
10	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-5}$
100	$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-9}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-4}$
1000-4000	$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-10}$	$n \cdot 10^{-7}$	$n \cdot 10^{-5}$

Таблица 42

Равновесные концентрации элементов (в г-атом/кг  $H_2O$ ) над осадком минералов

Отношение г породы/ кг $H_2O$	Cl	Na	K	Mg	Ca	Al
25 °C, $P_{CO_2} = 10^{-3,4}$ атм, $P_{H_2S} = 10^{-2,5}$ атм, $P_{H_2} = 10^{-20,8}$ атм						
200	0,01	0,11	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$
2000	0,9	0,98	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$
200 °C, $P_{CO_2} = 10^{-1}$ атм, $P_{H_2S} = 10^{-2,5}$ атм, $P_{H_2} = 10^{-11,6}$ атм						
100	0,01	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
400	0,1	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
2000	0,9	$9,7 \cdot 10^{-1}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
300 °C, $P_{CO_2} = 10$ атм, $P_{H_2S} = 10^{-2,5}$ атм, $P_{H_2} = 10^{-8,9}$ атм						
40	0,01	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
400	0,1	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$
4000	0,9	$9,5 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$

7	8	9	10
300 °C, $P_{CO_2} = 10$ атм			
$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	5,6-5,8	Раствор
$n \cdot 10^{-4}$	$n \cdot 10^{-2}$	6,3-6,5	Al гидроокись + Mg силикат + Ca шпат
$n \cdot 10^{-3}$	$n \cdot 10^{-2}$	7,1-7,3	Mg силикат + K слюда + Ca шпат + Ca силикат
$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	7,6-7,8	Кварц + Mg силикат + K слюда + Ca силикат + Na слюда + Fe окись ( $m_{Fe} = n \cdot 10^{-5}$ )
$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	7,9	Кварц + Mg силикат + K слюда + Ca силикат + Na слюда + Fe окись + Na шпат
$n \cdot 10^{-2}$	$n \cdot 10^{-2}$	8,0	Кварц + Mg силикат + K слюда + Ca силикат + Fe окись + Na шпат + K шпат

при различных содержаниях летучих в растворе при 25-300 °C

Si	C(IV)	S(VI)	Fe	pH	Твердые фазы
25 °C, $P_{CO_2} = 10^{-3,4}$ атм, $P_{H_2S} = 10^{-2,5}$ атм, $P_{H_2} = 10^{-20,8}$ атм					
$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	9,19	Кварц + K слюда + Mg-Na
$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	8,35	алюмосиликат + Fe гидроокись + $CaCO_3$ + Ca цеолит + Na слюда
200 °C, $P_{CO_2} = 10^{-1}$ атм, $P_{H_2S} = 10^{-2,5}$ атм, $P_{H_2} = 10^{-11,6}$ атм					
$5,4 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	8,59	Кварц + K слюда + Mg-Na
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	8,34	алюмосиликат + Fe гидроокись + $CaCO_3$ + Ca цеолит + Na шпат
$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	7,77	
300 °C, $P_{CO_2} = 10$ атм, $P_{H_2S} = 10^{-2,5}$ атм, $P_{H_2} = 10^{-8,9}$ атм					
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	7,69	Кварц + K слюда + Mg-Na
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	7,10	алюмосиликат + Fe окись + Ca силикат + Na слюда + Na шпат
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	6,56	

определяемая растворимостью гидроокиси, или каолина (в присутствии кварца), или каркасных алюмосиликатов.

Накопление магния ограничивается растворимостью силикатов в присутствии кварца, а накопление кальция—растворимостью каркасных алюмосиликатов и силикатов в присутствии кварца или карбоната. С момента появления этих фаз концентрация магния и кальция в растворе убывает, причем отношение  $Ca/Mg > 1$  и увеличивается по мере возрастания отношения порода/вода.

До образования слюды натрия и калий накапливаются параллельно, затем наблюдается преимущественное обогащение раствора натрием так, что  $Na/K \geq 10^1 - 10^2$ .

С физико-химической точки зрения, формирование химического состава водных растворов земной коры происходит благодаря: а) растворению в водной фазе минералов кристаллической оболочки и летучих компонентов; б) комплексообразованию между растворенными частицами. Оно осуществляется как накопление химических элементов вплоть до насыщения и отделения новых твердых фаз, устойчивых при данных термодинамических параметрах [2]. Поскольку водная фаза земной коры существует в "сосуде" из кристаллических минералов, то первоначальный (маломинерализованный) состав водной фазы определяется главным образом растворимостью этих минералов. И это объясняет старое изречение: вода такова, каковы породы, по которым она течет.

Так, состав водного раствора, равновесного с гранитом или базальтом и находящегося под давлением  $CO_2$ , равным  $10^{-3,4}$  атм, при отношении порода/вода  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$  и  $25^\circ C$  близок составу речной воды:

$$M_{0,2} \frac{HCO_{100}^3}{Ca_{4,9} Mg_{9,5} Na_{4,4} K_2} pH \approx 8, \quad (3.2)$$

особенно если принять во внимание, что введение  $Cl$  и  $SO_4$  приведет к преимущественному увеличению концентрации  $Mg$  и  $Ca$  относительно щелочей и снижению  $pH$  (см. табл. 41, 42).

Для сравнения приводим средний состав воды рек [35]:

$$M_{0,5} \frac{HCO_{7,7}^3 SO_{1,6}^4 Cl_{1,0}}{Ca_{6,0} Mg_{1,3} (Na + K)_{1,2}} pH \approx 7. \quad (3.3)$$

Формирование химического состава вод морского происхождения и гидротермальных растворов происходит под влиянием как первого, так и второго указанных выше факторов, и относительная роль каждого фактора определяется долей и природой летучих компонентов в общем минеральном составе раствора. Общая же закономерность определяется уравнением (3.1). Введение в систему лигандов приводит к возрастанию концентрации всех породообразующих элементов, и тем существеннее, чем прочнее образуемые ими комплексы (ср. данные табл. 41, 42), происходит снижение  $pH$  раствора. С увеличением температуры комплексообразование усиливается, величина  $pH$  раствора стремится к нейтральному значению.

## ВЫВОДЫ

Можно отметить следующие (вытекающие из расчетов равновесий) основные черты, характеризующие формирование химического состава водной фазы земной коры.

1. Обогащение водной фазы щелочами и возрастание отношения Na/K с падением температуры, с увеличением отношения порода/вода.

2. Появление щелочноземельных элементов в составе водной фазы по мере роста концентрации анионогенных элементов. Накопление магния и кальция в условиях земной поверхности и выведение магния из водной фазы в условиях повышенных температур.

3. Появление сульфата в водных растворах в условиях земной поверхности и удаление его при переходе в область повышенных температур. Сульфатность вод, возникающая за счет растворов немагматогенного происхождения.

4. Проявление карбонатного типа водных растворов в условиях развития алюмосиликатных пород при различных температурах. Расширение поля существования карбонатно-щелочных водных растворов за счет сульфатно-щелочных с ростом температуры.

5. Устойчивость хлоридного типа водных растворов как в условиях поверхности, так и при повышенных температурах.

6. Выделение как основных следующих компонентов химического состава водных растворов: в условиях поверхности — Na, Mg, Ca, Cl, S(VI), C(IV); в области повышенных температур — Na, K, Ca, Cl, C(IV), Si.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для гидротермальных систем, включающих самостоятельную водную фазу, удобно выделять три типа равновесий: гетерогенные равновесия между водной, газовой и твердыми фазами; равновесия электролитической диссоциации (комплексообразования) между растворенными в водной фазе частицами различных элементов; окислительно-восстановительные равновесия между частицами элементов в различных валентных состояниях. Указанные равновесия проявляются сопряженно, усложняют интерпретацию свойств растворов, их температурной и барической зависимости.

Совместное рассмотрение этих равновесий в системах соль — вода позволило разделить общий эффект растворимости на составные части и выделить три группы электролитов. Для группы веществ (таких как NaCl, KCl) с невысокой величиной энергии межмолекулярного взаимодействия электролит<sup>0</sup> (p-p) — H<sub>2</sub>O растворимость твердого электролита в воде существенно превышает идеальную благодаря смещению вправо равновесия электролитической диссоциации электролит<sup>0</sup> (p-p) → катион (p-p) + анион (p-p). С ростом температуры равновесие диссоциации сдвигается влево и при приближении к точке плавления электролита температурная зависимость растворимости электролита приближается к таковой по уравнению Шредера.

Для второй группы веществ (таких как AgCl, AgBr, TlCl, TlBr) отмечается невысокая растворимость при комнатных температурах ввиду слабой диссоциации электролита<sup>0</sup> (p-p) на ионы и отрицательного (выталкивание частиц растворяющегося вещества) эффекта межмолекулярного взаимодействия электролит<sup>0</sup> (p-p) — H<sub>2</sub>O. С ростом температуры этот эффект убывает (по модулю), что приводит к очень резко выраженной положительной температурной зависимости растворимости и даже к проявлению расслаивания.

Для третьей группы веществ (таких как CaSO<sub>4</sub>, NaF, CaF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>) характерен отрицательный и возрастающий по модулю эффект межмолекулярного взаимодействия электролит<sup>0</sup> (p-p) — H<sub>2</sub>O, приводящий к понижению растворимости соли при приближении к критической точке воды, а следовательно, к системам типа P-Q.

Для равновесия электролитической диссоциации растворенных в воде веществ  $K_n A_m$  (p-p) получено уравнение, описывающее температурную и барическую зависимость константе электролитической диссоциации на основе электростатической теории:

$$pK_{T,P}^0 = \frac{298}{T} pK_{298}^0 - \frac{n+m}{2} \cdot \frac{z_i z_j e^2 N}{a, RT} \left( \frac{V_{298}}{V_{T,P}} \right)^{1/3} \left( \frac{1}{\epsilon_{T,P}} - 0,01276 \right) =$$

$$= \frac{298}{T} pK_{298}^0 - \frac{n+m}{2} \cdot \frac{72580 z_i z_j}{a T} \left( \frac{V_{298}}{V_{T,P}} \right)^{1/3} \left( \frac{1}{\epsilon_{T,P}} - 0,01276 \right).$$

Несмотря на упрощенность физической модели равновесия электролитической диссоциации представленное уравнение правильно описывает изменение констант диссоциации электролитов различных типов с температурой и давлением. Уравнение может быть использовано для интерполяции и экстраполяции температурной и барической зависимости констант диссоциации, если известна величина параметра  $a$ ; например по экспериментальным константам диссоциации в двух точках.

При отсутствии экспериментальных измерений констант диссоциации при повышенных параметрах самую общую тенденцию изменения величины  $pK^0$  ассоциатов можно получить, положив параметр  $a$  равным сумме термодинамических радиусов частиц в диссоциирующем комплексе.

Анализ общей тенденции изменения констант диссоциации электролитов основных породобразующих элементов с основными летучими показывает возрастание роли комплексов в переносе химических элементов с глубиной.

Расчет растворимости минералов в воде показывает не только характер и величину растворимости, но и формы существования элементов в растворе над осадком твердого вещества; по разности экспериментальной и рассчитанной растворимости можно определить коэффициент активности растворенных веществ.

Расчетом концентрации водного раствора, равновесного с основными породобразующими минералами земной коры, установлены пределы накопления породобразующих и летучих элементов в водной фазе, обусловленные равновесием растворимости. Эти расчеты подтвердили вывод М.Г. Валяшко о том, что растворимость минералов определяет предельное накопление основных элементов в природных водах. Из расчетов следует, что в условиях высоких температур сравнительно с условиями поверхности увеличивается доля  $K$ ,  $Ca$ ,  $SiO_2$ ,  $CO_2$  и понижается доля  $SO_4$  в равновесном составе водной фазы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Беус А.А. Геохимия литосферы. М.: Недра, 1972. 296 с.
2. Валяшко М.Г. Закономерности формирования месторождений калийных солей. М.: Изд-во МГУ, 1962. 397 с.
3. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. — Геохимия, 1962, № 7, с. 555—571.
4. Виноградов А.П. Введение в геохимию океана. М.: Наука, 1967. 215 с.
5. Вознесенская И.Е. Расширенные таблицы коэффициентов активности и осмотических коэффициентов водных растворов 150 электролитов при 25°C. — В кн.: Вопросы физической химии растворов электролитов /Под ред. Г.И. Микулина. М.: Химия, 1968, с. 172—201.
6. Гавриш М.Л., Галинкер И.С. Растворимость галоидных солей серебра и меди при высоких температурах. — Зап. Харьк. с.-х. ин-та, 1957, вып. 14, с. 13—28.
7. Ганеев И.Г., Румянцев В.Н. Растворимость корунда в воде при повышенных температурах и давлениях. — Геохимия, 1974, № 9, с. 1402—1403.
8. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия /Пер. с англ. И.В. Витовской; Под ред. И.Д. Рябчикова, В.В. Щербины. М.: Мир, 1968. 368 с.
9. Гаррелс Р.М., Маккензи Ф. Эволюция осадочных пород /Пер. с англ. В.Б. Александрова; Под ред. А.Б. Ронова. М.: Мир, 1974. 272 с.
10. Гильдебрандт Д.Г. Растворимость неэлектролитов /Пер. с англ. Б.А. Герчикова, Б.Г. Зискинд; Под ред. М.И. Темкина. М.: ГОНТИ. Ред. хим. лит., 1938. 166 с.
11. Говоров И.Н. Термодинамика ионно-минеральных равновесий и минералогия гидротермальных месторождений. М.: Наука, 1977. 238 с.
12. Ермоленко В.И. Применение теории сильных электролитов к изучению комплексобразования методом измерения электропроводности. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1973, № 5, с. 422—424.
13. Иванова Г.Ф., Ходаковский И.Л. Формы миграции вольфрама в гидротермальных растворах. — Геохимия, 1968, № 8, с. 930—941.
14. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
15. Ильянов Б.С., Гоникберг М.Г. Расчет констант диссоциации слабых электролитов при высоких давлениях. — Ж. физ. хим., 1972, 46, № 6, с. 1494—1497.
16. Карпов И.К., Киселев Л.И., Летников Ф.А. Химическая термодинамика в петрологии и геохимии. Иркутск: Ин-т геохимии СО АН СССР, 1971. 385 с.
17. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
18. Киргинцев А.А., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде (Справочник). Л.: Химия, 1972. 248 с.
19. Крайнов С.Р. Геохимия редких элементов в подземных водах. М.: Недра, 1973. 295 с.
20. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1973. 302 с.
21. Крюков П.А., Перковец В.Д. Константа ионизации воды при температурах до 150°C. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1969, 7, № 3, с. 9—12.
22. Крюков П.А., Старостина Л.И., Тарасенко С.Я. и др. Константы ионизации угольной, сероводородной, борной и серной кислот при повышенных температурах. — В кн.: I Международный геохимический конгресс: Доклады, т. II. Гидротермальные процессы. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1971, с. 186—198.

23. *Крюков П.А., Старостина Л.И., Тарасенко С.Я., Приманчук М.П.* Вторая константа ионизации сероводородной кислоты при температурах до 150°C. — *Геохимия*, 1974, № 7, с. 1003–1013.
24. *Линов Э.Р., Крюков П.А.* Ионизация воды при давлении до 8000 кгс/см<sup>2</sup> и температурах 18, 25, 50 и 75°C. — *Изв. СО АН СССР. Сер. хим.*, 1972, 9, № 4, с. 10–13.
25. *Лукашов Ю.М., Комиссаров К.Б., Голубев Б.П.* и др. Экспериментальное исследование электролитических свойств одно-одновалентных электролитов при высоких параметрах состояния. — *Теплоэнергетика*, 1975, вып. 2, с. 78–82.
26. *Лященко А.К.* Изменение молекулярных взаимодействий в водном растворе с температурой и вид полимеры растворимости электролита. — *Ж. структур. хим.*, 1975, 16, № 5, с. 785–791.
27. *Лященко А.К.* Температурный коэффициент растворимости электролитов и молекулярные взаимодействия в водном растворе. I. Особенности диаграмм растворимости в системах электролит – вода. — *Ж. физ. хим.*, 1976, 50, № 2, с. 415–419.
28. *Лященко А.К.* Температурный коэффициент растворимости электролитов и молекулярные взаимодействия в водном растворе. II. Связь температурного коэффициента растворимости электролитов со структурой водного раствора. — *Ж. физ. хим.*, 1976, 50, № 3, с. 696–700.
29. *Лященко А.К.* Температурный коэффициент растворимости электролитов и молекулярные взаимодействия в водном растворе. III. Связь температурного коэффициента растворимости с гидратацией ионов в растворе. — *Ж. физ. хим.*, 1976, 50, № 3, с. 701–706.
30. *Малинин С.Д., Учмейшвили Н.Е., Хитаров Н.И.* Приложение теории сильных электролитов к растворимости барита в водных растворах хлоридов металлов в гидротермальных условиях. — *Геохимия*, 1969, № 8, с. 927–938.
31. *Мельвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия /Пер. с англ. Е.Н. Еремина и др.; Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, т. 1/2. 1148 с.
32. *Мельвин-Хьюз Э.А.* Равновесие и кинетика реакций в растворах /Пер. с англ. М.Г. Гольдфельда; Под ред. И.П. Белецкой. М.: Химия, 1975. 472 с.
33. *Мельник Ю.П.* Термодинамические константы для анализа условий образования железных руд. Киев: Наук. думка, 1972. 196 с.
34. *Науомов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 240 с.
35. *Овчинников А.М.* Гидрогеохимия. М.: Недра, 1970. 200 с.
36. *Равич М.И.* Водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях. М.: Наука, 1974. 151 с.
37. *Рафаэльский Р.П.* Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
38. *Робинсон Р.А., Стокс Р.Г.* Растворы электролитов /Пер. с англ. Н.М. Алпатовой и др.; Под ред. А.Н. Фрумкина. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 646 с.
39. *Ронов А.Б., Ярошевский А.А.* Новая модель химического строения земной коры. — *Геохимия*, 1976, № 12, с. 1763–1795.
40. *Рыженко Б.Н.* Основные закономерности термодинамики процесса электролитической диссоциации в высокотемпературных водных растворах. — *Геохимия*, 1974, № 8, с. 1123–1131.
41. *Рыженко Б.Н.* Физико-химические основы определения форм переноса химических элементов в минералообразующих водных растворах. — *Геохимия*, 1975, № 11, с. 1635–1644.
42. *Рыженко Б.Н.* Термодинамика растворения неорганических веществ в высокотемпературных водных растворах. — *Геохимия*, 1976, № 2, с. 229–246.
43. *Рыженко Б.Н., Мельникова Г.Л., Шваров Ю.В.* Основные черты формирования химического состава водных растворов земной коры. — *Геохимия*, 1977, № 6, с. 819–830.

44. Рыженко Б.Н., Чернушевич В.А. Влияние давления на процесс электролитической диссоциации. — В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1974, с. 151–170.
45. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитоидных магм. М.: Наука, 1975. 232 с.
46. Семенченко В.К. Физическая теория растворов. М.; Л.: Гостехиздат, 1941, 344 с.
47. Соловкин А.П. Ассоциация сильных электролитов в водных растворах. М.: ВИНТИ, 1975.
48. Справочник по растворимости/Под ред. В.В. Кафарова. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961–1970. Т. I–III.
49. Справочник физических констант горных пород/Под ред. С.П. Кларка; Пер. с англ. Л.В. Бершова и др.; Под ред. Г.Д. Афанасьева и др. М.: Мир, 1969, 544 с.
50. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водносолевых систем /Под ред. В.В. Вязова, А.Д. Пельша. Л.: Госхимиздат, 1961–1963. Т. 3, 4.
51. Сретенская Н.Г. Электропроводность водных растворов сероводорода и первая константа диссоциации сероводородной кислоты при различной температуре. — Геохимия, 1974, № 7, с. 996–1002.
52. Сретенская Н.Г. Диссоциация сероводородной кислоты под давлением. — Геохимия, 1977, № 3, с. 430–438.
53. Стырикович М.А., Мартынова О.И., Белова З.С. и др. Гидролитические свойства сульфата натрия в воде высоких температур. — Докл. АН СССР, 1968, 182, № 5, с. 1138–1140.
54. Термические константы веществ/Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1968–1978. Вып. I–VIII.
55. Тугаринов А.И., Наумов В.Б. Физико-химические параметры гидротермального минералообразования. — Геохимия, 1972, № 3, с. 259–265.
56. Тугаринов И.А. Экспериментальное изучение роли процессов гидролиза в гидротермальных системах, содержащих свинец и бериллий: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М.: МГУ, 1976. 26 с.
57. Федотов Н.В., Максимова И.Н. Физико-химические свойства водных растворов хлоридов и сульфатов никеля и кобальта при 200–240°C. — Менделеевская дискуссия: Тез. докл. Иваново: Иванов. хим.-технол. ин-т, 1975.
58. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов /Пер. с англ. И.И. Липилиной, М.С. Стакановой; Под ред. Н.Ф. Капустинского. М.: Изд-во иностр. лит., 1952. 628 с.
59. Хелгесон Г.К. Комплексообразование в гидротермальных растворах /Пер. с англ. С.Л. Неверовой, Д.С. Шляпниковой; Под ред. Л.Н. Овчинникова. М.: Мир, 1967. 184 с.
60. Ходаковский И.Л. Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (энтропии ионов в водных растворах). — Геохимия, 1969, № 1, с. 57–63.
61. Ходаковский И.Л. Некоторые вопросы термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях. — В кн.: Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. М.: Наука, 1975, с. 124–150.
62. Ходаковский И.Л. Исследования в области термодинамики водных растворов при высоких температурах и давлениях: Дис. ... д-ра хим. наук. Т. 1/2. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1975. 370 с.
63. Ходаковский И.Л., Елкин А.Е. Экспериментальное определение растворимости цинкита в воде и водных растворах при температурах 100, 150 и 200°C. — Геохимия, 1975, № 10, с. 1490–1498.
64. Ходаковский И.Л., Жогина В.В., Рыженко Б.Н. О константах диссоциации сероводородной кислоты при повышенных температурах. — Геохимия, 1965, № 7, с. 827–833.
65. Ходаковский И.Л., Мишин И.В., Жогина В.В. О температурной зависимости произведений растворимости и некоторых пределах химического состава гидротермальных растворов. — Геохимия, 1966, № 7, с. 861–865.

