

УДК 66.012–52.063

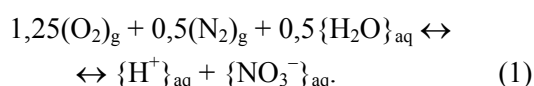
Г. Ф. Пинаев, доктор химических наук, профессор (БГТУ)

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЭКСЕРГИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В статье обращено внимание на тот факт, что существующие системы стандартных эксергий химических элементов не вполне корректны термодинамически, индикаторами чего служат отрицательные величины эксергий нитратов и некоторых других веществ. Причиной этого является взаимная неравновесность важнейших компонентов энвиронмента – кислорода и азота в атмосфере и воды в океане, обладающих термодинамической вероятностью химического взаимодействия по реакции фиксации азота кислородом в водной океанической среде с образованием азотной кислоты или нитрат-иона. В работе рассчитаны равновесные содержания и молярные эксергии  $O_2$  и  $N_2$  в атмосфере и концентрация иона  $NO_3^-$  в океанической воде, предназначенные для дальнейшего совершенствования систем стандартных эксергий химических элементов. Показано, что и атмосферный воздух, и  $O_2$  в воздухе являются обладателями положительной эксергии, т. е. носителями работоспособности, и не должны считаться «даровыми ресурсами».

In the article paid attention to the fact that the existing systems of standard exergies for chemical elements are not quite correct thermodynamically, it indicated by negative values the exergies of and nitrate salts and some other substances. The reason is that the most important components of environment – both oxygen and nitrogen in the atmosphere, and water in the ocean – have thermodynamic probability of the chemical interaction upon the sequestration reaction of nitrogen with oxygen and with ocean water to form nitric acid or nitrate ion. In this work there were calculated and the equilibrium concentrations of both  $O_2$  and  $N_2$  in the atmosphere, and the equilibrium concentrations of  $NO_3^-$ -ion in the ocean water, and the standard molar exergies of  $O_2$  and  $N_2$ , intended for improvement the system of standard exergies for the chemical elements. The result obtained that and the air and  $O_2$  in the air are the owners of the positive exergy, and they are carriers of workability, and the air and  $O_2$  in the air should not be regarded as “gifts” resource.

**Введение.** К настоящему времени ведущими специалистами по системам стандартных эксергий химических элементов [1–4, 11] признано, что современная концепция эксергии не учитывает термодинамическую вероятность самопроизвольного протекания химического взаимодействия между компонентами атмосферы (азотом и кислородом) и водой в океане, согласно стехиометрическому уравнению реакции



Первым на возможность протекания реакции (1) в океане указал Силлен [12].

Попытки учесть реакцию (1) были приняты немецкими исследователями, обзор которых был сделан Арндтсом [13], однако предложения о пересмотре сложившейся системы стандартных эксергий элементов не последовало, так как это противоречит концепции эксергии, согласно которой существующая окружающая среда признается уровнем отсчета эксергий для каждого ее компонента независимо от того, находятся ли компоненты в состоянии термодинамического равновесия по отношению друг к другу или нет.

Арндтс обратил внимание, что при отсутствии состояния равновесия в окружающей среде (энвиронменте) компоненты могут производить работу и, следовательно, их эксергии

не равны нулю, что нарушает один из фундаментальных постулатов эксергетической концепции. Сказанное относится по крайней мере к элементам азоту и кислороду, эксергии которых в атмосфере – несмотря на возможность их участия в реакции (1) и наличие благодаря этому потенциала работоспособности относительно друг друга – принимаются равными нулю.

Поэтому последующий пересмотр стандартных эксергий для  $O_2$  и  $N_2$ , а затем и для остальных элементов, стандартные эксергии которых через цепочку взаимосвязей в схеме их расчета зависят от эксергий  $O_2$  и  $N_2$ , необходим по логике эксергетической парадигмы.

Для признания важности такого пересмотра («перестройки») необходимо некое международное согласие, достижение которого, можно полагать, является лишь вопросом времени.

Учитывая сказанное, задачей данной работы являются расчеты равновесия реакции (1) при различных рН и на этой основе пересмотр существующих величин стандартных эксергий  $O_2$  и  $N_2$ .

