

ГЕОЛОГИЯ

УДК 544.31+548.5

Е. Б. Трейвус

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ
И НЕКОТОРЫЕ ВЫВОДЫ О СТРОЕНИИ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ЖИДКИХ СРЕД
(обзор)**

Важнейшие термодинамические данные, характеризующие пересыщенные растворы (активность растворителя a_w , коэффициент активности растворенного вещества γ), представляют интерес по ряду причин. Знание численных значений a_w или γ дает возможность корректно вычислить движущую силу (химическое сродство) процесса зарождения и роста кристаллов, что необходимо как в теоретическом, так и в практическом отношении. Их использование позволяет достоверно определить параметры, характеризующие уровень флуктуаций концентрации растворов. На основании таких параметров можно судить о том, что представляет собой переход раствора в пересыщенное состояние, каковы особенности строения пересыщенных сред и изменения в жидкой фазе при ее приближении к критическому пределу, при котором раствор перестает существовать. Структура пересыщенных растворов давно привлекает внимание минералогов [1, 2] в связи с тем, что она отражается на морфологии кристаллов минералов и минеральных агрегатов. Строение пересыщенных растворов неизменно интересует, разумеется, и тех, кто занимается исследованием зарождения и роста кристаллов в лаборатории.

Краткая история вопроса. Так как величина γ является производной от a_w , а интересующие нас параметры, характеризующие растворы, можно найти, используя непосредственно величины a_w , то в дальнейшем ограничимся только рассмотрением активности воды в растворах.

Значения a_w в 10 пересыщенных солевых растворах были найдены с помощью «традиционных» методов (главным образом изопиестического, т. е. путем сравнения давлений водяного пара над испытуемым раствором и над раствором, где такое давление известно) уже в 1960-е годы [3]. А. Б. Здановский еще в 1930-е годы установил, что в случае изотермо-изобарических условий изоактиваты воды обычно имеют вид прямых линий на графике, по осям которого отложены моляльные концентрации (моль растворенного вещества в расчете на 1 кг воды) одной и другой солей в растворе. Таким образом, в тех случаях, когда это действительно имеет место, указанные линии можно продлить, по его более позднему предложению [4], за пределы составов ненасыщенных смешанных растворов (т. е. за пределы изотерм растворимости одной фазы в присутствии другой). Точки пересечения этих линий с осями координат укажут, следовательно, на значения a_w в бинарном пересыщенном растворе одной и другой солей. Используя свою идею, он определил величины a_w для пересыщенных растворов нескольких солей в большом диапазоне концентраций [4]. Этот метод был перестроен и использовался в зарубежных работах [5, 6]. Авторы [7] продемонстрировали, однако, что установленные таким путем величины a_w и γ для бинарного пересыщенного раствора данной соли могут сильно различаться в зависимости от того, какой второй солевой компонент входит в состав тройной системы, сведения о которой использованы для расчета. Причем эти отличия могут оказаться весьма существенными уже при небольшом «заходе» в пересыщенную область. Таким образом, метод Здановского следует применять с осторожностью и только, видимо, для целей расчета химического сродства процесса кристаллизации тогда, когда высокая точность значений этого параметра не требуется.

Был предложен также ряд способов предсказания активности воды в пересыщенном бинарном растворе на основании экстраполяции соответствующих величин для бинарных ненасыщенных сред. Обзор и сравнительная оценка достоинств упомянутых расчетных методов, существовавших к 1974 г., содержатся в статье [8]. Еще один

экстраполяционный метод такого рода был описан в 1977 г. [9]. В этой работе теоретически обосновано уравнение для a_w в ее зависимости от концентрации раствора, которое содержит ряд коэффициентов, определяемых на основании численных значений a_w в области ненасыщенных растворов. Далее по этому уравнению находят величины a_w в пересыщенной области.

Может оказаться, что для растворов того или иного конкретного вещества сведения об a_w в пересыщенных растворах, полученные опытным путем, отсутствуют. Кроме того, экспериментальные методы измерения активности воды обычно недоступны для тех, кому, собственно, подобные данные нужны. Потому упомянутые расчетные методы, особенно тогда, когда высокая точность установления a_w не требуется, сохраняют свое значение. Однако, по нашему мнению, выводы работы [8] относительно качества того или иного из этих методов недостаточно подкреплены экспериментальными результатами. Следовало бы заново оценить надежность различных расчетных методов, используя накопленные к настоящему времени опытные данные о значениях a_w в пересыщенных растворах.

