

**WŁAŚCIWOŚCI I STRUKTURA WODY
NA GRANICACH MIĘDZYFAZOWYCH**

**PROPERTIES AND STRUCTURE
OF WATER AT INTERFACES**

Maria Paluch

*Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
e-mail: paluch@chemia.uj.edu.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Struktura wody ciekłej
2. Granica faz woda/powietrze
3. Granica faz woda/ciecz
4. Granica faz woda/ciało stałe

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Maria Paluch, em. profesor zwyczajny na Wydziale Chemii w Uniwersytecie Jagiellońskim.



<https://orcid.org/0000-0002-1965-8545>

ABSTRACT

The purpose of this paper is to show development of investigations concerning the properties of water at the water/air, water/insoluble liquid and water/solid interfaces. The special attention was drawn on structure and forces acting at those interfaces.

Keywords: water/air interface, water/liquid interface, water/solid interface

Słowa kluczowe: granica faz woda/powietrze, granica faz woda/ciecz, granica faz woda/ciało stałe

WPROWADZENIE

W przyrodzie żywej i martwej występuje wiele najrozmaitszych granic międzyfazowych. Wśród nich pokaźne miejsce zajmują granice faz wody z powietrzem oraz wody z ciałami stałymi. Dzieje się tak dlatego, bo woda jest wszędzie wokół nas oraz w nas. Pokrywa 70% powierzchni ziemi, a w organizmie ludzkim stanowi około 60% jego masy. Rodzi się więc pytanie jakie właściwości i strukturę ma woda znajdująca się w bezpośrednim kontakcie z daną fazą. Czy jej struktura jest taka sama jak wewnątrz fazy wodnej, a jeżeli jest inna, to jaką grubość ma warstwa wody w sąsiedztwie danej fazy oraz jaki wpływ mają właściwości danej fazy na strukturę i właściwości sąsiadującej z nią wody. Zagadnienia te były i są przedmiotem zainteresowania wielu uczonych [1-7].

1. STRUKTURA WODY CIEKŁEJ

Cząsteczka wody składa się z dwóch atomów wodoru i jednego atomu tlenu. Zawiera więc dwa wiązania O-H. Długości tych wiązań wynoszą 0,9572 Å, a kąt wiązania jest równy 104,5°. Elektrony walencyjne ulokowane są nie tylko na wiązaniach chemicznych, ale tworzą też dwie wolne pary elektronowe na atomie tlenu. Asymetryczny rozkład ładunku w cząsteczce wody powoduje, że jest ona dipolem o trwałym momencie dipolowym równym $6,3 \times 10^{-30}$ Cm [8]. Ciekła woda w porównaniu z innymi cieczami ma wyjątkowe właściwości. Właściwości te są związane z jej strukturą. Cząsteczki wody 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 [9-16] i modele mieszane, dwustrukturalne [17-21]. 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. W tej grupie modeli termodynamiczne anomalie wody tłumaczy się przesunięciem równowagi pomiędzy pojedynczymi cząsteczkami i klastkami [17, 19-21] bądź lodopodobnymi szkieletami. . Nowsze dane świadczą na korzyść modeli ciągłych. Woda wykazuje swoje właściwości tylko wówczas, jeśli zajmuje taką objętość, że może stworzyć odpowiednie struktury. W przypadku nie stworzenia takich struktur jej właściwości są inne. Jest to szczególnie ważne przypadku wody występującej w cienkich filmach, a z takimi zjawiskami spotykamy się w procesach pienienia, emulsyfikacji, zwilżania itp. oraz w układach biologicznych. Zakłada się, że jest ona w stanie różniącym się od normalnej wody [22]. Tak więc nie tylko oddziaływania powierzchni na których lub pomiędzy

którymi są warstewki wody, ale również grubość warstewek wody ma istotne znaczenie dla jej właściwości.