*Планетарные данные.* По аналогии с реакциями  $CO_2$  в гидросфере реакцию (1) можно назвать реакцией секвестрации азота кислородом в морской воде, однако более обычными ее названиями являются реакция фиксации азота, или реакция нитрификации. Считается, что в реальных условиях при температурах  $\sim 300$  К

протекания реакции (1) не наблюдается, и, следовательно, наше рассмотрение характеризует лишь термодинамическую вероятность прохождения реакции (1) при отсутствии протекания других возможных сопутствующих реакций.

К факторам, сопутствующим прохождению реакции (1), можно отнести воздействие возможных катализаторов и нейтрализацию иона  $H^+$  щелочными компонентами океанической воды – растворенными в океанической воде карбонатами, бикарбонатами и гидроксидами кальция и магния, учитывая также баланс контактирующих с водной средой твердых карбонатов кальция и магния в составе донных отложений и рифов.

Протеканию реакции (1) препятствуют кинетические ограничения при низких температурах, а также процессы денитрификации в водной океанической среде при активном участии веществ со свойствами восстановителей  $NO_3^-$ -иона – углеводов, других органических веществ, фитопланктона и других микроорганизмов в океане.

Принимаем величины глобальных масс компартиментов энвиронмента, согласно [14]:

- 1) масса океана  $m(oc.) = 1400 \cdot 10^{18}$  т;
- 2) масса атмосферы  $m(atm.) = 5,3 \cdot 10^{18}$  т.

**Основная часть. Расчет равновесий реакции (1).** Состав океанической воды очень сложен [14], включает специи всех естественных нерадиоактивных и долгоживущих радиоактивных химических элементов и продуктов их распада и является результатом взаимодействия водного океанического слоя средней толщиной 3,8 км с минеральным тектонически подвижным ложем океана, характеризующимся практически непрерывными вулканическими выделениями газообразных и лавовых потоков веществ в океан.

Ввиду отсутствия компьютерной программы расчетов тотальных океанических равновесий для различных заданных условий взаимодействия океана с атмосферой и донными отложениями для выполнения указанных расчетов химические и фазовые взаимодействия в глобальной мега-системе атмосфера – океан моделируем энвиронментным микрореактором, в котором воссоздана замкнутая физико-химическая система из воздуха и океанической воды упрощенного химического состава, взятых в том же соотношении масс, как и соотношения приведенных выше глобальных масс атмосферы и океана, и вмещающих 1 кмоль воздуха и пропорциональное количество океанической воды, при стандартной температуре  $T = 298,15$  К и при стандартном давлении  $P = 101,325$  кПа.

**Исходные данные для расчета равновесия реакции (1).** Состав влажной атмосферы (мо-

лярные доли, %) [11]:  $O_2 - 20,54$ ,  $N_2 - 76,34$ ,  $Ar - 0,92$ ,  $CO_2 - 0,0335$ ,  $H_2O - 2,17$ .

Молярная масса сухой атмосферы [14] составляет 28,966 кг/кмоль, молярная масса влажной атмосферы –

$$28,966 \cdot (1 - 0,0217) + \\ + 18,015 \cdot 0,0217 = 28,73 \text{ кг/кмоль.}$$

Удельный объем океанической воды ( $m^3$ ), контактирующий с 1 кмоль атмосферного воздуха

$$v = 28,73 \cdot 1400 \cdot 10^{18} / (1,023337 \times \\ \times 5,3 \cdot 10^{18}) = 7,416 \text{ м}^3/\text{кмоль.}$$

*Термохимические характеристики реактантов реакции (1)* [15]:

– стандартные энергии Гиббса образования реактантов реакции (1),  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ :  $\Delta_f G^\circ(O_2, g, 298,15 \text{ K}) = 0$ ,  $\Delta_f G^\circ(N_2, g, 298,15 \text{ K}) = 0$ ,  $\Delta_f G^\circ(H^+, aq., 298,15 \text{ K}) = 0$ ,  $\Delta_f G^\circ(OH^-, aq., 298,15 \text{ K}) = -157,224$ ,  $\Delta_f G^\circ(H_2O, l, 298,15 \text{ K}) = -237,129$ ,  $\Delta_f G^\circ(NO_3^-, aq., 298,15 \text{ K}) = -108,74$ ;