В начале 1980-х годов был разработан метод определения давления паров воды вокруг капель раствора, свободно висящих в пространстве. Начало ему положила работа [10]. Суть данного метода заключается в следующем. В вакуированную замкнутую камеру, на которую наложено статическое электрическое поле, впрыскиваются капли раствора. Так как каплям присущ электрический заряд, то они «зависают» в пространстве, находясь в поле электрического потенциала. Размер капель является небольшим (от единиц до двух-трех десятков микрометров), и они не соприкасаются с твердой поверхностью. По этим причинам в них удается достичь чрезвычайно большого пересыщения до того его значения, при котором начинается кристаллизация. Иногда содержание соли в такой капле при сохранении ее гомогенности равняется почти 100%, т. е. эта капля представляет собой уже почти чистую застеклованную соль. Измерения давления паров воды по описанному «капельному» методу дают результаты, хорошо согласующиеся с теми, которые находят с помощью традиционных методов. Таким образом, новый метод также оказался высокоточным. Ограничением на его применение является только то, что растворенное вещество должно быть нелетучим. Благодаря его использованию список пересыщенных солевых растворов, для которых установили давление паров воды над ними, стал быстро увеличиваться. Помимо растворов неорганических солей, с его помощью были найдены также величины a_w для пересыщенных водных растворов нескольких органических веществ.

Авторы большей части экспериментов ограничились определением численных значений a_w в пересыщенных растворах без какого-либо их осмысления. Лишь одна группа исследователей, наряду с получением опытных данных на примере нескольких солей, развила теорию [11-14], которая позволила:

- 1) вывести уравнение, связывающее активность воды a_w в пересыщенном растворе с его концентрацией;
- 2) вычислить предельную концентрацию пересыщенного раствора, до которой он может существовать (концентрацию на границе критической области, т. е. на спинодали);
- 3) установить размер кластеров (аморфизованных или имеющих кристаллическое строение группировок частиц растворенного вещества) в зависимости от концентрации раствора;
- 4) найти долю частиц растворенного вещества, вовлеченных в кластеры, в зависимости от концентрации раствора.

Между тем на рисунках, которые приводятся в работах [11-14], видно, что экспериментальные значения a_w лишь приблизительно соответствуют тому уравнению, которое предлагается их авторами. Для целей нахождения химического средства, возможно, такая приближенность уравнения допустима. Однако, как показали наши расчеты, при необходимости установления параметров, характеризующих уровень флуктуации концентрации (в них фигурирует производная химического потенциала растворенного вещества по концентрации), точность указанного уравнения является совершенно неудовлетворительной. Кроме того, вычисленные в [11-14] предельные концентрации растворов (на спинодали) являются неправдоподобными. Так, при 25 °С бромид натрия образует дигидрат $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Это означает, что раствор, соответствующий концентрации на спинодали, не может содержать NaBr в количестве, превышающем его отношение к воде в пропорции 1:2. То есть критическое состояние раствора должно достигаться при концентрации m_{cr} , не превышающей 27,75 молей $\cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Очевидно, что количество воды в жидкой фазе уже просто недостаточно для образования кристаллогидрата при более высоком содержании солевого компонента. Однако, согласно авторам указанной теории, концентрация m_{cr} составляет для данного соединения 62,5 моля $(\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Для KCl , который, как известно, кристаллизуется в виде безводной соли, рассчитанная ими величина m_{cr} оказалась такой, что на границе критической области на 1 молекулу KCl приходится всего лишь 0,5 молекулы H_2O . Очевидно, что это также не соответствует физически реальной ситуации.

В работах [15, 16] на основании данных по активности воды в пересыщенных растворах установлены функции от концентрации:

параметр, который отражает уровень флуктуаций концентраций солевого компонента в растворе («концентрационная восприимчивость раствора»);

производная химического потенциала по концентрации как величина, отражающая фазовые явления в растворе.

Опытные данные и их анализ. В таблице представлены вещества, для которых известны в настоящее время активности воды в их пересыщенных средах. Отметим, что в ра-

