

SWOBODNA POWIERZCHNIA WODY I JEJ FIZYKOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI

FREE SURFACE OF WATER AND ITS PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Maria Paluch

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: paluch@chemia.uj.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktura i gęstość powierzchni swobodnej wody
2. Lepkość powierzchniowa
3. Przewodność powierzchniowa
4. Przenikalność elektryczna powierzchniowa
5. Potencjał powierzchniowy
6. Filmy adsorpcyjne i monowarstwy nierozpuszczalne

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Maria Paluch ukończyła studia chemiczne na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Stopnie naukowe magistra (1959 r.) i doktora chemii (1966 r.) uzyskała pod kierunkiem Profesora Bogdana Kamińskiego. Habilitowała się w roku 1980. Tytuł profesora otrzymała w roku 2000. W latach 1959–1974 pracowała w Zakładzie Fizykochemii Zjawisk Powierzchniowych Instytutu Chemii Fizycznej PAN w Krakowie. Od roku 1975 do przejścia na emeryturę (2006 r.) była zatrudniona na Wydziale Chemii UJ jako adiunkt, docent, profesor nadzwyczajny i profesor zwyczajny, pełniąc w latach 1992–2006 funkcję kierownika Zakładu Chemii Fizycznej i Elektrochemii oraz od roku 1981 do 2015 r. kierownika Zespołu Fizykochemii Powierzchni. Obecnie jako profesor emerytowany aktywnie uczestniczy w działalności Wydziału Chemii UJ.

W latach 1968–1969 przebywała w laboratorium Van't Hoffa Uniwersytetu w Utrechcie w Holandii u słynnego współtwórcy teorii DLVO prof. J. Th. G. Overbeeka. W kręgu jej głównych zainteresowań naukowych są prowadzone i publikowane przez nią badania związane jednoznacznie z chemią fizyczną powierzchni. Wyróżnić wśród nich można cztery grupy zagadnień, którym poświęciła lub poświęca szczególną uwagę, a mianowicie badania zjawisk występujących na granicy faz roztwór wodny/powietrze, sił oddziaływania i trwałości cienkich czarnych filmów swobodnych, zastosowania metod fizykochemicznych do określania mechanizmu działania dodatków detergencyjno dyspergujących uszlachetniających oleje silnikowe, mechanizmu działania elektrody międzyfazowej jako wskaźnika przy ilościowym oznaczaniu związków organicznych w apolarnych rozpuszczalnikach.

ABSTRACT

The purpose of this paper is to show how interesting is free surface of water and how many problems connected with its properties were investigated. Some of them were studied in twenty century, another are quite new. The special attention was drawn to orientation of water molecules at water/air interface and connected with this orientation electric surface potential drop existing at the free surface. To date, there is no consensus both as to its value and sign. This is due to the impossibility of direct measurement of the surface potential, which caused that many scientists have attempted to estimate the value and sign of this potential indirectly by measuring other physical parameters or using simulation methods.

The paper present also such properties of water/air interface as: surface density, surface viscosity, dielectric permittivity, surface conductivity, surface tension and their changes as a result of adsorption process. As we can see from the review outlined in the paper the free surface of water in spite of long and different of studies is still fascinating for many scientists.

Keywords: water/air interface, structure of free surface of water, surface potential of water

Słowa kluczowe: granica faz woda/powietrze, struktura powierzchni swobodnej wody, potencjał powierzchniowy wody

WPROWADZENIE

W przyrodzie żywej i martwej występuje bardzo wiele najrozmaitszych granic międzyfazowych. Zachodzące na nich różne zjawiska odgrywają istotną rolę w wielu procesach mających miejsce zarówno w materii ożywionej jak i martwej. Jedną z najpowszechniej występujących granic faz jest swobodna powierzchnia wody. Stanowi ona więcej niż 70% powierzchni ziemi. Dlatego sama woda jak i jej granica faz woda/powietrze interesowały już od dawna wielu uczonych. Przedmiotem zainteresowania były właściwości fizykochemiczne granicy międzyfazowej i możliwości ich zmian pod wpływem najrozmaitszych czynników. Częsteczki wody jak wiadomo mogą tworzyć pomiędzy sobą wiązania wodorowe. Występowanie tych wiązań powoduje szczególne termodynamiczne właściwości ciekłej wody. Dla ich wyjaśnienia podawane są różne modele struktury wody. Najogólniej można je podzielić na dwie grupy: modele ciągłe [1–8] i modele mieszane, dwustrukturalne [9–13]. W modelach ciągłych rozpatruje się przekształcenie struktury na drodze zmian geometrii wiązań bez ich rozrywania. W modelach mieszanych wysuwa się przypuszczenie o rozrywaniu wiązań wodorowych przy przemianach struktury pod wpływem zewnętrznych oddziaływań. Przesunięciem równowagi pomiędzy pojedynczymi cząsteczkami i klastrami [9, 11–13] bądź lodopodobnymi szkieletami [10] tłumaczy się w tej grupie modeli termodynamiczne anomalie wody. Nowsze dane świadczą raczej na korzyść modeli ciągłych. Woda wykazuje swoje właściwości tylko wówczas jeżeli zajmuje taką objętość, że może stworzyć odpowiednią strukturę. Jest to szczególnie ważne w przypadku wody występującej w cienkich filmach, a z takimi zjawiskami spotykamy się w procesach pienienia, emulsyfikacji, zwilżania itp. oraz w układach biologicznych, w których zakłada się, że jest ona w stanie różniącym się od normalnej wody [14]. Tak więc nie tylko oddziaływania powierzchni na których lub pomiędzy którymi są warstewki wody, ale również grubość warstwek wody ma istotne znaczenie dla jej właściwości.