– коэффициенты активности реактантов реакции (1) в океанической воде при стандартной солености 35‰ [11, 15, 16]:  $\gamma(H^+) = 0,723$ ,  $\gamma(OH^-) = 0,625$ ,  $\gamma(NO_3^-) = 0,62$ ,  $\gamma(H_2O) = 0,98$ .

Дополнительные характеристики океанической воды:

- 1) кислотность среды  $pH = 8,12$ ;
- 2) средняя плотность  $\rho = 1,023337 \text{ т/м}^3$ ;
- 3) концентрация нитрат-иона  $C(NO_3^-) = 3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$  (или  $\text{кмоль/м}^3$ ) [14].

**Варианты режимов протекания реакции (1).** В расчетах равновесных состояний энвиронмента в зоне контакта атмосфера – океан рассмотрены следующие варианты режимов осуществления реакции (1):

*вариант 1* – без дополнительных концентрационных ограничений;

*вариант 2* – с заданным показателем кислотности среды  $pH = 8,12$ , согласно [11].

*Расчеты равновесий реакции (1).* Расчеты ведем относительно базиса 1 кмоль атмосферного воздуха на основе уравнения стехиометрического баланса энергий Гиббса реактантов реакции (1) [9, 10]:

$$-1,25 \cdot G(O_2) - 0,5 \cdot G(N_2) - 0,5 \cdot G(H_2O) + \\ + G(H^+) + G(NO_3^-) = 0, \quad (2)$$

где  $G(O_2)$ ,  $G(N_2)$ ,  $G(H_2O)$ ,  $G(H^+)$ ,  $G(NO_3^-)$  – аналитические или численные величины химических потенциалов (парциальных молярных энергий Гиббса) специй  $O_2$  и  $N_2$  в атмосфере или специй  $H_2O$ ,  $H^+$ ,  $NO_3^-$  в океане в состоянии равновесия реакции (1), полученные после подстановки вышеприведенных термодинамических констант в исходные выражения,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ :

$$G(\text{O}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{O}_2, \text{g}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln N(\text{O}_2) = 0 + 2,4789 \cdot \ln((0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)), \quad (3)$$

$$G(\text{N}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{N}_2, \text{g}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln N(\text{N}_2) = 0 + 2,4789 \cdot \ln((0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)), \quad (4)$$

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln a(\text{H}_2\text{O}) = -237,129 + 2,4789 \cdot \ln 0,98 = -237,179, \quad (5)$$

$$G(\text{H}^+) = \Delta_f G^\circ(\text{H}^+, \text{aq.}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln a(\text{H}^+) = 0 + 2,4789 \cdot \ln(y \cdot \gamma(\text{H}^+) / \nu + \exp_{10}(-\text{pH})) = 2,4789 \cdot ((\ln(y \cdot 0,723 / 7,416) + \exp_{10}(-8,12)) = -5,7709 + 2,4789 \cdot \ln(y + 7,7809 \cdot 10^{-8}), \quad (6)$$

$$G(\text{NO}_3^-) = \Delta_f G^\circ(\text{NO}_3^-, \text{aq.}, 298,15 \text{ K}) + RT \cdot \ln a(\text{NO}_3^-) = -108,74 + 2,478926 \cdot \ln(y \cdot \gamma(\text{NO}_3^-) / \nu) = -114,89189 + 2,478926 \cdot \ln y. \quad (7)$$

Результаты подстановки выражений (3)–(7) в (2):

$$-1,25 \cdot 2,4789 \cdot \ln((0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) - 0,5 \cdot 2,4789 \cdot \ln((0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) - 0,5 \cdot (-237,179) - 5,7709 + 2,4789 \cdot \ln(y + 7,781 \cdot 10^{-8}) - 114,8919 + 2,4789 \cdot \ln y = 0, \quad (8)$$

$$-1,25 \cdot \ln((0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) - 0,5 \cdot \ln((0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y)) + \ln(y + 7,781 \cdot 10^{-8}) + \ln y = 0,83637. \quad (9)$$

