

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНИЙ ПОТЕНЦІАЛ ВОДИ І СТРУКТУРА ІНТЕРФЕЙСУ ПОВІТРЯ/ВОДА

С. В. Кушнір, М. В. Кость

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів

e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

В результаті аналізу особливостей структурування у воді та поведінки її дзета-потенціалу в різних умовах запропонована молекулярна модель будови інтерфейсу повітря/вода. Основою структури є поверхнева сітка із плоских циклічних кластерів N4 і N5, зв'язаних між собою додатковими молекулами H₂O. Незв'язані групи двох цих кластерів вимушено спрямовані порівно вгору і вниз від площини сітки, тому сама сітка електронейтральна. На поверхні води нижня сторона сітки екзотермічно адсорбує іони H₃O⁺, що приводить до переорієнтації усіх молекул H₂O в кластерах групами OH в сторону рідкої фази і появи на поверхні сітки негативного структурного заряду. Цей заряд формує під собою подвійний електричний шар, в якому адсорбовані іони H₃O⁺ грають роль внутрішньої частини, а іони OH⁻ розміщуються в дифузному шарі.

Максимальна величина від'ємного дзета-потенціалу води досягається при pH 10 тому, що за рахунок адсорбції іонів H₃O⁺ pH води в інтерфейсі зменшується до 7. При pH > 10 потенціал зменшується за рахунок нейтралізації адсорбованих іонів H₃O⁺ іонами OH⁻. При pH < 10 більш повільне зменшення поверхневого заряду іде за рахунок зміщення іонно-адсорбційної рівноваги, яка виникає в системі при збільшенні концентрації іонів H₃O⁺. При pH 4 поверхневий заряд в інтерфейсі зникає, але структура поверхневої сітки кластерів продовжує залишатись односторонньо орієнтовною. В області pH < 4 іони H₃O⁺ адсорбуються уже на поверхневих атомах Oδ⁻ і поверхневий потенціал води стає позитивним. Отже, електрокінетичний потенціал в області pH < 4 і pH > 13 має іонну, а в проміжному діапазоні pH-структурну природу.

Вплив катіонів металів на поверхневий заряд води у розчинах іде за іонно-адсорбційним механізмом. Адсорбуючись на нижній стороні поверхневої сітки кластерів вони завжди знижують негативний структурний потенціал води.

Модель формування молекулярної структури інтерфейсу повітря/вода враховує як орієнтацію, так і адсорбцію молекул і іонів. Нова модель дозволяє легко пояснити явища барботажних хімічних ефектів у розчинах солей та аномально високий поверхневий натяг самої води.

Ключові слова: вода, молекулярна структура, дзета-потенціал поверхні, плоскі кластери, кластерні сітки, орієнтація молекул, ефективні заряди атомів, адсорбція іонів, модель інтерфейсу повітря/вода.

Постановка проблеми та її актуальність

Дзета (ζ) потенціал води є однозначною характеристикою електричних властивостей її поверхні і прилягаючого до неї тонкого шару інтерфейсу повітря/вода. Проте причини появи на цій поверхні заряду і питання про її характер (кислий, лужний чи нейтральний) досі залишаються дискусійними. На цю тему в науковій літературі продовжується змагання двох концепцій – орієнтаційної і адсорбційної [1–4]. Прихильники першої вважають, що заряд має чисто структурну природу і виникає внаслідок орієнтації диполів молекул H₂O на поверхні

атомами кисню в сторону газової фази і може бути тільки негативним. Адепти другої концепції вважають, що заряд має іонну природу, бо виникає в результаті адсорбції іонів на поверхні розділу газ/вода; отже, може бути як негативним, так і позитивним. Експериментальні дослідження говорять переважно на користь орієнтаційної гіпотези. Але дані комп'ютерного моделювання цього підтвердити не можуть, бо самі вимагають попереднього вибору моделі процесу, тобто апіорі залежать від поглядів автора.

На наш погляд питання про заряд поверхні води вдається розв'язати лише на основі сучасних уявлень про структуру води та її поверхні [5–7]. Тільки так можна створити раціональну модель будови інтерфейсу, яка не буде суперечити не тільки законам фізичної хімії, але й основним принципам структурної хімії води.

Мета роботи – на основі аналізу особливостей структурування у воді та поведінки її дзета-потенціалу в різних умовах створити модель формування молекулярної структури інтерфейсу повітря/вода.

Викладення основного матеріалу дослідження

Розглянемо отримані результати дослідження.