Struktura wody jest określana zarówno w oparciu o badania eksperymentalne jak i obliczenia teoretyczne. Do wykorzystywanych metod eksperymentalnych badania struktury wody zaliczyć należy spektroskopię w podczerwieni i Ramana a także rozpraszanie promieni X i neutronów. W badaniach teoretycznych wykorzystywane jest modelowanie komputerowe, są to głównie metody Monte Carlo (MC) oraz dynamiki molekularnej (MD). Bardziej szczegółowy opis struktury wody oraz jej właściwości można znaleźć w pracach [23-24].

2. GRANICA FAZ WODA/POWIETRZE

Na granicy faz woda/powietrze badania doświadczalne i teoretyczne wskazują, że struktura wody i jej właściwości w warstwie o grubości rzędu 3-7 Å, co odpowiada jednej do dwu monowarstwom, są różne od struktury i właściwości w jej wnętrzu [25-26]. Szczegółowy opis właściwości tej granicy faz przedstawiony jest w pracy [27].

Wiele kontrowersji 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. Odpowiedz na większość z powyższych pytań zależy od tego jaką przyjmie się orientację cząsteczek wody na powierzchni swobodnej, czy przeważają na niej jony hydroniowe, czy hydroksylowe. Już blisko sto lat temu zakładano, że dipole wody zawarte w parze wodnej unoszące się nad powierzchnią wody mają znacznie wyższą energię swobodną niż cząsteczki wody zasocjowane w fazie ciekłej [28-30]. W procesie parowania i kondensacji przy przejściu przez granicę faz, cząsteczki wody orientują się względem fazy ciekłej biegunem dodatnim dipola przy którym natężenie wytwarzanego pola elektrycznego jest większe [30], tzn. układają się atomami wodoru w kierunku ośrodka o większej przenikalności elektrycznej tj. wnętrza fazy ciekłej, co daje wyraźny skok potencjału elektrycznego, dodatni od strony fazy ciekłej, a ujemny od strony fazy gazowej. O takim kierunku znaku (+/-) oraz wartości potencjału powierzchni swobodnej wody wnioskowano z pomiarów współczynnika temperaturowego tego potencjału [32], z pomiarów elektrochemicznych [33-36], z wartości potencjału zeta pęcherzyków powietrza w dejonizowanej wodzie [37], z wyznaczonych doświadczalnie rzeczywistych i obliczonych na podstawie pewnych założeń chemicznych energii hydratacji [38-41]. Beattie [42-44] uważa, że ujemnie naładowana granica faz woda | powietrze przy obojętnym pH wody jest następstwem występowania w warstwie powierzchniowej jonów hydroksylowych. Przeciwnego zdania jest Vacha i współpracownicy [45], którzy sądzą, że swobodna

powierzchnia wody ma właściwości kwasowe związane z obecnością jonów hydroniowych (H_3O^+ , H_5O^{2+}) i jest naładowana dodatnio.

Znak i wartość potencjału powierzchniowego wody próbowano również określić na drodze teoretycznej. Badania te mają długą historię. Wymienić tu należy prace Weyela [46], Stillingera i Ben-Naima [47], Flechtera [48] Croxtona [49], Matsumoto i Kataoka [50], Wilsona, Pohorville i Pratta [51], oraz Barraclough, McTigue i Leonga [52]. Kathmana i Kuo [53]. Autorzy ci w swoich obliczeniach stosowali metody dynamiki molekularnej. Szczególnie w ostatnich kilkunastu latach obserwuje się znaczny rozwój technik obliczeniowych i stosowanie ich do wyjaśnienia właściwości granicy faz woda/para wodna. W oparciu o techniki symulacji molekularnej przyjęto, że potencjał powierzchniowy granicy faz woda/powietrze nie równa się zero. Jego wartość zależy od przyjętego w obliczeniach modelu wody. Opis różnych teoretycznych modeli wody używanych w symulacjach molekularnych znaleźć można w pracach [54, 55]. Dla modeli wody takich jak SPC/E, SPC, CC, RWL, TIPS2, TIP4P, ST2, TIPSP, wartość potencjału powierzchniowego jest ujemna i zawarta w granicach od -18 mV do -890 mV [56-60]. Wyjątek stanowi wartość podana Leunga [61] wynosząca $+3,63$ V. Różne wartości potencjału powierzchniowego wody określone przez różnych badaczy wynikają z braku zgodności co do przyjmowanej orientacji cząsteczek wody na powierzchni swobodnej. Należy stwierdzić, że przeważa pogląd, że granica faz woda/powietrze od strony powietrza jest naładowana ujemnie.