Преобразуем (9) в уравнение «закона действия масс для равновесий» (ЗДМ-Р):

$$y \cdot (y + 7,781 \cdot 10^{-8}) \cdot (1 - 1,75 \cdot y)^{1,75} / ((0,2054 - 1,25 \cdot y)^{1,25} \cdot (0,7634 - 0,5 \cdot y)^{0,5}) = 2,308, \quad (10)$$

где 2,308 – комбинированная константа равновесия реакции (1).

Для решения этого и последующих уравнений использована программа Maple 14.

**1-й вариант протекания реакции (1).** Как указано выше, в данном варианте отсутствуют какие-либо концентрационные ограничения и рабочим уравнением ЗДМ-Р является уравнение (10).

**Результаты решения 1-го варианта.** Равновесный мольный пробег реакции (1)  $y(1) = 0,149455$  кмоль.

Равновесные мольно-долевые содержания  $N$  и молярные концентрации  $C$  специй:

– кислород:

$$N(\text{O}_2) = (0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,0252 \text{ (2,52\%)}, \quad (11)$$

– азот:

$$N(\text{N}_2) = (0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,9326 \text{ (93,26\%)}, \quad (12)$$

– нитрат-ион:

$$C(\text{NO}_3^-) = y / \nu = 0,02015302 \text{ M}. \quad (13)$$

Кислотность среды:

$$C(\text{H}^+) = (y + 0,7781 \cdot 10^{-7}) / \nu = 0,02015 \text{ M}, \quad (14)$$

$$\text{pH} = -\lg(C(\text{H}^+) \cdot \gamma(\text{H}^+)) = 1,8365. \quad (15)$$

Молярные эксергии:

– кислород:

$$W(\text{O}_2) = -RT \cdot \ln(N(\text{O}_2)) = 9,1284 \text{ кДж/моль}, \quad (16)$$

– азот:

$$W(\text{N}_2) = -RT \cdot \ln(N(\text{N}_2)) = 0,1325 \text{ кДж/моль}. \quad (17)$$

Как видим, при реализации 1-го варианта осуществления реакции фиксации азота, т. е. без концентрационных ограничений, что аналогично проведению реакции (1) при участии воздуха и дистиллированной воды, содержание кислорода в равновесной атмосфере должно уменьшиться до величины 2,52%, а содержание азота должно возрасти до 93,26%. Таким содержаниям кислорода и азота отвечают величины стандартных эксергий  $W(\text{O}_2) = 9,1284$  кДж/моль и  $W(\text{N}_2) = 0,13248$  кДж/моль, т. е. эксергия кислорода увеличилась, а эксергия азота уменьшилась по сравнению с принятыми в настоящее время величинами 3,95 и 0,692 кДж/моль соответственно [1–11].

В таком равновесном состоянии энвиронмента океаническая вода превратится в раствор азотной кислоты с концентрацией 0,02015 кмоль/м<sup>3</sup>, а pH упадет до величины 1,8365.

Развитию такого катастрофического для биосферы Земли сценария в прошлом могло помешать взаимодействие  $\text{HNO}_3$  с карбонатами кальция и магния (растворенными бикарбонатами, кристаллическими карбонатами в составе донных отложений и рифов), в результате чего pH морской воды достигло современного значения 8,12. Такой режим в океане можно назвать «буферным», что соответствует указанному выше 2-му варианту протекания реакции (1), к рассмотрению которого и переходим.

**2-й вариант протекания реакции (1).** Как указано выше, в данном варианте реакция (1) протекает при pH = 8,12. Этому случаю соответствует уравнение (18), полученное подстановкой  $y = 0$  в выражение (6) для  $C(\text{H}^+)$  и далее в уравнение (10):

$$7,781 \cdot 10^{-8} \cdot y \cdot (1 - 1,75 \cdot y)^{1,75} / ((0,2054 - 1,25 \cdot y)^{1,25} \cdot (0,7634 - 0,5 \cdot y)^{0,5}) = 2,308. \quad (18)$$

**Результаты решения 2-го варианта.** Равновесный мольный пробег реакции (1) по 2-му варианту процесса:  $y(2) = 0,16431986$  кмоль.