**Сведения о составах солевых растворов и изучении активности воды
в их пересыщенном состоянии**

Соль	m_{eq}	m_{lim}	m_b	Метод определения a_w	Литература		
1	2	3	4	5	6		
CaBr ₂	7,57	8,62	3,0 (max) 5,5 (min)	Традиционный	[3]		
CaCl ₂	7,41 (6)	10,0	4,0	"	[3]		
	9,80 (4)	14,1					
	10,8						
Ca(NO ₃) ₂	8,41	22,4	6,0	Традиционный	[17]		
CsCl	11,40	11,4	7,0	"	[18]		
		15,0			Расчетный	[3]	
		15,0			"	[8]	
CoI ₂	6,20	9,54	3,0	Традиционный	[20]		
FeCl ₃	6,10	5,1	4,0	"	[3]		
KBr	5,74	14,6	4,5	Капельный	[3]		
KCl	4,83	56,3	4,8	Расчетный	[17]		
		Неясна		Капельный	[7]		
		12,7		"	[11]		
KF	16,70	12,4	9,0	Традиционный	[17]		
		17,1			"	[21]	
		27,0			2,0	Капельный	[3]
KH ₂ PO ₄	1,98	1,98	2,0	Традиционный	[12]		
		0,695			0,4	"	[22]
		0,44			3,0	Расчетный	[23]
KNO ₃	3,84	26,8	3,0	Традиционный	[5]		
		3,84			Расчетный	[24]	
		5,50			"	[25]	
K ₂ SO ₄	0,69	7,43	1,8	Расчетный	[4]		
		2,2			"	[7]	
		0,69			Традиционный	[26]	
LiBr	9,7	27,8	11,0	Капельный	[27]		
LiCl	19,9	62,3	9,5	Расчетный	[20]		
		19,0			Капельный	[28]	
LiI	12,2	85,4	6,0 (max)	"	[27]		
			13,0 (min)				
LiNO ₃	12,4	19,5	6,5	Традиционный	[3]		
MgSO ₄	3,10 (7)	4,86	2,7	"	[3]		
	3,68 (6)	9,10			"	[4]	
		3,48			"	[29]	
MnCl ₂	6,12	8,13	5,0	"	[3]		
		12,0			Капельный	[17]	
		7,70			"	[30]	
MnSO ₄	3,84	17,5	2,8	"	[17]		
		4,97			"	[30]	

1	2	3	4	5	6
NH ₄ Cl	7,39	33,6	6,5	”	[11, 13]
		23,2		”	[17]
NH ₄ H ₂ PO ₄	3,43	5–165	Неясна	”	[12]
NH ₄ HSO ₄	22,4	425	20	Капельный	[31]
(NH ₄) ₃ H(SO ₄) ₂	5,6	14,3	1,6	”	[31]
(NH ₄) ₂ SO ₄	5,82	30,0	3,5	”	[11]
		36,2		”	[17]
		371		”	[31]
		28,2		”	[32]
NaBr	9,18	Неясна	7,2	”	[11]
		20,1		”	[17]
		9,48		Традиционный	[33]
Na ₂ CO ₃	2,77 (10)	4,96	2,5	”	[3]
	4,82 (7)				
NaCl	6,15	14,1	5,0	Капельный	[14]
		13,5		”	[17]
		20,0		Расчетный	[20]
		12,8		Капельный	[21]
NaHSO ₄	2,38	6,4	2,3	Традиционный	[3]
		144		Капельный	[31]
		25,0		”	[31]
NaNO ₃	10,80	34,2	3,5	Расчетный	[4]
		12,8		Капельный	[17]
		4,18		Традиционный	[26]
		14,3		Капельный	[31]
		3,74		Традиционный	[34]
Na ₂ SO ₄	1,96 (10)	12,8			
	3,63 (0)				
RbCl	7,78	7,5	7,5	”	[3]
		17,0		Расчетный	[20]

боте [19] указана не активность воды a_w , а осмотический коэффициент ϕ . Его пересчет в величину a_w не представляет затруднения. Растворимость соли m_{eq} , как и другие концентрации m , указаны в таблице в единицах моляльности: моль \cdot (кг H₂O)⁻¹. Число в скобках при m_{eq} – количество молекул воды в кристаллогидрате. Оно приведено в тех случаях, когда при указанной температуре возникает, в зависимости от концентрации пересыщенного раствора, соль разной водности. Иначе говоря, наряду со стабильной имеется также метастабильная модификация данного вещества. Если существует всего лишь один кристаллогидрат, то количество молекул воды в нем не сообщается. Растворимость кислых солей аммония указана для 30 °С, в остальных случаях – для 25 °С. Все данные об a_w , упоминаемые в таблице, найдены при 25 °С. Исключение составляет работа [17], авторы которой объединили результаты своих исследований активности воды в пересыщенных растворах ряда солей по капельному методу при 20 °С с данными предыдущих работ по «традиционному» изучению a_w в ненасыщенных растворах при 25 °С. Далее в таблице приведена предельная концентрация соли m_{lim} , до которой изучалась активность воды в соответствующей работе. О смысле величины m_b будет сказано дальше.