66. *Ходаковский И.Л., Попова М.Я., Озерова Н.А.* О формах переноса ртути в гидротермальных растворах. — В кн.: Геохимия процессов миграции рудных элементов. М.: Наука, 1977, с. 86–118.
67. *Ходаковский И.Л., Рыженко Б.Н., Наумов Г.Б.* Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (температурная зависимость теплоемкости ионов в водных растворах). — Геохимия, 1968, № 12, с. 1486–1503.
68. *Шахтаронов М.И.* Введение в молекулярную теорию растворов. М.: Гостехиздат, 1956. 507 с.
69. *Щааров Ю.В.* Алгоритм расчета равновесного состава в многокомпонентной гетерогенной системе. — Докл. АН СССР, 1976, 229, № 5, с. 1224–1226.
70. *Юрченко Э.Н., Колонин Г.Р., Широнова Г.П., Аксенова Т.П.* Определение констант образования комплексов  $PbCl^+$  и  $PbCl_2^0$  при повышенных температурах анализом интегральных интенсивностей их индивидуальных гауссовых полос поглощения. — Ж. неорг. хим., 1976, 21, № 11, с. 3050–3054.
71. *Baes C.F., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of cations. N. Y.: Intersci., 1976. 496 p.
72. *Benrath A., Gjeddebo F., Schiffers B., Wunderlich H.* Über die Löslichkeit von Salzen und Salzgemischen in Wasser bei Temperaturen überhalb von  $100^\circ$ . — Ztschr. anorg. Chem., 1937, 231, S. 285–297.
73. *Busey R.H., Mesmer R.E.* Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions at  $300^\circ C$ . — Inorg. Chem., 1977, 16, N 10, p. 2444–2450.
74. *Clarke E., Glew D.* Evaluation of thermodynamic function from equilibrium constants. — Trans. Faraday Soc., 1966, 62, N 3, p. 539–547.
75. *Davies C.W.* The conductivity of solution. L.: Chapman Hall, 1934. p. 281 p.
76. *Davies C.W.* Ion association. L.: Butterworths, 1962. 190 p.
77. *Dunn L.A., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous sodium iodide and comparative thermodynamic behaviour of aqueous Sodium Halide solutions to  $800^\circ$  and  $4000$  bars. — J. Phys. Chem., 1969, 73, N 3, p. 723–728.
78. *Ellis A.J., Anderson D.W.* The first acid dissociation of hydrogen sulfide at high pressure. — J. Chem. Soc., 1961, N 10, p. 4678–4680.
79. *Ellis A.J., Anderson D.W.* The effect of pressure on the first acid dissociation constants of "sulfurous" and phosphoric acids. — J. Chem. Soc., 1961, N 4, p. 1765–1767.
80. *Ellis A.J., Giggemach W.* Hydrogen sulfide ionization and sulfur hydrolysis in high temperature solution. — Geochim. et cosmochim. acta, 1971, 35, N 3, p. 247–260.
81. *Elyanov B.S., Hamann S.D.* Linear free energy relationship and some quantitative regularities of the effect of pressure on chemical reactions. — Austral. J. Chem., 1975, 28, N 5, p. 933–944.
82. *Elyanov B.S., Hamann S.D.* Some quantitative relationships for ionization reactions at high pressures. — Austral. J. Chem., 1975, 28, N 5, 945–954.
83. *Franck E.U.* Hochverdichteter Wasserdampf. 1. Electrolytische Leitfähigkeit in  $KCl-H_2O$  Lösungen bis  $750^\circ C$ . — Ztschr. phys. Chem. N.F. (BRD), 1956, 8, S. 92–106.
84. *Franck E.U.* Hochverdichteter Wasserdampf. 2. Ionendissoziation von  $KCl$  in  $H_2O$  bis  $750^\circ C$ . — Ztschr. phys. Chem. N.F. (BRD), 1956, 8, S. 107–126.
85. *Franck E.U.* Hochverdichteter Wasserdampf. 3. Ionendissoziation von  $HCl$ ,  $KOH$  und  $H_2O$  in überkritischem Wasser. — Ztschr. phys. Chem. N.F. (BRD), 1956, 8, S. 192–206.
86. *Franck E.U.* Überkritisches Wasser als elektrolitische Lösungsmittel. — Angew. Chem., 1961, 73, N 10, S. 309–322.
87. *Friedman H.L.* Ionic solution theory based on cluster expansion methods. N.Y.: Intersci., 1962. 265 p.
88. *Fuoss R.M., Kraus C.A.* Ionic association. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, N 13, p. 3304–3310.
89. *Hamann S.D.* Physico-chemical effect of pressure. L.: Butterworths, 1957. 246 p.

90. *Harned H., Embree N.* The temperature variation of ionization constants in aqueous solutions. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, N 5, p. 1050–1053.
91. *Hartmann D., Frank E.U.* Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. III. Kationchlorid in Überkritischen Wasser-Argon Mischungen. — *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1969, 73, S. 514–521.
92. *Helgeson H.C.* Thermodynamics of hydrothermal system at elevated temperatures and pressures. — *Amer. J. Sci.*, 1969, 267, N 7, p. 729–804.
93. *Helgeson H.C., Brown T.H., Leeper R.H.* Handbook of theoretical activity diagrams depicting chemical equilibria in geological systems involving an aqueous phase at one atm. and 0–300° C. San Francisco: Freeman, Cooper and Co 1969. 253 p.
94. *Helgeson H.C., Kirkham D.H.* Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I. Summary of thermodynamic/electrostatic properties of the solvent. — *Amer. J. Sci.*, 1974, 274, N 10, p. 1089–1198.
95. *Helgeson H.C., Kirkham D.H.* Theoretical prediction of the thermodynamic behaviour of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. II. Debye-Hückel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. — *Amer. J. Sci.*, 1974, 274, N 10, p. 1199–1261.
96. *Hepler L.G.* Entropy and volume changes of ionization of aqueous acids. — *J. Phys. Chem.*, 1965, 69, N 3, p. 965–967.
97. *Kennedy G.C.* A portion of the system silica – water. — *Econ. Geol.*, 1950, 45, N 7, p. 629–653.
98. *Lafon G.M., Mackenzie F.T.* Early evolution of the oceans – a weathering model. — In: *Studies in paleo-oceanography*/Ed. W.W. Hay. Wash.: Society of economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication, 1974, N 20, p. 205–218.
99. *Lietzke M.H., Stoughton R.W.* The solubility of Silver Sulfate in electrolyte solutions. Part 4. Solubility in nitric acid solutions. — *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, N 7, p. 1183–1186.
100. *Lietzke M.H., Stoughton R.W.* The second dissociation constant of deuteriosulfuric acid from 25 to 225°. — *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, N 3, p. 652–654.
101. *Lietzke M.H., Stoughton R.W., Young T.F.* The bisulfate acid constant from 25 to 225° as computed from solubility data. — *J. Phys. Chem.*, 1961, 65, N 12, p. 2247.
102. *Löwn D.A., Thirsk H.R., Wynne-Jones L.* Effect pressure of ionization equilibria in water at 25°C. — *Trans. Faraday Soc.*, 1968, 64, p. 2073–2080.
103. *Löwn D.A., Thirsk H.R., Wynne-Jones L.* Temperature and pressure dependence of the volume ionization of acetic acid in water from 25 to 225°C and up to 3000 bars. — *Trans. Faraday Soc.*, 1970, 66, N 1, p. 51–73.
104. *Mangold K., Franck E.U.* Elektrische Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drucken. II. Alkalichloride in Wasser bis 1000°C und 12 kbar. — *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1969, 73, N 1, S. 21–27.
105. *Marshall W.L.* Aqueous systems at high temperature. XX. The dissociation constant and thermodynamic functions for magnesium sulfate. — *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, N 11, p. 3584–3588.
106. *Marshall W.L.* Correlations in aqueous electrolyte behaviour to high temperatures and pressures. — *Rec. Chem. Progr.*, 1960, 30, N 2, p. 61–84.
107. *Marshall W.L.* Complete equilibrium constants, electrolyte equilibria and reaction rate. — *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, N 2, p. 346–355.
108. *Marshall W.L., Jones E.V.* Aqueous solution at high temperature. XVII. Second dissociation constant of sulfuric acid from 25 to 350° evaluated from solubilities of calcium sulfate in sulfuric acid solution. — *J. Phys. Chem.*, 1966, 70, N 12, p. 4028–4040.
109. *Marshall W.L., Slusher R.* The ionization constant of nitric acid at high temperatures from solubilities of calcium sulfate in  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ; 100–

- 350°C. - J. Inorg. and Nucl. Chem., 1975, 37, N 5, p. 1191-1202.
110. *Mesmer R.E., Baes C.F.* Phosphoric acid dissociation equilibria in aqueous solution to 300°C. - J. Solut. Chem., 1974, 3, N 4, 307-322.
  111. *Mesmer R.E., Baes C.F., Sweeton F.H.* Acidity measurements at elevated temperatures. VI. Boric acid equilibria. - Inorg. Chem., 1972, 11, N 3, p. 537-543.
  112. *Moelwyn-Hughes E.A.* A preliminary kinetic approach to the problem of ionization in solution. - Trans. Faraday Soc., 1938, 34, N 1, p. 91-104.
  113. *Monk C.B.* Electrolytic dissociation. N.Y.: Acad. Press, 1961. 320 p.
  114. *Nancollas G.H.* Interaction in electrolyte solutions. Amsterdam: Elsevier Publ. Co, 1966, 214 p.
  115. *North N.A.* Pressure dependence of equilibrium constants in aqueous solutions. - J. Phys. Chem., 1973, 77, N 7, p. 931-934.
  116. *Noyes A.A., Melcher A.C., Cooper H.C., Eastman G.W.* The conductivity and ionization of salts, acids and bases in aqueous solutions at high temperatures. - Ztschr. phys. Chem., 1910, 70, S. 335-377.
  117. *Noyes A.A., Kato Y., Sosman R.B.* Die Hydrolyse von Ammoniumacetat und die Ionization von Wasser bei hohen Temperaturen. - Ztschr. phys. Chem., 1910, 73, S. 1-25.
  118. *Owen B.B., Brinkley S.R.* Calculation of effect of pressure upon ionic equilibria in pure water and in salt solutions. - Chem. Rev., 1941, 29, N 3, p. 461-474.
  119. *Pitzer R.S.* The heat of ionization of water, ammonium hydroxide, carbonic, phosphoric and sulfuric acids, the variation of ionization constants with temperature and entropy change with ionization. - J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, N 11, p. 2365-2371.
  120. *Prue J.E.* Ionic equilibria. Oxford: Pergamon Pres., 1966. 115 p.
  121. *Quist A.S.* The ionization constant of water to 800° and 4000 bars. - J. Phys. Chem., 1970, 74, N 18, p. 3396-3402.
  122. *Quist A.S., Marshall W.L.* Estimation of the dielectric constant of water to 800°. - J. Phys. Chem., 1965, 69, N 9, p. 3165-3167.
  123. *Quist A.S., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. III. The conductances of potassium bisulfate solutions from 0 to 700° and at pressure to 4000 bars. - J. Phys. Chem., 1966, 70, N 11, p. 3714-3725.
  124. *Quist A.S., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars. - J. Phys. Chem., 1968, 72, N 2, p. 684-703.
  125. *Quist A.S., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous hydrogen bromide solutions from 0 to 800° and at pressures to 4000 bars. - J. Phys. Chem., 1968, 72, N 5, p. 1545-1552.
  126. *Quist A.S., Marshall W.L.* Ionization equilibria in ammonia-water solution to 700° and 4000 bars of pressure. - J. Phys. Chem., 1968, 72, N 9, p. 3122-3128.
  127. *Quist A.S., Marshall W.L.* Electrical conductances of aqueous sodium bromide solutions from 0 to 800° and pressure to 4000 bars. - J. Phys. Chem., 1968, 72, N 6, p. 2100-2105.
  128. *Quist A.S., Marshall W.L., Jolley H.R.* Electrical conductances of aqueous solutions at high temperature and pressure. II. The conductances and ionization constants of sulfuric acid-water solutions from 0 to 800° and at pressures up 4000 bars. - J. Phys. Chem., 1965, 69, N 8, p. 2726-2735.
  129. *Read A.J.* The first ionization constant of carbonic acid from 25 to 200° and to 2000 bars. - J. Solut. Chem., 1975, 4, N 1, p. 53-70.
  130. *Ritzert G., Franck E.U.* Electrolische Leitfähigkeit wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken. I. KCl, BaCl<sub>2</sub> und MgSO<sub>4</sub> bis 750°C und 6 kbar. - Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1968, 72, N 7, S. 798-808.
  131. *Robey R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures. Geol. Surv. Bull. Wash.:



- US Government Printing Office, 1978. 456 p.
132. *Roedder E.* Composition of fluid inclusions: Data of geochemistry. Sixth ed. Chap. JJ. US Geol. Surv. Profess. Pap. 440-JJ. Wash.: US Government Printing Office, 1972. 164 p.
133. Selected values of chemical thermodynamic properties/F.D. Rossini, D.D. Wagman, W.H. Evans, S. Levine, I. Jaffe. US NBS Circular 500. Wash: US Government Printing Office, 1952. 1266 p.
134. Selected values of chemical thermodynamic properties/D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey, R.H. Schumm. US NBS Techn. Note 270-4. Wash.: US Government Printing Office, 1969. 141 p.
135. *Seward T.M.* Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, 38, N 11, p. 1651-1664.
136. *Seward T.M.* The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1976, 40, N 11, p. 1329-1341.
137. *Sillen L.C., Martell A.E.* Stability constants of metal ion complexes; The Chem. Soc. Spec. Publ. N 17. L.: Burlington House, 1964, p. 754.
138. *Smith R.M., Martell A.F.* Critical stability constants: Inorganic complexes, vol. 4. N.Y.: Plenum Press, 1978, p. 257.
139. *Sweeton F.H., Mesmer R.E., Bates C.F.* Acidity measurements at elevated temperatures. VII. Dissociation of water. - *J. Solut. Chem.*, 1974, 3, N 3, p. 191-214.
140. *Yeatts L.B., Marshall W.L.* Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in the system  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  to the critical temperature of water. Association equilibria. - *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, N 1, p. 81-90.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Приводимые в Приложении таблицы изменения  $pK$  диссоциации электролитов при температурах  $0-800^\circ$  и давлениях  $1-5000$  бар были вычислены по уравнению

$$pK_{T,P} = \frac{298}{T} pK_{298}^0 + A \cdot \frac{72576}{T} \left( \frac{V_{298}}{V_{T,P}} \right)^{1/3} \left( \frac{1}{\epsilon_{T,P}} - 0,01276 \right) + \lg \rho_{T,P},$$

$$A = \frac{z_i z_j}{a} \cdot \frac{n+m}{2},$$

где  $pK_{298}^0 = -\lg K^0$  диссоциации при  $25^\circ\text{C}$  и  $1$  бар;  $\epsilon_{T,P}$  — диэлектрическая проницаемость воды при температуре  $T$  и давлении  $P$ ;  $V_{T,P}$  — соответственно объем воды.

$A$  включает эффективные заряды продуктов диссоциации  $z_i z_j$ , стехиометрические коэффициенты ступенчатой диссоциации электролита  $K_n A_m$  и сумму радиусов частиц продуктов диссоциации  $a$ . Изменение параметра  $a$  было принято пропорциональным расширению воды  $\sqrt[3]{V_{T,P}/V_{298}}$ , атм.

Для определения величины константы диссоциации ( $pK_{T,P}^0$ ) при некоторых температуре  $T$  и давлении  $P$ , отличных от  $25^\circ\text{C}$  и  $1$  бар, необходимо знание величины параметра  $A$ . При этом возможны два варианта.

1. При наличии экспериментальных величин  $pK^0$  по меньшей мере при двух различных сочетаниях температуры и давления решением обратной задачи находят величину параметра  $A$  и затем используют ее для интерполяции и экстраполяции  $pK^0$  диссоциации. Обычно погрешность порядка  $0,1$   $pK^0$ .

2. При наличии единственного значения  $pK^0$  диссоциации можно определить лишь тенденцию  $pK^0$ , положив  $a$  равным сумме термодимических радиусов ионов в ассоциате.

PK298 = -6,00

A = 0,60

0 T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-6.77	-6,80	-	-	-	-	-
25	-6.00	-6,03	-	-	-	-	-
50	-5.33	-5,37	-5.40	-	-	-	-
100	-4.20	-4,25	-4.29	-4.36	-	-	-
150	-3.26	-3,33	-3.38	-3.47	-3.54	-	-
200	-2.43	-2,53	-2.61	-2.73	-2.81	-2.86	-
250	-1.61	-1,79	-1.92	-2.10	-2.20	-2.25	-2.29
300	-0.68	-1.04	-1.29	-1.56	-1.69	-1.74	-1.76
350	0.76	-0.29	-0.69	-1.01	-1.18	-1.29	-1.36
400	-	0.86	-0.02	-0.51	-0.73	-0.85	-0.93
450	-	-	0.78	-0.01	-0.29	-0.44	-0.53
500	-	-	1.75	0.51	0.13	-0.06	-0.16
550	-	-	-	0.99	0.48	0.24	0.11
600	-	-	-	1.25	0.63	0.35	0.20
700	-	-	-	-	1.89	1.34	1.05
800	-	-	-	-	2.69	1.99	1.58

PK298 = -6,00

A = 0,80

0 T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-6.84	-6,89	-	-	-	-	-
25	-6.00	-6,05	-	-	-	-	-
50	-5.26	-5,31	-5.35	-	-	-	-
100	-4.00	-4,07	-4.12	-4.22	-	-	-
150	-2.93	-3,02	-3.10	-3.22	-3.31	-	-
200	-1.95	-2,09	-2.21	-2.38	-2.48	-2.56	-
250	-0.98	-1,22	-1.41	-1.65	-1.78	-1.87	-1.91
300	0.18	-0,31	-0.65	-1.02	-1.20	-1.28	-1.31
350	2.05	0,62	0,07	-0.37	-0.60	-0.75	-0.85
400	-	2.12	0,91	0,24	-0.06	-0.24	-0.35
450	-	-	1.93	0,86	0,47	0,26	0,13
500	-	-	3.19	1,51	0,99	0,72	0,58
550	-	-	-	2.10	1,41	1,08	0,90
600	-	-	-	2.42	1,57	1,18	0,98
700	-	-	-	-	3,21	2,46	2,06
800	-	-	-	-	4,22	3,28	2,72

PK298 = -6,00

A = 1,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-6,91	-6,98	-	-	-	-	-
25	-6,00	-6,06	-	-	-	-	-
50	-5,19	-5,26	-5,31	-	-	-	-
100	-3,80	-3,88	-3,95	-4,08	-	-	-
150	-2,59	-2,71	-2,81	-2,97	-3,08	-	-
200	-1,48	-1,66	-1,81	-2,02	-2,16	-2,26	-
250	-0,34	-0,65	-0,89	-1,20	-1,37	-1,48	-1,54
300	1,05	0,42	-0,02	-0,48	-0,71	-0,81	-0,85
350	3,34	1,53	0,83	0,28	-0,02	-0,21	-0,33
400	-	3,37	1,84	0,99	0,60	0,38	0,24
450	-	-	3,08	1,73	1,23	0,96	0,79
500	-	-	4,64	2,50	1,84	1,50	1,31
550	-	-	-	3,22	2,34	1,92	1,69
600	-	-	-	3,60	2,52	2,02	1,76
700	-	-	-	-	4,52	3,57	3,06
800	-	-	-	-	5,76	4,57	3,85