Равновесные мольно-долевые содержания  $N$  и молярные концентрации  $C$  специй:

– кислород:

$$N(\text{O}_2) = (0,2054 - 1,25 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,253 \cdot 10^{-6} \text{ (2,53} \cdot 10^{-5}\% \text{, 0,253 ppm)},$$

– азот:

$$N(N_2) = (0,7634 - 0,5 \cdot y) / (1 - 1,75 \cdot y) = 0,9562 \text{ (95,62\%)},$$

– нитрат-ион:

$$C(NO_3^-) = y / \nu = 0,02216 \text{ М.}$$

Кислотность среды:

$$C(H^+) = (y + 0,7781 \cdot 10^{-7}) / \nu = 1,049 \cdot 10^{-8} \text{ М,}$$

$$pH = -\lg(C(H^+) \cdot \gamma(H^+)) = 8,12.$$

Молярные эксергии:

– кислород:

$$W(O_2) = -RT \cdot \ln(N(O_2)) = 37,66 \text{ кДж/моль,}$$

– азот:

$$W(N_2) = -RT \cdot \ln(N(N_2)) = 0,111 \text{ кДж/моль.}$$

Характеристики 2-го варианта равновесия реакции (1) аналогичны характеристикам 1-го варианта, но выражены более контрастно. Содержание  $O_2$  в атмосфере падает до величины  $2,53 \cdot 10^{-5}\%$ , или 0,253 ppm, а содержание  $N_2$  возрастает до 95,62%. Концентрация иона  $NO_3^-$  увеличивается до 0,02216 М, а  $pH = 8,12$ , т. е. сохраняется на заданном уровне, что свидетельствует о высокой точности полученного решения уравнения (18). Данному решению отвечают следующие найденные величины стандартных мольных эксергий компонентов атмосферы:  $W(O_2) = 37,66$  кДж/моль,  $W(N_2) = 0,111$  кДж/моль.

Из полученных результатов в качестве характеристик расчетной равновесной атмосферы в контакте с океаном принимаем характеристики 2-го варианта осуществления реакции (1). 1-й вариант отклоняем из-за найденной расчетом нереально высокой кислотности воды ( $pH = 1,84$ ), которая в природных условиях нейтрализуется карбонатами.

Полученное достаточно высокое численное значение для мольной эксергии  $O_2$  позволяет считать, что значительной мольной эксергией обладает и атмосферный воздух, в расчете которой не пренебрегаем и вкладом азота:

вклад  $O_2$ :

$$w(O_2) = 0,2054 \cdot (37,66 + 2,4789 \cdot \ln 0,2054) = 6,9294 \text{ кДж/моль,}$$

вклад  $N_2$ :

$$w(N_2) = 0,7634 \cdot (0,111 + 2,4789 \cdot \ln 0,7634) = -0,5582 \text{ кДж/моль.}$$

Молярная эксергия атмосферного воздуха

$$W(\text{air}) = 6,9294 - 0,5582 = 6,37 \text{ кДж/моль.}$$

**Заключение.** Выполнены расчеты равновесия реакции фиксации азота в океанической среде в присутствии кислорода при стандартных условиях – температуре 298,15 К, давлении 101,325 кПа и  $pH = 8,12$ , а именно:

1) равновесные мольно-долевые содержания  $N$  и молярные концентрации  $C$  специй:

– кислород:

$$N(O_2) = 0,2527 \cdot 10^{-6} \text{ (2,527} \cdot 10^{-5}\%, 0,253 \text{ ppm),}$$

– азот:

$$N(N_2) = 0,9562 \text{ (95,62\%)},$$

– нитрат-ион:

$$C(NO_3^-) = 0,02216 \text{ М;}$$

2) эксергии кислорода, азота и воздуха, кДж/моль:  $W(O_2) = 37,66$ ,  $W(N_2) = 0,111$ ,  $W(\text{air}) = 6,37$ .