Об'ємна вода

При звичайних умовах вода має кластерно-полімерну структуру, сформовану з допомогою водневих зв'язків між її молекулами. Основна маса молекул H_2O має три Н-зв'язки, які використовуються для побудови її об'ємних кластерів $(\text{H}_2\text{O})_n$, де $n=6-20$ і більше, та їх полімерів типу $[(\text{H}_2\text{O})_n]_2$. Мала енергія Н-зв'язку обумовлює його нестійкість: він легко розривається і утворюється знову, тому вся структура має “мерехтливий” характер і високу текучість. Фізики підкреслюють, що самочинні структурні зміни у воді мають явно виражений кооперативний характер [7]. Це означає, що вони проходять узгоджено в рамках структурно-зв'язаної частини рідини.

При $t > 100\text{ }^\circ\text{C}$ (перегріта вода) кластерно-полімерна структура води руйнується, а число Н-зв'язків, які здатні утворювати молекули H_2O зменшується до двох. В результаті виникають плоскі кільцеподібні кластери $(\text{H}_2\text{O})_4$ і $(\text{H}_2\text{O})_5$, які здатні на поверхні об'єднуватись з утворенням плоскої “полімерної” сітки.

І в холодній, і в перегрітій воді завжди присутні домішки мономерних молекул H_2O і димери $(\text{H}_2\text{O})_2$, як неминучі дефекти конденсованої динамічної структури. Особливу роль відіграють димери, які схильні до часткової автодисоціації і визначають кислотно-основні властивості води при будь-яких умовах:



При нагріванні концентрація димерів у воді зростає, що веде до збільшення її кислотності [9].

Отже, основними учасниками структурних змін у воді, крім кластерів, слід вважати H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, H_3O^+ і OH^- . Структурні і електричні характеристики більшості з них наведені на рис. 1. Звернемо увагу, що в порівнянні з H_2O атоми водню в іонах H_3O^+ , та атом кисню в OH^- мають значно більші ефективні заряди. Тому ці іони здатні давати сильніші водневі зв'язки з молекулами H_2O і утворювати гідрати типу $(\text{H}_3\text{O}^+ \square \square \square \text{H}_2\text{O})$ або $(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}^-$, з яких перші легко вмонтовуються в структури самої води, а другі – через сильну електричну асиметричність – руйнують цю структуру [3, 4].

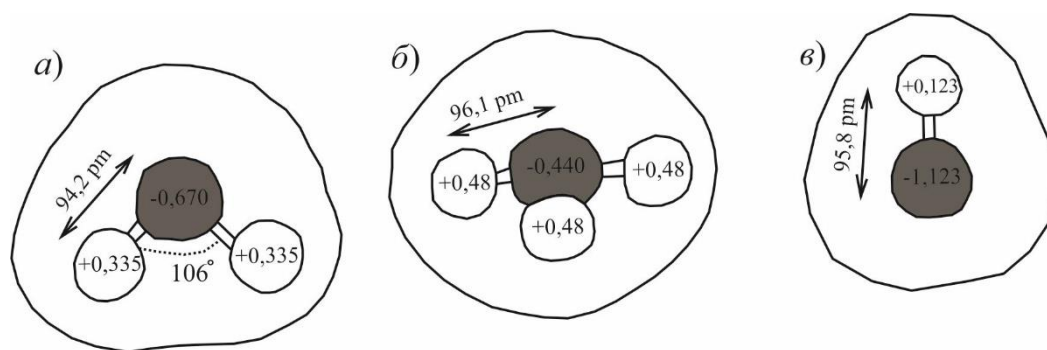


Рис. 1. Будова і електричні властивості найменших структурних елементів рідкої води [3]:
 $a - \text{H}_2\text{O}$, $b - \text{H}_3\text{O}^+$, $c - \text{OH}^-$

Інтерфейс повітря/вода

Поверхня для будь-якої конденсованої речовини є особливо важливим дефектом її структури. Односторонність взаємодії її структурних одиниць на поверхні приводить звичайно до зменшення щільності речовини, викликаного збільшенням відстані між цими одиницями. У випадку води це навіть при звичайних умовах веде до зміни характеру її структурування. Виявляється, що крива зміни ентропії пароутворення при нагріванні на відміну від ентропії об'ємної води при 100 °C не зазнає ніяких змін [7]. При цьому кислотність розчину в інтерфейсі газ/вода завжди вища, ніж в об'ємі [10]. Все це показує, що вода на контакті з повітрям має явно підвищену структурну температуру. Тому об'ємні кластери тут розпадаються на плоскі циклічні кластери $(\text{H}_2\text{O})_4$ і $(\text{H}_2\text{O})_5$ – з яких на поверхні формується плоска “полімерна” сітка, подібна до сітки на перегрітій воді. Будова цієї сітки поки-що невідома.

