



MODELE DE PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE SOLUTIONS AQUEUSES ELECTROLYTIQUES ♦

L., Ben Gaïda*, J.-B., Gros, C. G., Dussap

Laboratoire de Génie Chimique et Biochimique, Université Blaise Pascal, CUST, 24 avenue des Landais, BP 206, 63174 Aubière cedex, France

*Correspondance: Lamia.Bengaida@univ-bpclermont.fr

Abstract: A new chemical-physical group contribution model for activity coefficient is proposed to estimate the equilibrium properties of aqueous solutions containing electrolytes. The chemical part of the model accounts for the hydration equilibrium of water and ions with the formation of ions n-water complexes in a single stage process; n, the hydration number, and K, the hydration equilibrium constant, are the two independent parameters in this part. The physical part of the model is the UNIFAC group-contribution model for short range interactions. Each ion is considered as a group. Long range interactions are accounted for by a Pitzer (Debye and Hückel theory) contribution. The model is compared to experimental data including water activity, osmotic coefficients, activity coefficients, and pH etc. of binary concentrated electrolyte solutions (20M NaOH, 16M HCl, etc.).

Keywords: *aqueous solutions, electrolytes, equilibrium properties, physical-chemical model, hydration*

Résumé : Un nouveau modèle de coefficients d'activité a été développé pour représenter les propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses contenant des électrolytes. Ce modèle comprend une partie chimique qui tient compte de l'hydratation des espèces par l'eau.

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

L'équilibre d'hydratation conduit à la formation, en une seule étape, d'un complexe ion n-hydraté ; n, le nombre d'hydratation de l'ion et K, la constante d'équilibre d'hydratation sont les deux paramètres indépendants de cette partie chimique. Dans la partie physique du modèle, l'écart à l'idéalité des solutions est décrit par le modèle de contribution de groupe UNIFAC pour les interactions moléculaires de courte portée. Chaque ion constitue un groupe. Les interactions de longue portée sont traduites par le terme de Pitzer, basé sur le modèle de Debye-Hückel. Le modèle permet de prédire des propriétés telles que : l'activité de l'eau, les coefficients osmotiques, les coefficients d'activité, le pH, etc. Les résultats de la prédiction ont montré une très bonne adéquation avec les données expérimentales, sur tout le domaine de concentration, jusqu'à la limite de solubilité des solutés (20M pour NaOH, 16M pour HCl, etc.).

Mots-clés : *solutions aqueuses, électrolytes, propriétés thermodynamiques, modèle physico-chimique, hydratation.*

INTRODUCTION

La conception et le calcul des installations industrielles faisant intervenir des électrolytes nécessitent une bonne compréhension des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses électrolytiques. C'est le cas pour des opérations de précipitation, ou de cristallisation, qui mettent en jeu des solutions très concentrées. Ces solutions n'ont pas un comportement de solutions idéales. Les déviations à l'idéalité résultent pour une large part, à faible concentration, des interactions de longue portée entre anions et cations, de la solvatation des ions, voire de la formation de groupes d'ions. Mais il s'y ajoute les interactions dues aux forces d'attractions s'exerçant entre les molécules de solvant et celles dues aux forces de répulsion, forces dites de courte portée.

Plusieurs théories prédictives ont été proposées pour décrire l'écart à l'idéalité des solutions électrolytiques, à des concentrations relativement faibles (jusqu'à 1M), lorsque les interactions de longue portée dominent. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les modèles de Debye et Hückel [1], Meissner et Tester [2], Pitzer [3], Bromley [4], Goldberg [5], et Zemaitis et al. [6]. À des concentrations supérieures, ces modèles doivent être complétés pour rendre compte de toutes les interactions mises en jeu. Le modèle de Pitzer [7] reste un des plus cités et des plus efficaces, mais au prix de l'ajustement de nombreux coefficients. D'autres auteurs, Achard et al. [8], Chen et al. [9-11], Lu et Maurer [12], ont proposé de rajouter au terme de Pitzer [3] des termes de modèles de composition locale.

D'un point de vue général, différents types de modèles, physiques ou chimiques, ont été développés pour estimer ces propriétés. Les modèles dits physiques supposent que toute déviation de la solution par rapport à une solution idéale est due aux propriétés physiques des molécules (taille, interactions physiques,...).