1. STRUKTURA I GĘSTOŚĆ POWIERZCHNI SWOBODNEJ WODY

Powierzchnia swobodna wody ma inne właściwości niż wnętrze fazy ciekłej. W takiej polarnej cieczy jaką jest woda powierzchniowa energia swobodna jest sumą energii oddziaływań dyspersyjnych, Debye'a, Keesoma i wiązań wodorowych [15]. Wzrost powierzchni swobodnej jest wynikiem przesunięcia cząsteczek z wnętrza wody na jej powierzchnię. W stanie równowagi cieczy z parą, szybkość parowania jest równa szybkości kondensacji i cząsteczka wody przebywa przeciętnie na powierzchni zaledwie $3 \cdot 10^{-6}$ s. Wynika to z następujących wyliczeń, które przedstawiono w poz. [16] cytowanej literatury. Cząsteczki w warstwie powierzchniowej wody wykazują tak samo intensywne ruchy termiczne jak w fazie objętościowej. Liczbę zderzeń cząsteczek w czasie 1s, pochodzących z powierzchni 1 cm^2 fazy gazowej według teorii kinetycznej można obliczyć z wyrażenia:

$$\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

gdzie p jest prężnością pary w temperaturze T , m – masą cząsteczki, k – stałą Boltzmann. Ponieważ nie każde zderzenie powoduje kondensację, liczba cząsteczek przechodzących z fazy gazowej do warstwy powierzchniowej jest równa wyrażeniu podanemu powyżej pomnożonemu przez współczynnik kondensacji α . W stanie równowagi liczba cząsteczek ulegających kondensacji jest równa liczbie cząsteczek odparowujących w czasie 1 s z 1 cm² powierzchni cieczy, czyli bezwzględna szybkość parowania wynosi:

$$V_{ads} = \frac{\alpha \cdot p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

Dla wody w temperaturze 20°C i $p = 17,5$ mm Hg, $\alpha = 0,03$; stąd wynika $V_{ads} = 0,3 \cdot 10^{23}$ uwalnianych/adsorbowanych cząsteczek z powierzchni 1 cm² w czasie 1 s. Biorąc pod uwagę rozmiary molekuly wody, 1 cm² powierzchni wody może jednocześnie pomieścić maksymalnie 10¹⁵ cząsteczek. Z tego też powodu wynika wyżej podana wartość czasu przebywania cząsteczki na powierzchni swobodnej.

Utworzenie nowej powierzchni swobodnej wody związane ze zmianą energii swobodnej układu woda/para wodna definiowane jest jako napięcie powierzchniowe.

Z eksperymentalnych zależności napięcia powierzchniowego od parametrów stanu można uzyskać różne informacje:

- z temperaturowej zależności napięcia powierzchniowego można określić wartość powierzchniowej entropii,
- z zależności napięcia powierzchniowego od składu można określić skład warstwy powierzchniowej.
- z zależności napięcia powierzchniowego od ciśnienia – Rusanow określił [17, 18] autoadsorpcję i gęstość powierzchniową wody oraz pośrednio strukturę warstwy powierzchniowej.

Rusanow do określenia ww wielkości zastosował następujące równania:

$$\Gamma = -\rho^\alpha \left(\frac{d\sigma}{pd} \right)_T$$

$$\frac{\rho^\alpha - \rho^\delta}{\rho^\alpha} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{d\sigma}{pd} \right)_\Gamma$$

gdzie, Γ (mol/cm²) oznacza autoadsorpcję wody, ρ^α – gęstość wody we wnętrzu fazy, ρ^δ – gęstość warstwy powierzchniowej wody o grubości τ , σ – napięcie powierzchniowe, p – ciśnienie.

Badania Rusanowa prowadzone były dla przedziału ciśnienia 1–80 kg/cm² w temperaturach 20–50°C. Gęstość powierzchniowa wody i autoadsorpcja określone zostały dla monowarstwy, biwarstwy i decywarstwy Według Rusanowa wyznaczona w takich warunkach wartość autoadsorpcji wody wynosi $2,1 \cdot 10^{-10}$ mola/cm² zaś gęstość powierzchniowa monowarstwy wody jest mniejsza od gęstości objętościowej o 15–7%. Opisane zachowanie Rusanow tłumaczy obniżeniem powierzchniowej gęstości wody, które z kolei zostało spowodowane inną strukturą warstwy powierzchniowej wody w stosunku do wnętrza jej fazy.

2. LEPKOŚĆ POWIERZCHNIOWA

Lepkość warstwy powierzchniowej wody względem jej wnętrza jest różna. Lepkość powierzchniowa η_s jest definiowana jako iloraz siły stycznej działającej na jednostkową powierzchnię do gradientu prędkości w warstwie powierzchniowej [19]. W układzie CGS lepkość powierzchniowa η_s , wyrażana jest w jednostkach zwanych puazami powierzchniowymi (sp), co w przeliczeniu na jednostki podstawowe CGS można zapisać, $1 \text{ sp} = 1 \text{ g/s}$. Jednostką lepkości objętości wnętrza cieczy η jest tzw. 1 puaz = $1 \text{ g} \cdot 1 \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ s}^{-1} = 0,1 \text{ Ns/m}^2$. Zależność pomiędzy tymi dwiema wielkościami jest następująca:

$$\eta = \eta_s / d$$

gdzie d jest grubością fazy powierzchniowej (dla wielu monowarstw wartość ta wynosi około 10^{-7} cm). W temperaturze 20°C dla warstwy powierzchniowej wody o grubości 10-ciu monowarstw lepkość powierzchniowa wynosi $0,3 \cdot 10^{-8}$ sp. Gdy swobodna powierzchnia wody zostanie pokryta monowarstwą Langmuira lub filmem adsorpcyjnym lepkość ta ulega znacznemu wzrostowi i przyjmuje wartości w granicach 0,001–1 sp. Badania lepkości powierzchniowej, dotyczące zarówno rozmaitych metod pomiarowych jak i wpływu struktury filmu na jego lepkość dla różnych filmów na subfazie wodnej, chociaż prowadzono od dziesięcioleci są nadal obiektem zainteresowania wielu badaczy [20–30].

3. PRZEWODNOŚĆ POWIERZCHNIOWA

Prócz lepkości powierzchniowej granica faz woda/powietrze wykazuje również różną od wnętrza przewodność elektryczną. Definiowana jest ona następująco [19]. Jeżeli na powierzchni wody umieścić dwa równoległe cienkie druty o długości l w odległości b od siebie, to przewodność powierzchni pomiędzy nimi będzie $K_s \cdot l/b$, gdzie K_s jest powierzchniową przewodnością właściwą i ma wymiar Ω^{-1} . Biorąc pod uwagę przewodność czystej wody podaną przez Kohlrauscha ($4,4 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) i warstwę wody o grubości dziesięciu monowarstw (ok. 31 Å), powierzchniowa prze-

wodność właściwa wody jest rzędu $10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Najczęściej prowadzonymi badaniami eksperymentalnymi przewodności powierzchniowej były pomiary wzrostu przewodności fazy ciekłej po wytworzeniu na jej powierzchni warstwy adsorpcyjnej. Najwcześniejszymi badaniami były pomiary elektrycznych właściwości filmów pianowych prowadzone przez Reynoldsa i Druckera [31]. Przewodność różnych monowarstw wytworzonych na powierzchni swobodnej wody jest rzędu $10^{-9} \Omega^{-1}$ [32–34].