PK298 = -6,00

A = 1,50

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-7,10	-7,20	-	-	-	-	-
25	-6,00	-6,09	-	-	-	-	-
50	-5,02	-5,12	-5,21	-	-	-	-
100	-3,29	-3,42	-3,54	-3,73	-	-	-
150	-1,76	-1,94	-2,10	-2,34	-2,52	-	-
200	-0,30	-0,58	-0,81	-1,14	-1,35	-1,50	-
250	1,24	0,77	0,40	-0,07	-0,34	-0,50	-0,60
300	3,20	2,24	1,58	0,86	0,52	0,35	0,28
350	6,56	3,81	2,74	1,89	1,43	1,13	0,94
400	-	6,50	4,17	2,86	2,27	1,92	1,70
450	-	-	5,96	3,89	3,13	2,70	2,45
500	-	-	8,25	4,99	3,97	3,45	3,16
550	-	-	-	6,02	4,66	4,02	3,66
600	-	-	-	6,53	4,88	4,12	3,72
700	-	-	-	-	7,81	6,36	5,58
800	-	-	-	-	9,60	7,78	6,69

pK298 = -6,00

A = 2,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-7.28	-7.42	-	-	-	-	-
25	-6.00	-6.13	-	-	-	-	-
50	-4.85	-4.98	-5.10	-	-	-	-
100	-2.78	-2.96	-3.12	-3.38	-	-	-
150	-0.92	-1.16	-1.38	-1.71	-1.95	-	-
200	0.88	0.51	0.19	-0.25	-0.54	-0.74	-
250	2.83	2.19	1.70	1.06	0.69	0.47	0.33
300	5.36	4.06	3.17	2.21	1.74	1.51	1.42
350	9.79	6.09	4.65	3.51	2.88	2.48	2.22
400	-	9.63	6.49	4.73	3.94	3.46	3.16
450	-	-	8.85	6.06	5.02	4.45	4.11
500	-	-	11.87	7.48	6.11	5.39	5.00
550	-	-	-	8.81	6.99	6.11	5.63
600	-	-	-	9.47	7.24	6.21	5.67
700	-	-	-	-	11.09	9.14	8.09
800	-	-	-	-	13.45	11.00	9.53

pK298 = -6,00

A = 3,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-7.65	-7.86	-	-	-	-	-
25	-6.00	-6.19	-	-	-	-	-
50	-4.50	-4.71	-4.89	-	-	-	-
100	-1.76	-2.64	-2.28	-2.67	-	-	-
150	0.75	0.38	0.05	-0.45	-0.82	-	-
200	3.24	2.67	2.20	1.52	1.08	0.77	-
250	6.00	5.03	4.28	3.32	2.76	2.41	2.20
300	9.67	7.71	6.36	4.98	4.18	3.83	3.69
350	16.24	10.64	8.47	6.73	5.78	5.17	4.77
400	-	15.89	11.15	8.48	7.27	6.54	6.09
450	-	-	14.61	10.38	8.82	7.95	7.42
500	-	-	19.09	12.46	10.37	9.29	8.68
550	-	-	-	14.40	11.63	10.31	9.57
600	-	-	-	15.35	11.96	10.40	9.57
700	-	-	-	-	17.66	14.71	13.12
800	-	-	-	-	21.13	17.43	15.21

PK29B = -5,00

A = 0,60

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-5.68	-5.71	-	-	-	-	-
25	-5.00	-5.03	-	-	-	-	-
50	-4.41	-4.44	-4.47	-	-	-	-
100	-3.40	-3.45	-3.49	-3.56	-	-	-
150	-2.56	-2.62	-2.68	-2.77	-2.83	-	-
200	-1.80	-1.90	-1.98	-2.10	-2.18	-2.23	-
250	-1.04	-1.22	-1.35	-1.53	-1.63	-1.68	-1.72
300	-0.16	-0.52	-0.77	-1.04	-1.17	-1.22	-1.24
350	1.24	0.18	-0.22	-0.53	-0.70	-0.81	-0.88
400	-	1.31	0.42	-0.07	-0.28	-0.41	-0.49
450	-	-	1.19	0.41	0.12	-0.03	-0.12
500	-	-	2.13	0.90	0.52	0.33	0.22
550	-	-	-	1.35	0.84	0.60	0.48
600	-	-	-	1.59	0.97	0.69	0.54
700	-	-	-	-	2.20	1.65	1.36
800	-	-	-	-	2.96	2.27	1.86

PK29B = -5,00

A = 0,80

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-5.75	-5.80	-	-	-	-	-
25	-5.00	-5.05	-	-	-	-	-
50	-4.34	-4.39	-4.43	-	-	-	-
100	-3.20	-3.27	-3.32	-3.42	-	-	-
150	-2.22	-2.31	-2.39	-2.52	-2.60	-	-
200	-1.32	-1.46	-1.58	-1.75	-1.85	-1.93	-
250	-0.41	-0.65	-0.84	-1.08	-1.21	-1.30	-1.34
300	0.70	0.21	-0.13	-0.50	-0.68	-0.76	-0.79
350	2.53	1.10	0.55	0.11	-0.12	-0.27	-0.37
400	-	2.56	1.35	0.68	0.38	0.20	0.10
450	-	-	2.34	1.27	0.88	0.67	0.54
500	-	-	3.58	1.89	1.37	1.11	0.96
550	-	-	-	2.47	1.77	1.44	1.26
600	-	-	-	2.76	1.91	1.53	1.32
700	-	-	-	-	3.51	2.76	2.37
800	-	-	-	-	4.50	3.56	3.00

PK298 = -5.00

A = 1.00

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-5.82	-5.89	-	-	-	-	-
25	-5.00	-5.06	-	-	-	-	-
50	-4.27	-4.33	-4.39	-	-	-	-
100	-3.00	-3.08	-3.16	-3.28	-	-	-
150	-1.89	-2.00	-2.11	-2.26	-2.38	-	-
200	-0.85	-1.03	-1.18	-1.39	-1.53	-1.63	-
250	0.23	0.08	-0.32	-0.63	-0.80	-0.91	-0.97
300	1.57	0.94	0.50	0.04	-0.19	-0.29	-0.33
350	3.82	2.01	1.31	0.76	0.46	0.27	0.14
400	-	3.81	2.28	1.43	1.05	0.82	0.68
450	-	-	3.49	2.14	1.64	1.37	1.21
500	-	-	5.02	2.89	2.23	1.88	1.70
550	-	-	-	3.58	2.70	2.28	2.05
600	-	-	-	3.94	2.86	2.36	2.10
700	-	-	-	-	4.83	3.88	3.37
800	-	-	-	-	6.04	4.84	4.13

PK298 = -5.00

A = 1.50

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-6.01	-6.11	-	-	-	-	-
25	-5.00	-5.09	-	-	-	-	-
50	-4.10	-4.20	-4.29	-	-	-	-
100	-2.49	-2.62	-2.74	-2.93	-	-	-
150	-1.05	-1.23	-1.39	-1.64	-1.81	-	-
200	0.33	0.05	-0.18	-0.51	-0.72	-0.87	-
250	1.81	1.34	0.97	0.50	0.23	0.07	-0.03
300	3.72	2.76	2.10	1.38	1.04	0.87	0.80
350	7.04	4.29	3.22	2.37	1.91	1.61	1.42
400	-	6.94	4.61	3.30	2.71	2.36	2.14
450	-	-	6.38	4.30	3.54	3.12	2.86
500	-	-	8.64	5.38	4.36	3.83	3.54
550	-	-	-	6.38	5.02	4.38	4.02
600	-	-	-	6.88	5.22	4.46	4.06
700	-	-	-	-	8.11	6.66	5.88
800	-	-	-	-	9.88	8.06	6.97

PK298 = -5,00

A = 2,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-6,19	-6,33	-	-	-	-	-
25	-5,00	-5,13	-	-	-	-	-
50	-3,92	-4,06	-4,18	-	-	-	-
100	-1,98	-2,16	-2,32	-2,58	-	-	-
150	-0,22	-0,46	-0,68	-1,01	-1,25	-	-
200	1,51	1,14	0,82	0,38	0,09	-0,11	-
250	3,40	2,76	2,27	1,63	1,26	1,04	0,90
300	5,88	4,58	3,69	2,73	2,26	2,03	1,94
350	10,27	6,56	5,13	3,98	3,36	2,96	2,69
400	-	10,07	6,94	5,18	4,38	3,90	3,61
450	-	-	9,26	6,47	5,44	4,86	4,52
500	-	-	12,25	7,87	6,49	5,78	5,38
550	-	-	-	9,18	7,35	6,48	5,99
600	-	-	-	9,81	7,58	6,55	6,01
700	-	-	-	-	11,40	9,45	8,40
800	-	-	-	-	13,73	11,28	9,81

PK298 = -5,00

A = 3,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-6,56	-6,77	-	-	-	-	-
25	-5,00	-5,19	-	-	-	-	-
50	-3,58	-3,78	-3,97	-	-	-	-
100	-0,97	-1,24	-1,48	-1,88	-	-	-
150	1,46	1,09	0,75	0,25	-0,12	-	-
200	3,87	3,30	2,83	2,15	1,71	1,40	-
250	6,57	5,60	4,85	3,89	3,33	2,98	2,77
300	10,19	8,23	6,88	5,42	4,70	4,35	4,21
350	16,71	11,12	8,95	7,21	6,26	5,65	5,25
400	-	16,34	11,59	8,92	7,71	6,99	6,53
450	-	-	15,02	10,80	9,23	8,36	7,83
500	-	-	19,48	12,84	10,76	9,67	9,07
550	-	-	-	14,77	12,00	10,67	9,93
600	-	-	-	15,69	12,31	10,75	9,91
700	-	-	-	-	17,97	15,02	13,43
800	-	-	-	-	21,41	17,71	15,49



PK298 = -4,00

A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-4,58	-4,62	-	-	-	-	-
25	-4,00	-4,03	-	-	-	-	-
50	-3,49	-3,52	-3,55	-	-	-	-
100	-2,60	-2,65	-2,69	-2,76	-	-	-
150	-1,85	-1,92	-1,97	-2,06	-2,13	-	-
200	-1,17	-1,27	-1,35	-1,47	-1,55	-1,60	-
250	-0,47	-0,65	-0,78	-0,96	-1,06	-1,11	-1,15
300	0,36	-0,00	-0,25	-0,52	-0,64	-0,70	-0,72
350	1,72	0,66	0,26	-0,05	-0,22	-0,33	-0,40
400	-	1,75	0,86	0,37	0,16	0,03	-0,05
450	-	-	1,60	0,82	0,54	0,38	0,29
500	-	-	2,52	1,28	0,90	0,71	0,61
550	-	-	-	1,71	1,20	0,97	0,84
600	-	-	-	1,93	1,31	1,03	0,88
700	-	-	-	-	2,51	1,96	1,67
800	-	-	-	-	3,24	2,55	2,14

PK298 = -4,00

A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-4,66	-4,71	-	-	-	-	-
25	-4,00	-4,05	-	-	-	-	-
50	-3,42	-3,47	-3,51	-	-	-	-
100	-2,40	-2,47	-2,52	-2,62	-	-	-
150	-1,52	-1,61	-1,69	-1,81	-1,90	-	-
200	-0,69	-0,83	-0,95	-1,12	-1,22	-1,30	-
250	0,16	-0,08	-0,27	-0,51	-0,64	-0,73	-0,77
300	1,22	0,73	0,39	0,02	-0,16	-0,24	-0,27
350	3,01	1,57	1,03	0,59	0,36	0,21	0,11
400	-	3,00	1,79	1,12	0,82	0,65	0,54
450	-	-	2,75	1,69	1,30	1,08	0,96
500	-	-	3,96	2,28	1,76	1,49	1,35
550	-	-	-	2,83	2,13	1,81	1,63
600	-	-	-	3,10	2,25	1,87	1,67
700	-	-	-	-	3,82	3,07	2,67
800	-	-	-	-	4,78	3,84	3,27

PK298 = -4,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-4,73	-4,80	-	-	-	-	-
25	-4,00	-4,06	-	-	-	-	-
50	-3,35	-3,41	-3,47	-	-	-	-
100	-2,20	-2,28	-2,36	-2,48	-	-	-
150	-1,18	-1,30	-1,40	-2,56	-1,67	-	-
200	-0,22	-0,40	-0,55	-0,76	-0,90	-1,00	-
250	0,80	0,49	0,25	-0,00	-0,23	-0,34	-0,40
300	2,09	1,46	1,02	0,56	0,33	0,23	0,19
350	4,30	2,49	1,79	1,24	0,94	0,75	0,62
400	-	4,29	2,73	1,87	1,49	1,26	1,12
450	-	-	3,91	2,55	2,05	1,78	1,62
500	-	-	5,41	3,27	2,61	2,27	2,08
550	-	-	-	3,95	3,06	2,64	2,42
600	-	-	-	4,28	3,20	2,71	2,45
700	-	-	-	-	5,13	4,18	3,68
800	-	-	-	-	6,32	5,12	4,41

PK298 = -4,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-4,92	-5,02	-	-	-	-	-
25	-4,00	-4,09	-	-	-	-	-
50	-3,17	-3,27	-3,36	-	-	-	-
100	-1,69	-1,82	-1,94	-2,13	-	-	-
150	-0,35	-0,53	-0,69	-0,93	-1,11	-	-
200	0,96	0,68	0,45	0,12	-0,09	-0,24	-
250	2,38	1,91	1,54	1,07	0,80	0,64	0,54
300	4,24	3,28	2,62	1,90	1,56	1,39	1,32
350	7,52	4,76	3,70	2,85	2,39	2,09	1,90
400	-	7,39	5,05	3,75	3,16	2,81	2,59
450	-	-	6,79	4,72	3,95	3,53	3,28
500	-	-	9,02	5,76	4,74	4,22	3,93
550	-	-	-	6,74	5,39	4,74	4,38
600	-	-	-	7,22	5,56	4,80	4,40
700	-	-	-	-	8,42	6,97	6,19
800	-	-	-	-	10,16	8,34	7,25

PK298 = -4,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-5.10	-5.24	-	-	-	-	-
25	-4.00	-4.13	-	-	-	-	-
50	-3.00	-3.14	-3.26	-	-	-	-
100	-1.18	-1.36	-1.52	-1.78	-	-	-
150	0.49	0.25	0.03	-0.30	-0.54	-	-
200	2.14	1.77	1.45	1.01	0.72	0.52	-
250	3.97	3.33	2.84	2.20	1.83	1.61	1.47
300	6.40	5.11	4.21	3.25	2.78	2.55	2.46
350	10.74	7.04	5.61	4.46	3.84	3.44	3.17
400	-	10.52	7.38	5.62	4.82	4.35	4.05
450	-	-	9.67	6.88	5.85	5.28	4.93
500	-	-	12.64	8.25	6.88	6.16	5.77
550	-	-	-	9.54	7.71	6.84	6.35
600	-	-	-	10.15	7.92	6.90	6.35
700	-	-	-	-	11.70	9.75	8.71
800	-	-	-	-	14.00	11.55	10.09

PK298 = -4,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-5.47	-5.68	-	-	-	-	-
25	-4.00	-4.19	-	-	-	-	-
50	-2.65	-2.86	-3.05	-	-	-	-
100	-0.17	-0.44	-0.68	-1.08	-	-	-
150	2.16	1.79	1.46	0.96	0.58	-	-
200	4.50	3.93	3.46	2.78	2.34	2.03	-
250	7.14	6.17	5.42	4.46	3.90	3.55	3.34
300	10.71	8.75	7.40	5.94	5.23	4.87	4.73
350	17.19	11.60	9.43	7.69	6.74	6.13	5.72
400	-	16.78	12.03	9.36	8.15	7.43	6.97
450	-	-	15.44	11.21	9.64	8.77	8.25
500	-	-	19.86	13.23	11.14	10.06	9.46
550	-	-	-	15.13	12.36	11.03	10.29
600	-	-	-	16.03	12.65	11.09	10.25
700	-	-	-	-	18.27	15.32	13.73
800	-	-	-	-	21.69	17.98	15.76

PK298 = -3,00

A = 0,60

0 :		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
Т, С :		Н.ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000					
0	-3.49	-3.53	-	-	-	-	-
25	-3.00	-3.03	-	-	-	-	-
50	-2.56	-2.60	-2.63	-	-	-	-
100	-1.80	-1.85	-1.89	-1.96	-	-	-
150	-1.15	-1.21	-1.27	-1.36	-1.42	-	-
200	-0.54	-0.64	-0.72	-0.84	-0.92	-0.97	-
250	0.10	-0.08	-0.21	-0.39	-0.49	-0.54	-0.58
300	0.88	0.52	0.27	0.00	-0.12	-0.18	-0.20
350	2.19	1.14	0.74	0.42	0.26	0.15	0.08
400	-	2.19	1.31	0.82	0.60	0.47	0.40
450	-	-	2.01	1.23	0.95	0.80	0.71
500	-	-	2.90	1.67	1.29	1.10	0.99
550	-	-	-	2.07	1.57	1.33	1.20
600	-	-	-	2.27	1.65	1.37	1.23
700	-	-	-	-	2.81	2.26	1.97
800	-	-	-	-	3.52	2.83	2.42

PK298 = -3,00

A = 0,80

0 :		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
Т, С :		Н.ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000					
0	-3.57	-3.62	-	-	-	-	-
25	-3.00	-3.05	-	-	-	-	-
50	-2.49	-2.54	-2.59	-	-	-	-
100	-1.60	-1.67	-1.73	-1.82	-	-	-
150	-0.81	-0.90	-0.98	-1.11	-1.20	-	-
200	-0.06	-0.20	-0.32	-0.49	-0.59	-0.67	-
250	0.73	0.49	0.30	0.06	-0.07	-0.16	-0.20
300	1.74	1.25	0.91	0.54	0.36	0.28	0.25
350	3.48	2.05	1.50	1.07	0.84	0.69	0.59
400	-	3.44	2.24	1.57	1.27	1.09	0.98
450	-	-	3.17	2.10	1.71	1.49	1.37
500	-	-	4.35	2.66	2.14	1.88	1.73
550	-	-	-	3.19	2.50	2.17	1.99
600	-	-	-	3.45	2.59	2.21	2.01
700	-	-	-	-	4.13	3.38	2.98
800	-	-	-	-	5.06	4.11	3.55

PK298 = -3,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-3,64	-3,70	-	-	-	-	-
25	-3,00	-3,06	-	-	-	-	-
50	-2,43	-2,49	-2,54	-	-	-	-
100	-1,40	-1,48	-1,56	-1,68	-	-	-
150	-0,48	-0,59	-0,70	-0,85	-0,97	-	-
200	0,41	0,23	0,08	-0,13	-0,27	-0,37	-
250	1,37	1,06	0,82	0,51	0,34	0,23	0,17
300	2,61	1,98	1,54	1,08	0,85	0,75	0,71
350	4,77	2,96	2,27	1,72	1,42	1,22	1,10
400	-	4,70	3,17	2,32	1,93	1,71	1,57
450	-	-	4,32	2,96	2,47	2,19	2,03
500	-	-	5,80	3,66	3,00	2,66	2,47
550	-	-	-	4,31	3,42	3,01	2,78
600	-	-	-	4,62	3,54	3,05	2,79
700	-	-	-	-	5,44	4,49	3,98
800	-	-	-	-	6,59	5,40	4,69

PK298 = -3,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-3,82	-3,93	-	-	-	-	-
25	-3,00	-3,09	-	-	-	-	-
50	-2,25	-2,35	-2,44	-	-	-	-
100	-0,89	-1,02	-1,14	-1,33	-	-	-
150	0,36	0,18	0,02	-0,23	-0,41	-	-
200	1,59	1,31	1,08	0,75	0,54	0,39	-
250	2,95	2,48	2,11	1,64	1,37	1,20	1,11
300	4,76	3,80	3,14	2,42	2,08	1,91	1,84
350	8,00	5,24	4,18	3,33	2,87	2,57	2,38
400	-	7,83	5,50	4,19	3,60	3,25	3,03
450	-	-	7,20	5,13	4,36	3,94	3,69
500	-	-	9,41	6,15	5,13	4,60	4,31
550	-	-	-	7,10	5,75	5,10	4,75
600	-	-	-	7,56	5,90	5,14	4,74
700	-	-	-	-	8,73	7,28	6,50
800	-	-	-	-	10,44	8,62	7,53

PK298 = -3,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР.	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-4,01	-4,15	-	-	-	-	-
25	-3,00	-3,13	-	-	-	-	-
50	-2,08	-2,21	-2,33	-	-	-	-
100	-0,38	-0,56	-0,72	-0,98	-	-	-
150	1,19	0,95	0,73	0,40	0,16	-	-
200	2,77	2,40	2,08	1,64	1,35	1,15	-
250	4,54	3,90	3,41	2,77	2,40	2,18	2,04
300	6,92	5,63	4,73	3,77	3,30	3,07	2,98
350	11,22	7,52	6,09	4,94	4,32	3,91	3,65
400	-	10,96	7,82	6,06	5,27	4,79	4,49
450	-	-	10,08	7,29	6,26	5,69	5,35
500	-	-	13,02	8,64	7,26	6,55	6,16
550	-	-	-	9,90	8,07	7,20	6,72
600	-	-	-	10,50	8,26	7,24	6,69
700	-	-	-	-	12,01	10,06	9,01
800	-	-	-	-	14,28	11,83	10,36

PK298 = -3,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР.	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-4,38	-4,59	-	-	-	-	-
25	-3,00	-3,19	-	-	-	-	-
50	-1,73	-1,94	-2,12	-	-	-	-
100	0,63	0,36	0,12	-0,28	-	-	-
150	2,86	2,49	2,16	1,66	1,29	-	-
200	5,13	4,56	4,09	3,41	2,97	2,66	-
250	7,71	6,74	5,99	5,03	4,47	4,12	3,91
300	11,23	9,27	7,92	6,46	5,75	5,39	5,25
350	17,67	12,08	9,91	8,17	7,22	6,60	6,20
400	-	17,22	12,48	9,81	8,60	7,87	7,42
450	-	-	15,85	11,62	10,05	9,18	8,66
500	-	-	20,25	13,61	11,53	10,44	9,84
550	-	-	-	15,49	12,72	11,39	10,66
600	-	-	-	16,37	12,99	11,43	10,60
700	-	-	-	-	18,58	15,63	14,04
800	-	-	-	-	21,97	18,26	16,04