Les modèles chimiques, quant à eux, décrivent la déviation à l'idéalité comme le résultat de réactions chimiques entre le solvant et les solutés, hydratation ou association,

qui donnent naissance à de nouvelles espèces chimiques. Robinson et Stokes [13], suivis par Schönert [14] ont été parmi les premiers à développer ce type de modèle. Les modèles physiques et chimiques reposent sur deux conceptions limites des interactions entre molécules en solution. Chaque théorie a son domaine de validité et la distinction entre interaction physiques et chimique est quelquefois un peu artificielle, comme le soulignent Prausnitz et al. [15]. Le but de ce travail est de proposer un modèle permettant une transition régulière entre modèle physique et modèle chimique. Ce modèle est appliqué à la détermination des propriétés d'équilibre des solutions concentrées d'acides, de bases et de sels.

MODELE

A titre d'exemple, considérons le cas le plus simple d'une solution binaire eau-NaCl. On supposera que le sel est entièrement dissocié dans l'eau. Le modèle chimique suppose que, entre l'eau et les ions Na^+ et Cl^- , un complexe d'hydratation peut se former (figure 1), suivant les réactions équilibrées suivantes :

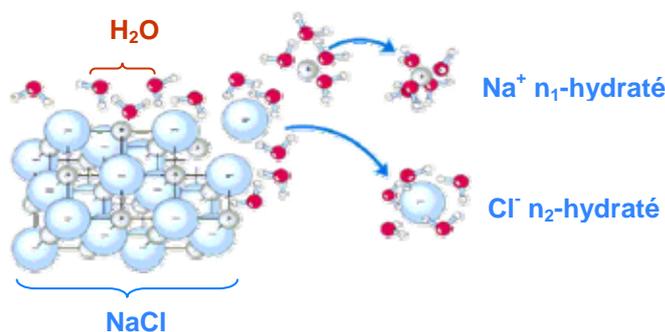


Figure 1 : Schéma d'hydratation des ions Na^+ et Cl^- en solution.

n_1 désigne le nombre d'hydratation, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau formant un complexe avec l'ion Na^+ . De même, n_2 est le nombre d'hydratation de l'ion Cl^- . La constante d'équilibre K_1 de la première des réactions (1) et (2) peut s'exprimer en fonction des activités des trois espèces en équilibre dans la solution :

$$K_1 = \frac{\gamma_{\text{Na}^+h} x_{\text{Na}^+h}}{\gamma_{\text{Na}^+l} x_{\text{Na}^+l} a_w^n} \quad (3)$$

x_{Na^+h} et x_{Na^+l} sont les fractions molaires de l'ion Na^+ , sous forme hydratée et sous forme libre, γ_{Na^+h} et γ_{Na^+l} les coefficients d'activité correspondants, et a_w désigne l'activité de l'eau. Pour l'ion Cl^- , on peut définir également une constante d'équilibre K_2 . Ces constantes sont définies selon l'état standard espèce pure à T et P.

Le premier problème à régler est d'exprimer les compositions apparentes (fractions molaires) z_{NaCl} et z_w – celles que l'on a introduites dans le mélange – à partir des compositions « vraies » au sens du modèle chimique, $x_{\text{Na}^+\text{h}}$, $x_{\text{Na}^+\text{l}}$, $x_{\text{Cl}^-\text{h}}$, $x_{\text{Cl}^-\text{l}}$ et x_w , et d'estimer les coefficients d'activité correspondants.

Les bilans matière, les relations « somme » et la relation dite d'électroneutralité fournissent le lien entre les fractions molaires « vraies » et les fractions molaires apparentes. Le bilan matière donne :

$$z_{\text{NaCl}} = \frac{x_{\text{Na}^+\text{h}} + x_{\text{Na}^+\text{l}} + x_{\text{Cl}^-\text{h}} + x_{\text{Cl}^-\text{l}}}{1 + x_w + n_1 x_{\text{Na}^+\text{h}} + n_2 x_{\text{Cl}^-\text{h}}} \quad (4)$$

et les relations « somme » :

$$z_{\text{NaCl}} + z_w = 1 \quad (5)$$

et

$$x_{\text{Na}^+\text{h}} + x_{\text{Na}^+\text{l}} + x_{\text{Cl}^-\text{h}} + x_{\text{Cl}^-\text{l}} + x_w = 1 \quad (6)$$