Концентрационная восприимчивость J_m описывается уравнением [15, 16]

$$J_m = \frac{k_B T}{\mu_m'},$$

где k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура; μ_m' – производная химического потенциала растворенного вещества по его концентрации m , выраженной в единицах моляльности. Смысл этого выражения является достаточно ясным: чем меньше химический потенциал растворенного вещества зависит от его концентрации (чем меньше производная μ_m'), тем «безразличнее» раствор к вариациям концентрации (больше величина концентрационной восприимчивости J_m).

Для μ_m' имеем

$$\mu_m' \approx \Delta\mu_m / \Delta m,$$

здесь $\Delta\mu_m$ – приращение химического потенциала солевого компонента раствора при изменении концентрации раствора на величину $\Delta m = m_2 - m_1$. Этот интервал концентраций выбирали из условия, при котором изменение активности воды в его пределах от a_{w1} до a_{w2} не превышало 0,01 или 0,02. Вычисленное значение $\mu_m'/k_B T$ приписывали середине соответствующего интервала концентраций раствора. Способ расчета $\Delta\mu_m$, основанный на использовании a_w , описан в [15, 16].

Для выяснения тенденции зависимости J_m от m нельзя ограничиться вычислением J_m в пределах области пересыщенных сред. Необходимо также учесть ход изменения концентрационной восприимчивости в ненасыщенном растворе. Наиболее обширными и тщательно выверенными остаются на сегодняшний день таблицы значений активности воды [3] для 200 электролитов, доведенные как минимум до концентрации насыщения раствора. Величины a_w табулированы в [3] с интервалом в 0,01 или 0,02. Указанная детальность этих данных в большинстве случаев оказывается приемлемой. Однако иногда она недостаточна, и приходится обращаться к оригинальным работам. Например, в случае растворов K_2SO_4 в [3] приведены лишь четыре значения a_w с интервалом в 0,01 в пределах составов ненасыщенных растворов, так как растворимость этого вещества в воде составляет всего 0,69 моля \times (кг H_2O)⁻¹. Такого количества величин a_w , разумеется, мало для описываемых вычислений. Между тем в оригинальной работе, отмеченной в таблице, активности воды приведены для 21 концентраций ненасыщенного раствора K_2SO_4 . Для некоторых других веществ в таблице также указаны первичные работы.

Типичная кривая параметра J_m в зависимости от концентрации раствора характеризуется наличием перегиба (рис. 1) при концентрации m_b [15, 16], предшествующей той, при которой раствор переходит в пересыщенное состояние. Этот перегиб характеризуется переходом от выполаживания кривой J_m к увеличению ее крутизны. Точка указанного перегиба находится при концентрации ненасыщенного раствора m_b , близкой к равновесной или отстоящей от равновесной на значительную величину (см. таблицу). В некоторых случаях (см. таблицу) в области ненасыщенных растворов наблюдается максимум J_m с последующим минимумом и дальнейшим возрастанием этого параметра при увеличении концентрации растворов. Причина столь специфического поведения отдельных жидких фаз пока неясна. Какие-либо особенности на кривой J_m при переходе раствора из недосыщенного в пересыщенный не отмечаются ни для одной из рассмотренных жидкостей.

В подавляющем большинстве случаев по достижении некоторой концентрации пересыщенного раствора величина J_m начинает уменьшаться (рис. 1), свидетельствуя, таким образом, о снижении уровня флуктуации концентрации. На примере рис. 1 это выглядит не очень рельефно, однако для других водно-солевых систем такое поведение параметра J_m совершенно отчетливо. Очевидно, это является результатом уменьшения подвижности мо-

лекул в пересыщенном растворе, и именно такой процесс является типичным для высокопересыщенных жидких сред. Лишь в случае отдельных систем (например, раствора CaCl_2) при некотором пересыщении кривая J_m устремляется в бесконечность в согласии с теоретическими представлениями об устойчивости пересыщенных растворов и их строении вблизи критического состояния. Непонятно то, почему только раствор CaCl_2 ведет себя таким образом.