PK298 = -2,00

A = 0,60

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C		Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0		-2,40	-2,44	-	-	-	-	-
25		-2,00	-2,03	-	-	-	-	-
50		-1,64	-1,68	-1,71	-	-	-	-
100		-1,01	-1,05	-1,09	-1,16	-	-	-
150		-0,44	-0,51	-0,57	-0,65	-0,72	-	-
200		0,10	-0,01	-0,09	-0,21	-0,29	-0,34	-
250		0,67	0,49	0,36	0,18	0,08	0,03	-0,01
300		1,40	1,04	0,79	0,52	0,40	0,34	0,32
350		2,67	1,62	1,22	0,90	0,73	0,63	0,56
400		-	2,63	1,75	1,26	1,04	0,92	0,84
450		-	-	2,42	1,64	1,36	1,21	1,12
500		-	-	3,29	2,05	1,68	1,48	1,38
550		-	-	-	2,44	1,93	1,69	1,56
600		-	-	-	2,61	1,99	1,71	1,57
700		-	-	-	-	3,12	2,57	2,28
800		-	-	-	-	3,80	3,11	2,69

PK298 = -2,00

A = 0,80

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C		Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0		-2,47	-2,52	-	-	-	-	-
25		-2,00	-2,05	-	-	-	-	-
50		-1,57	-1,62	-1,66	-	-	-	-
100		-0,80	-0,87	-0,93	-1,02	-	-	-
150		-0,11	-0,20	-0,28	-0,40	-0,49	-	-
200		0,57	0,43	0,31	0,14	0,04	-0,04	-
250		1,30	1,06	0,87	0,63	0,50	0,41	0,37
300		2,26	1,77	1,43	1,06	0,88	0,80	0,77
350		3,96	2,53	1,98	1,55	1,31	1,16	1,07
400		-	3,89	2,68	2,01	1,71	1,53	1,42
450		-	-	3,58	2,51	2,12	1,91	1,78
500		-	-	4,74	3,05	2,53	2,26	2,12
550		-	-	-	3,55	2,86	2,53	2,35
600		-	-	-	3,79	2,94	2,55	2,35
700		-	-	-	-	4,43	3,68	3,28
800		-	-	-	-	5,33	4,39	3,83

PK298 = -2,00

A = 1,00

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-2,55	-2,61	-	-	-	-	-
25	-2,00	-2,06	-	-	-	-	-
50	-1,50	-1,57	-1,62	-	-	-	-
100	-0,60	-0,69	-0,76	-0,88	-	-	-
150	0,23	0,11	0,01	-0,15	-0,27	-	-
200	1,04	0,86	0,71	0,50	0,36	0,27	-
250	1,94	1,63	1,39	1,08	0,91	0,80	0,74
300	3,13	2,50	2,07	1,60	1,37	1,27	1,23
350	5,25	3,44	2,75	2,19	1,89	1,70	1,58
400	-	5,14	3,61	2,76	2,38	2,15	2,01
450	-	-	4,73	3,38	2,88	2,61	2,44
500	-	-	6,18	4,05	3,38	3,04	2,85
550	-	-	-	4,67	3,79	3,37	3,14
600	-	-	-	4,96	3,88	3,39	3,13
700	-	-	-	-	5,75	4,80	4,29
800	-	-	-	-	6,87	5,68	4,96

PK298 = -2,00

A = 1,50

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-2,73	-2,83	-	-	-	-	-
25	-2,00	-2,09	-	-	-	-	-
50	-1,33	-1,43	-1,52	-	-	-	-
100	-0,09	-0,23	-0,34	-0,53	-	-	-
150	1,06	0,88	0,72	0,48	0,30	-	-
200	2,22	1,94	1,71	1,38	1,17	1,02	-
250	3,52	3,05	2,68	2,21	1,94	1,77	1,68
300	5,28	4,32	3,66	2,94	2,60	2,43	2,36
350	8,48	5,72	4,66	3,81	3,34	3,05	2,85
400	-	8,27	5,94	4,63	4,04	3,69	3,47
450	-	-	7,61	5,54	4,78	4,35	4,10
500	-	-	9,79	6,53	5,51	4,99	4,70
550	-	-	-	7,47	6,11	5,47	5,11
600	-	-	-	7,90	6,24	5,48	5,08
700	-	-	-	-	9,03	7,58	6,80
800	-	-	-	-	10,72	8,89	7,80



pK298 = -2,00

A = 2,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-2.92	-3.06	-	-	-	-	-
25	-2.00	-2.13	-	-	-	-	-
50	-1.16	-1.29	-1.41	-	-	-	-
100	0.42	0.23	0.08	-0.18	-	-	-
150	1.90	1.65	1.44	1.11	0.86	-	-
200	3.40	3.03	2.71	2.27	1.98	1.78	-
250	5.11	4.47	3.98	3.34	2.97	2.75	2.61
300	7.44	6.15	5.25	4.29	3.82	3.59	3.50
350	11.70	8.00	6.57	5.42	4.80	4.39	4.13
400	-	11.40	8.27	6.50	5.71	5.23	4.94
450	-	-	10.90	7.70	6.67	6.10	5.76
500	-	-	13.41	9.02	7.65	6.94	6.54
550	-	-	-	10.26	8.43	7.56	7.08
600	-	-	-	10.84	8.61	7.58	7.03
700	-	-	-	-	12.32	10.37	9.32
800	-	-	-	-	14.56	12.11	10.64

pK298 = -2,00

A = 3,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-3.29	-3.50	-	-	-	-	-
25	-2.00	-2.19	-	-	-	-	-
50	-0.81	-1.01	-1.20	-	-	-	-
100	1.43	1.15	0.92	0.52	-	-	-
150	3.57	3.20	2.87	2.36	1.99	-	-
200	5.76	5.19	4.72	4.04	3.60	3.29	-
250	8.28	7.31	6.56	5.60	5.04	4.69	4.48
300	11.75	9.79	8.44	6.98	6.27	5.91	5.77
350	18.15	12.56	10.38	8.65	7.70	7.08	6.68
400	-	17.66	12.92	10.25	9.04	8.31	7.86
450	-	-	16.26	12.03	10.47	9.60	9.07
500	-	-	20.64	14.00	11.91	10.83	10.23
550	-	-	-	15.85	13.08	11.76	11.02
600	-	-	-	16.71	13.33	11.77	10.94
700	-	-	-	-	18.89	15.93	14.35
800	-	-	-	-	22.25	18.54	16.32

PK298 = -1.00

A = 0.60

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-1.31	-1.34	-	-	-	-	-
25	-1.00	-1.03	-	-	-	-	-
50	-0.72	-0.75	-0.78	-	-	-	-
100	-0.21	-0.25	-0.29	-0.36	-	-	-
150	0.26	0.20	0.14	0.05	-0.01	-	-
200	0.73	0.62	0.54	0.42	0.34	0.29	-
250	1.24	1.06	0.93	0.75	0.65	0.60	0.56
300	1.92	1.56	1.31	1.04	0.92	0.86	0.84
350	3.15	2.10	1.70	1.38	1.21	1.11	1.04
400	-	3.08	2.19	1.70	1.49	1.36	1.28
450	-	-	2.84	2.06	1.77	1.62	1.53
500	-	-	3.68	2.44	2.06	1.87	1.77
550	-	-	-	2.80	2.29	2.05	1.93
600	-	-	-	2.95	2.33	2.05	1.91
700	-	-	-	-	3.43	2.88	2.59
800	-	-	-	-	4.07	3.38	2.97

PK298 = -1.00

A = 0.80

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-1.38	-1.43	-	-	-	-	-
25	-1.00	-1.05	-	-	-	-	-
50	-0.65	-0.70	-0.74	-	-	-	-
100	-0.00	-0.07	-0.13	-0.22	-	-	-
150	0.60	0.51	0.43	0.30	0.21	-	-
200	1.20	1.06	0.94	0.77	0.67	0.59	-
250	1.87	1.63	1.44	1.20	1.07	0.98	0.94
300	2.78	2.29	1.95	1.58	1.40	1.32	1.29
350	4.44	3.01	2.46	2.03	1.79	1.64	1.55
400	-	4.33	3.12	2.45	2.15	1.98	1.87
450	-	-	3.99	2.92	2.53	2.32	2.19
500	-	-	5.12	3.44	2.91	2.65	2.50
550	-	-	-	3.92	3.22	2.89	2.71
600	-	-	-	4.13	3.28	2.89	2.69
700	-	-	-	-	4.74	3.99	3.59
800	-	-	-	-	5.61	4.67	4.11

PK298 = -1,00

A = 1,00

Т, с	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-1,46	-1,52	-	-	-	-	-
25	-1,00	-1,06	-	-	-	-	-
50	-0,58	-0,64	-0,70	-	-	-	-
100	0,20	0,11	0,04	-0,08	-	-	-
150	0,93	0,82	0,71	0,55	0,44	-	-
200	1,67	1,49	1,34	1,13	0,99	0,90	-
250	2,51	2,20	1,96	1,65	1,48	1,37	1,31
300	3,65	3,02	2,59	2,12	1,89	1,79	1,75
350	5,73	3,92	3,22	2,67	2,37	2,18	2,06
400	-	5,58	4,05	3,20	2,82	2,59	2,45
450	-	-	5,14	3,79	3,29	3,02	2,86
500	-	-	6,57	4,43	3,77	3,43	3,24
550	-	-	-	5,03	4,15	3,73	3,50
600	-	-	-	5,30	4,22	3,73	3,47
700	-	-	-	-	6,05	5,10	4,60
800	-	-	-	-	7,15	5,96	5,24

PK298 = -1,00

A = 1,50

Т, с	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-1,64	-1,74	-	-	-	-	-
25	-1,00	-1,09	-	-	-	-	-
50	-0,41	-0,50	-0,59	-	-	-	-
100	0,71	0,57	0,46	0,27	-	-	-
150	1,77	1,59	1,43	1,18	1,00	-	-
200	2,85	2,57	2,34	2,01	1,80	1,65	-
250	4,09	3,62	3,25	2,78	2,51	2,34	2,25
300	5,80	4,84	4,18	3,46	3,12	2,95	2,88
350	8,96	6,20	5,13	4,29	3,82	3,53	3,33
400	-	8,71	6,38	5,07	4,49	4,13	3,92
450	-	-	8,03	5,95	5,19	4,77	4,51
500	-	-	10,18	6,92	5,90	5,37	5,08
550	-	-	-	7,83	6,47	5,83	5,47
600	-	-	-	8,24	6,58	5,83	5,42
700	-	-	-	-	9,34	7,89	7,11
800	-	-	-	-	10,99	9,17	8,08

PK298 = -1,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-1,83	-1,96	-	-	-	-	-
25	-1,00	-1,13	-	-	-	-	-
50	-0,23	-0,37	-0,49	-	-	-	-
100	1,22	1,03	0,88	0,62	-	-	-
150	2,60	2,36	2,14	1,81	1,57	-	-
200	4,03	3,66	3,34	2,90	2,61	2,41	-
250	5,68	5,04	4,55	3,91	3,54	3,32	3,18
300	7,96	6,67	5,77	4,81	4,34	4,11	4,02
350	12,18	8,48	7,04	5,90	5,27	4,87	4,61
400	-	11,85	8,71	6,95	6,15	5,68	5,38
450	-	-	10,91	8,12	7,08	6,51	6,17
500	-	-	13,79	9,41	8,03	7,32	6,93
550	-	-	-	10,62	8,80	7,92	7,44
600	-	-	-	11,18	8,95	7,92	7,37
700	-	-	-	-	12,62	10,67	9,62
800	-	-	-	-	14,84	12,39	10,92

PK298 = -1,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-2,19	-2,41	-	-	-	-	-
25	-1,00	-1,19	-	-	-	-	-
50	0,11	-0,09	-0,28	-	-	-	-
100	2,23	1,95	1,72	1,32	-	-	-
150	4,27	3,90	3,57	3,07	2,70	-	-
200	6,39	5,82	5,35	4,67	4,23	3,92	-
250	8,89	7,88	7,13	6,17	5,61	5,26	5,05
300	12,27	10,31	8,96	7,50	6,79	6,43	6,29
350	18,63	13,03	10,86	9,12	8,17	7,56	7,16
400	-	18,11	13,36	10,69	9,48	8,76	8,30
450	-	-	16,67	12,45	10,88	10,01	9,48
500	-	-	21,02	14,39	12,30	11,22	10,61
550	-	-	-	16,21	13,44	12,12	11,38
600	-	-	-	17,05	13,67	12,11	11,28
700	-	-	-	-	19,19	16,24	14,65
800	-	-	-	-	22,52	18,82	16,60

PK298 = 0,00

A = 0,60

Т, С	ДАВЛЕНИЕ, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-0,22	-0,25	-	-	-	-	-
25	0,00	-0,03	-	-	-	-	-
50	0,20	0,17	0,14	-	-	-	-
100	0,59	0,54	0,50	0,44	-	-	-
150	0,97	0,90	0,84	0,76	0,69	-	-
200	1,36	1,25	1,17	1,05	0,97	0,92	-
250	1,81	1,63	1,50	1,32	1,22	1,17	1,13
300	2,44	2,08	1,83	1,56	1,44	1,38	1,36
350	3,63	2,58	2,18	1,86	1,69	1,58	1,52
400	-	3,52	2,64	2,15	1,93	1,80	1,73
450	-	-	3,25	2,47	2,19	2,03	1,94
500	-	-	4,06	2,83	2,45	2,25	2,15
550	-	-	-	3,16	2,65	2,42	2,29
600	-	-	-	3,30	2,67	2,39	2,25
700	-	-	-	-	3,73	3,18	2,89
800	-	-	-	-	4,35	3,66	3,25

PK298 = 0,00

A = 0,80

Т, С	ДАВЛЕНИЕ, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-0,29	-0,34	-	-	-	-	-
25	0,00	-0,05	-	-	-	-	-
50	0,27	0,23	0,18	-	-	-	-
100	0,80	0,73	0,67	0,58	-	-	-
150	1,30	1,21	1,13	1,01	0,92	-	-
200	1,83	1,69	1,57	1,40	1,30	1,22	-
250	2,44	2,20	2,01	1,77	1,64	1,55	1,51
300	3,30	2,81	2,47	2,10	1,93	1,84	1,82
350	4,92	3,49	2,94	2,51	2,27	2,12	2,03
400	-	4,77	3,57	2,90	2,60	2,42	2,31
450	-	-	4,40	3,33	2,94	2,73	2,61
500	-	-	5,51	3,82	3,30	3,03	2,89
550	-	-	-	4,28	3,58	3,25	3,08
600	-	-	-	4,47	3,62	3,23	3,03
700	-	-	-	-	5,05	4,30	3,90
800	-	-	-	-	5,89	4,95	4,38

PK298 = 0,00      A = 1,00

T, c	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-0,37	-0,43	-	-	-	-	-
25	0,00	-0,06	-	-	-	-	-
50	0,34	0,28	0,22	-	-	-	-
100	1,00	0,91	0,84	0,72	-	-	-
150	1,64	1,52	1,42	1,26	1,14	-	-
200	2,30	2,12	1,97	1,76	1,62	1,53	-
250	3,08	2,77	2,53	2,22	2,05	1,94	1,88
300	4,17	3,54	3,11	2,64	2,41	2,31	2,27
350	6,21	4,40	3,70	3,15	2,85	2,66	2,54
400	-	6,03	4,50	3,64	3,26	3,04	2,90
450	-	-	5,56	4,20	3,70	3,43	3,27
500	-	-	6,95	4,82	4,15	3,81	3,63
550	-	-	-	5,40	4,51	4,09	3,86
600	-	-	-	5,65	4,56	4,07	3,81
700	-	-	-	-	6,36	5,41	4,90
800	-	-	-	-	7,43	6,23	5,52

PK298 = 0,00      A = 1,50

T, c	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-0,55	-0,65	-	-	-	-	-
25	0,00	-0,09	-	-	-	-	-
50	0,52	0,42	0,33	-	-	-	-
100	1,51	1,37	1,26	1,07	-	-	-
150	2,47	2,29	2,13	1,89	1,71	-	-
200	3,48	3,20	2,97	2,64	2,43	2,28	-
250	4,66	4,19	3,82	3,35	3,08	2,91	2,82
300	6,32	5,36	4,70	3,98	3,64	3,47	3,40
350	9,43	6,68	5,61	4,76	4,30	4,00	3,81
400	-	9,16	6,82	5,52	4,93	4,58	4,36
450	-	-	8,44	6,36	5,60	5,18	4,93
500	-	-	10,57	7,31	6,29	5,76	5,47
550	-	-	-	8,19	6,84	6,19	5,83
600	-	-	-	8,58	6,93	6,17	5,76
700	-	-	-	-	9,64	8,19	7,42
800	-	-	-	-	11,27	9,45	8,36

pK298 = 0,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-0,73	-0,87	-	-	-	-	-
25	0,00	-0,13	-	-	-	-	-
50	0,69	0,56	0,43	-	-	-	-
100	2,01	1,83	1,68	1,42	-	-	-
150	3,31	3,06	2,85	2,52	2,27	-	-
200	4,66	4,29	3,97	3,53	3,24	3,04	-
250	6,25	5,61	5,12	4,48	4,11	3,89	3,75
300	8,48	7,19	6,29	5,33	4,86	4,63	4,54
350	12,66	8,96	7,52	6,38	5,75	5,35	5,09
400	-	12,29	9,15	7,39	6,59	6,12	5,82
450	-	-	11,32	8,53	7,50	6,93	6,58
500	-	-	14,18	9,79	8,42	7,71	7,31
550	-	-	-	10,99	9,16	8,29	7,80
600	-	-	-	11,52	9,29	8,26	7,72
700	-	-	-	-	12,93	10,98	9,93
800	-	-	-	-	15,11	12,66	11,20

pK298 = 0,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-1,10	-1,32	-	-	-	-	-
25	0,00	-0,19	-	-	-	-	-
50	1,04	0,83	0,64	-	-	-	-
100	3,03	2,75	2,52	2,12	-	-	-
150	4,98	4,61	4,28	3,77	3,40	-	-
200	7,02	6,45	5,98	5,30	4,86	4,55	-
250	9,42	8,45	7,70	6,74	6,18	5,83	5,62
300	12,79	10,83	9,48	8,02	7,31	6,95	6,81
350	19,11	13,51	11,34	9,60	8,65	8,04	7,64
400	-	18,55	13,81	11,14	9,93	9,20	8,75
450	-	-	17,09	12,86	11,29	10,42	9,90
500	-	-	21,41	14,77	12,68	11,60	11,00
550	-	-	-	16,58	13,81	12,48	11,74
600	-	-	-	17,40	14,01	12,45	11,62
700	-	-	-	-	19,50	16,55	14,96
800	-	-	-	-	22,80	19,10	16,88

PK298 = 1,00

A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР :	500 :	1000 :	2000 :	3000 :	4000 :	5000 :
0	0,87	0,84	-	-	-	-	-
25	1,00	0,97	-	-	-	-	-
50	1,13	1,09	1,06	-	-	-	-
100	1,39	1,34	1,30	1,24	-	-	-
150	1,67	1,61	1,55	1,46	1,40	-	-
200	1,99	1,88	1,80	1,68	1,60	1,55	-
250	2,38	2,20	2,07	1,89	1,79	1,74	1,70
300	2,96	2,60	2,35	2,08	1,96	1,90	1,88
350	4,11	3,06	2,65	2,34	2,17	2,06	1,99
400	-	3,96	3,08	2,59	2,37	2,25	2,17
450	-	-	3,66	2,88	2,60	2,45	2,36
500	-	-	4,45	3,21	2,83	2,64	2,54
550	-	-	-	3,52	3,01	2,78	2,65
600	-	-	-	3,64	3,02	2,74	2,59
700	-	-	-	-	4,04	3,49	3,20
800	-	-	-	-	4,63	3,94	3,53

PK298 = 1,00

A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР :	500 :	1000 :	2000 :	3000 :	4000 :	5000 :
0	0,80	0,75	-	-	-	-	-
25	1,00	0,95	-	-	-	-	-
50	1,20	1,15	1,10	-	-	-	-
100	1,59	1,53	1,47	1,38	-	-	-
150	2,01	1,92	1,83	1,71	1,62	-	-
200	2,46	2,32	2,20	2,03	1,93	1,85	-
250	3,01	2,77	2,58	2,34	2,21	2,12	2,08
300	3,82	3,33	2,99	2,62	2,45	2,36	2,34
350	5,40	3,97	3,42	2,98	2,75	2,60	2,50
400	-	5,22	4,01	3,34	3,04	2,86	2,75
450	-	-	4,81	3,75	3,36	3,14	3,02
500	-	-	5,89	4,21	3,69	3,42	3,27
550	-	-	-	4,64	3,94	3,62	3,44
600	-	-	-	4,81	3,96	3,57	3,37
700	-	-	-	-	5,35	4,60	4,20
800	-	-	-	-	6,17	5,23	4,66



PK298 = 1,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР							
	Н, ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000	
0	0,73	0,66	-	-	-	-	-	-
25	1,00	0,94	-	-	-	-	-	-
50	1,27	1,20	1,15	-	-	-	-	-
100	1,80	1,71	1,64	1,52	-	-	-	-
150	2,34	2,22	2,12	1,96	1,85	-	-	-
200	2,93	2,75	2,60	2,39	2,25	2,16	-	-
250	3,65	3,34	3,10	2,79	2,62	2,51	2,45	-
300	4,69	4,06	3,63	3,16	2,93	2,83	2,79	-
350	6,69	4,88	4,18	3,63	3,33	3,14	3,01	-
400	-	6,47	4,94	4,09	3,71	3,48	3,34	-
450	-	-	5,97	4,61	4,12	3,84	3,68	-
500	-	-	7,34	5,20	4,54	4,20	4,01	-
550	-	-	-	5,76	4,87	4,46	4,23	-
600	-	-	-	5,99	4,91	4,41	4,15	-
700	-	-	-	-	6,67	5,72	5,21	-
800	-	-	-	-	7,71	6,51	5,80	-