4. PRZENIKALNOŚĆ ELEKTRYCZNA POWIERZCHNIOWA

Przenikalność elektryczna wnętrza fazy ciekłej wody w 25°C jest równa, $\varepsilon = 79$ [35]. Cząsteczka wody ma nieliniową budowę. Dwa atomy wodoru są związane z atomem tlenu pod kątem $104,5^\circ$. Długość wiązania wynosi $0,958 \text{ \AA}$ [36]. Cząsteczka wody jako całość jest elektrycznie obojętna, ale środek ciężkości ładunku dodatniego nie pokrywa się ze środkiem ciężkości ładunku ujemnego i cząsteczka jako całość posiada trwały elektryczny moment dipolowy równy $\mu = 1,84 \text{ D}$ [37].

Wartość przenikalności elektrycznej na powierzchni wody w stosunku do jej wnętrza jest różna. Wynika to m.in. z tego, że cząsteczki wody w warstwie powierzchniowej znajdują się w innym otoczeniu niż cząsteczki wody we wnętrzu fazy, a zatem w fazach tych jest różna możliwość orientacji dipoli co pociąga za sobą różne wartości przenikalności elektrycznej. Wartość przenikalności elektrycznej wnętrza fazy wodnej jest większa w porównaniu z wartościami innych związków których cząsteczki wykazują moment dipolowy podobnego rzędu jak cząsteczki wody. Jedną z przyczyn takiego zachowania jest mała objętość molowa wody.

W literaturze nie ma podanych jednoznacznych wartości przenikalności elektrycznej granicy faz woda/powietrze. Wynika to z braku zgodności co do struktury powierzchni swobodnej wody. Brak takich danych powoduje, że bardzo często przyjmuje się założenie, że jest ona równa $\varepsilon = 1$ [19, 38, 39]. Niektórzy uczeni uważają, że jest ona równa $\varepsilon = 6$ [40].

W ostatnich latach Teschke i de Souza [41, 42] wykorzystali spektroskopię sił atomowych (AFM) w celu zbadania zależności wartości przenikalności elektrycznej od grubości warstwy powierzchniowej. Stwierdzili, że dla warstwy powierzchniowej o grubości mniejszej niż 5 nm , przenikalność elektryczna na granicy faz woda/powietrze obniża się monotonicznie od 80 do 2 [43]. Ogólnie można stwierdzić, że przenikalność elektryczna wody w warstwie powierzchniowej o grubości nie mniejszej niż około 1 nm zmienia się od wartości jakie ma we wnętrzu fazy do tej jaka jest charakterystyczna dla powietrza.

5. POTENCJAŁ POWIERZCHNIOWY

Wiele kontrowersji do chwili obecnej budzi pytanie jaka jest struktura granicy faz woda/powietrze, czy ma ona właściwości kwasowe czy zasadowe, jak jest naładowana dodatnio czy ujemnie, jakiego znaku i jaką wartość ma skok potencjału powierzchniowego. Odpowiedź na większość z powyższych pytań zależy od tego jaką przyjmie się orientację cząsteczek wody na powierzchni swobodnej. Potencjał powierzchniowy χ , jest zdefiniowany jako różnica pomiędzy potencjałem wewnętrznym fazy ciekłej φ (potencjał Galwaniego) a potencjałem zewnętrznym fazy gazowej (para) ψ (potencjał Volty) [44–46]: $\chi = \varphi - \psi$.

Profesor Bogdan Kamiński, twórca polskiej szkoły fizykochemii powierzchni, przyjmował że dipole wody zawarte w parze wodnej unoszące się nad powierzchnią swobodną wody mają znacznie wyższą energię swobodną niż cząsteczki wody z asocjowane w fazie ciekłej [47, 48]. W procesie parowania i kondensacji przy przejściu przez granicę faz, cząsteczki wody orientuje się względem fazy ciekłej biegunem dodatnim przy którym natężenie wytwarzanego pola elektrycznego jest większe [49], tzn. układają się atomami wodoru w kierunku ośrodka (tj. wnętrza fazy ciekłej), o większej przenikalności elektrycznej, co daje wyraźny skok potencjału elektrycznego [49]. Według Kamińskiego wystarczy założyć, że co dziesiąta cząsteczka wody z tych które mieszczą się na 1 cm^2 powierzchni jest zorientowana atomami wodoru do wnętrza fazy wodnej, żeby skok potencjału miał rząd wielkości 1V i był dodatni od strony fazy ciekłej, a ujemny od strony fazy gazowej [48, 49]. O tego rzędu wartościach – skoku potencjału powierzchniowego wody – według Kamińskiego, świadczą również wyniki pomiarów zmian potencjału powierzchniowego i napięcia powierzchniowego dla roztworów wodnych ok. 200 substancji organicznych posiadających różne stężenia i pH. Wykorzystując te wyniki, (umieszczając na jednym wykresie możliwie dużą liczbę pomiarów) Kamiński skonstruował diagram podający zależność mierzonych zmian potencjału elektrycznego od zmian napięcia powierzchniowego. Ekstrapolując na tym diagramie zmiany potencjału powierzchniowego do zerowej wartości napięcia powierzchniowego Autor wspomnianych prac oszacował skok potencjału powierzchni swobodnej wody na bliski około 1 V. Kamiński uważa, że skok potencjału powierzchni czystej wody musi być większy niż maksymalne zmiany tego skoku powstałe w wyniku adsorpcji substancji powierzchniowo czynnej. I tak na przykład bardzo słaby elektrolit jakim jest lepidyna w roztworze wodnym o stężeniu 0,01 M, gdy jest w stanie niezjonizowanym, zmienia potencjał o 800 mV, podobnie działają nieelektrolity, a także słabe kwasy i zasady w stanie niezjonizowanym. Stąd według Kamińskiego potencjał powierzchni swobodnej wody powinien być większy a zatem co najmniej rzędu 1 V. Interpretacja potencjału powierzchniowego wody podana przez Kamińskiego spotkała się z krytyką Frumkina [50]. Frumkin [50–53] przyjmuje również, że cząsteczki wody na powierzchni swobodnej są skierowane atomami wodoru do wnętrza fazy ciekłej a tlenem w stronę fazy gazowej, ale, że wartość potencjału granicy woda/para wodna jest rzędu 0,1–0,2 V a więc dużo mniejsza. Do takiego wniosku doszedł

Frumkin w oparciu o badania potencjału powierzchniowego roztworów elektrolitów [51, 52] oraz niektórych związków organicznych (alkohole, estry).