La relation d'électroneutralité s'écrit :

$$x_{\text{Na}^+\text{h}} + x_{\text{Na}^+\text{l}} = x_{\text{Cl}^-\text{h}} + x_{\text{Cl}^-\text{l}} \quad (7)$$

Si on connaît les constantes d'équilibre K_1 et K_2 , les nombres d'hydratation des ions n_1 et n_2 , et si l'on dispose d'une méthode pour calculer le coefficient d'activité des espèces du mélange, la composition molaire (apparente) du mélange permet de calculer les 5 grandeurs $x_{\text{Na}^+\text{h}}$, $x_{\text{Na}^+\text{l}}$, $x_{\text{Cl}^-\text{h}}$, $x_{\text{Cl}^-\text{l}}$ et x_w par les relations (3), (4), (6) et (7) et la relation (3) relative à l'ion chlorure. Notons que pour la démonstration, le système a été simplifié en ne considérant pas l'équilibre de dissociation de l'eau, qui impose de considérer deux corps supplémentaires, H^+ et OH^- .

C'est le modèle physique qui permet de s'affranchir de l'hypothèse de base des modèles chimiques, qui est de considérer que les espèces « vraies » du mélange forment une solution idéale, ce qui ne peut plus être considéré comme raisonnable à des concentrations de l'ordre de 10 à 20 moles.L⁻¹. Le modèle physique adopté pour calculer l'enthalpie libre d'excès des espèces « vraies » du mélange et les coefficients d'activité, est le modèle de contribution de groupes UNIFAC tel qu'il a été proposé par Larsen et al. [16]. Ce modèle a été utilisé car ses performances pour traiter des mélanges aqueux sont reconnues et parce qu'il permet une assez bonne représentation de l'effet de la température sur les coefficients d'activité. Le modèle a été utilisé tel quel, sans aucune modification des groupes. Un ion constitue toujours un groupe. Les paramètres de volume et de surface des ions sont modifiés par la présence des n molécules d'eau. Les interactions de longue portée sont traduites par le terme de Pitzer. On a donc pour une espèce i :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i,\text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i,\text{résiduel}} + \ln \gamma_{i,\text{Pitzer}} \quad (8)$$

Prigogine et Defay [17] ont montré qu'il était possible de revenir aux coefficients d'activité apparents et aux fractions molaires apparentes lorsque les grandeurs « vraies » sont calculées. Ainsi pour l'eau :

$$\gamma'_w = \frac{\gamma_w X_w}{Z_w} \quad (9)$$

γ'_w désigne le coefficient d'activité apparent de l'eau dans la solution. On peut établir des relations du même type pour Na^+ et Cl^- :

$$\gamma'_{\text{Na}^+} = \frac{\gamma_{\text{Na}^+} X_{\text{Na}^+}}{Z_{\text{Na}^+}} \quad (10)$$

Ce modèle, décrit ici pour un mélange binaire eau-NaCl et pour un électrolyte 1:1, a été généralisé au cas des mélanges aqueux multiconstituants.

DONNEES ET TRAITEMENT DES DONNEES

La base de données expérimentales (tableau 1) est constituée des valeurs expérimentales d'activité de l'eau, de coefficients osmotiques et des coefficients d'activité moyens des mélanges binaires eau-électrolyte.

L'activité de l'eau a_w est calculée par,

$$a_w = \gamma'_w X_w = \gamma_w Z_w \quad (11)$$

et le coefficient osmotique ϕ par

$$\phi = -\frac{X_w}{X_s} \ln a_w \quad (12)$$

Le coefficient d'activité moyen du sel γ_{\pm} est obtenu dans l'exemple considéré (ici NaCl) par,

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma'_{\text{Na}^+} \gamma'_{\text{Cl}^-}} \quad (13)$$

et plus généralement pour un électrolyte $C_{vc}A_{va}$ par :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_c^{vc} \gamma_a^{va})^{\frac{1}{vc+va}} \quad (14)$$

vc est la valence du cation C , va la valence de l'anion A .

