

БАРБОТАЖНЕ АКТИВУВАННЯ РОЗЧИНІВ І РОЛЬ ЦЬОГО ЯВИЩА В ПРИРОДНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСАХ

С. В. Кушнір, М. В. Кость

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів
e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

Розглянуті можливі молекулярні механізми структурування води та міжфазної поверхні газ/вода у розчинах. Показано, що барботажна активація (БА) відбувається шляхом підвищення структурної температури води і веде до підвищення хімічної активності молекул H_2O та розчиненого кисню. Встановлено, що БА має квазірівноважний характер. Тому при зовнішніх впливах на лінії змін рН і Ен появляються характерні піки або сходинки, які можна використовувати для дослідження взаємодії розчинів з різними твердими матеріалами. Запропонована модель структурних перетворень, яка може пояснити, чому негативно заряджені бульбашки газів утворюють позитивно заряджені краплинки морських аерозолів.

Ключові слова: розчини солей, барботаж пасивних газів, структурна температура води, структурна активація, структурна квазірівновага, хімічна стійкість металів.

Постановка проблеми і її актуальність

На сьогодні відомо вже багато різних способів активації води у розчинах, але їх пояснення звичайно зводиться до припущення про деякі структурні зміни [1–3]. І лише у випадку барботажного активування вдалось вияснити, що тут воно пов'язано із “розчиненням” в об'ємній фазі частини інтерфейсу газ/вода бульбашок, який має підвищену структурну температуру, і, відповідно, більш кислий характер [4, 5]. В результаті зростає структурна температура і в об'ємному розчині, що веде до зменшення розчинності кисню (і азоту) та величини Ен. Активування триває звичайно 10–15 хвилин, після чого встановлюється своєрідний квазірівноважний режим барботажу з доволі стабільними значеннями рН і Ен у розчині. Після припинення подачі газу система виявляється далекою від стану термодинамічної і структурної рівноваги, тобто є активованою. Одержані результати дозволяють приступити до розгляду можливих молекулярних механізмів барботажного активування води і водних розчинів солей.

Аналіз літературних даних про структурування у воді і водних розчинах солей

Типи структур в об'ємній воді. Фізико-хімічний аналіз структурних змін у воді привів до висновку, що основну роль при нагріванні відіграє поступове зменшення числа водневих зв'язків (Н–зв'язків) основної маси молекул H_2O у послідовності 3–2–1–нуль [6]. В залежності від цих чисел зв'язності (к) виникає чотири різних стадії нагрівання з особливим характером структурування і різними властивостями самої води:

I. $k=3$ (0–100 °С) – об'ємні структури з числом молекул H_2O у кластерах (N) від 6 до 20 і більше, а також їх асоціати (димери, тримери і т. п.), які надають холодній воді властивості “мерехтливого” полімеру;

II. $k=2$ (100–220 °С) – циклічні “плоскі” кластери з $N=3–6$, які відповідають за низьку в'язкість і високі фільтраційні властивості води;

III. $k=1$ (220–340 °С) – димерні асоціати $(H_2O)_2$, що мають явно виражену схильність до часткової автоіонізації і відповідають за кислотно-основні властивості води: $(H_2O)_2 \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ (спрощено $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$);

IV. $k=0$ (340–374 °С) – мономерні молекули H_2O , які надають воді властивості звичайної полярної рідини.

Наведена схема структурних перетворень у воді при нагріванні добре узгоджується із змінами її ентропії [6], та підтверджується екстремальним характером змін іонного добутку води ($K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$; $pK_w = -\log [H^+]$), який досягає максимальних значень біля 250 °С, коли основним компонентом рідкої води стають асоціати $(H_2O)_2$ [7].

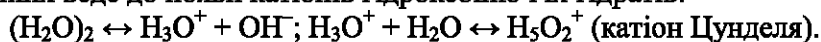
В роботах [8, 9] показано, що термодинамічна стійкість кластерів у водах стадії I зростає від N6 до N20, а розчинність газів визначається можливим вмістом малих кластерів N6–N10. При нагріванні ці кластери руйнуються найлегше, тому розчинність газів швидко зменшується. Відмітимо, що при розчиненні пасивних газів наявні у воді кластери N6–N10 не використовуються, бо молекули газів формують навколо себе нові кластери такого ж типу. В результаті об'єм води при розчиненні пасивних газів завжди збільшується. Підкреслимо, що кластери води I мають багато структурних ізомерів [10]. Ця обставина дуже ускладнює досягнення структурної рівноваги у водних розчинах.