Swobodna powierzchnia wody posiada różną od swojego wnętrza gęstość, lepkość, przewodność elektryczną oraz przenikalność elektryczną.

Według Rusanowa [62, 63] gęstość powierzchniowa monowarstwy wody jest mniejsza od gęstości objętościowej o $15 - 7\%$, co jest spowodowane inną strukturą warstwy powierzchniowej wody w stosunku do jej wnętrza.

Podobnie lepkość warstwy powierzchniowej wody jest różna od jej wnętrza. Lepkość powierzchniowa w układzie CGS wyrażana jest w jednostkach zwanych puazami powierzchniowymi (sp). $1 \text{ sp} = 1 \text{ g/s}$. W temperaturze 20°C dla warstwy powierzchniowej wody o grubości 10-ciu monowarstw lepkość powierzchniowa wynosi $0,3 \times 10^{-8}$ sp [27].

Prócz lepkości powierzchniowej granica faz woda/powietrze, wykazuje również różną od wnętrza przewodność elektryczną [64]. Biorąc np. pod uwagę przewodność czystej wody podaną przez Kohlrauscha ($4,4 \times 10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i warstwę wody o grubości 10-ciu monowarstw (ok. 31 \AA) przewodność takiej warstwy wody jest rzędu 10^{-14} om^{-1} .

Wartość przenikalności elektrycznej powierzchni swobodnej wody w stosunku do jej wnętrza ($\epsilon = 79$) jest inna. Wynika to między innymi z tego, że cząsteczki wody w warstwie powierzchniowej i we wnętrzu fazy mają możliwość

różnej orientacji. W literaturze nie ma podanych jednoznacznych wartości przenikalności elektrycznej granicy faz woda/powietrze [64-68]. Brak takich danych powoduje, że przyjmuje się często wartość przenikalności warstwy powierzchniowej wody za równą wartości przenikalności powietrza ($\epsilon = 1$). Teschke i de Souza [67-69] wykorzystali spektroskopię sił atomowych (AFM) w celu zbadania zależności wartości przenikalności elektrycznej od grubości warstwy powierzchniowej wody. Stwierdzili, że dla warstwy powierzchniowej o grubości mniejszej niż 5 nm, przenikalność elektryczna obniża się monotonicznie od 80 do 2. Ogólnie należy stwierdzić, że przenikalność elektryczna wody w warstwie powierzchniowej o grubości nie mniejszej niż ok. 1 nm zmienia się od wartości jaką ma we wnętrzu fazy do tej jaka jest charakterystyczna dla przenikalności powietrza.

3. GRANICA FAZ WODA/CIECZ

Granica faz pomiędzy wodą i nierozpuszczalną w wodzie cieczą budziła i budzi zainteresowanie już od długiego czasu. Wynika to stąd, że odgrywa ona kluczową rolę w wielu chemicznych i fizycznych procesach w których zachodzi transport przez granicę faz takich np. jak ekstrakcja, chromatografia cieczowa, kataliza heterogeniczna. Zachodzi pytanie jaką grubość ma granica międzyfazowa, jaka jest orientacja cząsteczek wody i cząsteczek cieczy stykającej się z wodą, jak z charakteryzować gładkość (nierówność) tej powierzchni. Do tego celu w ostatnim dwudziestoleciu wykorzystywane były różne techniki eksperymentalne takie jak metody nieliniowej spektroskopii SFG (sum frequency generation), SHG (second harmonic generation) oraz odbicia promieni X i neutronów [70-86]. Badania eksperymentalne były uzupełniane przez metody komputerowej symulacji, które miały na celu dostarczenie pełnego wglądu w skali molekularnej do badanego systemu [82, 84, 87-107].