Особливістю такої сітки є те що, при звичайних умовах її поверхня завжди має негативний заряд [11]. Це приводить до формування під нею тонкого шару води із зміненою структурою (інтерфейс), в якому виникає подвійний електричний шар (ПЕШ) із наявних іонів. Для чистої води це будуть іони H_3O^+ і OH^- , для розчинів – також і іони солей. Негативний заряд поверхні притягує катіони і відштовхує аніони. Тому катіони можуть адсорбуватись на поверхневій сітці молекул H_2O , а аніони вимушені розташовуватись в дифузійній частині ПЕШ. Через виштовхування аніонів загальна концентрація солей в інтерфейсах повітря/розчин дуже мала і розміщені вони там нерівномірно [12].

Електричні властивості поверхні інтерфейсу повітря/вода добре характеризує її електрокінетичний потенціал, який вимірюється дуже близько до поверхні. Характерні дані [11] про цей потенціал для води і водних розчинів NaCl наведені на рис. 2. Як видно, величини ζ для води і $4 \cdot 10^{-4}$ М NaCl майже співпадають по всьому діапазоні рН. Це засвідчує, що іони Na^+ при концентраціях до 10^{-4} моль/л на величину поверхневого заряду не впливають; але при високих концентраціях (10^{-3} моль/л і вище) вони сильно знижують цей заряд. Звертає на себе увагу складна картина поведінки ζ під впливом змін рН. Відмітимо, що спроба авторів [11] пояснити її в рамках концепції адсорбції іонів OH^- виявилась непереконливою. Щоб вияснити причини цих змін необхідно знати реальну картину будови поверхні води на молекулярному рівні.

Природа електрокінетичного потенціалу води

Враховуючи будову і електричні властивості молекул H_2O (рис. 1), можна припустити, що зв'язування їх в плоскі кільця $(\text{H}_2\text{O})_4$ і $(\text{H}_2\text{O})_5$ на поверхні води буде проходити по схемі рис. 3, коли в кожній молекули ще залишається одна вільна (незв'язана) група OH. В силу стеричних обмежень в кластерних кільцях ці групи спрямовані по черзі вгору і вниз від площини кільця під певним кутом до нормалі. Тому для утворення сітки із цих кілець

потрібні додаткові молекули H_2O , в яких обидві OH -групи розташовуються в площині кілець (рис. 3). При паралельному розміщені сторін кластерів між ними може виникати два таких зв'язки з додатковими молекулами H_2O , що приведе до утворення нового плоского кільця $(\text{H}_2\text{O})_6$, в якому дві молекули води "лежать" в площині кілець, а в 4-х інших вільні OH -групи орієнтуються впоперек цієї площини. Якщо між кластерами на поверхні виникає лише одинарний зв'язок з додатковою молекулою H_2O , утворюються дуже розріджені поверхневі сітки H -зв'язків, які збудовані за тим же принципом.

В подібних структурах усі ефективні заряди атомів H і O взаємно компенсуються і сітка стає електрично нейтральною. Але на поверхні води ця нейтральність порушується внаслідок міжмолекулярної взаємодії її атомів з компонентами об'ємної води. Спрямовані в цю сторону вільні групи OH намагаються утворювати найбільш вигідні [13] H -зв'язки з іонами H_3O^+ (енергія зв'язку 18,3 кДж/моль), а не з молекулами H_2O (енергія зв'язку 7,9 кДж/моль). Подібна адсорбція іонів H_3O^+ на структуру поверхневої сітки практично не впливає. Але іони H_3O^+ відповідно до свого заряду можуть адсорбуватися і на атомах $\text{O}^{\delta-}$ поверхневої сітки, які орієнтовані вниз. У цьому випадку відповідна молекула екзотермічно переорієнтовується своєю вільною групою OH вниз і також утворює сильний H -зв'язок з адсорбованим іоном H_3O^+ . Слід зазначити, що навіть у циклічному кластері $(\text{H}_2\text{O})_3$ енергія переорієнтації групи OH становить 3,34 кДж/моль [14], що майже у шість раз менше від енергії водневого зв'язку $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$. Цей процес уже змінює структуру поверхні нашої сітки. На рівні площини поверхні зникає атом водню з ефективним зарядом +0,335, а появляється атом O з ефективним зарядом - 0,671 (рис. 1). Отже у цій точці пройшло зниження заряду на 1,006 е. о. і появився значний негативний заряд. Очевидно, що сумарна величина негативного заряду на поверхні нашої сітки буде залежати від числа її молекул H_2O , які переорієнтували свої групи OH в сторону об'ємної води.