Jaki jest kierunek znaku (+/-) oraz wartości skoku potencjału powierzchni swobodnej wody można wnioskować z pomiarów współczynnika temperaturowego tego potencjału. Jeżeli wziąć pod uwagę że wielkość potencjału powierzchniowego jest uwarunkowana orientacją drobin w warstwie powierzchniowej cieczy, to wzrost temperatury zmniejsza stopień orientacji, winien więc prowadzić do zmniejszenia absolutnej wartości potencjału powierzchniowego. Mówiąc inaczej znak współczynnika temperaturowego potencjału powierzchniowego powinien być odwrotny do znaku potencjału powierzchniowego, a zatem pomiar współczynnika temperaturowego potencjału powierzchniowego powinien pozwalać na określenie znaku tego potencjału. Niestety określenie wielkości współczynnika temperaturowego nie jest dostępną bezpośrednim pomiarem. Frumkin oraz Randles i Schiffrin, [54] wyznaczyli temperaturową zależność potencjału powierzchniowego, metodami pośrednimi i uzyskali ujemną wartość współczynnika temperaturowego co wskazuje na orientację cząsteczek wody na powierzchni swobodnej wody atomami tlenu w stronę powietrza.

Z innych doświadczalnych prób określenia potencjału powierzchni swobodnej wody należy wymienić próby jego wyznaczenia z pomiarów elektrochemicznych w oparciu o różnicę potencjałów odpowiednio zbudowanych ogniw. Wymienić tu należy badania Gomera i Trytona [55], Farrella i McTigue [56] oraz Trassattiego [57, 58].

Pytanie czy powierzchnia swobodna wody ma własności kwasowe czy zasadowe, jaka jest orientacja cząsteczek wody na powierzchni, czy przeważają na niej jony hydroniowe czy hydroksylowe próbowano również określić w oparciu o pomiary potencjału zeta. Już od dawna (1861 r.) znany jest fakt, że pęcherzyki powietrza w wodzie mają ładunek ujemny i wędrują w polu elektrycznym do elektrody dodatniej. Podobnie zachowują się kropelki wody w powietrzu. Potencjał zeta pęcherzyka powietrza w dejonizowanej wodzie wyznaczony przez Graciaa et al. [59] wynosi -65 mV. Beattie [60-62] uważa, że ujemny znak granicy: faza wodna/powietrze przy obojętnym pH wody jest następstwem występowania w warstwie powierzchniowej jonów hydroksylowych. Przeciwnego zdania jest Vacha i współpracownicy [63], którzy sądzą, że swobodna powierzchnia wody ma własności kwasowe z związane z obecnością jonów hydroniowych (H_3O^+ , H_5O^{2+}) i jest naładowana dodatnio. Swoje konkluzje opierają oni na symulacjach dynamiki molekularnej stosując różne modele dla uwodnionego protonu. W wyniku tych symulacji wielu autorów [64-69] przyjmuje występowanie zwiększonej ilości jonów hydroniowych na powierzchni wody i kwaśnych roztworach wodnych. Te obserwacje są poparte przez rezultaty technik powierzchniowej selektywnej nieliniowej spektroskopii VSFG (vibrational sum-frequency generation) – generacja sumy częstości w zakresie poczerwieni [69-71] i SHG (ang. *second harmonic generation*) – generacja drugiej harmonicznej [72, 73]. Molekularne uzasadnienie tego efektu według Vacha [63] jest następujące.

Jon hydroniowy ze swoimi silnie dodatnio naładowanymi wodorami i słabo ujemnie naładowanym tlenem jest bardzo dobrym donorem w wiązaniu wodorowym a słabym akceptorem. Z tego względu we wnętrzu wody prowadzi on do rozrywania lokalnego usieciowania wiązania wodorowego. Natomiast na powierzchni swobodnej jon hydroniowy orientuje się wodorami do cząsteczek we wnętrzu wody i sąsiadujących cząsteczek podczas gdy tlen jest skierowany do fazy gazowej [69, 73]. Ani spektroskopowe pomiary, ani molekularne symulacje nie wskazują na silne skłonności jonów hydroksylowych do powierzchni [69,71]. W przeciwieństwie do jonu hydroniowego jon hydroksylowy ze swoim silnie naładowanym negatywnie tlenem jest doskonałym akceptorem w wiązaniu wodorowym, podczas gdy zdolność do tworzenia wiązania wodorowego jego słabo dodatnio naładowanego wodoru jest niewielka. Stąd na powierzchni wody należy oczekiwać zwiększenia stężenia jonów hydroniowych, podczas gdy zwiększenie jonów hydroksylowych nie występuje. Pozwala to na przyjęcie, że powierzchnia wody ma charakter kwaśny.