Показано, что в равновесной атмосфере содержание  $O_2$  должно быть очень малым – 0,253 ppm. Этот результат явно контрастирует с высоким и практически стационарным (по меркам человеческой жизни) содержанием кислорода в атмосфере Земли ( $\approx 21$  мол. %) и малым содержанием нитрат-иона в океанической воде ( $3 \cdot 10^{-5}$  М), что свидетельствует прежде всего о крайне неравновесном состоянии кислорода в атмосфере и объясняет наличие у кислорода значительной эксергии и в свободном состоянии, и в составе воздуха. Отсюда следует, что воздух не является «даровым» вещественным потоком.

Анализ механизма сохранения высокого содержания  $O_2$  в атмосфере выходит за пределы данной статьи, но не вызывает сомнений большая роль процессов денитрации в океане и почве под действием органических восстановителей, образующихся за счет фотосинтеза из  $CO_2$  под действием необратимого потока лучевой энергии Солнца и жизнедеятельности фитофлоры.

### Литература

1. Szargut, J. Exergy Method. Technical and Ecological Applications / J. Szargut. – Boston: WIT PRESS: Southhampton, 2005.
2. Szargut, J. Chemical Exergies of the Elements / J. Szargut // Applied Chemistry. – 1989. – Vol. 32. – P. 269–286.
3. Szargut, J. International progress in second law analysis / J. Szargut // Energy. – 1980. – Vol. 5. – P. 709–718.
4. Szargut, J. Standard chemical exergy of some elements and their compounds based upon the concentration in the Earth's crust / J. Szargut // Bull. Polish Acad. Sci., Techn. Ser. – 1987. – Vol. 35. – P. 53–60.
5. Szargut, J. Exergy / J. Szargut, R. Petela. – Warsaw: WNT, 1965.

6. Evaluation of reference exergies for the elements / H. Kameyama [et al.] // *Appl. Energy*. – 1982. – Vol. 11. – P. 69–82.
7. Szargut, J. L'énergie utilisable des substances chimiques inorganiques / J. Szargut, K. Dziedziniwicz // *Entropie*. – 1971. – Vol. 40. – P. 14–23.
8. Szargut, J. Calculation of the standard chemical exergy of some elements and their compounds upon the sea water as a datum level substance / J. Szargut, D. R. Morris // *Bull. Pol. Acad. Sci., Techn. Ser.* – 1985. – Vol. 33. – P. 293–305.
9. Pinaev, G. F. Standard reference exergies of chemical elements in the oceanic reference medium. I. Consideration of modern hydrochemical data on the concentrations of elements in the oceanic medium and the deviation of their reactivity from the neutral one / G. F. Pinaev // *J. of Engineering Phys. and Thermophysics*. – 2006. – Vol. 79. – P. 1028–38.
10. Pinaev, G. F. Standard reference exergies of chemical elements in the oceanic reference medium. II. Estimation of the equilibrium of ecospecies in the oceanic medium / G. F. Pinaev // *J. of Engineering Phys. and Thermophysics*. – 2006. – Vol. 79. – P. 1039–49.
11. Rivero, R. Standard chemical exergy or elements updated / R. Rivero, M. Garfias // *Energy*. – 2006. – Vol. 31. – P. 3310–26.
12. Sillen, L. G. Regulation of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in the atmosphere – thoughts of a laboratory chemist / L. G. Sillen // *Tellus*. – 1966. – Vol. 18, N 2. – P. 198–206.
13. Ahrendts, J. Reference states / J. Ahrendts // *Energy*. – 1980. – Vol. 5. – P. 667–77.
14. *Encyclopedia of Oceanic Sciences* / ed. K. K. Turekian // *Acad. Press Elsevier*. – 2001. – Vol. 1–6.
15. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> organic substances in SI units // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1982. – Vol. 11, N 2.
16. Turner, D. R. *Marine Electrochemistry* / D. R. Turner, M. Whitfield. – New York: John Wiley & Sons Ltd, 1981.

*Поступила 22.02.2013*