PK298 = 1,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР							
	Н, ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000	
0	0,54	0,44	-	-	-	-	-	-
25	1,00	0,91	-	-	-	-	-	-
50	1,44	1,34	1,25	-	-	-	-	-
100	2,31	2,17	2,06	1,87	-	-	-	-
150	3,18	3,00	2,84	2,59	2,41	-	-	-
200	4,11	3,83	3,60	3,27	3,06	2,91	-	-
250	5,23	4,76	4,39	3,92	3,65	3,48	3,39	-
300	6,84	5,88	5,22	4,50	4,16	3,99	3,93	-
350	9,91	7,16	6,09	5,24	4,78	4,48	4,29	-
400	-	9,60	7,27	5,96	5,37	5,02	4,80	-
450	-	-	8,85	6,78	6,01	5,59	5,34	-
500	-	-	10,95	7,69	6,67	6,15	5,85	-
550	-	-	-	8,55	7,20	6,55	6,20	-
600	-	-	-	8,92	7,27	6,51	6,11	-
700	-	-	-	-	9,95	8,50	7,72	-
800	-	-	-	-	11,55	9,73	8,64	-

PK298 = 1,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	0,36	0,22	-	-	-	-	-
25	1,00	0,87	-	-	-	-	-
50	1,61	1,48	1,36	-	-	-	-
100	2,81	2,63	2,48	2,22	-	-	-
150	4,01	3,77	3,55	3,22	2,98	-	-
200	5,29	4,92	4,60	4,16	3,87	3,67	-
250	6,82	6,18	5,69	5,05	4,68	4,46	4,32
300	9,00	7,71	6,81	5,85	5,38	5,15	5,06
350	13,14	9,43	8,00	6,86	6,23	5,83	5,57
400	-	12,73	9,59	7,83	7,04	6,56	6,26
450	-	-	11,73	8,94	7,91	7,34	6,99
500	-	-	14,57	10,18	8,80	8,09	7,70
550	-	-	-	11,35	9,52	8,65	8,17
600	-	-	-	11,86	9,63	8,60	8,06
700	-	-	-	-	13,24	11,29	10,24
800	-	-	-	-	15,39	12,94	11,48

PK298 = 1,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	-0,01	-0,22	-	-	-	-	-
25	1,00	0,81	-	-	-	-	-
50	1,96	1,75	1,57	-	-	-	-
100	3,83	3,55	3,32	2,92	-	-	-
150	5,68	5,31	4,98	4,48	4,11	-	-
200	7,65	7,08	6,61	5,93	5,49	5,18	-
250	9,99	9,02	8,27	7,31	6,75	6,40	6,19
300	13,31	11,35	10,00	8,54	7,83	7,47	7,33
350	19,59	13,99	11,82	10,08	9,13	8,52	8,12
400	-	18,99	14,25	11,58	10,37	9,64	9,19
450	-	-	17,50	13,27	11,70	10,83	10,31
500	-	-	21,79	15,16	13,07	11,99	11,38
550	-	-	-	16,94	14,17	12,84	12,11
600	-	-	-	17,74	14,35	12,79	11,96
700	-	-	-	-	19,81	16,85	15,26
800	-	-	-	-	23,08	19,37	17,15

pK298 = 2,00

A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	1,97	1,93	-	-	-	-	-
25	2,00	1,97	-	-	-	-	-
50	2,05	2,02	1,98	-	-	-	-
100	2,19	2,14	2,10	2,03	-	-	-
150	2,38	2,31	2,25	2,17	2,10	-	-
200	2,62	2,51	2,43	2,31	2,23	2,18	-
250	2,95	2,77	2,64	2,46	2,36	2,31	2,27
300	3,48	3,12	2,87	2,60	2,48	2,42	2,40
350	4,59	3,53	3,13	2,82	2,65	2,54	2,47
400	-	4,41	3,52	3,03	2,82	2,69	2,61
450	-	-	4,07	3,29	3,01	2,86	2,77
500	-	-	4,83	3,60	3,22	3,03	2,92
550	-	-	-	3,88	3,38	3,14	3,01
600	-	-	-	3,98	3,36	3,08	2,93
700	-	-	-	-	4,34	3,80	3,50
800	-	-	-	-	4,91	4,22	3,80

pK298 = 2,00

A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	1,89	1,84	-	-	-	-	-
25	2,00	1,95	-	-	-	-	-
50	2,12	2,07	2,03	-	-	-	-
100	2,39	2,33	2,27	2,17	-	-	-
150	2,71	2,62	2,54	2,42	2,33	-	-
200	3,09	2,95	2,83	2,66	2,56	2,48	-
250	3,58	3,34	3,15	2,91	2,78	2,69	2,65
300	4,34	3,85	3,51	3,14	2,97	2,88	2,86
350	5,88	4,44	3,90	3,46	3,23	3,08	2,98
400	-	5,66	4,45	3,78	3,48	3,31	3,20
450	-	-	5,23	4,16	3,77	3,56	3,43
500	-	-	6,28	4,59	4,07	3,81	3,66
550	-	-	-	5,00	4,31	3,98	3,80
600	-	-	-	5,15	4,30	3,92	3,71
700	-	-	-	-	5,66	4,91	4,51
800	-	-	-	-	6,45	5,50	4,94

PK298 = 2.00

A = 1.50

D T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	1.82	1.75	-	-	-	-	-
25	2.00	1.94	-	-	-	-	-
50	2.19	2.13	2.07	-	-	-	-
100	2.60	2.51	2.44	2.31	-	-	-
150	3.04	2.93	2.83	2.67	2.55	-	-
200	3.56	3.38	3.23	3.02	2.88	2.79	-
250	4.22	3.91	3.67	3.36	3.19	3.08	3.02
300	5.21	4.58	4.15	3.68	3.45	3.35	3.31
350	7.17	5.36	4.66	4.11	3.81	3.62	3.49
400	-	6.91	5.38	4.53	4.15	3.92	3.78
450	-	-	6.38	5.02	4.53	4.26	4.09
500	-	-	7.72	5.59	4.92	4.58	4.40
550	-	-	-	6.12	5.24	4.82	4.59
600	-	-	-	6.33	5.25	4.75	4.50
700	-	-	-	-	6.97	6.02	5.52
800	-	-	-	-	7.98	6.79	6.08

PK298 = 2.00

A = 1.50

D T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	1.63	1.53	-	-	-	-	-
25	2.00	1.91	-	-	-	-	-
50	2.36	2.26	2.17	-	-	-	-
100	3.10	2.97	2.86	2.67	-	-	-
150	3.88	3.70	3.54	3.30	3.12	-	-
200	4.74	4.46	4.23	3.90	3.69	3.54	-
250	5.80	5.33	4.96	4.49	4.22	4.05	3.96
300	7.36	6.40	5.74	5.02	4.68	4.51	4.45
350	10.39	7.63	6.57	5.72	5.26	4.96	4.77
400	-	10.04	7.71	6.40	5.81	5.46	5.24
450	-	-	9.26	7.19	6.42	6.00	5.75
500	-	-	11.34	8.08	7.06	6.53	6.24
550	-	-	-	8.92	7.56	6.91	6.56
600	-	-	-	9.27	7.61	6.85	6.45
700	-	-	-	-	10.26	8.81	8.03
800	-	-	-	-	11.83	10.00	8.91

PK298 = 2,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	1,45	1,31	-	-	-	-	-
25	2,00	1,87	-	-	-	-	-
50	2,53	2,40	2,28	-	-	-	-
100	3,61	3,43	3,28	3,02	-	-	-
150	4,72	4,47	4,26	3,93	3,68	-	-
200	5,92	5,55	5,23	4,79	4,50	4,30	-
250	7,39	6,75	6,26	5,62	5,25	5,03	4,89
300	9,52	8,23	7,33	6,37	5,90	5,67	5,58
350	13,61	9,91	8,48	7,33	6,71	6,31	6,04
400	-	13,17	10,04	8,28	7,48	7,00	6,71
450	-	-	12,14	9,35	8,32	7,75	7,41
500	-	-	14,95	10,57	9,19	8,48	8,08
550	-	-	-	11,71	9,88	9,01	8,53
600	-	-	-	12,20	9,97	8,95	8,40
700	-	-	-	-	13,54	11,59	10,54
800	-	-	-	-	15,67	13,22	11,75

PK298 = 2,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	1,08	0,87	-	-	-	-	-
25	2,00	1,81	-	-	-	-	-
50	2,88	2,68	2,49	-	-	-	-
100	4,63	4,35	4,11	3,72	-	-	-
150	6,39	6,02	5,69	5,18	4,81	-	-
200	8,28	7,71	7,24	6,56	6,12	5,81	-
250	10,56	9,59	8,84	7,88	7,31	6,97	6,76
300	13,83	11,87	10,52	9,06	8,35	7,99	7,85
350	20,06	14,47	12,30	10,56	9,61	9,00	8,59
400	-	19,44	14,69	12,02	10,81	10,09	9,63
450	-	-	17,91	13,68	12,12	11,24	10,72
500	-	-	22,18	15,54	13,46	12,37	11,77
550	-	-	-	17,30	14,53	13,21	12,47
600	-	-	-	18,08	14,70	13,14	12,30
700	-	-	-	-	20,11	17,16	15,57
800	-	-	-	-	23,36	19,65	17,43

PK298 = 3,00      A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	3,06	3,02	-	-	-	-	-
25	3,00	2,97	-	-	-	-	-
50	2,97	2,94	2,91	-	-	-	-
100	2,99	2,94	2,90	2,83	-	-	-
150	3,08	3,02	2,96	2,87	2,81	-	-
200	3,25	3,14	3,06	2,94	2,86	2,81	-
250	3,52	3,34	3,21	3,03	2,93	2,88	2,84
300	4,00	3,64	3,39	3,12	3,00	2,94	2,92
350	5,07	4,01	3,61	3,30	3,13	3,02	2,95
400	-	4,85	3,96	3,48	3,26	3,13	3,05
450	-	-	4,49	3,71	3,42	3,27	3,18
500	-	-	5,22	3,98	3,60	3,41	3,31
550	-	-	-	4,25	3,74	3,50	3,37
600	-	-	-	4,32	3,78	3,42	3,27
700	-	-	-	-	4,65	4,10	3,81
800	-	-	-	-	5,19	4,49	4,08

PK298 = 3,00      A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	2,98	2,93	-	-	-	-	-
25	3,00	2,95	-	-	-	-	-
50	3,04	2,99	2,95	-	-	-	-
100	3,19	3,13	3,07	2,97	-	-	-
150	3,41	3,32	3,24	3,12	3,03	-	-
200	3,72	3,58	3,46	3,29	3,19	3,11	-
250	4,15	3,91	3,72	3,48	3,35	3,26	3,22
300	4,87	4,37	4,03	3,66	3,49	3,40	3,38
350	6,35	4,92	4,37	3,94	3,71	3,56	3,46
400	-	6,10	4,89	4,22	3,92	3,75	3,64
450	-	-	5,64	4,57	4,18	3,97	3,84
500	-	-	6,66	4,98	4,46	4,19	4,05
550	-	-	-	5,36	4,67	4,34	4,16
600	-	-	-	5,49	4,64	4,26	4,06
700	-	-	-	-	5,96	5,22	4,82
800	-	-	-	-	6,72	5,78	5,22

PK298 = 3,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н, ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	2,91	2,84	-	-	-	-	-
25	3,00	2,94	-	-	-	-	-
50	3,11	3,05	2,99	-	-	-	-
100	3,40	3,31	3,24	3,11	-	-	-
150	3,75	3,63	3,53	3,37	3,26	-	-
200	4,19	4,01	3,86	3,65	3,51	3,42	-
250	4,79	4,48	4,24	3,93	3,76	3,65	3,59
300	5,73	5,10	4,67	4,20	3,97	3,87	3,83
350	7,64	5,83	5,14	4,59	4,29	4,10	3,97
400	-	7,35	5,83	4,97	4,59	4,36	4,22
450	-	-	6,79	5,44	4,94	4,67	4,51
500	-	-	8,11	5,97	5,31	4,97	4,78
550	-	-	-	6,48	5,60	5,18	4,95
600	-	-	-	6,67	5,59	5,10	4,84
700	-	-	-	-	7,28	6,33	5,82
800	-	-	-	-	8,26	7,07	6,35

PK298 = 3,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н, ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	2,72	2,62	-	-	-	-	-
25	3,00	2,91	-	-	-	-	-
50	3,28	3,19	3,10	-	-	-	-
100	3,90	3,77	3,66	3,46	-	-	-
150	4,50	4,41	4,25	4,00	3,82	-	-
200	5,37	5,09	4,86	4,53	4,32	4,17	-
250	6,37	5,90	5,53	5,06	4,79	4,62	4,53
300	7,88	6,92	6,26	5,54	5,20	5,03	4,97
350	10,87	8,11	7,05	6,20	5,74	5,44	5,25
400	-	10,49	8,15	6,85	6,26	5,91	5,69
450	-	-	9,67	7,60	6,84	6,41	6,16
500	-	-	11,72	8,46	7,44	6,92	6,63
550	-	-	-	9,28	7,92	7,28	6,92
600	-	-	-	9,61	7,95	7,19	6,79
700	-	-	-	-	10,56	9,11	8,34
800	-	-	-	-	12,10	10,28	9,19

PK298 = 3.00

A = 2.00

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C		Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0		2.54	2.40	-	-	-	-	-
25		3.00	2.87	-	-	-	-	-
50		3.46	3.32	3.20	-	-	-	-
100		4.41	4.23	4.07	3.82	-	-	-
150		5.42	5.18	4.96	4.63	4.39	-	-
200		6.55	6.18	5.86	5.42	5.13	4.93	-
250		7.96	7.32	6.83	6.19	5.82	5.60	5.46
300	10.04	8.75	7.85	7.85	6.89	6.42	6.19	6.10
350	14.09	10.39	8.96	7.81	7.19	6.79	6.52	6.52
400	-	13.62	10.48	8.72	7.92	7.45	7.15	7.15
450	-	-	12.56	9.77	8.73	8.16	7.82	7.82
500	-	-	15.34	10.95	9.58	8.86	8.47	8.47
550	-	-	-	12.07	10.25	9.37	8.89	8.89
600	-	-	-	12.55	10.31	9.29	8.74	8.74
700	-	-	-	-	13.85	11.90	10.85	10.85
800	-	-	-	-	15.95	13.50	12.03	12.03

PK298 = 3.00

A = 3.00

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C		Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0		2.17	1.96	-	-	-	-	-
25		3.00	2.81	-	-	-	-	-
50		3.80	3.60	3.41	-	-	-	-
100		5.43	5.15	4.91	4.52	-	-	-
150		7.09	6.72	6.39	5.89	5.52	-	-
200		8.91	8.36	7.87	7.19	6.75	6.44	-
250		11.13	10.16	9.41	8.45	7.88	7.54	7.33
300		14.35	12.39	11.04	9.58	8.87	8.51	8.37
350		20.54	14.95	12.78	11.04	10.09	9.48	9.07
400		-	19.88	15.13	12.46	11.25	10.53	10.08
450		-	-	18.32	14.10	12.53	11.66	11.13
500		-	-	22.56	15.93	13.84	12.76	12.16
550		-	-	-	17.66	14.89	13.57	12.83
600		-	-	-	18.42	15.04	13.48	12.64
700		-	-	-	-	20.42	17.47	15.88
800		-	-	-	-	23.63	19.93	17.71



РК298 = 4,00

A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	4,15	4,11	-	-	-	-	-
25	4,00	3,97	-	-	-	-	-
50	3,89	3,86	3,83	-	-	-	-
100	3,79	3,74	3,70	3,63	-	-	-
150	3,78	3,72	3,66	3,57	3,51	-	-
200	3,88	3,77	3,69	3,57	3,49	3,44	-
250	4,09	3,91	3,78	3,60	3,50	3,45	3,41
300	4,52	4,16	3,91	3,64	3,52	3,46	3,44
350	5,54	4,49	4,09	3,77	3,60	3,50	3,43
400	-	5,29	4,41	3,92	3,70	3,57	3,50
450	-	-	4,90	4,12	3,84	3,68	3,59
500	-	-	5,60	4,37	3,99	3,80	3,69
550	-	-	-	4,61	4,10	3,86	3,74
600	-	-	-	4,66	4,04	3,76	3,62
700	-	-	-	-	4,96	4,41	4,12
800	-	-	-	-	5,46	4,77	4,36

РК298 = 4,00

A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	4,07	4,03	-	-	-	-	-
25	4,00	3,95	-	-	-	-	-
50	3,96	3,92	3,87	-	-	-	-
100	3,99	3,92	3,87	3,77	-	-	-
150	4,12	4,03	3,95	3,83	3,74	-	-
200	4,35	4,21	4,09	3,92	3,82	3,74	-
250	4,72	4,48	4,29	4,05	3,92	3,83	3,79
300	5,39	4,89	4,55	4,18	4,01	3,92	3,90
350	6,83	5,40	4,85	4,42	4,18	4,04	3,94
400	-	6,54	5,34	4,67	4,37	4,19	4,08
450	-	-	6,05	4,98	4,59	4,38	4,26
500	-	-	7,05	5,36	4,84	4,58	4,43
550	-	-	-	5,73	5,03	4,70	4,52
600	-	-	-	5,84	4,99	4,60	4,40
700	-	-	-	-	6,27	5,52	5,12
800	-	-	-	-	7,00	6,06	5,50

PK298 = 4,00      A = 1,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	4,00	3,94	-	-	-	-	-
25	4,00	3,94	-	-	-	-	-
50	4,03	3,97	3,91	-	-	-	-
100	4,19	4,11	4,04	3,91	-	-	-
150	4,45	4,34	4,23	4,08	3,96	-	-
200	4,82	4,64	4,49	4,28	4,14	4,05	-
250	5,36	5,05	4,81	4,50	4,33	4,22	4,16
300	6,25	5,62	5,19	4,72	4,50	4,39	4,35
350	8,12	6,31	5,62	5,06	4,76	4,57	4,45
400	-	7,80	6,27	5,42	5,03	4,81	4,67
450	-	-	7,20	5,85	5,35	5,08	4,92
500	-	-	8,49	6,36	5,70	5,36	5,17
550	-	-	-	6,84	5,96	5,54	5,31
600	-	-	-	7,01	5,93	5,44	5,18
700	-	-	-	-	7,59	6,64	6,13
800	-	-	-	-	8,54	7,34	6,63

PK298 = 4,00      A = 1,50

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	3,82	3,71	-	-	-	-	-
25	4,00	3,91	-	-	-	-	-
50	4,21	4,11	4,02	-	-	-	-
100	4,70	4,57	4,45	4,26	-	-	-
150	5,29	5,11	4,95	4,71	4,53	-	-
200	6,00	5,72	5,49	5,16	4,95	4,80	-
250	6,94	6,47	6,10	5,63	5,36	5,19	5,10
300	8,40	7,44	6,78	6,06	5,72	5,55	5,49
350	11,35	8,59	7,53	6,68	6,22	5,92	5,73
400	-	10,93	8,60	7,29	6,70	6,35	6,13
450	-	-	10,09	9,01	7,25	6,83	6,57
500	-	-	12,11	8,85	7,83	7,30	7,01
550	-	-	-	9,64	8,28	7,64	7,28
600	-	-	-	9,95	8,29	7,53	7,13
700	-	-	-	-	10,87	9,42	8,64
800	-	-	-	-	12,38	10,56	9,47

PK298 = 4,00      A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	3.63	3.49	-	-	-	-	-
25	4.00	3.87	-	-	-	-	-
50	4.38	4.25	4.12	-	-	-	-
100	5.21	5.03	4.87	4.61	-	-	-
150	6.13	5.88	5.67	5.33	5.09	-	-
200	7.18	6.81	6.50	6.05	5.76	5.56	-
250	8.53	7.89	7.39	6.76	6.39	6.17	6.03
300	10.56	9.27	8.37	7.41	6.94	6.71	6.62
350	14.57	10.87	9.44	8.29	7.67	7.26	7.00
400	-	14.06	10.92	9.16	8.37	7.89	7.59
450	-	-	12.97	10.18	9.15	8.57	8.23
500	-	-	15.72	11.34	9.96	9.25	8.85
550	-	-	-	12.43	10.61	9.74	9.25
600	-	-	-	12.89	10.65	9.63	9.08
700	-	-	-	-	14.16	12.20	11.16
800	-	-	-	-	16.23	13.78	12.31

PK298 = 4,00      A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	3.26	3.05	-	-	-	-	-
25	4.00	3.81	-	-	-	-	-
50	4.73	4.52	4.33	-	-	-	-
100	6.23	5.95	5.71	5.32	-	-	-
150	7.80	7.43	7.10	6.59	6.22	-	-
200	9.54	8.97	8.50	7.82	7.38	7.07	-
250	11.70	10.73	9.98	9.02	8.45	8.11	7.90
300	14.87	12.91	11.56	10.10	9.39	9.03	8.89
350	21.02	15.43	13.25	11.52	10.57	9.95	9.55
400	-	20.32	15.58	12.91	11.70	10.97	10.52
450	-	-	18.73	14.51	12.94	12.07	11.54
500	-	-	22.95	16.31	14.23	13.14	12.54
550	-	-	-	18.03	15.26	13.93	13.19
600	-	-	-	18.76	15.38	13.82	12.99
700	-	-	-	-	20.72	17.77	16.18
800	-	-	-	-	23.91	20.21	17.99