Очевидно, що у воді I молекули H_2O , які зв'язують прості кластери в полімерні структури, мають не три, а чотири Н-зв'язки. Це можна трактувати, як збереження у воді окремих структурних елементів льоду (тут $n=4$!). З другої сторони при ~ 80 °С у ній уже присутні плоскі циклічні кластери N4–N5, які утворюються при руйнуванні легких об'ємних асоціатів. Тому переходи між різними типами структурування води не можуть бути різкими. Вони завжди плавні, а це забезпечує в усіх таких водах присутність широкого спектру домішок, включаючи $(H_2O)_2$ і H_2O , які можна вважати немінучими дефектами основних структур конденсованих фаз I і II.

Структура і властивості інтерфейсу газ/вода. Тонка приповерхнева плівка на границі газ /вода (interface) знаходиться в особливому стані: тут можлива тільки одностороння міжмолекулярна взаємодія, яка сприяє односторонній орієнтації молекул H_2O , при якій атоми кисню зорієнтовані в сторону газової фази. Ефективний заряд цих атомів за нашими оцінками становить близько -0,7. Це веде до утворення негативно зарядженої поверхні інтерфейсу і появи плоского електричного поля, яке формує під собою подвійний електричний шар (ПЕШ) з пониженою концентрацією іонів і нерівномірним їх розподілом [11]. Підкреслимо, що негативний заряд поверхні має чисто структурну природу, а заряд іонів у зоні ПЕШ має матеріальний характер. На наш погляд ця різниця і є причиною нерозгаданої досі загадки: чому бульбашки газу у розчині завжди мають негативний заряд, а краплинки утворених ними аерозолів чомусь заряджені позитивно [12].

В останні десятиліття для дослідження структури і властивостей інтерфейсів газ/вода (розчин) почали використовувати нові методи поверхнево-чутливої спектроскопії та різні варіанти комп'ютерного моделювання міжмолекулярної (і міжіонної) взаємодії [13–15]. Серед одержаних результатів варто відмітити два: а) частина молекул H_2O на поверхні все таки має вільні групи OH, орієнтовані в сторону газової фази; б) поверхня інтерфейсу може притягувати до себе іони гідроксонію (H_3O^+) і малозарядні іони з великими радіусами (K^+ , Bg^+ , J^+), які легко поляризуються. Враховуючи усе сказане, структурування води в зоні інтерфейсу може проходити таким чином.

В доволі сильному полі ПЕШ об'ємні кластери типу I існувати не можуть: вони руйнуються з утворенням плоских циклічних кластерів N4–N5 типу II, які з допомогою додаткових Н-зв'язків можуть об'єднуватися в ажурну плоску стягуючу полімерну сітку, що визначає величину поверхневого натягу. Майже усі молекули H_2O цієї сітки орієнтовані атомами кисню в сторону газової фази. Усе це засвідчує значне підвищення структурної температури в інтерфейсі і приводить до збільшення в ньому концентрації димерів $(H_2O)_2$. А автоіонізація останніх веде до появи катіонів гідроксонію і їх гідратів:



Катіони $H_5O_2^+$ притягуються до поверхні інтерфейсу і орієнтуються зарядженим кінцем в сторону рідини, а незарядженим – в сторону газової фази.

При цьому хоча би одна із груп ОН асоційованої молекули H_2O також спрямована в сторону газу, тобто залишається вільною [13]. Новонароджені іони OH^- відштовхуються від поверхні і входять у дифузну частину ПЕШ. У розчинах солей структура ПЕШ формується за участю іонів солей.

Описані вище властивості інтерфейсу розчинів солей дозволяють нарешті пояснити нерозгадану досі загадку позитивно зарядженого аерозолі. Запропонована нами модель такого процесу зображена на рис. 1.