Kontrowersji dotyczącej właściwości elektrycznych granicy faz woda/powietrze nie rozstrzygają w pełni do chwili obecnej określone wartości skoku potencjału elektrycznego. Oprócz metod jego doświadczalnego wyznaczenia podanych już poprzednio, próbowano go również wyliczyć wykorzystując do tego chemiczne i rzeczywiste energie swobodne hydratacji jonów. Zgodnie z terminologią Langego i Miscenki [73] chemiczna swobodna energia hydratacji jest to energia oddziaływania pomiędzy jonami i cząsteczkami rozpuszczalnika, zaś rzeczywista energia hydratacji przedstawia zmianę energii swobodnej jonu przy jego przejściu z próżni do roztworu. Rzeczywista swobodna energia hydratacji różni się od chemicznej o pracę przejścia jonu przez skok potencjału istniejącego na granicy faz roztwór wodny/powietrze. Rzeczywista energia hydratacji jonu może być wyznaczona doświadczalnie na podstawie pomiaru kontaktowej różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą i roztworem. Wartość chemicznej energii hydratacji jonu nie daje się wyznaczyć doświadczalnie nawet na drodze pośredniej i może być tylko obliczona za pomocą określonego założenia lub modelu opisującego oddziaływanie pomiędzy jonami i cząsteczkami rozpuszczalnika. Jednak w większości przypadków obliczenia tego rodzaju dają tylko przybliżone wyniki. Stąd i próby przybliżonej oceny wartości potencjału powierzchniowego wody za pomocą wyznaczonych doświadczalnie rzeczywistych i obliczonych na podstawie jakiegoś założenia, chemicznych energii hydratacji, nie dają jednoznacznych rezultatów. Wyliczenia takie prowadzili między innymi Vervey [74], Miscenko i Kwiat [75], Hush [76], Strehlow [78] i Passoth [78]. W obliczeniach tych porównywali rzeczywiste energie hydratacji znalezione na podstawie pomiarów napięć Volty pomiędzy elektrodą i roztworem z obliczonymi teoretycznie chemicznymi energiami hydratacji. Większość autorów posługujących się tą metodą jest zdania, że potencjał powierzchniowy granicy faz woda/powietrze jest ujemny i jest zawarty w granicach $-0,2$ do $-0,4$ V. Jeżeli jednak zastosować teorię energii solwatacji Laidlera i Pegisa [79] otrzymamy dla potencjału powierzchniowego wartość około $+1,4$ V, która jest znacznie większa od podanej przez poprzednio wymienianych autorów, jednak np. z punktu widzenia interpretacji Kamień-

skiego możliwa. Trasatti [57, 58] wyznaczył wartość potencjału powierzchniowego wody jako równą 0,13 V w oparciu o różnice potencjału Volty na granicy faz rtęć/woda przy potencjale zerowego ładunku [80].

Znak i wartość potencjału powierzchniowego wody próbowano również określić na drodze teoretycznej. Badania te mają długą historię. Wymienić tu należy prace Weyela [81], Stillingera i Ben-Naima [82], Flechtera [83] Crooxtona [84], Matsumoto i Kataoka [85], Wilsona, Pohorville i Pratta [86] oraz Barracloungh, McTigue i Leong Ng [87] Autorzy ci w swoich obliczeniach stosowali metody dynamiki molekularnej. Szczególnie w ostatnim dziesięcioleciu obserwuje się znaczny rozwój technik obliczeniowych i zastosowanie ich do wyjaśnienia właściwości równowagowych na granicy faz woda/para wodna [88]. Wiele uwagi poświęca się określeniu potencjału powierzchniowego przy użyciu technik symulacji molekularnej. W oparciu o ulepszone metody obliczeniowe przyjęto, że potencjał powierzchniowy granicy faz woda/powietrze nie równa się zero. Jego wartość zależy od przyjętego w obliczeniach modelu wody. Dla różnych modeli wody takich jak SPC/E, SPC, CC, RWL, TIPS2, dd+QQ, TIP4P, ST2, TIPSP jego wartość jest ujemna i zawarta w granicach od -18 mV do -890 mV [89–91]. Wyjątek stanowi wartość podana przez Leunga [92] wynosząca +3,63 V. Różne wartości potencjału powierzchniowego wody podawane przez różnych badaczy wynikają z braku zgodności co do przyjmowanej orientacji cząsteczek wody na granicy faz woda/powietrze. I tak np. Fan [93] sugeruje, że cząsteczki wody w dwuwarstwie powierzchniowej są skierowane grupami OH do fazy gazowej. Gan [94] w swoich pracach uwzględnia ruchy drgające cząsteczek wody przy orientacji na powierzchni swobodnej.

Ogólnie należy stwierdzić, że do chwili obecnej nie ma całkowitej zgodności odnośnie orientacji cząsteczek wody na granicy faz woda/powietrze. Przeważa pogląd, że powierzchnia swobodna wody jest od strony powietrza naładowana ujemnie.

6. FILMY ADSORPCYJNE I MONOWARSTWY NIEROZPUSZCZALNE

Wymienione wyżej różne właściwości powierzchni swobodnej wody ulegają dużym zmianom w wyniku wytworzenia na niej filmu adsorpcyjnego lub nierozpuszczalnej monowarstwy z innej substancji. Filmy adsorpcyjne zwane też filmami Gibbsa powstają w wyniku dyfuzji do granicy faz rozpuszczonych we wnętrzu wody połączeń chemicznych o budowie amfifilowej (niepolarno-polarnej). W zależności od struktury części polarnej mogą to być połączenia anionowe, kationowe, obojętne lub obojętne. W fazie objętościowej roztworu oddziaływania między cząsteczkami wody i cząsteczkami substancji rozpuszczonej są dużo słabsze od wzajemnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami wody, co prowadzi do gromadzenia się cząsteczek substancji rozpuszczonej na powierzchni swobodnej. Sama powierzchnia swobodna wody ma również, jak to było podane poprzednio, właściwości inne niż wewnątrz fazy ciekłej ze względu na to, że siły kohezji między cząsteczkami

w fazie powierzchniowej nie są skompensowane. Istnieje siła działająca stycznie do powierzchni przeciwdziałająca jej powiększeniu zwana napięciem powierzchniowym.

W opisie termodynamicznym zjawisk zachodzących na granicy faz roztwór wodny/powietrze stosowane są dwie metody. Pierwsza z nich opracowana przez Gibbsa [95], opiera się na pojęciu określonej geometrii powierzchni rozdzielającej współistniejące fazy. Podstawowe równanie opisujące stan warstwy granicznej ma prostą postać:

$$S^s dT + Ad\sigma + m_i^s d\mu_i = 0$$

gdzie A jest wielkością powierzchni granicznej, S^s , $m_i^s \mu_i$ zaś entropią, liczbą moli składników i potencjałem chemicznym składników odniesionymi do powierzchni rozdziału, T – temperaturą, σ – napięciem powierzchniowym. Równanie to można stosować zarówno do płaskich jak i zakrzywionych powierzchni rozdziału.