Якщо наш аналіз відповідає дійсності, то максимальний негативний заряд на поверхні води має виникнути тоді, коли усі вільні групи OH поверхневої сітки кластерів будуть зорієнтовані в сторону рідкої, а атоми $\text{O}^{\delta-}$ – в сторону газової фази. Із рис. 2 видно, що такий максимум виникає при pH 10, а це виглядає дивним. Але ця неузгодженість є позірною, бо вказаний pH стосується об'ємної води, а вода в зоні інтерфейсу, де завжди концентруються іони H_3O^+ , мусить бути значно кислішою. За розрахунками [11] концентрація іонів води в інтерфейсі повітря/вода може бути на порядки вищою, ніж в об'ємі. Якщо прийmemo величину збільшення на три порядки, то при pH 10 в об'ємі, його значення в інтерфейсі становитиме лише 7; отже, середовище буде практично нейтральним.

Із рис. 3 видно, що зміна pH в інтерфейсі як в кислу, так і в лужну сторону веде до зменшення поверхневого заряду води. Судячи по характеру відповідних кривих, механізми впливу H_3O^+ і OH^- мусять бути різними. Крива впливу OH^- ($\text{pH} > 10$) явно має вид, характерний для процесів нейтралізації слабких кислот лугами. Тому ми вважаємо що іони OH^- ідуть на нейтралізацію адсорбованих в інтерфейсі іонів H_3O^+ . Це повинно вести до вторинної переорієнтації частини молекул H_2O в поверхневій кластерній сітці і відповідного зменшення її поверхневого заряду. При pH 13 переорієнтація завершується і поверхнева сітка повинна стати нейтральною. Тому збереження слабого негативного заряду на поверхні при $\text{pH} > 13$ слід приписувати уже адсорбції іонів OH^- .

Вплив H_3O^+ значно складніший. При зменшенні pH води в діапазоні 10...4 крива змін ζ по динаміці відповідає процесам зміщення іонно-адсорбційної рівноваги. Тому можна вважати, що із збільшенням концентрації H_3O^+ у воді зростає їх додаткова адсорбція на нижній стороні поверхневої сітки кластерів. Це веде до поступової нейтралізації негативного поверхневого заряду. Менша швидкість змін дзета-потенціалу у цьому випадку пояснюється тим, що на адсорбцію в інтерфейсі витрачається лише частка введення іонів H_3O^+ . Інша їх

частина іде на реорганізацію структури об'ємної води відповідно до вимог нової іонно-адсорбційної рівноваги в інтерфейсі.

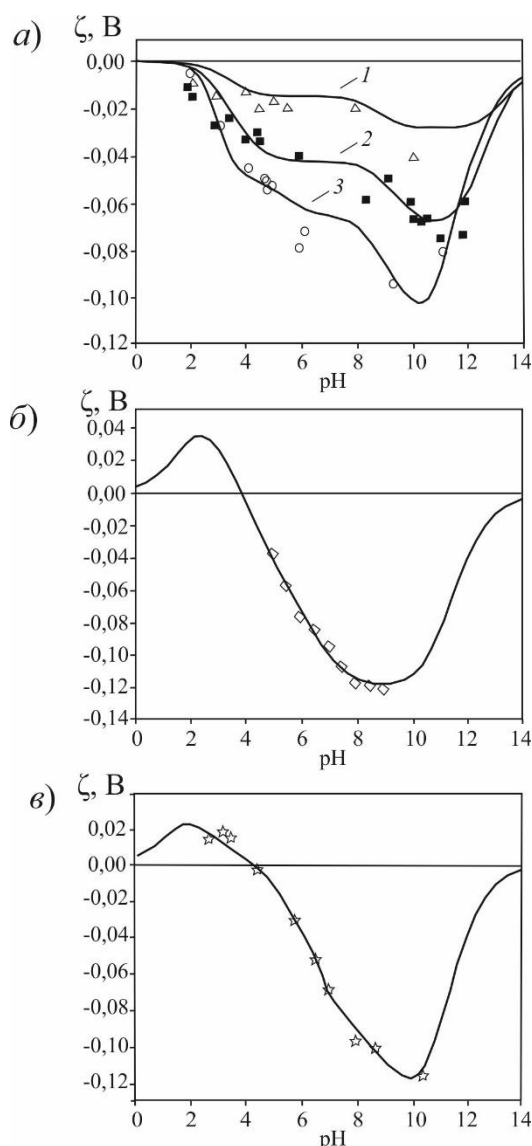


Рис. 2. Вплив рН на дзета-потенціал води та водних розчинів NaCl [11]:

а) розчини NaCl: 1 – 10^{-1} М; 2 – 10^{-2} М; 3 – 10^{-3} М;

б) розчин 10^{-4} М NaCl; в) вода.

Експериментальні результати відмічені фігурними значками.