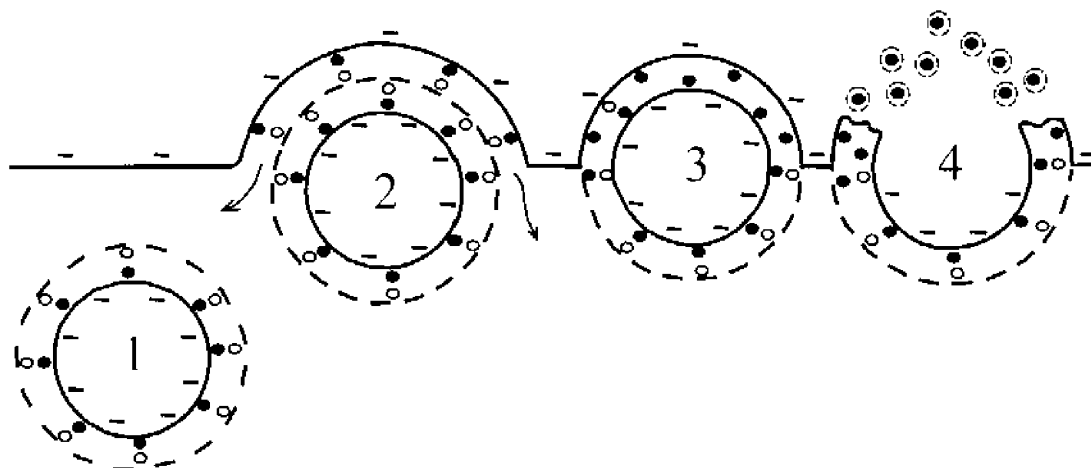


Рис. 1. Схема утворення кислого аерозолі із "негативно" зарядженої бульбашки пасивного газу: 1–2–3–4 – етапи розвитку процесу.

Знаки "–" – стосуються структурного заряду на поверхні розчину; знаки "•" – катіони H^+ ; "о" – аніони OH^- .

Бульбашки у розчині мають лише одну поверхню газ/вода. Заряд її поверхні негативний. Іони H^+ інтерфейсу притягуються до цієї поверхні, OH^- – відштовхуються, тому займають нижню частину інтерфейсу. Оскільки обидві вони утворились при автодисоціації води, концентрація їх однакова і інтерфейс залишається електрично нейтральним (етап 1), а заряд бульбашки в цілому виявляється негативним. При виході бульбашки на поверхню, над виступаючою її частиною виникає друга поверхня розділу газ/вода, як результат "надівання" на бульбашку частини інтерфейсу навколишнього розчину (етап 2). Під впливом сил поверхневого натягу із плівки видавлюється швидко вода дифузної частини ПЕШ, а з нею і більшість іонів OH^- , які відштовхуються зовнішнім полем. Тому з часом плівка швидко зменшує свою товщину і збільшує концентрацію H^+ , яким зовнішнє поле покидати інтерфейс не дозволяє. Перед розривом бульбашка досягає етапу 3, де концентрація H^+ у плівці набагато перевищує концентрацію OH^- , отже, плівка стала кислою і позитивно зарядженою. При розриві плівки (етап 4) із неї під впливом сил поверхневого натягу формуються сферичні мікроскопічні краплинки аерозолі, які відповідно до кінцевого складу плівки заряджені позитивно і мають кислотні властивості. При руйнуванні плівки руйнується і її поверхневий заряд; подібний заряд на краплинках аерозолі набагато менший від їх іонного заряду, тому практично стає непомітним.

Експериментальні дослідження

Барботажна активація розчинів. На рис. 2 показана зміна рН і Eh у двох дослідів з 0,1 М NaCl (проба 35 см³) при 20 ± 1 °C, виконаних в пінному режимі при використанні газового фільтру по методиці [4]:

1) при звичайному барботажі повітря (без CO_2) із швидкістю 75 см³/хв,

2) при барботажі аргону в цих же умовах із спробами штучних змін рН і Еh. Криві 1 фіксують розвиток активаційних процесів при відсутності фізичних причин для вимивання кисню із насиченого ним розчину. Але навіть у таких умовах впродовж перших 10 хв різко зростає рН₀ (на 0,63 од.) та зменшується Еh₀ (на 44 мВ), що засвідчує самовільне виділення кисню із розчину. Єдиною причиною цього процесу може бути тільки значне підвищення структурної температури води у розчині [5]. Отже, барботаж справді викликає руйнування “кубічних” кластерів N₆, які відповідають за розчинність O₂. Із зменшенням концентрації O₂ у розчині зменшується і Еh: спочатку швидко, потім із наростаючим сповільненням, що вказує на поступове наближення до певної нової структурної квазірівноваги. При цьому рН змінювався лише впродовж перших 10 хв; пізніше він уже залишається незмінним на рівні рН ~ 6,7. Після зупинки подачі повітря рН і Еh розчину виявились нестійкими: вони почали самочинно змінюватись в сторону рН₀ і Еh₀. Все це засвідчує, що розчин після барботажу знаходиться в активованому і нестійкому стані, далекому від істинної термодинамічної структурної рівноваги для 20 °С.

Дослід 2 на рис. 2 показує, як реагує барботажно активований розчин 0,1 М NaCl на штучні зміни рН (1 крапля 0,01 М КОН) та концентрації кисню в газовій фазі. При барботажі аргону необхідно враховувати вимивання кисню (тут квазірівновага досягається значно пізніше). Тому КОН ввели у систему лише на 60-й хвилині. Як видно (криві 2), це викликало стрімкий стрибок рН вгору, який тут же змінився повільнішим спадом до рівня квазірівноваги для досліді 1 з повітрям. Еh при цьому лише зменшувався: спочатку швидко, потім сповільнено, поки не вийшов на криву, розташовану “паралельно” до кривої Еh в досліді 1. Отже, барботажно активована система (БАС) на штучні зміни рН реагує подібно до буферних розчинів: вона нейтралізує надлишкові іони OH⁻ за рахунок кислотного барботажного ефекту [4]. Еh при цьому не відновлюється, а переходить на нову лінію квазірівноважних значень.

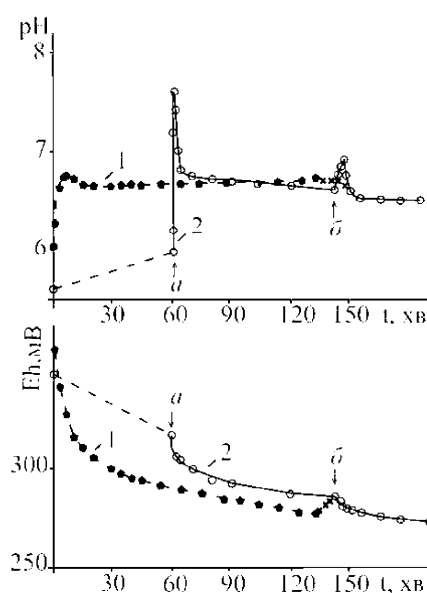


Рис.2. Зміни рН-Еh-характеристик барботажної системи газ / 0,1 М NaCl в часі: 1 – пропускання чистого повітря без зовнішніх впливів; 2) пропускання аргону з введенням КОН (а) і 5 см³ повітря (б) із шприца. Хрестиками позначені зміни після зупинки подачі газу (лінії релаксації).

Щоб вияснити вплив кисню повітря на БАС, в неї на 112 хв ввели за 10 сек 5 см³ повітря із медичного шприца. Результат виявився неочікуваним: Еh не збільшився, а зменшився, зате на лінії рН появився пік, який свідчить про тимчасове зменшення у розчині концентрації іонів Н⁺. Це означає, що газоподібний кисень не встиг розчинитись щоб

вплинути на Eh, а іони H^+ впродовж певного часу вступали в декотру хімічну реакцію. Пізніші дослідження виявили, що причиною цих змін стала голка шприца. Відомо, що такі голки бувають різними. Наша голка, мабуть, була нікельована. Тому при її контакті з БАС могла протікати реакція $Ni + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + H_2$, яка не тільки приводила до тимчасового росту рН, але й за рахунок появи нової потенціалзадаючої системи H_2/H_2O ($E^0 = 0$) значно знизила Eh розчину [11].