Les coefficients ajustables du modèle sont les seules grandeurs n et K , le nombre d'hydratation et la constante d'équilibre. Le tableau 2 donne un aperçu des valeurs mesurées ou identifiées pour le nombre d'hydratation des ions. Compte tenu de la forte différence entre ces valeurs d'un auteur à l'autre, et d'une méthode expérimentale à l'autre, il a été décidé d'identifier n et K .

Pour prendre en compte l'évolution de l'activité de l'eau et des coefficients d'activité aux très fortes concentrations en électrolytes, les coefficients interaction eau-ion du modèle UNIFAC ont été re-identifiés simultanément à n et K . Ils ont été estimés à partir de la base de données expérimentales des mélanges binaires en minimisant la fonction quadratique F par la méthode de Gauss Newton :

$$F = \sum_N \left(\frac{a_{w\text{exp}} - a_{w\text{calc}}}{a_{w\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\gamma_{\pm\text{exp}} - \gamma_{\pm\text{calc}}}{\gamma_{\pm\text{exp}}} \right)^2 \quad (15)$$

Tableau 1. Base de données expérimentales concernant l'activité de l'eau a_w et le coefficient d'activité molal γ_{\pm} de quelques électrolytes univalents dans l'eau à 25°C

Electrolytes	Nombre de points expérimentaux	Domaine de concentration (molalité)	Références
HBr	46	0 - 11	13 - 18
HCl	56	0 - 16	13 - 18 - 19
HClO ₄	56	0 - 16	13 - 18
HI	44	0 - 10	13 - 18
HNO ₃	64	0 - 20	13 - 18
KBr	34	0 - 5.6	13 - 18
KCl	31	0 - 5	13 - 18 - 20
KF	59	0 - 17.5	13 - 18
KI	29	0 - 4.6	13 - 18
KNO ₃	24	0 - 3.6	13 - 18
KOH	64	0 - 20	13 - 18
LiBr	64	0 - 20	13 - 18
LiCl	64	0 - 20	13 - 18 - 19
LiClO ₄	29	0 - 4.6	13 - 18
LiI	21	0 - 3	13 - 18
LiNO ₃	64	0 - 20	13 - 18
LiOH	26	0 - 4	13 - 18
NaBr	51	0 - 9	13 - 18
NaCl	36	0 - 6	13 - 18 - 19 - 20
NaClO ₄	36	0 - 6	13 - 18
NaF	11	0 - 1	13 - 18
NaI	48	0 - 12	13 - 18
NaNO ₃	36	0 - 6	13 - 18
NaOH	64	0 - 20	13 - 18

Tableau 2. Valeurs du nombre d'hydratation des ions à dilution infinie, publiées dans la littérature

Ions	Kawaguchi et al. [21,22]	Lu et Maurer [12]	Marcus [23]	Zavitsas [24]	Chen et al. [11]	Achard et al. [8]
Na ⁺	1	0,810	6,5	3.9	3	2,61
H ⁺		1,840		6.7	3	2,96
K ⁺	0,4	0,530	5,1	1.7	0	2,96
Li ⁺	1,7	1,840	7,4	6.6	3	2,53
Cl ⁻		1,547	3,9	0	0	0
OH ⁻		2,067	1,5	0		0
Br ⁻		1,835	3,4	0	0	0
I ⁻		2,215	2,8	0	0	0,014
F ⁻			5,5		0	0
NO ₃ ⁻		0,019	3,3			0,48

Exp et calc représentent respectivement les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle. N est le nombre de données. Les valeurs des coefficients osmotiques disponibles dans la base de données ont été transformées en valeurs de

l'activité de l'eau par la relation (12). L'écart type sur chacune des grandeurs n et K est obtenu à partir des valeurs de la matrice de variance-covariance au minimum de la fonction F .

Dans le modèle UNIFAC, de même que dans les autres méthodes de contribution de groupes, les coefficients d'activité sont calculés sur la base de la convention symétrique, c'est-à-dire dans l'échelle des fractions molaires et dans l'état de référence corps pur (hypothétique ou non) pour toutes les espèces à la température et à la pression du système. Quand les données expérimentales sont fournies dans l'échelle des molalités avec la convention dissymétrique, on utilise la relation de conversion suivante :

$$\gamma_i^m = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} X_i \quad (16)$$

γ_i^m est le coefficient d'activité de l'espèce i dans l'échelle des molalités, et γ_i^∞ le coefficient d'activité à dilution infinie dans l'échelle des fractions molaires.