Лінії відповідають штучній моделі автора, де використані змінні коефіцієнти адсорбції

Згідно з рис. 3 при рН 4 поверхневий структурний заряд нейтралізується повністю (ізоелектрична точка), але структура поверхневої сітки кластерів залишається односторонньо орієнтованою. При рН < 4 поверхневий заряд стає слабко позитивним, що можна пояснити лише адсорбцією іонів H_3O^+ уже на поверхневих атомах $\text{O}^{\delta-}$ кластерної сітки. Виникаючий при цьому зв'язок $\text{H}_3\text{O}^+ \cdots \text{O}^{\delta-}$ значно слабший від нормального Н-зв'язку, що повинно придати іону гідронія підвищену кислотну активність. І це підтверджено експериментально в роботі [15].

Про високу адсорбційну здатність поверхневої кластерної сітки води свідчать дані рис. 4 для різновалентних катіонів металів. Як видно, їх адсорбція зростає із збільшенням концентрації розчинів і завжди приводить до зменшення негативного поверхневого заряду

води. Проте темпи цих змін дуже різні і різко зростають при збільшенні заряду катіонів. Тому ізоелектричні точки для двох- і трьохзарядних катіонів сильно зміщені в сторону розбавлених розчинів, а по шкалі рН вони, очевидно, зміщуються в сторону більших рН. Це означає, що ці катіони переходять в режим зверхеквівалентної адсорбції на поверхневій сітці кластерів води набагато легше, ніж іони H_3O^+ і OH^- .

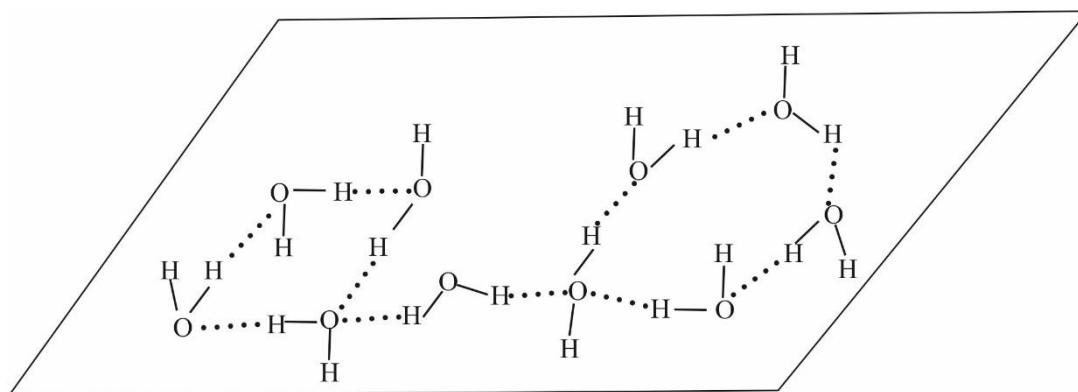


Рис. 3. Схема формування нейтральної кластерної сітки водневих зв'язків на поверхні води. Кільця кластерів N4 і N5 та зв'язуюча їх молекула H_2O знаходяться в одній площині. Водневі зв'язки позначені пунктиром

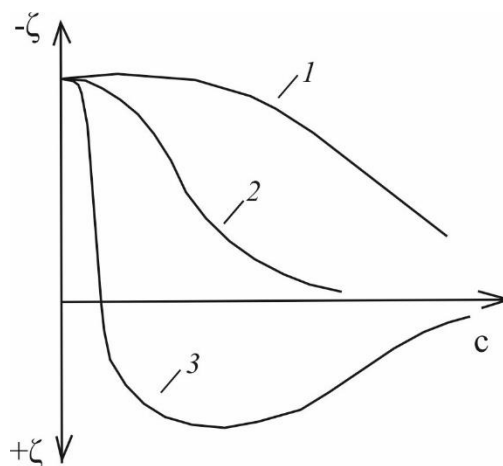


Рис. 4. Залежність дзета-потенціалу води від концентрації електроліту для одно (1)-, двох (2)- і трьохзарядних (3) катіонів [12; с. 207]

Проведений аналіз показує, що запропонована модель структури інтерфейсу повітря/вода може задовільно пояснити як виникнення поверхневого заряду, так і його зміни при різних рН та розчинах солей. Все це дає право стверджувати, що поверхнева сітка малих кластерів води поводить себе як реальний фізичний об'єкт з високою адсорбційною здатністю по відношенню до іонів води і катіонів металів. Тому не виключено, що в певних умовах ця сітка може відігравати роль рідкої полімерної плівки, різні сторони якої мають різні заряди. Формальним аналогом такої плівки може бути мономолекулярна плівка вищих карбонових кислот на воді, яка з однієї сторони заряджена позитивно, а з другої – негативно, і має ізоелектричну точку при $\text{pH} = 8,5$ [12, с. 101]. Підвищену стабільність поверхневої сітки кластерів на воді можуть викликати різні фактори, особливо екзотермічність процесів адсорбції іонів гідроксонію H_3O^+ .