PK298 = 5,00

A = 0,60

O :		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C :		Н.ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000						
0	5.24	5.21	-	-	-	-	-	
25	5.00	4.97	-	-	-	-	-	
50	4.82	4.78	4.75	-	-	-	-	
100	4.59	4.54	4.50	4.43	-	-	-	
150	4.49	4.43	4.37	4.28	4.22	-	-	
200	4.51	4.40	4.32	4.20	4.12	4.07	-	
250	4.66	4.48	4.35	4.17	4.07	4.02	3.98	
300	5.04	4.68	4.43	4.16	4.04	3.98	3.96	
350	6.02	4.97	4.57	4.25	4.08	3.98	3.91	
400	-	5.74	4.85	4.36	4.14	4.02	3.94	
450	-	-	5.31	4.53	4.25	4.09	4.00	
500	-	-	5.99	4.75	4.38	4.18	4.08	
550	-	-	-	4.97	4.46	4.23	4.10	
600	-	-	-	5.00	4.38	4.10	3.96	
700	-	-	-	-	5.26	4.71	4.42	
800	-	-	-	-	5.74	5.05	4.64	

PK298 = 5,00

A = 0,80

O :		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C :		Н.ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000						
0	5.17	5.12	-	-	-	-	-	
25	5.00	4.95	-	-	-	-	-	
50	4.89	4.84	4.79	-	-	-	-	
100	4.79	4.72	4.67	4.57	-	-	-	
150	4.82	4.73	4.65	4.53	4.44	-	-	
200	4.98	4.84	4.72	4.55	4.45	4.37	-	
250	5.29	5.05	4.86	4.62	4.49	4.40	4.36	
300	5.91	5.41	5.07	4.70	4.53	4.44	4.42	
350	7.31	5.88	5.33	4.90	4.66	4.51	4.42	
400	-	6.99	5.78	5.11	4.81	4.63	4.53	
450	-	-	6.46	5.40	5.01	4.79	4.67	
500	-	-	7.43	5.75	5.23	4.96	4.82	
550	-	-	-	6.09	5.39	5.07	4.89	
600	-	-	-	6.18	5.33	4.94	4.74	
700	-	-	-	-	6.58	5.83	5.43	
800	-	-	-	-	7.28	6.34	5.77	

PK298 = 5,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	5,09	5,03	-	-	-	-	-
25	5,00	4,94	-	-	-	-	-
50	4,96	4,89	4,84	-	-	-	-
100	4,99	4,91	4,83	4,71	-	-	-
150	5,16	5,04	4,94	4,78	4,67	-	-
200	5,45	5,27	5,12	4,91	4,77	4,68	-
250	5,93	5,62	5,38	5,07	4,90	4,79	4,73
300	6,77	6,14	5,71	5,24	5,02	4,91	4,87
350	8,60	6,79	6,10	5,54	5,24	5,05	4,93
400	-	8,24	6,71	5,86	5,48	5,25	5,11
450	-	-	7,62	6,26	5,76	5,49	5,33
500	-	-	8,88	6,75	6,08	5,74	5,55
550	-	-	-	7,21	6,32	5,90	5,67
600	-	-	-	7,35	6,27	5,78	5,52
700	-	-	-	-	7,89	6,94	6,43
800	-	-	-	-	8,82	7,62	6,91

PK298 = 5,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	4,91	4,81	-	-	-	-	-
25	5,00	4,91	-	-	-	-	-
50	5,13	5,03	4,94	-	-	-	-
100	5,50	5,37	5,25	5,06	-	-	-
150	5,99	5,81	5,65	5,41	5,23	-	-
200	6,63	6,35	6,12	5,79	5,58	5,43	-
250	7,51	7,04	6,67	6,20	5,93	5,76	5,67
300	8,92	7,96	7,30	6,58	6,24	6,07	6,01
350	11,83	9,07	8,01	7,16	6,69	6,40	6,20
400	-	11,37	9,04	7,73	7,14	6,79	6,57
450	-	-	10,50	8,43	7,66	7,24	6,99
500	-	-	12,49	9,23	8,21	7,69	7,40
550	-	-	-	10,00	8,65	8,00	7,64
600	-	-	-	10,29	8,63	7,87	7,47
700	-	-	-	-	11,18	9,73	8,95
800	-	-	-	-	12,66	10,84	9,75

PK298 = 5,00

A = 2,00

O T, C	ДАВЛЕНИЕ, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	4.72	4.58	-	-	-	-	-
25	5.00	4.87	-	-	-	-	-
50	5.30	5.17	5.05	-	-	-	-
100	6.01	5.83	5.67	5.41	-	-	-
150	6.83	6.59	6.37	6.04	5.80	-	-
200	7.81	7.44	7.13	6.68	6.39	6.19	-
250	9.10	8.46	7.96	7.33	6.96	6.74	6.60
300	11.08	9.79	8.89	7.93	7.46	7.23	7.14
350	15.05	11.35	9.91	8.77	8.14	7.74	7.48
400	-	14.50	11.37	9.61	8.81	8.33	8.04
450	-	-	13.38	10.59	9.56	8.99	8.64
500	-	-	16.11	11.72	10.35	9.64	9.24
550	-	-	-	12.80	10.97	10.10	9.61
600	-	-	-	13.23	11.00	9.97	9.42
700	-	-	-	-	14.46	12.51	11.46
800	-	-	-	-	16.50	14.05	12.59

PK298 = 5,00

A = 3,00

O T, C	ДАВЛЕНИЕ, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	4.35	4.14	-	-	-	-	-
25	5.00	4.81	-	-	-	-	-
50	5.65	5.44	5.26	-	-	-	-
100	7.02	6.75	6.51	6.11	-	-	-
150	8.50	8.13	7.80	7.30	6.93	-	-
200	10.17	9.60	9.13	8.45	8.01	7.70	-
250	12.27	11.30	10.55	9.59	9.02	8.68	8.47
300	15.39	13.43	12.08	10.62	9.91	9.55	9.41
350	21.50	15.91	13.73	12.00	11.05	10.43	10.03
400	-	20.77	16.02	13.35	12.14	11.41	10.96
450	-	-	19.15	14.92	13.35	12.48	11.96
500	-	-	23.34	16.70	14.61	13.53	12.93
550	-	-	-	18.39	15.62	14.29	13.55
600	-	-	-	19.10	15.72	14.16	13.33
700	-	-	-	-	21.03	18.08	16.49
800	-	-	-	-	24.19	20.49	18.26

PK298 = 6,00      A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	6,33	6,30	-	-	-	-	-
25	6,00	5,97	-	-	-	-	-
50	5,74	5,71	5,67	-	-	-	-
100	5,39	5,34	5,30	5,23	-	-	-
150	5,19	5,13	5,07	4,98	4,92	-	-
200	5,14	5,03	4,95	4,83	4,75	4,70	-
250	5,23	5,05	4,92	4,74	4,64	4,59	4,55
300	5,56	5,20	4,95	4,68	4,56	4,50	4,48
350	6,50	5,45	5,05	4,73	4,56	4,45	4,39
400	-	6,18	5,29	4,80	4,59	4,46	4,38
450	-	-	5,72	4,94	4,66	4,51	4,42
500	-	-	6,37	5,14	4,76	4,57	4,47
550	-	-	-	5,33	4,83	4,59	4,46
600	-	-	-	5,34	4,72	4,44	4,30
700	-	-	-	-	5,57	5,02	4,73
800	-	-	-	-	6,02	5,33	4,92

PK298 = 6,00      A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	6,26	6,21	-	-	-	-	-
25	6,00	5,95	-	-	-	-	-
50	5,81	5,76	5,72	-	-	-	-
100	5,59	5,52	5,47	5,37	-	-	-
150	5,53	5,44	5,36	5,24	5,15	-	-
200	5,61	5,47	5,35	5,18	5,08	5,00	-
250	5,86	5,62	5,43	5,19	5,06	4,97	4,93
300	6,43	5,93	5,59	5,22	5,05	4,96	4,94
350	7,79	6,36	5,81	5,38	5,14	4,99	4,90
400	-	7,43	6,22	5,55	5,25	5,08	4,97
450	-	-	6,88	5,81	5,42	5,21	5,08
500	-	-	7,82	6,14	5,61	5,35	5,20
550	-	-	-	6,45	5,76	5,43	5,25
600	-	-	-	6,52	5,67	5,28	5,08
700	-	-	-	-	6,88	6,13	5,74
800	-	-	-	-	7,56	6,61	6,05

PK298 = 6,00      A = 1,00

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	6,18	6,12	-	-	-	-	-
25	6,00	5,94	-	-	-	-	-
50	5,88	5,82	5,76	-	-	-	-
100	5,79	5,71	5,63	5,51	-	-	-
150	5,86	5,75	5,64	5,49	5,37	-	-
200	6,08	5,90	5,75	5,54	5,40	5,31	-
250	6,50	6,19	5,95	5,64	5,47	5,36	5,30
300	7,29	6,66	6,23	5,76	5,54	5,43	5,39
350	9,08	7,27	6,57	6,02	5,72	5,53	5,41
400	-	8,68	7,15	6,30	5,92	5,69	5,55
450	-	-	8,03	6,67	6,18	5,90	5,74
500	-	-	9,27	7,13	6,47	6,13	5,94
550	-	-	-	7,57	6,68	6,27	6,04
600	-	-	-	7,69	6,61	6,12	5,86
700	-	-	-	-	8,20	7,25	6,74
800	-	-	-	-	9,09	7,90	7,19

PK298 = 6,00      A = 1,50

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	6,00	5,90	-	-	-	-	-
25	6,00	5,91	-	-	-	-	-
50	6,05	5,95	5,86	-	-	-	-
100	6,30	6,17	6,05	5,86	-	-	-
150	6,70	6,52	6,36	6,12	5,94	-	-
200	7,26	6,98	6,75	6,43	6,21	6,06	-
250	8,08	7,61	7,24	6,77	6,50	6,33	6,24
300	9,44	8,48	7,82	7,10	6,76	6,59	6,53
350	12,30	9,55	8,48	7,63	7,17	6,88	6,68
400	-	11,81	9,48	8,18	7,59	7,23	7,02
450	-	-	10,91	8,84	8,07	7,65	7,40
500	-	-	12,88	9,62	8,60	8,07	7,78
550	-	-	-	10,36	9,01	8,36	8,01
600	-	-	-	10,63	8,97	8,22	7,81
700	-	-	-	-	11,48	10,03	9,26
800	-	-	-	-	12,94	11,12	10,03



PK298 = 6,00

A = 2,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	5.81	5.68	-	-	-	-	-
25	6.00	5.87	-	-	-	-	-
50	6.23	6.09	5.97	-	-	-	-
100	6.81	6.63	6.47	6.21	-	-	-
150	7.53	7.29	7.07	6.74	6.50	-	-
200	8.44	8.07	7.76	7.31	7.02	6.82	-
250	9.67	9.03	8.53	7.90	7.53	7.31	7.17
300	11.60	10.31	9.41	8.45	7.98	7.75	7.66
350	15.53	11.83	10.39	9.25	8.62	8.22	7.96
400	-	14.95	11.81	10.05	9.25	8.78	8.48
450	-	-	13.79	11.00	9.97	9.40	9.06
500	-	-	16.49	12.11	10.73	10.02	9.63
550	-	-	-	13.16	11.33	10.46	9.98
600	-	-	-	13.57	11.34	10.31	9.77
700	-	-	-	-	14.77	12.82	11.77
800	-	-	-	-	16.78	14.33	12.86

PK298 = 6,00

A = 3,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	5.45	5.23	-	-	-	-	-
25	6.00	5.81	-	-	-	-	-
50	6.57	6.37	6.18	-	-	-	-
100	7.82	7.55	7.31	6.91	-	-	-
150	9.21	8.84	8.51	8.00	7.63	-	-
200	10.80	10.23	9.76	9.08	8.64	8.33	-
250	12.84	11.87	11.12	10.16	9.59	9.25	9.04
300	15.91	13.95	12.60	11.14	10.43	10.07	9.93
350	21.98	16.38	14.21	12.47	11.52	10.91	10.51
400	-	21.21	16.46	13.79	12.58	11.86	11.40
450	-	-	19.56	15.33	13.76	12.89	12.37
500	-	-	23.72	17.09	15.00	13.92	13.31
550	-	-	-	18.75	15.98	14.65	13.92
600	-	-	-	19.44	16.06	14.50	13.67
700	-	-	-	-	21.34	18.39	16.80
800	-	-	-	-	24.47	20.76	18.54

PK298 = 7.00

A = 0.60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	7.42	7.39	-	-	-	-	-
25	7.00	6.97	-	-	-	-	-
50	6.66	6.63	6.60	-	-	-	-
100	6.19	6.14	6.10	6.03	-	-	-
150	5.90	5.83	5.78	5.69	5.62	-	-
200	5.77	5.66	5.58	5.46	5.38	5.33	-
250	5.80	5.62	5.48	5.31	5.21	5.16	5.12
300	6.08	5.72	5.47	5.20	5.08	5.02	5.00
350	6.98	5.93	5.53	5.21	5.04	4.93	4.86
400	-	6.62	5.74	5.25	5.03	4.90	4.83
450	-	-	6.14	5.35	5.07	4.92	4.83
500	-	-	6.76	5.53	5.15	4.95	4.85
550	-	-	-	5.70	5.19	4.95	4.82
600	-	-	-	5.69	5.06	4.79	4.64
700	-	-	-	-	5.88	5.33	5.04
800	-	-	-	-	6.30	5.61	5.19

PK298 = 7.00

A = 0.80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н. ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	7.35	7.30	-	-	-	-	-
25	7.00	6.95	-	-	-	-	-
50	6.73	6.68	6.64	-	-	-	-
100	6.39	6.32	6.26	6.17	-	-	-
150	6.23	6.14	6.06	5.94	5.85	-	-
200	6.24	6.10	5.98	5.81	5.71	5.63	-
250	6.43	6.19	6.00	5.76	5.63	5.54	5.50
300	6.95	6.45	6.11	5.74	5.57	5.48	5.46
350	8.27	6.84	6.29	5.85	5.62	5.47	5.37
400	-	7.87	6.67	6.00	5.70	5.52	5.41
450	-	-	7.29	6.22	5.83	5.62	5.49
500	-	-	8.21	6.52	6.00	5.73	5.59
550	-	-	-	6.81	6.12	5.79	5.61
600	-	-	-	6.86	6.01	5.62	5.42
700	-	-	-	-	7.19	6.44	6.04
800	-	-	-	-	7.83	6.89	6.33

PK298 = 7,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	7,28	7,21	-	-	-	-	-
25	7,00	6,94	-	-	-	-	-
50	6,80	6,74	6,68	-	-	-	-
100	6,59	6,51	6,43	6,31	-	-	-
150	6,57	6,45	6,35	6,19	6,08	-	-
200	6,71	6,53	6,38	6,17	6,03	5,94	-
250	7,07	6,76	6,52	6,21	6,04	5,93	5,87
300	7,81	7,18	6,75	6,28	6,06	5,95	5,91
350	9,56	7,75	7,05	6,50	6,20	6,01	5,88
400	-	9,13	7,60	6,75	6,36	6,14	6,00
450	-	-	8,44	7,09	6,59	6,32	6,15
500	-	-	9,65	7,52	6,85	6,51	6,33
550	-	-	-	7,93	7,05	6,63	6,40
600	-	-	-	8,04	6,95	6,46	6,20
700	-	-	-	-	8,50	7,55	7,05
800	-	-	-	-	9,37	8,18	7,46

PK298 = 7,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	7,09	6,99	-	-	-	-	-
25	7,00	6,91	-	-	-	-	-
50	6,97	6,88	6,79	-	-	-	-
100	7,10	6,97	6,85	6,66	-	-	-
150	7,40	7,22	7,06	6,82	6,64	-	-
200	7,89	7,61	7,38	7,06	6,84	6,69	-
250	8,65	8,18	7,81	7,34	7,07	6,90	6,81
300	9,97	9,00	8,34	7,62	7,28	7,11	7,05
350	12,78	10,03	8,96	8,11	7,65	7,35	7,16
400	-	12,26	9,92	8,62	8,03	7,68	7,46
450	-	-	11,32	9,25	8,49	8,06	7,81
500	-	-	13,27	10,01	8,99	8,46	8,17
550	-	-	-	10,73	9,37	8,73	8,37
600	-	-	-	10,97	9,32	8,56	8,15
700	-	-	-	-	11,79	10,34	9,56
800	-	-	-	-	13,22	11,39	10,30

PK298 = 7,00

A = 2,00

0 T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	6.91	6.77	-	-	-	-	-
25	7.00	6.87	-	-	-	-	-
50	7.15	7.01	6.89	-	-	-	-
100	7.61	7.43	7.27	7.01	-	-	-
150	8.24	8.00	7.78	7.45	7.21	-	-
200	9.07	8.70	8.39	7.94	7.65	7.45	-
250	10.24	9.60	9.10	8.47	8.10	7.88	7.74
300	12.12	10.83	9.93	8.97	8.50	8.27	8.18
350	16.01	12.31	10.87	9.73	9.10	8.70	8.44
400	-	15.39	12.25	10.49	9.69	9.22	8.92
450	-	-	14.21	11.42	10.38	9.81	9.47
500	-	-	16.88	12.49	11.12	10.41	10.01
550	-	-	-	13.52	11.69	10.82	10.34
600	-	-	-	13.91	11.68	10.65	10.11
700	-	-	-	-	15.07	13.12	12.08
800	-	-	-	-	17.06	14.61	13.14

PK298 = 7,00

A = 3,00

0 T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	6.54	6.32	-	-	-	-	-
25	7.00	6.81	-	-	-	-	-
50	7.49	7.29	7.10	-	-	-	-
100	8.62	8.35	8.11	7.71	-	-	-
150	9.91	9.54	9.21	8.71	8.33	-	-
200	11.43	10.86	10.39	9.71	9.27	8.96	-
250	13.41	12.44	11.69	10.73	10.16	9.82	9.61
300	16.43	14.47	13.12	11.66	10.95	10.59	10.45
350	22.46	16.86	14.69	12.95	12.00	11.39	10.99
400	-	21.65	16.91	14.24	13.03	12.30	11.85
450	-	-	19.97	15.74	14.18	13.31	12.78
500	-	-	24.11	17.47	15.38	14.30	13.70
550	-	-	-	19.11	16.34	15.02	14.28
600	-	-	-	19.79	16.40	14.84	14.01
700	-	-	-	-	21.64	18.69	17.10
800	-	-	-	-	24.75	21.04	18.82

PK298 = 8,00

A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	8.51	8.48	-	-	-	-	-
25	8.00	7.97	-	-	-	-	-
50	7.59	7.55	7.52	-	-	-	-
100	6.98	6.94	6.90	6.83	-	-	-
150	6.60	6.54	6.48	6.39	6.33	-	-
200	6.40	6.29	6.21	6.09	6.01	5.96	-
250	6.37	6.19	6.05	5.88	5.78	5.72	5.69
300	6.60	6.24	5.99	5.72	5.60	5.54	5.52
350	7.46	6.40	6.00	5.69	5.52	5.41	5.34
400	-	7.06	6.18	5.69	5.47	5.35	5.27
450	-	-	6.55	5.77	5.48	5.33	5.24
500	-	-	7.15	5.91	5.53	5.34	5.24
550	-	-	-	6.06	5.55	5.31	5.19
600	-	-	-	6.03	5.41	5.13	4.98
700	-	-	-	-	6.18	5.63	5.34
800	-	-	-	-	6.58	5.88	5.47

PK298 = 8,00

A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	8.44	8.39	-	-	-	-	-
25	8.00	7.95	-	-	-	-	-
50	7.65	7.61	7.56	-	-	-	-
100	7.19	7.12	7.06	6.97	-	-	-
150	6.94	6.85	6.77	6.64	6.56	-	-
200	6.87	6.73	6.61	6.44	6.34	6.26	-
250	7.00	6.76	6.57	6.33	6.20	6.11	6.07
300	7.47	6.97	6.63	6.26	6.09	6.00	5.98
350	8.75	7.32	6.77	6.33	6.10	5.95	5.85
400	-	8.32	7.11	6.44	6.14	5.96	5.85
450	-	-	7.70	6.63	6.24	6.03	5.90
500	-	-	8.59	6.91	6.39	6.12	5.97
550	-	-	-	7.18	6.48	6.15	5.97
600	-	-	-	7.20	6.35	5.96	5.76
700	-	-	-	-	7.50	6.75	6.35
800	-	-	-	-	8.11	7.17	6.61

PK298 = 8,00      A = 1,00

O :		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
T, C :		Н.ПАР :					
		500	1000	2000	3000	4000	5000
0	8,37	8,30	-	-	-	-	-
25	8,00	7,94	-	-	-	-	-
50	7,72	7,66	7,60	-	-	-	-
100	7,39	7,30	7,23	7,11	-	-	-
150	7,27	7,16	7,05	6,90	6,78	-	-
200	7,34	7,16	7,01	6,80	6,66	6,57	-
250	7,64	7,33	7,09	6,78	6,61	6,50	6,44
300	8,33	7,70	7,27	6,80	6,58	6,47	6,43
350	10,04	8,23	7,53	6,98	6,68	6,49	6,36
400	-	9,57	8,04	7,19	6,81	6,58	6,44
450	-	-	8,85	7,50	7,00	6,73	6,57
500	-	-	10,04	7,90	7,24	6,90	6,71
550	-	-	-	8,29	7,41	6,99	6,76
600	-	-	-	8,38	7,30	6,80	6,54
700	-	-	-	-	8,81	7,86	7,35
800	-	-	-	-	9,65	8,46	7,74