RESULTATS

La figure 2 représente, à titre d'exemple, les valeurs calculées par le modèle et les valeurs expérimentales de l'activité de l'eau et du coefficient d'activité moyen molal pour les solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, de LiCl, de soude et de potasse [13,18].

Ainsi le modèle traduit pour KOH, par exemple, l'évolution de l'activité de l'eau jusqu'à une valeur aussi basse que 0,15. De même le coefficient d'activité molal de l'électrolyte est prédit correctement jusqu'à des valeurs pouvant atteindre 50. La concentration en électrolyte est alors très élevée, de l'ordre de 1220g de KOH pour 1000g d'eau.

Dans le cas de LiBr, qui n'est pas sur la figure 2, l'activité de l'eau est prédite de façon satisfaisante jusqu'à 0,045 pour une molalité de 20 moles/kg et à 25°C ; cette valeur correspond à la valeur à saturation et LiBr est utilisé entre autre pour étalonner les appareils de mesure de l'activité de l'eau dans la zone des très faibles activités de l'eau ; le coefficient d'activité molal est alors de 485. LiCl est également utilisé pour étalonner les a_w -mètres et l'activité de l'eau est donnée à saturation pour $0,113 \pm 0,003$ à 25°C ; le modèle donne 0.112.

Le tableau 3 récapitule les valeurs du nombre d'hydratation et de la constante d'équilibre pour les ions monovalents, avec les écarts-types correspondants. On y a joint les valeurs des coefficients d'interaction ion-eau du modèle UNIFAC. Pour ces ions, les nombres d'hydratation sont très proches et pourraient en première approximation être fixés à une valeur identique, comme le proposent Chen et al. [11], pour des ions de même valence.

Le modèle permet de calculer d'autres propriétés thermodynamiques, comme le pH, la température d'ébullition des solutions, ou leur température de congélation commençante. Le pH est défini en terme d'activité de l'ion H^+ :

$$pH = -\log_{10}(a_{H^+}) \quad (17)$$

Ainsi, la figure 3 donne un exemple de calcul du pH de l'acide chlorhydrique et de la soude par le modèle ; ces résultats sont comparés à ceux calculés par Rilbe [25].