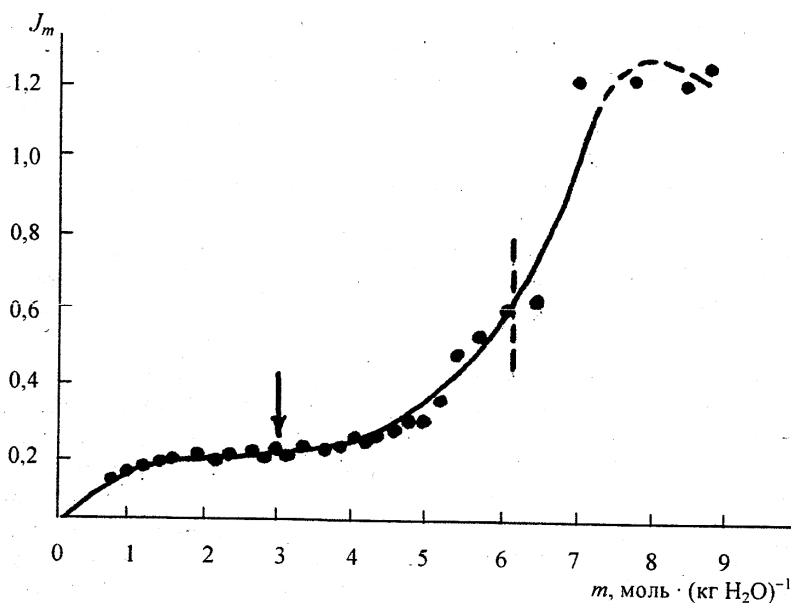


Рис. 1. Зависимость концентрационной восприимчивости J_m от содержания в растворе CO_2 (по [16]).

Стрелка указывает точку перегиба кривой от более пологой к более крутой. Вертикальный пунктирный отрезок – линия раздела ненасыщенных и пересыщенных сред (то же для рис. 2).

Согласно [15, 16], резкое нарастание флуктуаций концентрации в растворе, фиксируемое по точке перегиба на кривой J_m , – признак начала активного образования упомянутых выше кластеров растворенного вещества. Представления о кластерном строении пересыщенных растворов являются укоренившимися [11–14, 35, 36], хотя до сих пор нет единого мнения, при какой концентрации раствора такой процесс начинает интенсивно развиваться: в ненасыщенном, насыщенном или пересыщенном растворе. Концентрация раствора в точке перегиба на кривой J_m выступает, видимо, в качестве объективного параметра, указывающего на начало быстрого ускорения этого процесса.

Рассмотрим концентрационную производную химического потенциала солевого компонента раствора (параметр $\mu_m'/k_B T$), т. е. величину, обратную к J_m , в ее зависимости от концентрации жидкой среды. Волнообразный характер линии $\mu_m'/k_B T$ (рис. 2) отчетливо выявляется на примере абсолютного большинства изученных систем. Лишь в одном-двух случаях он не обнаруживается, возможно, из-за того, что слабо выражен, а точность определения исходных значений a_m , на основании которых определяется параметр $\mu_m'/k_B T$, недостаточно высока.

Волнообразный вид кривой производной химического потенциала $\mu_m'/k_B T$ характерен для размытых фазовых переходов II рода (см. вставку на рис. 2). То что кластерообразова-

ние в растворах является фазовым переходом II рода, обосновано давно [37]. На размытие этого перехода указывалось, согласно [38], еще в 30-х годах XX в. Невозможно представить себе скачкообразный переход из одного фазового состояния в другое при сохранении жидкого характера системы. Потому размытость фазового перехода II рода в жидких средах представляется вполне естественной. Разумеется, при этом сохраняется принципиальное положение теории фазовых переходов: макроскопические фазы, связанные между собой указанным переходом, не могут сосуществовать.