PK298 = 8,00      A = 1,50

O :		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
T, C :		Н.ПАР :					
		500	1000	2000	3000	4000	5000
0	8,18	8,08	-	-	-	-	-
25	8,00	7,91	-	-	-	-	-
50	7,90	7,80	7,71	-	-	-	-
100	7,90	7,76	7,65	7,46	-	-	-
150	8,11	7,93	7,77	7,52	7,35	-	-
200	8,52	8,24	8,01	7,69	7,47	7,32	-
250	9,22	8,75	8,38	7,91	7,64	7,47	7,38
300	10,49	9,52	8,86	8,14	7,80	7,63	7,57
350	13,26	10,51	9,44	8,59	8,13	7,83	7,64
400	-	12,70	10,37	9,06	8,47	8,12	7,90
450	-	-	11,74	9,66	8,90	8,48	8,22
500	-	-	13,65	10,39	9,37	8,85	8,55
550	-	-	-	11,09	9,73	9,09	8,73
600	-	-	-	11,31	9,66	8,90	8,50
700	-	-	-	-	12,10	10,65	9,87
800	-	-	-	-	13,49	11,67	10,58

PK298 = 8,00      A = 2,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	8.00	7.86	-	-	-	-	-
25	8.00	7.87	-	-	-	-	-
50	8.07	7.94	7.81	-	-	-	-
100	8.41	8.22	8.07	7.81	-	-	-
150	8.94	8.70	8.48	8.15	7.91	-	-
200	9.70	9.33	9.82	8.57	8.28	8.08	-
250	10.81	10.17	9.67	9.04	8.67	8.45	8.31
300	12.64	11.35	10.46	9.49	9.02	8.79	8.70
350	16.48	12.78	11.35	10.20	9.58	9.18	8.91
400	-	15.83	12.69	10.93	10.14	9.66	9.36
450	-	-	14.62	11.83	10.80	10.22	9.88
500	-	-	17.26	12.88	11.50	10.79	10.40
550	-	-	-	13.88	12.06	11.18	10.70
600	-	-	-	14.25	12.02	10.99	10.45
700	-	-	-	-	15.38	13.43	12.38
800	-	-	-	-	17.34	14.89	13.42

PK298 = 8,00      A = 3,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	7.63	7.42	-	-	-	-	-
25	8.00	7.81	-	-	-	-	-
50	8.42	8.21	8.02	-	-	-	-
100	9.42	9.14	8.91	8.51	-	-	-
150	10.62	10.24	9.91	9.41	9.04	-	-
200	12.07	11.49	11.02	10.34	9.90	9.59	-
250	13.98	13.01	12.26	11.30	10.73	10.39	10.18
300	16.96	14.99	13.64	12.18	11.47	11.11	10.97
350	22.93	17.34	15.17	13.43	12.48	11.87	11.47
400	-	22.09	17.35	14.68	13.47	12.74	12.29
450	-	-	20.38	16.16	14.59	13.72	13.19
500	-	-	24.49	17.86	15.77	14.69	14.08
550	-	-	-	19.47	16.70	15.38	14.64
600	-	-	-	20.13	16.74	15.18	14.35
700	-	-	-	-	21.95	19.00	17.41
800	-	-	-	-	25.02	21.32	19.10

PK298 = 9,00

A = 0,60

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	9,61	9,57	-	-	-	-	-
25	9,00	8,97	-	-	-	-	-
50	8,51	8,47	8,44	-	-	-	-
100	7,78	7,74	7,70	7,63	-	-	-
150	7,31	7,24	7,19	7,10	7,03	-	-
200	7,03	6,92	6,84	6,72	6,64	6,59	-
250	6,94	6,76	6,62	6,45	6,35	6,29	6,26
300	7,12	6,76	6,51	6,24	6,12	6,06	6,04
350	7,94	6,88	6,48	6,17	6,00	5,89	5,82
400	-	7,51	6,62	6,13	5,92	5,79	5,71
450	-	-	6,96	6,18	5,90	5,74	5,65
500	-	-	7,53	6,30	5,92	5,73	5,62
550	-	-	-	6,42	5,91	5,68	5,55
600	-	-	-	6,37	5,75	5,47	5,32
700	-	-	-	-	6,49	5,94	5,65
800	-	-	-	-	6,85	6,16	5,75

PK298 = 9,00

A = 0,80

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	9,53	9,48	-	-	-	-	-
25	9,00	8,95	-	-	-	-	-
50	8,58	8,53	8,48	-	-	-	-
100	7,99	7,92	7,86	7,77	-	-	-
150	7,64	7,55	7,47	7,35	7,26	-	-
200	7,50	7,36	7,24	7,07	6,97	6,89	-
250	7,57	7,33	7,14	6,90	6,77	6,68	6,64
300	7,99	7,49	7,15	6,78	6,61	6,52	6,50
350	9,23	7,79	7,25	6,81	6,58	6,43	6,33
400	-	8,76	7,55	6,88	6,58	6,41	6,30
450	-	-	8,11	7,05	6,66	6,44	6,32
500	-	-	8,98	7,29	6,77	6,50	6,36
550	-	-	-	7,54	6,84	6,51	6,34
600	-	-	-	7,54	6,69	6,31	6,10
700	-	-	-	-	7,80	7,05	6,65
800	-	-	-	-	8,39	7,45	6,88



PK298 = 9,00      A = 1,00

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
T, C		H, ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000					
0	9,46	9,39	-	-	-	-	-
25	9,00	8,94	-	-	-	-	-
50	8,65	8,58	8,53	-	-	-	-
100	8,19	8,10	8,03	7,91	-	-	-
150	7,98	7,86	7,76	7,60	7,49	-	-
200	7,97	7,79	7,64	7,43	7,29	7,20	-
250	8,21	7,90	7,66	7,35	7,18	7,07	7,01
300	8,85	8,22	7,79	7,32	7,10	6,99	6,95
350	10,52	8,71	8,01	7,46	7,16	6,97	6,84
400	-	10,01	8,48	7,63	7,25	7,02	6,88
450	-	-	9,27	7,91	7,41	7,14	6,98
500	-	-	10,42	8,29	7,62	7,28	7,10
550	-	-	-	8,66	7,77	7,35	7,12
600	-	-	-	8,72	7,64	7,14	6,89
700	-	-	-	-	9,12	8,17	7,66
800	-	-	-	-	9,93	8,73	8,02

PK298 = 9,00      A = 1,50

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
T, C		H, ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000					
0	9,27	9,17	-	-	-	-	-
25	9,00	8,91	-	-	-	-	-
50	8,82	8,72	8,63	-	-	-	-
100	8,70	8,56	8,45	8,26	-	-	-
150	8,81	8,63	8,47	8,23	8,05	-	-
200	9,15	8,87	8,64	8,32	8,10	7,95	-
250	9,79	9,32	8,95	8,48	8,21	8,04	7,95
300	11,01	10,04	9,38	8,67	8,32	8,15	8,09
350	13,74	10,98	9,92	9,07	8,61	8,31	8,12
400	-	13,14	10,81	9,50	8,91	8,56	8,34
450	-	-	12,15	10,08	9,31	8,89	8,64
500	-	-	14,04	10,78	9,76	9,23	8,94
550	-	-	-	11,45	10,10	9,45	9,09
600	-	-	-	11,66	10,00	9,24	8,84
700	-	-	-	-	12,40	10,95	10,17
800	-	-	-	-	13,77	11,95	10,86

PK298 = 9,00

A = 2,00

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	9.09	8.95	-	-	-	-	-
25	9.00	8.87	-	-	-	-	-
50	8.99	8.86	8.74	-	-	-	-
100	9.21	9.02	8.87	8.61	-	-	-
150	9.65	9.41	9.19	8.86	8.61	-	-
200	10.33	9.96	9.65	9.20	8.91	8.71	-
250	11.38	10.74	10.24	9.61	9.24	9.02	8.88
300	13.16	11.87	10.98	10.01	9.54	9.31	9.22
350	16.96	13.26	11.83	10.68	10.06	9.66	9.39
400	-	16.27	13.14	11.38	10.58	10.10	9.81
450	-	-	15.03	12.24	11.21	10.64	10.29
500	-	-	17.65	13.26	11.89	11.18	10.78
550	-	-	-	14.25	12.42	11.55	11.06
600	-	-	-	14.59	12.36	11.34	10.79
700	-	-	-	-	15.69	13.74	12.69
800	-	-	-	-	17.61	15.17	13.70

PK298 = 9,00

A = 3,00

T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	8.72	8.51	-	-	-	-	-
25	9.00	8.81	-	-	-	-	-
50	9.34	9.13	8.95	-	-	-	-
100	10.22	9.94	9.71	9.31	-	-	-
150	11.32	10.95	10.62	10.12	9.74	-	-
200	12.70	12.12	11.65	10.97	10.53	10.22	-
250	14.55	13.58	12.83	11.87	11.30	10.96	10.75
300	17.48	15.51	14.16	12.70	11.99	11.63	11.49
350	23.41	17.82	15.65	13.91	12.96	12.35	11.94
400	-	22.54	17.79	15.12	13.91	13.19	12.73
450	-	-	20.80	16.57	15.00	14.13	13.61
500	-	-	24.88	18.24	16.16	15.07	14.47
550	-	-	-	19.84	17.07	15.74	15.00
600	-	-	-	20.47	17.09	15.53	14.69
700	-	-	-	-	22.26	19.30	17.72
800	-	-	-	-	25.30	21.60	19.38

PK298 = 10,00

A = 0,60

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	10.70	10.66	-	-	-	-	-
25	10.00	9.97	-	-	-	-	-
50	9.43	9.40	9.37	-	-	-	-
100	8.58	8.53	8.49	8.43	-	-	-
150	8.01	7.95	7.89	7.80	7.74	-	-
200	7.66	7.56	7.47	7.35	7.27	7.22	-
250	7.51	7.33	7.19	7.02	6.92	6.86	6.83
300	7.64	7.28	7.03	6.76	6.64	6.58	6.56
350	8.41	7.36	6.96	6.64	6.48	6.37	6.30
400	-	7.95	7.06	6.58	6.36	6.23	6.15
450	-	-	7.37	6.59	6.31	6.16	6.07
500	-	-	7.92	6.68	6.30	6.11	6.01
550	-	-	-	6.78	6.27	6.04	5.91
600	-	-	-	6.71	6.09	5.81	5.67
700	-	-	-	-	6.80	6.25	5.96
800	-	-	-	-	7.13	6.44	6.03

PK298 = 10,00

A = 0,80

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	10.62	10.57	-	-	-	-	-
25	10.00	9.95	-	-	-	-	-
50	9.50	9.45	9.41	-	-	-	-
100	8.79	8.72	8.66	8.57	-	-	-
150	8.35	8.26	8.18	8.05	7.96	-	-
200	8.13	7.99	7.87	7.70	7.60	7.52	-
250	8.14	7.90	7.71	7.47	7.34	7.25	7.21
300	8.51	8.01	7.67	7.30	7.13	7.04	7.02
350	9.70	8.27	7.72	7.29	7.06	6.91	6.81
400	-	9.20	8.00	7.32	7.03	6.85	6.74
450	-	-	8.52	7.46	7.07	6.85	6.73
500	-	-	9.36	7.68	7.16	6.89	6.75
550	-	-	-	7.90	7.20	6.88	6.70
600	-	-	-	7.89	7.03	6.65	6.45
700	-	-	-	-	8.11	7.36	6.96
800	-	-	-	-	8.67	7.73	7.16

PK298 = 10,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	10,55	10,49	-	-	-	-	-
25	10,00	9,94	-	-	-	-	-
50	9,57	9,51	9,45	-	-	-	-
100	8,99	8,90	8,83	8,71	-	-	-
150	8,68	8,57	8,46	8,31	8,19	-	-
200	8,60	8,42	8,27	8,06	7,92	7,83	-
250	8,78	8,47	8,23	7,92	7,75	7,64	7,58
300	9,37	8,74	8,31	7,84	7,62	7,51	7,47
350	10,99	9,18	8,49	7,94	7,64	7,44	7,32
400	-	10,45	8,93	8,07	7,69	7,46	7,32
450	-	-	9,68	8,32	7,83	7,55	7,39
500	-	-	10,81	8,67	8,01	7,67	7,48
550	-	-	-	9,02	8,13	7,72	7,49
600	-	-	-	9,06	7,98	7,49	7,23
700	-	-	-	-	9,42	8,47	7,97
800	-	-	-	-	10,21	9,01	8,30

PK298 = 10,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	10,37	10,26	-	-	-	-	-
25	10,00	9,91	-	-	-	-	-
50	9,74	9,64	9,55	-	-	-	-
100	9,50	9,36	9,25	9,06	-	-	-
150	9,52	9,34	9,18	8,93	8,75	-	-
200	9,78	9,50	9,27	8,95	8,73	8,58	-
250	10,36	9,89	9,52	9,05	8,78	8,61	8,52
300	11,53	10,56	9,90	9,19	8,84	8,67	8,61
350	14,22	11,46	10,40	9,55	9,09	8,79	8,60
400	-	13,59	11,25	9,95	9,36	9,01	8,79
450	-	-	12,56	10,49	9,72	9,30	9,05
500	-	-	14,42	11,16	10,14	9,62	9,33
550	-	-	-	11,81	10,46	9,81	9,46
600	-	-	-	12,00	10,34	9,58	9,18
700	-	-	-	-	12,71	11,26	10,48
800	-	-	-	-	14,05	12,23	11,14

PK298 = 10,00

A = 2,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	10.18	10.04	-	-	-	-	-
25	10.00	9.87	-	-	-	-	-
50	9.92	9.78	9.66	-	-	-	-
100	10.00	9.82	9.67	9.41	-	-	-
150	10.35	10.11	9.89	9.56	9.32	-	-
200	10.96	10.59	10.28	9.83	9.54	9.34	-
250	11.95	11.31	10.81	10.18	9.81	9.59	9.45
300	13.68	12.39	11.50	10.53	10.06	9.83	9.74
350	17.44	13.74	12.31	11.16	10.54	10.13	9.87
400	-	16.72	13.58	11.82	11.02	10.55	10.25
450	-	-	15.44	12.65	11.62	11.05	10.70
500	-	-	18.04	13.65	12.28	11.56	11.17
550	-	-	-	14.61	12.78	11.91	11.43
600	-	-	-	14.94	12.70	11.68	11.13
700	-	-	-	-	15.99	14.04	12.99
800	-	-	-	-	17.89	15.44	13.98

PK298 = 10,00

A = 3,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	9.81	9.60	-	-	-	-	-
25	10.00	9.81	-	-	-	-	-
50	10.26	10.06	9.87	-	-	-	-
100	11.02	10.74	10.51	10.11	-	-	-
150	12.02	11.65	11.32	10.82	10.45	-	-
200	13.33	12.75	12.28	11.60	11.16	10.85	-
250	15.12	14.15	13.40	12.44	11.87	11.53	11.32
300	18.00	16.03	14.68	13.22	12.51	12.15	12.01
350	23.89	18.30	16.13	14.39	13.44	12.82	12.42
400	-	22.98	18.23	15.57	14.35	13.63	13.18
450	-	-	21.21	16.98	15.41	14.54	14.02
500	-	-	25.26	18.63	16.54	15.46	14.85
550	-	-	-	20.20	17.43	16.10	15.37
600	-	-	-	20.81	17.43	15.87	15.04
700	-	-	-	-	22.56	19.61	18.02
800	-	-	-	-	25.58	21.87	19.65

PK298 = 11,00

A = 0,60

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C		: Н.ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000 :						
0	11,79	11,75	-	-	-	-	-	
25	11,00	10,97	-	-	-	-	-	
50	10,35	10,32	10,29	-	-	-	-	
100	9,38	9,33	9,29	9,23	-	-	-	
150	8,72	8,65	8,59	8,51	8,44	-	-	
200	8,29	8,19	8,10	7,98	7,90	7,85	-	
250	8,08	7,90	7,76	7,59	7,49	7,43	7,40	
300	8,16	7,80	7,55	7,28	7,16	7,10	7,08	
350	8,89	7,84	7,44	7,12	6,95	6,85	6,78	
400	-	8,39	7,51	7,02	6,80	6,67	6,60	
450	-	-	7,78	7,00	6,72	6,57	6,48	
500	-	-	8,30	7,07	6,69	6,50	6,39	
550	-	-	-	7,14	6,64	6,40	6,27	
600	-	-	-	7,05	6,43	6,15	6,01	
700	-	-	-	-	7,10	6,55	6,26	
800	-	-	-	-	7,41	6,72	6,30	

PK298 = 11,00

A = 0,80

O		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C		: Н.ПАР : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000 :						
0	11,72	11,67	-	-	-	-	-	
25	11,00	10,95	-	-	-	-	-	
50	10,42	10,37	10,33	-	-	-	-	
100	9,58	9,52	9,46	9,37	-	-	-	
150	9,05	8,96	8,88	8,76	8,67	-	-	
200	8,76	8,62	8,50	8,33	8,23	8,15	-	
250	8,71	8,47	8,28	8,04	7,91	7,82	7,78	
300	9,03	8,53	8,19	7,82	7,65	7,57	7,54	
350	10,18	8,75	8,20	7,77	7,53	7,38	7,29	
400	-	9,65	8,44	7,77	7,47	7,29	7,18	
450	-	-	8,94	7,87	7,48	7,27	7,14	
500	-	-	9,75	8,06	7,54	7,28	7,13	
550	-	-	-	8,26	7,57	7,24	7,06	
600	-	-	-	8,23	7,38	6,99	6,79	
700	-	-	-	-	8,42	7,67	7,27	
800	-	-	-	-	8,95	8,00	7,44	

PK298 = 11,00

A = 1,00

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	11,64	11,58	-	-	-	-	-
25	11,00	10,94	-	-	-	-	-
50	10,49	10,43	10,37	-	-	-	-
100	9,79	9,70	9,63	9,51	-	-	-
150	9,39	9,27	9,17	9,01	8,89	-	-
200	9,23	9,05	8,90	8,69	8,55	8,46	-
250	9,35	9,04	8,80	8,49	8,32	8,21	8,15
300	9,89	9,26	8,83	8,36	8,14	8,03	7,99
350	11,47	9,66	8,97	8,41	8,11	7,92	7,80
400	-	10,90	9,37	8,52	8,13	7,91	7,77
450	-	-	10,09	8,74	8,24	7,97	7,80
500	-	-	11,19	9,06	8,40	8,05	7,87
550	-	-	-	9,38	8,50	8,08	7,85
600	-	-	-	9,40	8,32	7,83	7,57
700	-	-	-	-	9,73	8,78	8,27
800	-	-	-	-	10,48	9,29	8,58

PK298 = 11,00

A = 1,50

O T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	11,46	11,36	-	-	-	-	-
25	11,00	10,91	-	-	-	-	-
50	10,67	10,57	10,48	-	-	-	-
100	10,30	10,16	10,05	9,86	-	-	-
150	10,22	10,04	9,88	9,64	9,46	-	-
200	10,41	10,13	9,90	9,58	9,36	9,21	-
250	10,93	10,46	10,09	9,62	9,35	9,18	9,09
300	12,05	11,08	10,42	9,71	9,36	9,19	9,13
350	14,70	11,94	10,88	10,03	9,56	9,27	9,07
400	-	14,03	11,70	10,39	9,80	9,45	9,23
450	-	-	12,97	10,90	10,14	9,71	9,46
500	-	-	14,81	11,55	10,53	10,00	9,71
550	-	-	-	12,18	10,82	10,17	9,82
600	-	-	-	12,34	10,68	9,92	9,52
700	-	-	-	-	13,01	11,56	10,79
800	-	-	-	-	14,33	12,51	11,41

PK298 = 11.00

A = 2,00

D T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	11.27	11.13	-	-	-	-	-
25	11.00	10.87	-	-	-	-	-
50	10.84	10.70	10.58	-	-	-	-
100	10.80	10.62	10.47	10.21	-	-	-
150	11.06	10.81	10.60	10.27	10.02	-	-
200	11.59	11.22	10.91	10.46	10.17	9.97	-
250	12.52	11.88	11.38	10.75	10.38	10.16	10.02
300	14.20	12.91	12.02	11.05	10.58	10.35	10.26
350	17.92	14.22	12.79	11.64	11.01	10.61	10.35
400	-	17.16	14.02	12.26	11.47	10.99	10.69
450	-	-	15.86	13.06	12.03	11.46	11.12
500	-	-	18.42	14.04	12.66	11.95	11.55
550	-	-	-	14.97	13.14	12.27	11.79
600	-	-	-	15.28	13.04	12.02	11.47
700	-	-	-	-	16.30	14.35	13.30
800	-	-	-	-	18.17	15.72	14.25