Висока чутливість БАС до присутності металу шприца спонукала нас перевірити її поведінку в присутності важливіших листових металів сучасної техніки – нержавіючої сталі, міді, заліза, алюмінію і свинцю – у вигляді вузьких пластинок довжиною ~ 15 см, які забезпечували площу контакту з розчином в $1,5\text{--}2\text{ см}^2$ впродовж 30 сек. Результати наведені на рис. 3. Відмітимо, що розчин $0,1\text{ M NaCl}$ тут виявився ненасиченим за киснем; тому з часом в ньому збільшується як рН, так і Eh. Видно, що нержавіюча листовая сталь не впливає на рН–Eh-характеристики розчину. При контакті з міддю рН практично не змінюється, але Eh почав швидко зменшуватись, фіксуючи зміну концентрації розчиненого кисню. Коли пластинку Cu витягнули, зменшення Eh сповільнилось і через 10 хвилин він плавно вийшов на нову лінію зростання, паралельну до початкової, але розташовану нижче. Короткочасні контакти Fe, Al та Pb з БАС не викликали на лінії Eh ніяких змін, але привели до появи на лінії рН сходинок зростання, висота яких зменшується в послідовності Fe–Al–Pb, що вочевидь не узгоджується з рядом активності металів. Це засвідчує, що іони H^+ тут реагували не з металами, а з їх оксидними плівками, серед яких Al_2O_3 виявився найстійкішим.

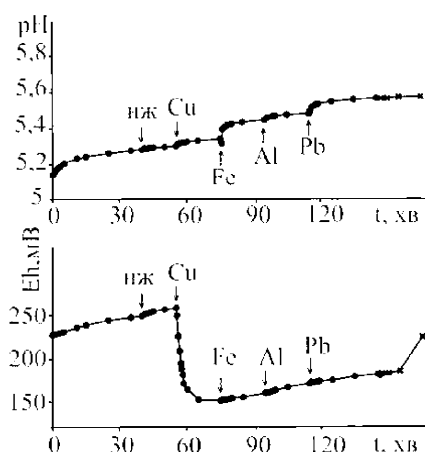
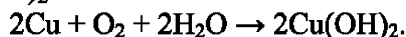
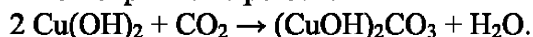


Рис.3. Вплив різних металів на рН–Eh-характеристики структурно активованої барботажної системи $Ag/0,1\text{ M NaCl}$ при $pH < 7$. Символи металів вказані на рисунку: нж – нержавіюча сталь. Хрестиками відмічені лінії релаксації.

Результат для міді показав, що в слабкокислому середовищі, вона легко окислюється розчиненим киснем. Додаткові досліді виявили, що теж саме відбувається і в лужному ($pH \sim 8$) середовищі. Можна припустити, що в цих дослідіх на міді утворюється дуже тонка і невидима поверхнева плівка $Cu(OH)_2$:



Це припущення підтверджується тим, що промиті і висушені пластинки міді в обох дослідіх через ~ 6 днів самочинно покрились сіро-зеленими плямами основного карбонату:



Отже, всупереч очікуванню у середовищі БАС найменш стійкою виявилась мідь, яка в звичайних умовах є пасивним металом. Це, між іншим, засвідчує, що в БАС активується не тільки вода, але і розчинений кисень. Проте додаткові експерименти виявили, що в дистильованій воді навіть при барботажі повітря мідь практично не окислюється. Це означає, що при активації кисню в БАС з розчинами $NaCl$ важливу роль відіграють іони солі.

Висновки

Сукупність одержаних результатів засвідчує, що активація води у водних розчинах NaCl в умовах барботажу є результатом насичення розчину елементами його інтерфейсу, який завжди має підвищену структурну температуру. В результаті підвищується структурна температура і в об'ємному розчині, а це приводить до значних структурних змін в його воді: зменшується ступінь її полімеризації і в'язкість, руйнуються малі кластери води і зменшується розчинність газів, наростає концентрація димерних асоціатів $(\text{H}_2\text{O})_2$ і кислотний характер розчину. Все це вказує на те, що пневматичне перемішування розчину має явно виражений турбулентний (хаотичний) характер і може сильно прискорювати хімічні реакції води з твердими речовинами, які звичайно лімітуються дифузійною реакцією реагентів через міжфазну границю. Це пояснює чому іони H^+ і OH^- води в умовах барботажу можуть швидко реагувати з металами і їх оксидами. Але збільшення хімічної активності самої води не може пояснити збільшення активності розчиненого кисню, оскільки молекули O_2 в умовах постійної фізичної температури все ще залишаються закритими в своїх малих кластерах типу $\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_n$. Відомо, що малі кластери води легко руйнуються іонами солей, що приводить до "висолювання" не тільки газів, але і багатьох колоїдів із розчинів. Очевидно, що подібний вплив мали іони Na^+ і Cl^- у наших дослідках. Вони звільняли молекули O_2 із кластерів, а це приводило до часткової дигазации розчину і переводу решти розчиненого O_2 у вільний, набагато активніший стан. Саме тому в дистильованій воді кисень залишається малоактивним навіть при високих швидкостях барботажу.