Висновки та перспективи подальших досліджень

Проведений аналіз структурування молекул H_2O на поверхні води показує, що там вони можуть утворювати плоску сітку Н-зв'язків, елементами якої є циклічні кластери N4 і N5 та додаткові зв'язуючі молекули H_2O . При відсутності зовнішніх впливів ця сітка електрично нейтральна, оскільки незв'язані групи ОН кластерів орієнтовані приблизно порівну в різні сторони. В інтерфейсі повітря/вода ця сітка зазнає сильного впливу рідкої фази, в якій значно підвищена концентрація іонів H_3O^+ . Ці іони екзотермічно адсорбуються на нижній поверхні сітки як на групах ОН, так і на атомах кисню. У другому випадку це веде до переорієнтації відповідних молекул H_2O і появи на поверхні негативного заряду.

В результаті в інтерфейсі води при рН від 4 до 10 усі вільні групи ОН поверхневої сітки Н-зв'язків виявляються зорієнтовані в сторону рідини, а зв'язані з ними атоми кисню – в сторону газової фази. Нескомпенсовані ефективні заряди поверхневих атомів кисню разом створюють на поверхні сильне плоске поле негативних зарядів, яке лише частково компенсується адсорбованими іонами H_3O^+ знизу сітки. Тому сумарний заряд поверхні води і виявляється негативним.

Максимальна величина від'ємного дзета-потенціалу води досягається при рН 10 тому, що за рахунок адсорбції іонів H_3O^+ рН води в інтерфейсі зменшується до 7. При рН > 10 потенціал зменшується за рахунок нейтралізації адсорбованих іонів H_3O^+ іонами OH^- . При рН < 10 більш повільне зменшення поверхневого заряду іде за рахунок зміщення іонно-адсорбційної рівноваги, яка виникає в системі при збільшенні концентрації іонів H_3O^+ . При рН 4 поверхневий заряд в інтерфейсі зникає (ізоелектрична точка), але структура поверхневої сітки кластерів продовжує залишатись односторонньо орієнтовною. В області рН < 4 іони H_3O^+ адсорбуються уже на поверхневих атомах $\text{O}^{\delta-}$ і поверхневий потенціал води стає позитивним. Отже, електрокінетичний потенціал в області рН < 4 і рН > 13 має іонну, а в проміжному діапазоні рН-структурну природу.

Вплив катіонів металів на поверхневий заряд води у розчинах іде за іонно-адсорбційним механізмом. Адсорбуючись на нижній стороні поверхневої сітки кластерів вони завжди знижують негативний структурний потенціал води.

На закінчення відмітимо, що виведена аналітично модель формування молекулярної структури інтерфейсу повітря/вода враховує як орієнтацію, так і адсорбцію молекул і іонів, тобто фактично об'єднує ворогуючі концепції структурування води. Така модель заслуговує на подальше експериментальне і теоретичне дослідження. Разом з тим підкреслимо, що нова модель дозволяє легко пояснити явища барботажних хімічних ефектів у розчинах солей та аномально високий поверхневий натяг самої води.

ELECTROKINETIC POTENTIAL OF WATER AND STRUCTURE OF AIR/WATER INTERFACE

S. V. Kushnir, M. V. Kost'

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine, Lviv
e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

As a result of analysis of structural features in water and behavior of its dzeta-potential under various conditions the molecular model of the structure of air/water interface is offered. Basis of structure is a superficial net consisted of flat cyclic clusters of N4 and N5, connected between them silver by additional molecules of H_2O . Unconnected groups of these two clusters are forced directed equally upwards and downwards from the plane of the net, therefore the net itself is

electro-neutral. On the surface of water the lower side of the net exothermally adsorbs the ions of H_3O^+ that results in reorientation of all molecules of H_2O in clusters by groups of OH in the direction of liquid phase and appearance of negative structural charge on the surface of the net. This charge forms a double electric layer under itself in which the adsorbed ions of H_3O^+ act a role of inside part and the ions of OH^- take place in a diffuse layer.