PK298 = 11.00

A = 3,00

D T, C	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	10.90	10.69	-	-	-	-	-
25	11.00	10.81	-	-	-	-	-
50	11.19	10.98	10.79	-	-	-	-
100	11.82	11.54	11.31	10.91	-	-	-
150	12.73	12.36	12.03	11.52	11.15	-	-
200	13.96	13.38	12.91	12.23	11.79	11.48	-
250	15.69	14.72	13.97	13.01	12.44	12.10	11.89
300	18.52	16.55	15.20	13.74	13.03	12.67	12.53
350	24.37	18.78	16.60	14.87	13.92	13.30	12.90
400	-	23.42	18.68	16.01	14.80	14.07	13.62
450	-	-	21.62	17.39	15.83	14.96	14.43
500	-	-	23.65	19.01	16.93	15.84	15.24
550	-	-	-	20.56	17.79	16.47	15.73
600	-	-	-	21.15	17.77	16.21	15.38
700	-	-	-	-	22.87	19.92	18.33
800	-	-	-	-	25.86	22.15	19.93



pK298 = 12.00

A = 0.60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	12.88	12.85	-	-	-	-	-
25	12.00	11.97	-	-	-	-	-
50	11.28	11.24	11.21	-	-	-	-
100	10.18	10.13	10.09	10.02	-	-	-
150	9.42	9.36	9.30	9.21	9.15	-	-
200	8.92	8.82	8.73	8.61	8.53	8.48	-
250	8.65	8.47	8.33	8.16	8.06	8.00	7.97
300	8.68	8.32	8.07	7.80	7.68	7.62	7.60
350	9.37	8.32	7.92	7.60	7.43	7.33	7.26
400	-	8.84	7.95	7.46	7.24	7.12	7.04
450	-	-	8.20	7.42	7.13	6.98	6.89
500	-	-	8.69	7.45	7.07	6.88	6.78
550	-	-	-	7.51	7.00	6.76	6.63
600	-	-	-	7.39	6.77	6.49	6.35
700	-	-	-	-	7.41	6.86	6.57
800	-	-	-	-	7.69	6.99	6.58

pK298 = 12.00

A = 0.80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	12.81	12.76	-	-	-	-	-
25	12.00	11.95	-	-	-	-	-
50	11.35	11.30	11.25	-	-	-	-
100	10.38	10.32	10.26	10.16	-	-	-
150	9.76	9.67	9.59	9.46	9.37	-	-
200	9.39	9.25	9.13	8.97	8.86	8.78	-
250	9.28	9.04	8.85	8.61	8.48	8.39	8.35
300	9.55	9.05	8.71	8.34	8.17	8.09	8.06
350	10.66	9.23	8.68	8.25	8.01	7.86	7.77
400	-	10.09	8.88	8.21	7.91	7.73	7.63
450	-	-	9.35	8.28	7.89	7.68	7.55
500	-	-	10.13	8.45	7.93	7.66	7.52
550	-	-	-	8.62	7.93	7.60	7.42
600	-	-	-	8.57	7.72	7.33	7.13
700	-	-	-	-	8.72	7.97	7.57
800	-	-	-	-	9.22	8.28	7.72

PK298 = 12,00 A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	12,73	12,67	-	-	-	-	-
25	12,00	11,94	-	-	-	-	-
50	11,41	11,35	11,29	-	-	-	-
100	10,59	10,50	10,43	10,30	-	-	-
150	10,09	9,97	9,87	9,71	9,60	-	-
200	9,86	9,68	9,53	9,32	9,18	9,09	-
250	9,92	9,61	9,37	9,06	8,89	8,78	8,72
300	10,41	9,78	9,35	8,88	8,66	8,55	8,51
350	11,95	10,14	9,44	8,89	8,59	8,40	8,28
400	-	11,34	9,81	8,96	8,58	8,35	8,21
450	-	-	10,50	9,15	8,65	8,38	8,22
500	-	-	11,58	9,44	8,78	8,44	8,25
550	-	-	-	9,74	8,86	8,44	8,21
600	-	-	-	9,74	8,66	8,17	7,91
700	-	-	-	-	10,04	9,09	8,58
800	-	-	-	-	10,76	9,57	8,85

PK298 = 12,00 A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	12,55	12,45	-	-	-	-	-
25	12,00	11,91	-	-	-	-	-
50	11,59	11,49	11,40	-	-	-	-
100	11,09	10,96	10,85	10,66	-	-	-
150	10,93	10,75	10,59	10,34	10,16	-	-
200	11,04	10,76	10,53	10,21	9,99	9,84	-
250	11,50	11,03	10,66	10,19	9,92	9,75	9,65
300	12,57	11,60	10,94	10,23	9,88	9,71	9,65
350	15,18	12,42	11,35	10,51	10,04	9,75	9,55
400	-	14,47	12,14	10,83	10,24	9,89	9,67
450	-	-	13,39	11,31	10,55	10,13	9,87
500	-	-	15,19	11,93	10,91	10,39	10,10
550	-	-	-	12,54	11,18	10,54	10,18
600	-	-	-	12,68	11,02	10,26	9,86
700	-	-	-	-	13,32	11,87	11,09
800	-	-	-	-	14,60	12,78	11,69

PK298 = 12,00

A = 2,00

О Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	12,36	12,23	-	-	-	-	-
25	12,00	11,87	-	-	-	-	-
50	11,76	11,63	11,50	-	-	-	-
100	11,60	11,42	11,27	11,01	-	-	-
150	11,76	11,52	11,30	10,97	10,73	-	-
200	12,22	11,85	11,54	11,09	10,80	10,60	-
250	13,09	12,45	11,95	11,32	10,95	10,73	10,59
300	14,72	13,43	12,54	11,57	11,10	10,87	10,78
350	18,40	14,70	13,26	12,12	11,49	11,09	10,83
400	-	17,60	14,47	12,71	11,91	11,43	11,14
450	-	-	16,27	13,48	12,44	11,87	11,53
500	-	-	18,81	14,42	13,05	12,33	11,94
550	-	-	-	15,33	13,51	12,63	12,15
600	-	-	-	15,62	13,39	12,36	11,81
700	-	-	-	-	16,61	14,66	13,61
800	-	-	-	-	18,45	16,00	14,53

PK298 = 12,00

A = 3,00

О Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	11,99	11,78	-	-	-	-	-
25	12,00	11,81	-	-	-	-	-
50	12,11	11,90	11,71	-	-	-	-
100	12,62	12,34	12,10	11,71	-	-	-
150	13,43	13,06	12,73	12,23	11,86	-	-
200	14,59	14,01	13,54	12,86	12,42	12,11	-
250	16,26	15,29	14,54	13,57	13,01	12,67	12,46
300	19,04	17,08	15,72	14,26	13,55	13,19	13,05
350	24,85	19,25	17,08	15,34	14,39	13,78	13,38
400	-	23,87	19,12	16,45	15,24	14,52	14,06
450	-	-	22,03	17,81	16,24	15,37	14,84
500	-	-	26,03	19,40	17,31	16,23	15,63
550	-	-	-	20,92	18,15	16,83	16,09
600	-	-	-	21,49	18,11	16,55	15,72
700	-	-	-	-	23,18	20,22	18,63
800	-	-	-	-	26,14	22,43	20,21

PK298 = 13.00

A = 0,60

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	13.97	13.94	-	-	-	-	-
25	13.00	12.97	-	-	-	-	-
50	12.20	12.16	12.13	-	-	-	-
100	10.98	10.93	10.89	10.82	-	-	-
150	10.13	10.06	10.00	9.92	9.85	-	-
200	9.55	9.45	9.36	9.24	9.16	9.11	-
250	9.22	9.04	8.90	8.73	8.63	8.57	8.54
300	9.20	8.84	8.59	8.32	8.20	8.14	8.12
350	9.85	8.80	8.40	8.08	7.91	7.80	7.74
400	-	9.28	8.39	7.90	7.69	7.56	7.48
450	-	-	8.61	7.83	7.55	7.39	7.30
500	-	-	9.07	7.84	7.46	7.27	7.16
550	-	-	-	7.87	7.36	7.12	7.00
600	-	-	-	7.73	7.11	6.83	6.69
700	-	-	-	-	7.71	7.17	6.87
800	-	-	-	-	7.96	7.27	6.86

PK298 = 13.00

A = 0,80

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	13.90	13.85	-	-	-	-	-
25	13.00	12.95	-	-	-	-	-
50	12.27	12.22	12.18	-	-	-	-
100	11.18	11.12	11.06	10.96	-	-	-
150	10.46	10.37	10.29	10.17	10.08	-	-
200	10.02	9.88	9.76	9.60	9.49	9.41	-
250	9.85	9.61	9.42	9.18	9.04	8.96	8.92
300	10.07	9.57	9.23	8.86	8.69	8.61	8.58
350	11.14	9.71	9.16	8.73	8.49	8.34	8.25
400	-	10.53	9.32	8.65	8.35	8.18	8.07
450	-	-	9.76	8.69	8.30	8.09	7.97
500	-	-	10.52	8.83	8.31	8.05	7.90
550	-	-	-	8.99	8.29	7.96	7.78
600	-	-	-	8.91	8.06	7.67	7.47
700	-	-	-	-	9.03	8.28	7.88
800	-	-	-	-	9.50	8.56	8.00

PK298 = 13,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	13,82	13,76	-	-	-	-	-
25	13,00	12,94	-	-	-	-	-
50	12,34	12,27	12,22	-	-	-	-
100	11,39	11,30	11,23	11,10	-	-	-
150	10,79	10,68	10,58	10,42	10,30	-	-
200	10,49	10,31	10,16	9,95	9,81	9,72	-
250	10,49	10,18	9,94	9,63	9,46	9,35	9,29
300	10,93	10,30	9,87	9,40	9,18	9,07	9,03
350	12,43	10,62	9,92	9,37	9,07	8,88	8,76
400	-	11,78	10,25	9,40	9,02	8,79	8,65
450	-	-	10,91	9,56	9,06	8,79	8,63
500	-	-	11,97	9,83	9,17	8,83	8,64
550	-	-	-	10,10	9,22	8,80	8,57
600	-	-	-	10,08	9,00	8,51	8,25
700	-	-	-	-	10,34	9,39	8,89
800	-	-	-	-	11,04	9,85	9,13

PK298 = 13,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	13,64	13,54	-	-	-	-	-
25	13,00	12,91	-	-	-	-	-
50	12,51	12,41	12,32	-	-	-	-
100	11,89	11,76	11,65	11,45	-	-	-
150	11,63	11,45	11,29	11,05	10,87	-	-
200	11,67	11,39	11,16	10,84	10,62	10,47	-
250	12,07	11,60	11,23	10,76	10,49	10,32	10,22
300	13,09	12,12	11,46	10,75	10,40	10,23	10,17
350	15,65	12,90	11,83	10,98	10,52	10,22	10,03
400	-	14,91	12,58	11,28	10,69	10,33	10,12
450	-	-	13,80	11,72	10,96	10,54	10,29
500	-	-	15,58	12,32	11,30	10,77	10,48
550	-	-	-	12,90	11,54	10,90	10,54
600	-	-	-	13,02	11,37	10,61	10,20
700	-	-	-	-	13,63	12,18	11,40
800	-	-	-	-	14,88	13,06	11,97

PK298 = 13,00

A = 2,00

O :		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C :		Н.ПАР :						
		500	1000	2000	3000	4000	5000	
0	13,46	13,32	-	-	-	-	-	
25	13,00	12,87	-	-	-	-	-	
50	12,68	12,55	12,43	-	-	-	-	
100	12,40	12,22	12,06	11,81	-	-	-	
150	12,47	12,22	12,01	11,68	11,43	-	-	
200	12,85	12,48	12,17	11,72	11,43	11,23	-	
250	13,66	13,02	12,52	11,89	11,52	11,30	11,16	
300	15,24	13,95	13,06	12,09	11,62	11,39	11,30	
350	18,88	15,18	13,74	12,60	11,97	11,57	11,31	
400	-	18,05	14,91	13,15	12,35	11,88	11,58	
450	-	-	16,68	13,89	12,86	12,29	11,94	
500	-	-	19,19	14,81	13,43	12,72	12,33	
550	-	-	-	15,69	13,87	13,00	12,51	
600	-	-	-	15,96	13,73	12,70	12,16	
700	-	-	-	-	16,91	14,96	13,91	
800	-	-	-	-	18,73	16,28	14,81	

PK298 = 13,00

A = 3,00

O :		Д А В Л Е Н И Е, БАР						
T, C :		Н.ПАР :						
		500	1000	2000	3000	4000	5000	
0	13,09	12,87	-	-	-	-	-	
25	13,00	12,81	-	-	-	-	-	
50	13,03	12,82	12,64	-	-	-	-	
100	13,42	13,14	12,90	12,51	-	-	-	
150	14,14	13,77	13,44	12,93	12,56	-	-	
200	15,22	14,64	14,17	13,49	13,05	12,74	-	
250	16,83	15,86	15,11	14,14	13,58	13,24	13,03	
300	19,56	17,60	16,24	14,78	14,07	13,71	13,57	
350	25,33	19,73	17,56	15,82	14,87	14,26	13,86	
400	-	24,31	19,56	16,89	15,68	14,96	14,50	
450	-	-	22,44	18,22	16,65	15,78	15,26	
500	-	-	26,42	19,78	17,70	16,62	16,01	
550	-	-	-	21,28	18,52	17,19	16,45	
600	-	-	-	21,84	18,45	16,89	16,06	
700	-	-	-	-	23,48	20,53	18,94	
800	-	-	-	-	26,41	22,71	20,49	

PK298 = 14,00

A = 0,60

0		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
Т, С		Н.ПАР. : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000					
0	15.06	15.03	-	-	-	-	-
25	14.00	13.97	-	-	-	-	-
50	13.12	13.09	13.06	-	-	-	-
100	11.78	11.73	11.69	11.62	-	-	-
150	10.83	10.77	10.71	10.62	10.56	-	-
200	10.18	10.08	9.99	9.87	9.79	9.74	-
250	9.79	9.61	9.47	9.30	9.20	9.14	9.11
300	9.72	9.36	9.11	8.84	8.72	8.66	8.64
350	10.33	9.28	8.87	8.56	8.39	8.28	8.21
400	-	9.72	8.84	8.35	8.13	8.00	7.93
450	-	-	9.02	8.24	7.96	7.81	7.72
500	-	-	9.46	8.22	7.85	7.65	7.55
550	-	-	-	8.23	7.72	7.49	7.36
600	-	-	-	8.08	7.45	7.18	7.03
700	-	-	-	-	8.02	7.47	7.18
800	-	-	-	-	8.24	7.55	7.14

PK298 = 14,00

A = 0,80

0		Д А В Л Е Н И Е, БАР					
Т, С		Н.ПАР. : 500 : 1000 : 2000 : 3000 : 4000 : 5000					
0	14.99	14.94	-	-	-	-	-
25	14.00	13.95	-	-	-	-	-
50	13.19	13.14	13.10	-	-	-	-
100	11.98	11.91	11.86	11.76	-	-	-
150	11.17	11.08	10.99	10.87	10.78	-	-
200	10.65	10.51	10.39	10.23	10.12	10.04	-
250	10.42	10.18	9.99	9.75	9.61	9.53	9.49
300	10.59	10.09	9.75	9.38	9.21	9.13	9.10
350	11.62	10.19	9.64	9.20	8.97	8.82	8.72
400	-	10.97	9.7	9.10	8.80	8.62	8.51
450	-	-	10.1	9.11	8.72	8.50	8.38
500	-	-	10.91	9.22	8.70	8.43	8.29
550	-	-	-	9.35	8.65	8.33	8.15
600	-	-	-	9.25	8.40	8.01	7.81
700	-	-	-	-	9.34	8.59	8.19
800	-	-	-	-	9.78	8.84	8.27

PK298 = 14,00

A = 1,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	14,92	14,85	-	-	-	-	-
25	14,00	13,94	-	-	-	-	-
50	13,26	13,20	13,14	-	-	-	-
100	12,18	12,10	12,03	11,90	-	-	-
150	11,50	11,38	11,28	11,12	11,01	-	-
200	11,12	10,94	10,79	10,58	10,44	10,35	-
250	11,06	10,75	10,51	10,20	10,03	9,92	9,86
300	11,45	10,82	10,39	9,92	9,70	9,59	9,55
350	12,91	11,10	10,40	9,85	9,55	9,36	9,23
400	-	12,23	10,70	9,85	9,46	9,24	9,10
450	-	-	11,33	9,97	9,48	9,20	9,04
500	-	-	12,35	10,22	9,55	9,21	9,02
550	-	-	-	10,47	9,58	9,16	8,93
600	-	-	-	10,43	9,34	8,85	8,59
700	-	-	-	-	10,65	9,70	9,19
800	-	-	-	-	11,32	10,12	9,41

PK298 = 14,00

A = 1,50

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	14,73	14,63	-	-	-	-	-
25	14,00	13,91	-	-	-	-	-
50	13,43	13,33	13,25	-	-	-	-
100	12,69	12,56	12,44	12,25	-	-	-
150	12,34	12,16	12,00	11,75	11,57	-	-
200	12,30	12,03	11,79	11,47	11,25	11,10	-
250	12,64	12,17	11,80	11,33	11,06	10,89	10,79
300	13,61	12,65	11,98	11,27	10,92	10,75	10,69
350	16,13	13,38	12,31	11,46	11,00	10,70	10,51
400	-	15,36	13,02	11,72	11,13	10,78	10,56
450	-	-	14,21	12,14	11,37	10,95	10,70
500	-	-	15,96	12,70	11,68	11,16	10,87
550	-	-	-	13,26	11,91	11,26	10,90
600	-	-	-	13,36	11,71	10,95	10,54
700	-	-	-	-	13,93	12,48	11,71
800	-	-	-	-	15,16	13,34	12,25



PK298 = 14,00

A = 2,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	14.55	14.41	-	-	-	-	-
25	14.00	13.87	-	-	-	-	-
50	13.61	13.47	13.35	-	-	-	-
100	13.20	13.02	12.86	12.60	-	-	-
150	13.17	12.93	12.71	12.38	12.14	-	-
200	13.48	13.11	12.80	12.35	12.06	11.86	-
250	14.23	13.59	13.09	12.46	12.09	11.87	11.73
300	15.76	14.47	13.58	12.61	12.14	11.91	11.82
350	19.36	15.65	14.22	13.08	12.45	12.05	11.79
400	-	18.49	15.35	13.59	12.79	12.32	12.02
450	-	-	17.09	14.30	13.27	12.70	12.35
500	-	-	19.58	15.19	13.82	13.11	12.71
550	-	-	-	16.06	14.23	13.36	12.87
600	-	-	-	16.30	14.07	13.04	12.50
700	-	-	-	-	17.22	15.27	14.22
800	-	-	-	-	19.00	16.55	15.09

PK298 = 14,00

A = 3,00

Т, С	Д А В Л Е Н И Е, БАР						
	Н.ПАР	500	1000	2000	3000	4000	5000
0	14.18	13.97	-	-	-	-	-
25	14.00	13.81	-	-	-	-	-
50	13.95	13.75	13.56	-	-	-	-
100	14.22	13.94	13.70	13.31	-	-	-
150	14.84	14.47	14.14	13.64	13.27	-	-
200	15.85	15.27	14.80	14.13	13.68	13.37	-
250	17.40	16.43	15.68	14.71	14.15	13.81	13.60
300	20.08	18.12	16.76	15.30	14.59	14.23	14.09
350	25.81	20.21	18.04	16.30	15.35	14.74	14.34
400	-	24.75	20.01	17.34	16.13	15.40	14.95
450	-	-	22.86	18.63	17.06	16.19	15.67
500	-	-	26.81	20.17	18.08	17.00	16.40
550	-	-	-	21.65	18.88	17.55	16.81
600	-	-	-	22.18	18.79	17.23	16.40
700	-	-	-	-	23.79	20.84	19.25
800	-	-	-	-	26.69	22.99	20.76

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение . . . . .	3
Глава 1	
Термодинамика электролитической диссоциации неорганических веществ в высокотемпературных водных растворах . . . . .	6
Электролитическая диссоциация при температурах и давлениях вдоль двухфазной кривой воды . . . . .	8
Электролитическая диссоциация при докритических температурах и давлениях выше двухфазной кривой воды . . . . .	14
Электролитическая диссоциация при сверхкритических параметрах . . . . .	22
Электростатическая теория электролитической диссоциации . . . . .	37
Выводы . . . . .	54
Глава 2	
Термодинамика растворения неорганических веществ в высокотемпературных водных растворах . . . . .	56
Определение растворимости по термодинамическим свойствам растворяющегося вещества . . . . .	58
Энергия межмолекулярного взаимодействия и определение условий расслаивания . . . . .	66
Температурная и барическая зависимость растворимости . . . . .	77
Выводы . . . . .	84
Глава 3	
Оценка форм переноса и пределов накопления некоторых химических элементов в высокотемпературных водных растворах . . . . .	86
Фтор . . . . .	89
Хлор . . . . .	92
Фосфор (V) . . . . .	93
Сера (VI) . . . . .	95
Углерод (IV) . . . . .	96
Железо(II) . . . . .	97
Железо(III) . . . . .	99
Магний и кальций . . . . .	100
Алюминий и кремний . . . . .	102
Натрий и калий . . . . .	104
Система $\text{CaCO}_3 + \text{MgSO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{MgCO}_3$ (водный раствор) . . . . .	105
Система алюмосиликаты – водный раствор . . . . .	111
Выводы . . . . .	117
Заключение . . . . .	118
Литература . . . . .	120
Приложение . . . . .	127

**Борис Николаевич Рыженко**

**ТЕРМОДИНАМИКА РАВНОВЕСИЙ  
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ**

*Утверждено к печати  
ордена Ленина Институтом  
геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского*

Редактор издательства *Т.А. Николаева*  
Художник *Д.И. Бочаров*  
Художественный редактор *С.А. Литвак*  
Технический редактор *Г.П. Каренина*

ИБ № 21427

Подписано к печати 12.02.81. Т – 03032  
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1  
Печать офсетная. Усл.печ. л. 12,0  
Уч.-изд. л. 12,1. Тираж 900 экз. Тип. зак. 931  
Цена 1р. 80к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7,  
Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90  
Типография № 9 Союзполиграфпрома  
Москва, Волочевская ул. д. 40

1р. 80к.

3501