Барботажна активація розчину NaCl з часом сповільнюється і через $\sim 15\text{--}20$ хв практично зупиняється. Це означає, що БАС досягла певного стану динамічної квазірівноваги. При зупинці подачі газу ця рівновага порушується і розчин починає самочинно змінювати свої параметри pH і Eh, намагаючись повернути їх до первісних значень pH_0 і Eh_0 . Як довго БАС може знаходитися в активізованому стані поки-що невідомо. Але є усі підстави сподіватись, що цей час вимірюється годинами або навіть днями. Підставою для таких сподівань є те, що pH намагніченої у сильному магнітному полі дистильованої води повертається до первісного значення за 20 хв, але питома електропровідність її при цьому продовжує збільшуватись [1]. При цьому будемо пам'ятати, що в БАС повернення до точок первісних значень pH_0 і Eh_0 неможливе через втрату частини інтерфейсу розчину у вигляді кислого аерозолі.

Найважливішими природними системами, в яких слід очікувати помітний вплив БАС, є поверхневі морські води, морські аерозолі і дощі та води водоспадів. Відомо, що поверхневі морські води вирізняються дуже високою агресивністю по відношенню до металів. Тому для захисту корпусів морських суден від корозії часто приходиться використовувати дорогий електрохімічний метод з активними металами. Високу агресивність повинні проявляти і морські дощі, оскільки вони успадковують від аерозолів кислотний характер, а маленькі розміри краплинок в хмарах неминує приводять до високих структурних температур у їх водах. У водах водоспадів барботажна активація супроводжується сильним гравітаційним механічним диспергуванням. Це вимагає великих затрат енергії на масові розриви Н-зв'язків і веде до сильного охолодження самої води. Проте ці води будуть залишатися слабкокислими (це результат кислотного барботажного ефекту) і достатньо агресивними, щоб руйнувати навіть кристалічні гірські породи і формувати в них вигідніші форми русла річок. Очевидно, що все це мусить помітно впливати і на річкові біоценози.

Разом з тим БАС можуть, на наш погляд, знайти собі і практичне застосування як основа для розробки експрес-методів дослідження хімічної стійкості металів і їх сплавів у сольових розчинах, а також нових способів дослідження поверхневих процесів на границі рідина/тверде тіло. Барботажна активація розчинів в технологічних процесах є неминучим ефектом їх пневматичного перемішування. Однак її вплив там виділяти не варто, оскільки він автоматично враховується при експериментальних дослідженнях відповідних процесів.

БАРБОТАЖНОЕ АКТИВИРОВАНИЕ РАСТВОРОВ И РОЛЬ ЭТОГО ЯВЛЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

С.В. Кушнир, М.В. Кость

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины, г. Львов
e-mail: M_Kost_2007@ukr.net

Рассмотрены возможные молекулярные механизмы структурирования воды и междуфазной поверхности газ/вода в растворах. Показано, что барботажная активация (БА) происходит путем повышения структурной температуры воды и ведет к повышению химической активности молекул H_2O и растворимого кислорода. Установлено, что БА имеет квазиравновесный характер. Поэтому при внешних воздействиях на линиях изменений pH и Eh появляются характерные пики или ступеньки, которые можно использовать для исследования взаимодействия растворов с различными твердыми материалами. Предложена модель структурных преобразований, которая может объяснить, почему отрицательно заряженные пузырьки газов образуют положительно заряженные капельки морских аэрозолей.

Ключевые слова: растворы солей, барботаж пассивных газов, структурная температура воды, структурная активация, структурное квазиравновесие, химическая устойчивость металлов.