The maximal size of negative dzeta-potential of water is arrived at pH 10 because due to adsorption of ions of H_3O^+ of pH of water in an interface diminishes to 7. At pH > a 10 potential diminishes due to neutralization of adsorbable ions of H_3O^+ the ions of OH^- . At pH < 10 more slow reduction of superficial charge occurs due to displacement of ion-adsorption equilibrium that arises up in the system at the increase of concentration of ions of H_3O^+ . At pH 4 a superficial charge disappears in an interface, but the structure of superficial net of clusters continues to remain an orientation one-sided. In area of pH < 4 ions of H_3O^+ are adsorbed already on superficial atoms $O\delta^-$ and superficial potential of water becomes positive. Thus, there is electrokinetic potential in area of pH < 4 and pH > 13 has ion, and in an intermediate range pH-structural nature.

Influence of cations of metals on the superficial charge of water in solutions follows after an ion-adsorption mechanism. Adsorbed on the downside of superficial net of clusters they always reduce negative structural potential of water.

Model of forming of molecular structure of interface of air/water takes into account both an orientation and adsorption of molecules and ions. A new model allows easily explaining the phenomena of bubbling chemical effects in solutions of salts and anomalously high surface-tension of water.

Keywords: *water, molecular of the structure, dzeta-potential of the surface, flat clusters, clusters net, orientation of molecules, effective charges of atoms, ions adsorption, model interface of air/water.*

ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ВОДЫ И СТРУКТУРА ИНТЕРФЕЙСА ВОЗДУХ/ВОДА

С. В. Кушнир, М. В. Кость

Институт геологии и геохимии полезных ископаемых НАН Украины, Львов

e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

В результате анализа особенностей структурирования в воде и поведения ее дзета-потенциала в различных условиях предложена молекулярная модель строения интерфейса воздух/вода. Основой структуры является поверхностная сетка из плоских циклических кластеров N_4 и N_5 , связанных между собой дополнительными молекулами H_2O . Несвязанные группы двух этих кластеров вынужденно направлены поровну вверх и вниз от плоскости сетки, поэтому сама сетка электронейтральна. На поверхности воды нижняя сторона сетки экзотермически адсорбирует ионы H_3O^+ , что приводит к переориентации всех молекул H_2O в кластерах группами OH в сторону жидкой фазы и появления на поверхности сетки негативного структурного заряда. Этот заряд формирует под собой двойной электрический слой, в котором адсорбированные ионы H_3O^+ играют роль внутренней части, а ионы OH^- размещаются в диффузном слое. Такая модель интерфейса удовлетворительно согласуется с принципами структурной химии воды и позволяет объяснить все особенности ее дзета-потенциала.

Ключевые слова: *вода, молекулярная структура, дзета-потенциал поверхности, плоские кластеры, кластерные сетки, ориентация молекул, эффективные заряды атомов, адсорбция ионов, модель интерфейса воздух/вода.*

ЛІТЕРАТУРА

REFERENCES

- 1 Sokhan V. P., Tildesley D. I. The free surface of water : molecular orientation, surface potential and nonlinear susceptibility // *Mol. Phys.* — 1997. — V. 92. — P. 625—640. doi: [10.1080/002689797169916](https://doi.org/10.1080/002689797169916)
- 2 Buch V., Milet A., Vacha R., Jungwirth P., Devlin J. P., Water surface is acidic // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* — 2007. — V. 104. — N. 18. — P. 7342—7347. doi: [10.1073/pnas.0611285104](https://doi.org/10.1073/pnas.0611285104)
- 3 Chaplin M. Teory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? // *Water.* — 2009. — N 1. — P. 1—28.
- 4 Indra Neela Y., Subha Mahadevi A., Narabary Sastry G. Hudrogen Bonding in Water Clasters and their Ionised Counterparts // *J. Phys. Chem. B.* — 2010 — V. 114 (51). — P. 17162—17171. doi: [10.1021/jp108634z](https://doi.org/10.1021/jp108634z)
- 5 Киров М. В. F-Структура полиэдрических кластеров воды // *Журн. структурной химии.* — 1993. — Т. 34. — №: 4. — С. 77—82.
- 6 Marc Smits, Avishek Ghosh, Martin Sterrer et al. Ultrafast Vibrational Energy Transfer between Surface and Bulk Water at the Air-Water Interface // *Phys. Rev. Letters.* — 2007. — V. 98. — P. 098302 /1—4. doi: [10.1103/PhysRevLett.98.098302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.098302)
- 7 Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) // *Мінералогічний збірник.* — 2012. — №: 62. — Вип. 2. — С. 236—245.
- 8 Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. — Киев: Наук. думка, 1991. — 672 с.
- 9 Bandura A. V., Lvov S. N. The ionisation Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* — 2006. — V. 35, N 1. — P. 15—30. doi: [10.1063/1.1928231](https://doi.org/10.1063/1.1928231)
- 10 Кушнір С. В., Кость М. В., Козак Р. П. Барботажний хімічний ефект і його вплив на властивості морських аерозолів //
- Sokhan V. P., Tildesley D. I. The free surface of water : molecular orientation, surface potential and nonlinear susceptibility. *Mol. Phys.* 1997. **92**: 625. doi: [10.1080/002689797169916](https://doi.org/10.1080/002689797169916)
- Buch V., Milet A., Vacha R., Jungwirth P., Devlin J. P., Water surface is acidic // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 2007. **104** (18): 7342. doi: [10.1073/pnas.0611285104](https://doi.org/10.1073/pnas.0611285104)
- Chaplin M. Teory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? *Water.* 2009. **1**: 1.
- Indra Neela Y., Subha Mahadevi A., Narabary Sastry G. Hudrogen Bonding in Water Clasters and their Ionised Counterparts. *J. Phys. Chem. B.* 2010. **114** (51): 17162. doi: [10.1021/jp108634z](https://doi.org/10.1021/jp108634z)
- Kirov M. V. F-Structure of polyhedral water clusters. *Журн. структурной химии.* 1993. **34** (4): 77. [In Russian].
- Marc Smits, Avishek Ghosh, Martin Sterrer et al. Ultrafast Vibrational Energy Transfer between Surface and Bulk Water at the Air-Water Interface. *Phys. Rev. Letters.* 2007. **98**: 098302 /1. doi: [10.1103/PhysRevLett.98.098302](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.098302)
- Kusnhir S. Structure and properties of clear water under different thermobaric conditions (physical-chemical analysis). *Mineralogical Review.* 2012. **62** (2): 236. doi: http://nbuv.gov.ua/UJRN/Minzb_2012_62_2_24 [In Ukrainian].
- Antonchenko V. Ya., Davy`dov A. S., Il`n V. V.: *Fundamentals of Water Physics.* – (Kiev: Nauk. dumka, 1991). [In Russian].
- Bandura A. V., Lvov S. N. The ionisation Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2006. **35** (1): 15. doi: [10.1063/1.1928231](https://doi.org/10.1063/1.1928231)
- Kusnhir S. V., Kost` M. V., Kozak R. P. Bubble chemical effect and its influence on properties of sea water. *Reports of the*