Najczęściej badanymi granicami faz wody z inną cieczą były granice pomiędzy wodą i alkanami (heksan, heptan, oktan), wodą i CCl_4 , wodą i chloroformem, wodą i 1,2-dichloroetanem, wodą i alkoholami, wodą i kwasami karboksylowymi, wodą i nitrobenzenem a więc cieczami o różnej polarności, od cieczy niepolarnych do polarnych, o różnej przenikalności dielektrycznej i momencie dipolowym.

Na granicy styku tych dwóch cieczy badano międzyfazową orientację cząsteczek wody [84, 87, 89, 90, 97, 101-103, 105-107], ich oddziaływanie [101], skład i grubość warstwy międzyfazowej [87, 104, 105-107] oraz transport różnych środków przenikających [78-80, 88, 92, 95, 96] przez powierzchnię międzyfazową, jak również adsorpcję w tym międzyfazowym obszarze [81, 91, 93, 98, 99].

Stwierdzono, że na granicach faz woda/alkohole i woda/kwasy karboksylowe gęstość była mniejsza niż we wnętrzu poszczególnych faz i była tym mniejsza im hydrofobowa grupa kwasu lub alkoholu była większa [71].

Dwie stykające się cieczy nie są gładko przystające do siebie, lecz kształty dwu powierzchni cieczy są niezależne od siebie. Dwie powierzchnie cieczy w niektórych miejscach mogą ściśle przylegać do siebie, a w innych tworzyć wolne przestrzenie. Może powodować to penetrację powierzchniowych cząsteczek wody do tych przestrzeni, co prowadzi do poszerzenia powierzchniowej warstwy molekularnej i zwiększenia jej gładkości. Zwiększenie polarności niewodnej fazy powoduje wzrost grubości warstwy molekularnej powierzchni wody, ponieważ cząsteczki wody mogą łatwiej przenikać do tej fazy i równocześnie obniżać średnią separację warstw powierzchniowych, ze względu na silniejsze oddziaływanie z bardziej polanymi sąsiadami. Wiązać się to będzie z szerokością granicy faz. Wzrost polarności fazy niewodnej prowadzi do spadku grubości warstewki międzyfazowej dwu graniczących cieczy. W przypadku np. granicy faz woda/2-heptanon, cząsteczki wody tworzą wiązanie wodorowe z ketonowymi cząsteczkami heptanonu. Dipole wody mogą być skierowane i do fazy wodnej od strony wnętrza wody i do fazy organicznej od strony cieczy organicznej. Orientacja taka może tworzyć dwie lub trzy warstwy molekularne [92]. Grubość warstwy międzyfazowej i jej budowa zależy od cieczy organicznej. Podawane w literaturze wartości zawarte są w granicach 3 – 6 Å. Szczegółowe dane dla różnych granic międzyfazowych przedstawione są w pracach [72, 89, 105-108].

Obecność granicy faz wpływa na orientację i uporządkowanie cząsteczek wody w warstwie powierzchniowej. W literaturze prezentowane są różne poglądy dotyczące orientacji cząsteczek wody na granicy faz woda/ciecz nierozpuszczalna w wodzie. Niektórzy badacze przyjmują horyzontalną [109-111], a inni wertykalną orientację cząsteczek wody [112]. I tak np. Benjamin [87] przyjmuje, że na granicy faz woda/1,2 – dichloroetan dwa atomy wodoru cząsteczki wody są skierowane prostopadle do granicy faz w pierwszej warstwie wody przylegającej do fazy organicznej. Podobne rezultaty były otrzymywane przez Changa i Danga [113] dla granicy faz woda/ CCl_4 .

Na granicy faz woda/ciecz niemieszająca się z wodą występuje napięcie międzyfazowe. Napięcie to w odniesieniu do wody jest niższe niż na granicy woda/powietrze. I tak np. na granicy woda/powietrze napięcie powierzchniowe ma wartość 72,8 mN/m, a dla granicy woda/n-dodekan napięcie międzyfazowe wynosi 53,7 mN/m [114].