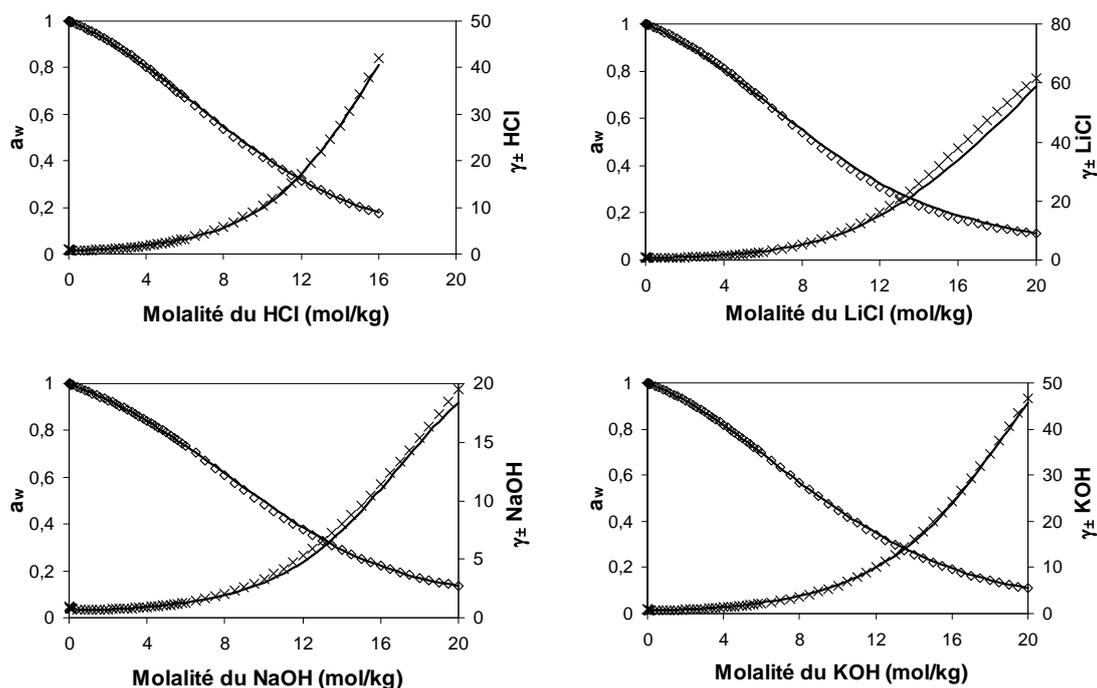


Figure 2. Activité de l'eau et coefficient d'activité moyen molal pour HCl, LiCl, NaOH et KOH. Comparaison des valeurs prédites par le modèle (—) et des valeurs expérimentales [13,18] de l'activité de l'eau (◇) et du coefficient d'activité (×).

Tableau 3. Nombre d'hydratation n et constante d'équilibre K identifiés pour quelques électrolytes ($T=298$ K). Les coefficients d'interaction ion-eau du modèle UNIFAC sont portés dans la colonne de droite

Ions	n	K	U_{ij}
H^+	$1,99 \pm 0,01$	$30,48 \pm 0,26$	$-1436,9 \pm 0,3$
K^+	$2,00 \pm 0,03$	$4,15 \pm 0,11$	$-1334,6 \pm 1,8$
Li^+	$2,06 \pm 0,01$	$25,29 \pm 0,04$	$-1838,9 \pm 0,1$
Na^+	$1,87 \pm 0,02$	$3,06 \pm 0,07$	$-1385,9 \pm 2,8$
Br^-	$2,56 \pm 0,01$	Très grand (>1000)	$509,5 \pm 1,5$
Cl^-	$1,73 \pm 0,01$	Très grand (>1000)	$636,7 \pm 1,9$
F^-	$1,65 \pm 0,01$	$94,6 \pm 6,6$	$1126,1 \pm 5,5$
I^-	$2,87 \pm 0,01$	$385,0 \pm 1,5$	$391,0 \pm 2,7$
NO_3^-	$0,18 \pm 0,01$	Très grand (>1000)	$1002,6 \pm 8,5$
OH^-	$2,59 \pm 0,01$	1326 ± 13	$-125,2 \pm 30,4$

CONCLUSION

Un modèle physico-chimique d'estimation des coefficients d'activité est proposé. Il peut être considéré comme « a second approximation form of the chemical solution theory [26] » car non seulement il suppose que l'hydratation introduit une nouvelle espèce en solution (partie chimique) mais aussi il admet que cette nouvelle solution devient non idéale aux fortes concentrations (partie physique). Ce modèle donne, à fortes concentrations en solutés, ici des électrolytes, des résultats meilleurs que les modèles UNIFAC classiques, au prix de deux coefficients le nombre d'hydratation d'un

ion et la constante d'équilibre d'hydratation, qui doivent être identifiés. Il permet de « monter » à des concentrations pouvant atteindre, voire même dépasser 20M, résultat tout à fait intéressant.

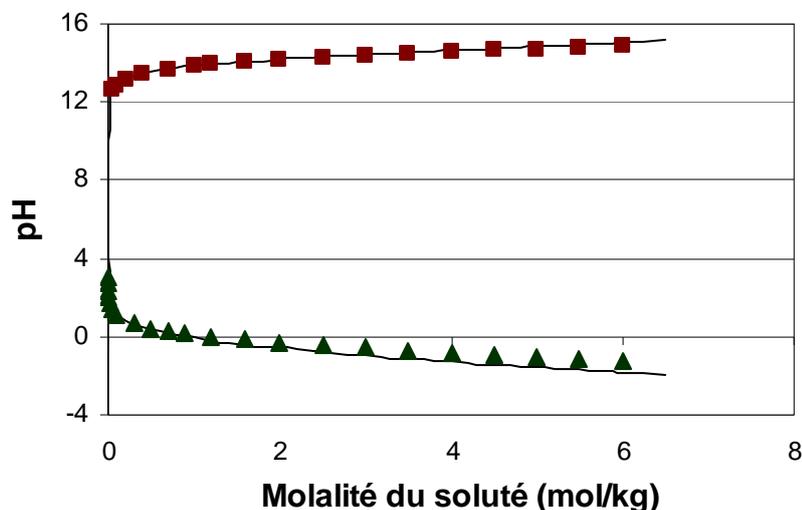


Figure 3. Comparaison des valeurs de pH prédites par le modèle (—) et données par Rilbe [25] pour HCl (▲) et NaOH (■).