- Доповіді НАН України. — 2015. — №: 2. — С. 89—95. doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2015.02>
- 11 Marian Manciu, Elf Ruckenstein. Ions near the air/water interface; II: Is the water/air interface acidic or basic? Predictions of a simple model. *Colloids and Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspects.* 2012. **404**: 93. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.04.020
 - 12 Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. — Ленинград: Химия. — 1984. — 367 с.
 - 13 Omer Markovitch, Noam Agmon. Structure and Energetics of the Hydronium Shells // *J. Phys. Chem. A.* — 2007/ — V. 111, N 12. — P. 2253—2256. doi: 10.1021/jp068960g
 - 14 Цесарчук А. С., Зайцева І. С. Теоретичне вивчення циклічних водних кластерів (H₂O)_n (n = 1–6), а також кластерів каркасної будови. Матер. VIII Міжн. наук.-практ. конф. “[Научная индустрия европейского континента – 2012](#)”, Прага, Чехія, 27 листопада—15 грудня 2012р. — С. 46–51.
 - 15 Shinichi Enami, Logan A. Stewart, Michael R. Hoffman etc. Superacid Chemistry on Mildly Acidic Water // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2010. — V. 1. — P. 3488–3493. doi: 10.1021/jz101402y
- National Academy of Sciences of Ukraine. 2015. **2**: 89. [In Ukrainian].
- Marian Manciu, Elf Ruckenstein. Ions near the air/water interface; II: Is the water/air interface acidic or basic? Predictions of a simple model. *Colloids and Surfaces. A. Physicochem. Eng. Aspects.* 2012. **404**: 93. doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.04.020
- Fridrihsberg D. A. *Course of colloid chemistry* (Leningrad: Ximiya, 1984). [In Russian].
- Omer Markovitch, Noam Agmon. Structure and Energetics of the Hydronium Shells. *J. Phys. Chem. A.* 2007.**111** (12): 2253. doi: 10.1021/jp068960g
- Tsesarchuk A. S., Zaitseva I. S. Theoretical study of cyclic water clusters (H₂O)_n (n = 1–6), and clusters frame structure Mater. VIII Mign. nauk.-prakt. conf. “Nauchnaia yndustryia evropeiskoho kontyneta — 2012”. (27 lystopada–15 hrudnia, Praga, Chekhija) 2012. — P. 46—51. [In Ukrainian].
- Shinichi Enami, Logan A. Stewart, Michael R. Hoffman etc. Superacid Chemistry on Mildly Acidic Water. *J. Phys. Chem. Lett.* 2010. **1**: 3488. doi: 10.1021/jz101402y