Druga z metod, wykorzystywana głównie dla płaskich powierzchni rozdziału, przyjmuje dla warstwy granicznej pewną grubość. Warstwa graniczna jako odrębna faza została wprowadzona do termodynamiki powierzchni przez Guggenheima [96]. Przyjmuje się, że warstwa graniczna ω składająca się z określonej ilości substancji m_i^ω , ma powierzchnię A , objętość V^ω , i średnią grubość $\tau = V\omega/A$. Panuje na niej także ciśnienie; dla granicy ciecz/gaz nosi ono nazwę napięcia powierzchniowego. Równanie adsorpcji dla płaskiej powierzchni granicznej ma postać [97]:

$$Ad\sigma = -S^\omega dT + V^\omega dp - \sum_{i=1}^n m_i^\omega d\mu_i$$

Zarówno równanie Gibbsa jak i powyższe równanie charakteryzują się dużą prostotą matematyczną. Są jednak niewygodne w zastosowaniu, ze względu na to, że zawierają potencjały chemiczne składników, a te jak wiadomo są funkcjami (często niewiadomymi) temperatury, ciśnienia i składu. Równania te po wprowadzeniu nadmiaru powierzchniowego i odpowiedniego wyboru powierzchni rozdziału faz przechodzą w znaną izotermę adsorpcji Gibbsa [103] oraz równanie Guggenheima-Adama [98].

Ogólny przegląd opisu termodynamicznego powierzchni został przedstawiony przez Defay'a i Prigogina [99, 100]. Klasyczna termodynamika dla układów ciągłych jak również dla powierzchni dotyczy warunków równowagi. Jakkolwiek, istnieje wiele procesów i układów dalekich od warunków równowagi np. komórki biologiczne. Wyżej wymienieni autorzy ujęli to w ujednoczone wyrażenie użyteczne dla dużej liczby układów związanych z chemią powierzchni.

Zarówno filmy adsorpcyjne jak i nierozpuszczalne monowarstwy Langmuira jak to już wspomniano wyżej, zmieniają właściwości powierzchni swobodnej wody. Często mierzoną wielkością prócz napięcia powierzchniowego jest pomiar skoku potencjału elektrycznego po wytworzeniu na powierzchni monowarstwy. Skok

ten określony jako ΔV jest związany ze zmianami potencjału powierzchniowego χ i potencjału ψ w elektrycznej warstwie podwójnej [19]:

$$\Delta V = \Delta\chi + \Delta\psi$$

Zmiany $\Delta\chi$ zależą od momentu dipolowego hydrofilowej grupy adsorbowanej cząsteczki, reorientacji cząsteczek wody w bezpośrednim sąsiedztwie grup hydrofilowych i momentu dipolowego hydrofobowej części adsorbowanej cząsteczki. Jest trudno wyodrębnić te trzy składowe. Frumkin [50] i Adam [101, 102] przyjmują, iż efekt pochodzący od reorientacji cząsteczek wody jest mały. Ilościowo różnicę potencjału ΔV przedstawia się w oparciu o analogię warstwy podwójnej z kondensatorem płaskim [103]. Dwie przewodzące płytki znajdujące się w odległości d , zawierające ładunek o gęstości ρ wykazują zgodnie z formułą Helmholtza różnicę potencjałów:

$$\Delta V = 4\pi\rho d/\varepsilon$$

ε jest przenikalnością elektryczną. Rzeczywisty rozkład ładunków wywołany obecnością efektywnego momentu dipolowego $\bar{\mu}$ przedstawiony w postaci płaskiego kondensatora o okładkach równoległych, przy założeniu, że na 1 cm^2 jest n dipoli daje wyrażenie:

$$\rho d = ned = n\bar{\mu}$$

Stąd

$$\Delta V = \frac{4\pi n\bar{\mu}}{\varepsilon} = 4\pi n\mu \cos\theta$$

Przyjmując, że $\varepsilon = 1$ i $\mu = \bar{\mu}\cos\theta$, gdzie θ jest kątem nachylenia dipoli do linii normalnej do powierzchni okładek.

Davies i Rideal [19] przyjęli, że efektywny moment dipolowy $\bar{\mu}$ jest równy:

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2 + \bar{\mu}_3$$

Te trzy składowe to efektywne momenty dipolowe pochodzące od reorientacji cząsteczek wody ($\bar{\mu}_1$), części hydrofilowej ($\bar{\mu}_2$) i hydrofobowej ($\bar{\mu}_3$) zaadsorbowanej cząsteczki. Wielkości te zostały uzupełnione o lokalne przenikalności elektryczne w sąsiedztwie grup hydrofilowych i hydrofobowych [104–107]. Dokładne dane dotyczące tych uzupełnień zawarte są w pracy Dynarowicz [108].

W literaturze spotyka się również pomiary dynamicznej wartości potencjału ΔV . W pracy Ter-Minasian-Saraga [109] zaprezentowany jest wpływ na wartość ΔV

gęstości powierzchniowej dipoli i rozkładu jonów na powierzchni w zależności od czasu. Potencjał powierzchniowy ΔV polarnych monowarstw może być wyrażony:

$$\Delta V = 4\pi \Gamma \frac{\bar{\mu}}{\varepsilon} + \psi_G$$

W wyrażeniu tym Γ , $\bar{\mu}$, ε i ψ_G są odpowiednio: gęstością filmu, molekularnym elektrycznym momentem dipolowym, przenikalnością elektryczną i potencjałem Gouy'a w dyfuzyjnej elektrycznej warstwie podwójnej. Stąd zmiany tego potencjału w czasie:

$$\frac{d\Delta V}{dt} = 4\pi \frac{\bar{\mu}}{\varepsilon} \left(\frac{d\Gamma}{dt} \right)_{\frac{\bar{\mu}}{\varepsilon}} + \left(\frac{d\psi_G}{d\Gamma} \right)_{\frac{\bar{\mu}}{\varepsilon}} \left(\frac{d\Gamma}{dt} \right)_{\frac{\bar{\mu}}{\varepsilon}} + 4\pi \Gamma \frac{1}{dt} \left(\frac{\bar{\mu}}{\varepsilon} \right)_{\Gamma} + \left(\frac{d\psi_G}{dt} \right)_{\Gamma}$$

W równaniu tym pierwszy i drugi człon dotyczy zmian potencjału ΔV ze zmianą powierzchniowej gęstości przy stałej orientacji dipoli, z których zbudowany jest film, trzeci człon odpowiada udziałowi w zmianach tego potencjału ze zmianami orientacji dipoli, zaś czwarty człon związany jest z redystrybucją jonów w warstwie dyfuzyjnej Gouy'a.

Powstanie na powierzchni swobodnej wody monowarstw z innej substancji może również zmieniać znacznie temperaturę powierzchni wody i opóźniać parowanie a także wpływać na konwekcję i turbulენტne ruchy obecne na powierzchni [110].