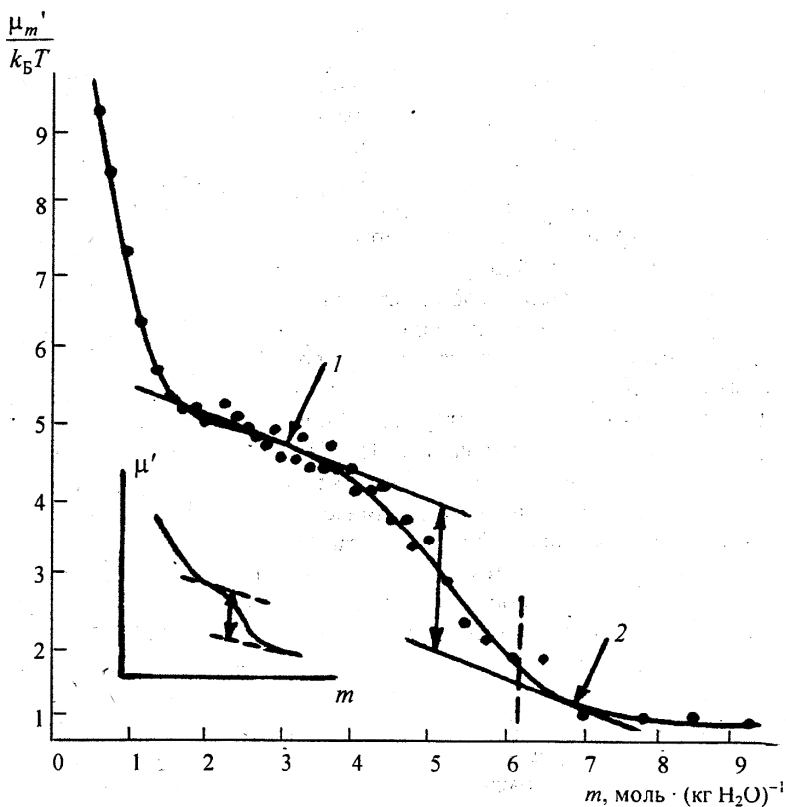


Рис. 2. Относительная производная химического потенциала растворенного вещества по концентрации в зависимости от содержания в растворе CO_2 (по [16]).

Отрезок, обозначенный двумя стрелками, указывает на величину фазового эффекта перехода. На врезке – схема размытого фазового перехода II рода.

Точка 1 на рис. 2, помеченная стрелкой, отвечает концентрации, при которой наблюдается перегиб кривой J_m на рис. 1. То есть эта концентрация соответствует предполагаемому началу указанного фазового перехода. На рис. 2 проведены в точке 1 касательная и далее другая касательная в точке 2, параллельная первой. Интервал концентраций в пределах обеих точек касания принят в [15, 16], согласно работе [38], за интервал, на котором происходит данный фазовый переход. При концентрациях раствора правее точки 2 он предполагается завершенным; иначе говоря, теперь все растворенное вещество вовлечено в кластеры

того или иного размера. За пределами точки 2 происходит, видимо, только их укрупнение. Отличие в трактовке размытого фазового перехода в настоящей работе от той, которая была дана Б. Н. Роловым [38], заключается в том, что Б. Н. Ролов в качестве независимой переменной рассматривал температуру, здесь в качестве такой переменной выступает концентрация раствора.

Вертикальный отрезок, фиксирующий расстояние между обеими касательными, отражает величину фазового эффекта при указанном переходе кластерообразования. Приведем его значения для некоторых веществ:

Соль	CaCl ₂	CoI ₂	FeCl ₃	NaCl
$\Delta(\mu_m/k_B T)$	-0,15	-2,0	-0,05	-0,40

Для отдельных систем в различие положении обеих касательных на графиках, аналогичных рис. 2, является малым и находится в пределах ошибки его определения. Таким образом, фазовый эффект указанного процесса составляет доли энергии теплового движения молекул или сопоставим с ней. Столь низкие его значения свидетельствуют в пользу представлений об аморфизованном характере кластеров солевого компонента в растворе и размытости их границ. Отрицательный знак термодинамического эффекта кластерообразования в растворах был предсказан в [37].

Вопрос о том, что представляет собой переход раствора в пересыщенное состояние, обсуждается давно. В связи с этим изучались различные количественные характеристики жидких сред в окрестности точки их насыщения по солевому компоненту (вязкость, плотность, теплоемкость, электропроводность). В некоторых случаях обнаруживались особенности того или иного рода на соответствующих кривых в указанной точке (изломы, перегибы), в других случаях они не наблюдались [35–37]. По-видимому, особое поведение отмеченных кривых при переходе жидкости в пересыщенное состояние выявляется только тогда, когда активное кластерообразование начинается в непосредственной близости от равновесной концентрации раствора. Лишь при таком условии возникает, видимо, иллюзия того, что особые точки на кривых тех или иных упомянутых физических свойств растворов связаны с точкой перехода раствора в пересыщенное состояние.

На линии как концентрационной восприимчивости J_m (см. рис. 1), так и концентрационной производной химического потенциала $\mu_m/k_B T$ (см. рис. 2) не наблюдается какая-либо особенность при концентрации насыщения раствора. То же самое выявлено для всех остальных жидких систем, фигурирующих в таблице. Аналогичным характером обладают кривые теплоемкости растворов при переходе жидкости в пересыщенное состояние [39]. Напомним, что теплоемкость отражает энтропию системы, т. е. в теплоемкости суммируется беспорядок любого рода в системе. Итак, все рассмотренные данные указывают на то, что на границе между ненасыщенным и пересыщенным растворами не происходят какие-либо радикальные структурные преобразования раствора, его строение изменяется монотонно.