REFERENCES

1. Debye, P, Hückel, E., : Theory of electrolytes. Freezing point lowering and related phenomena, *Physikalische Zeitschrift*, **1923**, 24,185.
2. Meissner, H.P., Tester, J.W. : Activity coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions, *Industrial Engineering Chemistry, Process Design Development*, **1972**, 11, 128.
3. Pitzer, K.S. : Thermodynamics of electrolytes : I. Theoretical basis and general equations, *Journal Physical Chemistry*, **1973**, 77, 268.
4. Bromley, L.A. : Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, *AIChE Journal*, **1973**, 19, 313.
5. Goldberg, R.N. : Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions : thirty-six uni-bivalent electrolytes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1981**, 10, 671.
6. Zemaitis, J.F., Clark, D.M., Rafal, M., Scrivner, N.C. : *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*, AIChE, New York, **1986**.
7. Pitzer, K.S. : Thermodynamics of aqueous systems with industrial applications, *ACS Symposium Series*, **1980**, 133, 451.
8. Achard, C., Dussap, C.G., Gros, J.B. : Representation of vapour –liquid equilibria in water-alcohol-electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group-contribution method, *Fluid phase Equilibria*, **1994**, 98, 71.
9. Chen, C.C., Britt, H.I., Boston, J.F., and Evans, L.B. : Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems, *AIChE Journal*, **1982**, 28, 588.
10. Chen, C.C., Evans, L.B : A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems, *AIChE Journal*, **1986**, 32, 444.

11. Chen, C.C., Mathias, P.M., Orbey, H. : Use of hydration and dissociation chemistries with the electrolyte-NRTL model, *AIChE Journal*, **1999**, 45(7), 1576.
12. Lu, X., Maurer, G. : Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions, *AIChE Journal*, **1993**, 39(9), 1527.
13. Robinson, R. A., Stokes, R. H. : *Electrolyte solutions*, Butterworth Publishers, Londres, **1955**.
14. Schönert, H. : The thermodynamic model of stepwise hydration of hydrophilic solutes in aqueous solutions. I. General considerations, *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Neue Folge)*, **1986**, 150, 163.
15. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., de Azevedo, E.G. : *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 3^{ème} éd., Prentice Hall, Upper Saddle River, **1999**.
16. Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, A. : A modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heat of Mixing, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **1987**, 26, 2274.
17. Prigogine, I, Defay, R. : *Chemical Thermodynamics*, Longmans & Green, London, **1954**.
18. Hamer W.J., Wu, Y.C. : Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C, *Journal Physical Chemistry Reference Data* Vol.1, **1972**, 4, 1047.
19. El Guendouzi, M., Dinane, A., Mounir, A. : Water activities, osmotic and activity coefficients in aqueous chloride solutions at T=298,15 K by the hygrometric method, *Journal of Chemical Thermodynamics*, **2001**, 33, 1059.
20. Wilczek-Vera, G., Vera, J.H. : On the measurement of individual ion activities, *Fluid Phase Equilibria*, **2005**, 236, 96.
21. Kawaguchi, Y., Kanai, H., Kajiwara, H., Arai, Y. : Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1981**, 14(3), 243.
22. Kawaguchi, Y., Kanai, H., Kajiwara, H., Arai, Y. : Correlation for activities of water in aqueous electrolyte solutions using ASOG model (supplement material), *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1982**, 15(1), 62.
23. Marcus, Y. : *Ion properties*, Marcel Dekker, New York, **1997**.
24. Zavitsas, A.A. : Properties of water solutions of electrolytes and nonelectrolytes, *Journal Physical Chemistry B*, **2001**, 105, 7805.
25. Rilbe, H., *pH and Buffer Theory- A new approach*, John Wiley and Sons, Chichester, **1996**.
26. Sandler, S.I. : Models for thermodynamic and phase equilibria calculations, Marcel Dekker, New York, **1994**.