UWAGI KOŃCOWE

W ciągu ostatnich dziesięcioleci w wielu pracach prezentowane są badania wpływu zarówno adsorpcyjnych jak i nierozpuszczalnych monowarstw na najróżniejsze właściwości powierzchni swobodnej wody. Ale nie tylko te badania są interesujące, interesująca jest również charakterystyka granic międzyfazowych oddzielających wodne roztwory od wnętrza makromolekuł, miceli i membran. Struktury te mogą do otoczenia kierować naładowane lub polarne grupy chemiczne i wpływać na właściwości otoczenia, co ma istotne znaczenie dla wielu procesów tak w przyrodzie martwej jak i żywej. Jak z tego wynika, zarówno badania swobodnej powierzchni wody jak i granic międzyfazowych układów w których woda jest jedną z faz są bez przerwy aktualne. Na wiele stawianych w tej dziedzinie pytań nie ma jednoznacznych odpowiedzi. W tym krótkim przeglądzie literaturowym zasygnalizowany został obecny stan wiedzy dotyczący fizykochemicznych właściwości granicy faz woda/powietrze.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.D. Bernal, R.M. Fowler, *J. Chem. Phys.*, 1933, **1**, 515.
- [2] F.A. People, *Proc. R. Soc.*, 1951, **A205**, 163.
- [3] G.N. Zacepina, *Zh. Fiz. Khim.*, 1973, **47**, 2005.
- [4] J.R. O'Neil, L.N. Adanu, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 1553.
- [5] M.C.R. Symous, *Nature*, 1972, **239**, 257.
- [6] Y. A. Barker, R.O. Watts, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **3**, 144.
- [7] A. Rachman, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 3336.
- [8] F.H. Stillinger, A. Rachman, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 1281.
- [9] E. Eucken, *Z. Electrochem.*, 1948, **52**, 255.
- [10] M.S. Frank, A.S. Quist, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 603.
- [11] G. Nemethy, M.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3382.
- [12] R.P. Marchi, M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 221.
- [13] B.R. Lentz, A.T. Hagler, M.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1531.
- [14] G.N. Ling, *N.Y. Acad. Sci.*, 1965, **125**, 401.
- [15] H. Sontag, *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- [16] A. Scheludko, *Chemia Koloïdów*, WNT, Warszawa 1968.
- [17] A.J. Rusanow, N.N. Kochurowa, W.N. Chabarow, *Dok. Akad. Nauk. SSSR*, 1972, **202**, 380.
- [18] W.N. Chabarow, A.J. Rusanow, N.N. Kochurowa, *Kolloid. Zh.*, 1978, **38**, 120.
- [19] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Acad. Press., New York and London 1963.
- [20] L. Fourt, W.D. Harkins, *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 897.
- [21] T. Sasaki, M. Kizimuka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1952, **25**, 318.
- [22] S. Härd, R.D. Neuman, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1981, **83**, 315.
- [23] M. Hähnerfuss, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1989, **107**, 84.
- [24] M. Sacchetti, C. Zografi, *J. Chem. Phys.*, 1993, **99**, 563.
- [25] M.L. Kurnas, D.K. Schwarz, *Phys. Rev. E*, 1977, **56**, 3378.
- [26] C.F. Brooks, G.G. Fuller, C.F. Frank, C.W. Frank, C.R. Robertson, *Langmuir*, 1999, **15**, 24.
- [27] M. Sacchetti, M. Yu, G. Zografi, *Langmuir*, 1993, **9**, 2168.
- [28] P. Erni, P. Fischer, E.J. Windhab, V. Kusnezov, H. Stettin, J. Läger, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, **74**, 4916.
- [29] A. Frank, Hodder, *Ann. Trans. Nord. Rheolog. Soc.*, 2009, 17.
- [30] B. Scheid, S. Dorbolo, L.R. Arriaga, E. Rio, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **209**, 264502.
- [31] A.W. Reynolds, A. W. Rücker, *Proc. Roy. Soc.*, 1893, **53**, 394.
- [32] *Surface Forces in Thin Films and Disperses Systems*, D. Platikanov, N. Rangelov, B.W. Deriaguin (Red.), Vol. 4, 1975, str. 246.
- [33] T. Yamanaka, T. Tano, K. Tozak, M. Hayaski, *Chem. Lett.*, 1994, **6**, 1143.
- [34] E.N. Swayne, J. Newman, J.C. Radke, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1998, **203**, 69.
- [35] J. Kirkwood, *J. Chem. Soc.*, 1939, 7, 911.
- [36] *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Chemical Society, London 1958.
- [37] J.W. Smith, *Electric Dipole Moments*, Butterworth Scientific Publ., London 1955.
- [38] Z. Koczorowski, [w:] *Volta and Surface Potential at Liquid/Liquid Interface, Theory and Methods*, A.G. Volkov, D.W. Deamer [Red.], CRC Press, Inc, 1966, str. 16.
- [39] R. Parsons, [w:] *Modern Aspects of Electrochemistry*, I. O'M Bokriss, B.M. Conway (Red.), Ch. 3, Vol. 1, Butterworths, London 1954.