Таким образом, в настоящее время имеется возможность достаточно точно вычислить движущую силу кристаллизации большого ряда солей из водных растворов (см. таблицу). В случае других систем для приближенного расчета этого параметра можно воспользоваться методами, описанными в упомянутых выше соответствующих работах. Использование описанных численных данных, характеризующих пересыщенные растворы, позволило более определенно представить себе строение пересыщенных жидких сред.

Summary

Trévis E. B. Thermodynamic properties of supersaturated water-salt solutions and some conclusions on the structure of supersaturated liquid media (review).

The list of literature references on information of water activity in supersaturated solutions of 30 salts is given. Such data enable the possibility for precise calculation of crystallization driving force. The plot of the parameter characterizing the fluctuation level of salt concentration in the solution (the concentration susceptibility of the solution) has the inflection by the concentration before the solution transition in the supersaturated state. This inflection reflects the beginning of strong cluster formation of salts molecules in the solution. The concentration of the solution was found in the inflection point for all 30 salts. The line of derivative of salt chemical potential in the solution in its dependence from solution concentration has the wave-like character. It is the sign that the process of cluster formation in the solution can be considered as the diffuse phase transition of the second order. Plots of both parameters by the equilibrium concentration of the solution in all cases have a smooth view that indicates the absence of abrupt changes in the structure of the solution by its transition in a supersaturated state.

Литература

1. Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах // Науч. докл. Ин-та геологии Коми филиала АН СССР. Сыктывкар, 1971. 2. Асхабов А. М. Основы кватерной теории кристаллообразования // Труды Ин-та геологии Коми науч. центра Уралск. отделения РАН. Сыктывкар, 2001. Вып. 107.
3. Вознесенская И. Е., Микулин Г. И. Таблицы активности воды в растворах сильных электролитов при 25 °C // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г. И. Микулина. Л., 1968. 4. Здановский А. Б. Новый метод расчета растворимостей солей в многокомпонентных растворах // Труды Всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии. Л., 1949. Вып. 21. 5. Sangster J., Teng T. T., Lenzi F. A general method of calculating the water activity of supersaturated aqueous solutions from ternary data // Can. J. Chem. 1973. Vol. 51, N 16. 6. Lenzi F., Tran T. T., Teng T. T. The water-activity of supersaturated aqueous solutions of NaCl, KCl, and K₂SO₄ at 25 °C // Can. J. Chem. 1975. Vol. 53, N 20. 7. Микулин Г. И., Вознесенская И. Е. Теория смешанных растворов электролитов, подчиняющихся правилу Здановского // Вопросы физической химии растворов электролитов / Под ред. Г. И. Микулина. Л., 1968.
8. Tran T. T., Lenzi F. Methods of estimating the water activity of supersaturated aqueous solutions // Can. J. Chem. Eng. 1974. Vol. 52, N 6. 9. Vera J. H. A simple method for estimation of thermodynamic properties of concentrated and supersaturated aqueous solutions of NaCl and KCl // Can. J. Chem. Eng. 1977. Vol. 55, N 4. 10. Rubel G. O. Measurement of the condensational growth of single hygroscopic acid aerosol droplets // J. Aerosol Sci. 1981. Vol. 12, N 6.
11. Izmailov A. F., Myerson A. S., Na H. S. Supersaturated electrolyte solutions: Theory and experiment // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 52, N 4. 12. Bohenek M., Myerson A.S., Sun W. M. Thermodynamics, cluster formation and crystal growth in highly supersaturated solutions of KDP, ADP and TGS // J. Crystal Growth. 1997. Vol. 179, N 1. 13. Myerson A. S., Izmailov A. F., Na H. S. Thermodynamic studies of levitated microdroplets of highly supersaturated electrolyte solution // J. Crystal Growth. 1996. Vol. 166, N 1–4. 14. Na H. S., Arnold S., Myerson A. S., Allan S. Cluster formation in highly supersaturated solution droplets // J. Crystal Growth. 1994. Vol. 139, N 1/2. 15. Трейвус Е. Б. О предкристаллизационном состоянии водно-солевых растворов // Кристаллография. 2001. Т. 46, № 6. 16. Трейвус Е. Б. Флуктуации концентрации солей в широкой области составов их водных растворов, включая пересыщенные // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76, № 4. 17. Cohen M. D., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Studies of concentrated electrolyte solutions using the electrodynamic balance. 1. Water activities for single-electrolyte solutions // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91, N 17.
18. Rard J. A., Clegg S. L. Critical evaluation of the thermodynamic properties of aqueous calcium chloride. 1. Osmotic and activity coefficients of 0–10,77 mol · kg⁻¹ aqueous calcium chloride solutions: at 298,15 K and correlation with extended Pitzer ion-interaction models // J. Chem. Eng. Data. 1997. Vol. 42, N 5. 19. Stokes R. H., Robinson R. A. Ionic hydration and activity in electrolyte solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70, N 5. 20. Hidalgo A. F., Orr C. Method for predicting the properties of supersaturated solutions of the alkali chlorides // J. Chem. Eng. Data. 1968. Vol. 13, N 1.
21. Tang I. N., Munkelwitz H. R., Wang N. Water activity measurements with single suspended droplets: the NaCl–H₂O and KCl–H₂O system // J. Coll. Interface Sci. 1986. Vol. 114, N 2. 22. Резник Ф. Я., Вутеева Л. Н., Вознесенская И. Е. Термодинамическая характеристика водных растворов моно-, ди- и тризамещенных фосфатов калия // Труды Науч.-исслед. и проектн. ин-та основной химии (НИОХИМ). Харьков, 1974. Т. 34. 23. Масальская Л. П., Ахумов Е. И., Карпенко Г. В., Полторацкий Г. М. Активности воды в растворах йодата калия // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44, № 12. 24. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов / Пер. с англ.; Под ред. А. Н. Фрумкина. М., 1963.
25. Tuech J., Combet S. Étude thermodynamique des solutions aqueuses de nitrate de potassium jusqu'au-delà de la saturation // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1976. Vol. 73, N 9–10. 26. Robinson R. A., Wilson J. M., Stokes R. H. The activity coefficients of lithium, sodium and potassium sulfate and sodium thiosulfate at 25° from isopiestic vapor pressure measurements // J. Amer. Chem. Soc. 1941. Vol. 63, N 4. 27. Richardson C. B., Kurtz C. A. A novel isopiestic measurement of water activity in concentrated and supersaturated lithium halide solutions // J. Amer. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, N 22.
28. Dieter H., Gelen H. Zur Kenntnis der chemischen Potentiale einiger Alkalisalze in wäßriger Lösung und der Berechnung chemischer Potentiale aus Dampfdruckmessungen // Z. Phys. Chem. (DDR). 1952. Bd 200, N 1. 29. Archer D. G., Rard J. A. Isopiestic investigation of osmotic and activity coefficients of aqueous MgSO₄ · H₂O (cr) at 298,15 K: thermodynamic properties of the MgSO₄ + H₂O system to 440 K // J. Chem. Eng. Data. 1998. Vol. 43, N 5.