BARBOTINE ACTIVATING SOLUTIONS AND THE ROLE OF THIS PHENOMENON IN NATURAL AND TECHNOLOGICAL PROCESSES

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

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

The possible molecular mechanisms of water structuring and between the surfaces of gas/water in the solutions are considered. It was shown that barbotage activation (BA) occurs by increasing the structural temperature of water and causes increasing of chemical activity of H_2O and dissolved oxygen. It is established that BA has quasi equilibrium character. Therefore external influences on the lines of changes of pH and Eh characteristic peaks or steps appear that can be used to investigate the interaction of solutions with different solid materials. The proposed model of structural transformation may explain why negatively charged bubbles of gas form positively charged droplets of sea spray.

Keywords: salt solutions, barbotage of passive gases, structural temperature of water, structural activation, structural quasi equilibrium, chemical resistance of metals.

Список літератури

1. Букатый В. И. Измерение физико-химических характеристик воды при различных физических воздействиях с учетом переходных процессов / В. И. Букатый, П. И. Нестерюк // Ползуновский вестник. — 2010. — № 2. — С. 60—65.
2. Хорн Р. Морская химия (структура воды и химия гидросферы) / Р. Хорн. — М.: Мир, 1972. — 398 с.
3. Антонченко В. Я. Основы физики воды / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. — К.: Наук. думка, 1991. — 672 с.

4. Кушнір С. В. Барботажний хімічний ефект і його вплив на властивості морської води / С. В. Кушнір, М. В. Кость, Р. П. Козак // Доповіді НАН України. — 2015. — № 2. — С. 89—95.
5. Кушнір С. В. Причини барботажного хімічного ефекту і диференціації іонів при утворенні морських аерозолів (фізико-хімічний аналіз) / С. В. Кушнір // Доповіді НАН України. — 2015. — № 7. — С. 91—98.
6. Кушнір С. Структура і властивості чистої води за різних термобаричних умов (фізико-хімічний аналіз) / С. Кушнір // Мінералогічний збірник. — 2012. — № 62. — Вип. 2. — С. 236—245.
7. Bandura A. V. The ionization Constant of Water over Wide Ranges of Temperature and Density / A. V. Bandura, S. N. Lvovs // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 2006. — 35, No 1. — P. 15—30.
8. Maheshwary S. Structure and Stability of Water Clusters (H₂O)_n, n=8-20: An Ab Initio Investigation / S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A. D. Kulkarni, S. R. Gadre // J. Phys. Chem. A. — 2001. — V. 105. — P. 10525—10537.
9. Neela J. I. Hydrogen Bonding in Water Clusters and Their Ionized Counterparts / J. I. Neela, A. S. Mahadevi, G. N. Sastry // J. Phys. Chem. B. — 2010. — V. 114. — P. 17162—17171.
10. Киров В. М. F-структура полиэдрических кластеров воды / В. М. Киров // Журн. Структурной химии. — 1992. — Т. 34. — № 4. — С. 77—82.
11. Антропов Л. І. Теоретична електрохімія / Під ред. В. П. Ріжко. — К.: Либідь. — 1993. — 546 с.
12. Chaplin M. Theory VS Experiment: What is the Surface Charge of Water? / M. Chaplin // Water. — 2009. — No 1. — P. 1—28.
13. Hong-tao Bian Specific Na⁺ and K⁺ cation effects on the interfacial water molecules at the air/aqueous salt solution interfaces probed with nonresonant second harmonic generation / Bian Hong-tao, Feng Ran-ran, Guo Yuang, Wang Hong-Fei // J. Chem. Phys. — 2009. — 130. — P. 134709/1—11.
14. Heather C. Allen Shedding light on water structure at air–aqueous interfaces: ions, lipids, and hydration / C. Allen Heather, N. Casillas-Ituarte Nadia, M. Roxana Sierra-Hernández, Chen Xiangke and Y. Cheng // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2009. — V. 11. — P. 5538—5549.
15. Bauer B. A. Solvation structure and energetics of single ions at the aqueous liquid-vapor interface / B. A. Bauer, S. Ou, S. Patel // Chem. Phys. Lett. — 2012. — V. 527. — P. 22—26.