- [40] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, J. Penciner, *Interfacial Electrochemistry*, Addison-Wesley Publ. Company, Inc, London 1975, str. 15.
- [41] O. Teschke, E.F. de Souza, *Langmuir*, 2003, **19**, 5357.
- [42] O. Teschke, G. Ceotto, E.F. de Souza, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 3140.
- [43] O. Teschke, E.F. de Souza, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3856.
- [44] J. Koryta, J. Dworak, L. Kavan, *Principles of Electrochemistry*, John Wiley and Sons, New York 199.
- [45] A.J. Bard. L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and Sons, New York 1980.
- [46] W.R. Fawcett, *Liquids, Solutions and Interfaces: From Macroscopic Description to Modern Microscopic Details*, Oxford University Press, New York 2004.
- [47] B. Kamiński, *Bull. Int. Acad. Polon. Sci. Crocovie*, Cl.III. Ser. A., 1937, 430.
- [48] B. Kamiński, *Wiad. Chem.*, 1960, **14**, 619.
- [49] B. Kamiński, *Rocz. Chem.*, 1937, **17**, 497.
- [50] A.N. Frumkin, *Electrochim. Acta*, 1960, **2**, 351.
- [51] A.N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, 1924, **109**, 34.
- [52] A.N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, 1924, **111**, 190.
- [53] A.N. Frumkin, Z.A. Jofa, M.A. Gerovich, *Zh. Fiz. Khim.*, 1956, **30**, 1455.
- [54] J.E.B. Randles, D.Y. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 1965, **10**, 480.
- [55] R. Gomer, G. Tryson, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4413.
- [56] J.R. Farrel, P. McTique, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **163**, 129.
- [57] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 1987, **32**, 843.
- [58] S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday*, 1974, **170**, 1752.
- [59] A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, L. Lachaise, R.S. Schechter, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1995, **172**, 131.
- [60] J.K. Beattie, *Colloid Stability, The Role of Surface Forces – Part. II*, T. Tadros (Red.), Wiley – Vch, Vol. 2, 2007, str. 153.
- [61] J.K. Beattie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 330.
- [62] J.K. Beattie, A.M. Djerdiev, G.G. Warr, *Faraday Discuss.*, 2009, **141**, 31.
- [63] R. Vacha, V. Buch, A. Milet, J.P. Devlin, P. Jungwirth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4736.
- [64] L.X. Dang, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 6351.
- [65] M.K. Petersen, S.S. Iyenger, T.J.F. Day, G.A. Yoth, *J. Phys. Chem.*, 2004, **108**, 14804.
- [66] J.W. Shin, N.I. Hammer, E.G. Diken. M.A. Johnson, R.S. Walters, T.G. Jaeger, M.A. Duncan, R.A. Christie, D.K. Jordan, *Science*, 2004, **304**, 1137.
- [67] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science*, 2004, **304**, 1134.
- [68] M. Mucha, T. Fregato, L.M. Levering, H.C. Allen, D.J. Tobias, L.X. Dnng, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7617.
- [69] S. Gopalakrishnan, D. Liu, C.H. Allen, M. Kuo, M.J. Shult, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1155.
- [70] T.L. Tarbuck, S.T. Ota, G.L. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14519.
- [71] P.B. Petersen, R.J. Saykally, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2006, **57**, 333.
- [72] P.B. Petersen, R.J. Saykally, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 7976.
- [73] E. Lange, K.P. Miscenko, *Z. Phys. Chem.*, **130**, 149, 1.
- [74] E. Vervey, *Rec. Trav. Chim. Pay-Bas*, 1942, **61**, 127.
- [75] K.P. Miscenko, E.I. Kwiat, *Zh. Fiz. Kchim.*, 1954, **28**, 1451.
- [76] N.S. Hush, *Aust. J. Sci. Rec.*, 1948, **1**, 480.
- [77] H. Strehlow *Z. Electrochem.*, 1952, **56**, 119.
- [78] G. Passoth, *Z. Phys. Chem.*, 1954, **204**, 275.
- [79] K. Laidler, C. Pegis, *Proc. Roy. Soc.*, 1957, **248**, 80.
- [80] J. Koryta, J. Dworak, *Elektrochemia*, PWN, Warszawa 1980.
- [81] W.A. Weyl, *J. Coll. Sci.*, 1951, **6**, 389.

- [82] F.H. Stilliner, A. Ben-Naim, J. Chem. Phys., 1967, **47**, 4431.
- [83] N.H. Flechter, Philos. Mag., 1968, **18**, 1287.
- [84] C.A. Croxton, Physica A, 1981, **106**, 239.
- [85] M. Matsumoto, Y. Kataoka, J. Chem. Phys., 1988, **88**, 3233.
- [86] M.A. Wilson, A. Pohorille, L.R. Pratt, J. Chem Phys., 1988, **88**, 3281, *ibid.*, 1989, **90**, 5211.
- [87] C.G., Barraclough, P.T. McTigue, Y. Leung Ng, J. Electroanal. Chem., 1992, **329**, 9.
- [88] P. Jungwirth, D.J. Tpbias, Chem. Rev., 2006, **106**, 1259.
- [89] V.P. Sokhan, D.J. Tildesley, Molec. Phys., 1997, **92**, 625.
- [90] E.N. Brodskaya, V.V. Zakharov, J. Phys. Chem., 1955, **102**, 4595.
- [91] S.M. Kathmann, J.-F. W. Kuo, C.J. Mundy, J. Am. Chem. Soc., 2008, **130**, 16556.
- [92] K. Leung, J. Phys. Chem. Lett., 2010, **1**, 496.
- [93] Y. Fan, X. Cen, L. Yang, P.S. Cremer, Y.Q. Gao, J. Phys. Chem. B, 2009, **113**, 11672.
- [94] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, H. Wang, Chim. J. Chem. Phys., 2006, **19**, 1360.
- [95] J.W. Gibbs, *Collected Works*, Vol. I, University Press, New Haven 1948.
- [96] E.A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc., 1940, **36**, 397.
- [97] A.J. Rusanow, Wiestnik Leningr. Uniw., 1959, **16**, 71.
- [98] E.A. Guggenheim, N.K. Adam, Proc. Roy. Soc. (London), A, 1933, **139**, 218.
- [99] R. Defay, J. Prigogine, A. Sandfelg, J. Coll. Inter. Sci., 1977, **58**, 499.
- [100] R. Defay, J. Prigogine, A. Bellmans, D.H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Langmas, Green, London 1966.
- [101] N.K Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford Univ. Press London, New York 1941.
- [102] K. Adam, J. Harding, Proc. Roy. Soc. A, 1932, **138**, 411.
- [103] A. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons, New York 1990.
- [104] J. Demchak, T. Fort, J. Coll. Inter. Sci., 1974, **46**, 191.
- [105] Koczorowski, S. Kurowski, S. Trasatti, J. Electroanal. Chem, 1992, **329**, 25.
- [106] O.N. Oliveira, D.M. Taylor, M. Morgan, Thin Solid Films, 1992, **210**, 76.
- [107] O.N. Oliveira, D.M. Taylor, T.J. Lewis, S. Salvagno, C.J.M. Stirling, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 1989, **85**, 1009.
- [108] P. Dynarowicz, Adv. Coll. Inter. Sci., 1993, **45**, 215.
- [109] L. Ter-Minansion-Saraga, I. Panaiotov, J.S. Abitboul, J. Col. Inter. Sci., 1997, **72**, 54.
- [110] L. Jaris, J. Coll. Sci., 1962, **17**, 512.

Praca wpłynęła do Redakcji 3 marca 2015