30. Rard J. A. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous MnCl_2 , MnSO_4 and RbCl at 25°C // *J. Chem. Eng. Data*. 1984. Vol. 29, N 4. 31. Tang I. N., Munkelwitz H. R. Water activities, densities, and refractive indices of aqueous sulfate and sodium nitrate droplets of atmospheric importance // *J. Geophys. Res. Ser. D*. 1994. Vol. 99, N 9. 32. Clegg S. L., Ho S. S., Chan Ch. K., Brimblecomb P. Thermodynamic properties of aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to high supersaturation as a function of temperature // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. Vol. 40, N 5. 33. Rard J. A., Archer D. G. Isopiestic investigation of the osmotic and activity coefficients of aqueous NaBr and solubility of $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cr) at $298,15\text{ K}$: thermodynamic properties of the $\text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ system over wide range of temperature and pressure // *J. Chem. Eng. Data*. 1995. Vol. 40, N 1. 34. Rard J. A., Clegg S. L., Palmer D. A. Isopiestic determination on the osmotic coefficients of Na_2SO_4 (aq) at 25° and 50°C , and representation with ion-interaction (Pitzer) and mole fraction thermodynamic models // *J. Solut. Chem.* 2000. Vol. 29, N 1. 35. Ефанов Л. Н. Модель переохлажденного раствора // *Журн. физ. химии*. 1992. Т. 66, № 9. 36. Мелихов И. В., Козловская Э. Д., Кутепов А. М. и др. Концентрированные и насыщенные растворы. М., 2002. 37. Пунин Ю. О. К вопросу образования кластеров в пересыщенных растворах // *Кристаллография и кристаллохимия* / Отв. ред. В. А. Франк-Каменецкий. Л., 1973. Вып. 2. 38. Ролов Б. Н. Размытые фазовые переходы. Рига, 1972. 39. Трейбус Е. Б. Связь мольной изобарной теплоемкости водно-солевых растворов с флуктуациями концентрации // *Журн. физ. химии*. 2003. Т. 77, № 11.

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2004 г.