Na granicy tej występuje również elektryczny potencjał powierzchniowy [65]. Dla wody zależy on od polarności i charakteru chemicznego stykającej się z wodą nierozpuszczalnej fazy ciekłej. Cząsteczki wody w zależności od stykającej z nią fazy ciekłej mogą przyjmować różną orientację, mogą oddziaływać z fazą

ciekłą, tworzyć wiązania wodorowe. Będzie to wpływało na wartość ich momentów dipolowych i tym samym na wartość elektrycznego potencjału powierzchniowego [65, 70, 113-116].

4. GRANICA FAZ WODA/CIAŁO STAŁE

Woda będąca w bezpośrednim kontakcie z ciałami stałymi występuje powszechnie w przyrodzie. Ze względu na różne właściwości fizykochemiczne ciał stałych, granice międzyfazowe woda/ciała stałe wykazują różne właściwości i należy je rozpatrywać oddzielnie dla poszczególnych przypadków.

Jeżeli stykające się z wodą powierzchnie ciał stałych podzielimy na hydrofobowe i hydrofilowe to zarówno badania eksperymentalne właściwości tych granic międzyfazowych (dyfrakcja neutronów i promieni X, spektroskopia SFG) jak i symulacje komputerowe wykazują, że warstewka wody przy hydrofobowej powierzchni ciała stałego jest mniej stabilna niż wewnątrz fazy ciekłej [117] i posiada mniejszą gęstość [118-121]. W niektórych pracach [122] ta mniejsza gęstość wody przy hydrofobowych powierzchniach ciał stałych jest tłumaczona w ten sposób, że woda na granicy faz ma strukturę lodu, który jak wiadomo ma mniejszą gęstość niż ciekła woda. Natomiast przy hydrofilowych powierzchniach ciał stałych woda ma średnią gęstość porównywalną z gęstością wnętrza [119, 123]. Przyjmuje się, że przy hydrofobowych powierzchniach cząsteczki wody są zorientowane równolegle do powierzchni. Przy hydrofilowych powierzchniach styku cząsteczki wody skierowane są atomami wodoru do powierzchni. Uporządkowanie cząsteczek wody przy powierzchniach hydrofobowych ciał stałych jest tego rodzaju, że ułatwia ono ruchy dyfuzyjne tych cząsteczek, natomiast silne hydrofilowe oddziaływanie ograniczają je. Występowanie wiązań wodorowych w wodzie znajdującej się przy hydrofilowych powierzchniach jest podobne do tego jak we wnętrzu wody, natomiast przy hydrofobowych powierzchniach jest większe.

Podsumowując woda w warstewce międzyfazowej charakteryzuje się więc licznymi właściwościami różnymi od jej fazy objętościowej takimi jak gęstość, lepkość, przenikalność dielektryczna [124-127]. Właściwości te są determinowane właściwościami fizykochemicznymi powierzchni ciała stałego [128-152]. I tak np. gęstość i lepkość wody mogą być mniejsze lub większe od tych w fazie objętościowej. W przypadku przenikalności dielektrycznej, ogólnie, zmniejszenie swobody orientowania się cząsteczek lub zmniejszenie gęstości powoduje zmniejszenie stałej dielektrycznej. Znaczny wpływ na wyżej wymienione wielkości może mieć nierówność powierzchni ciała stałego.

Na wielu powierzchniach międzyfazowych woda/ciało stałe może powstawać elektryczna warstwa podwójna. Struktura elektrycznej warstwy podwójnej i rola jaką w niej odgrywa woda jest przedmiotem licznych prac, monografii

i podręczników akademickich, dlatego opis jej w tym artykule został pominięty.

UWAGI KOŃCOWE

W ciągu ostatnich dziesięcioleci prezentowane są badania właściwości wody będącej w kontakcie z powietrzem, z cieczą nierozpuszczalną w wodzie i z ciałami stałymi. Ale nie tylko te badania są interesujące, interesująca jest charakterystyka granic międzyfazowych oddzielających wodne roztwory od makromolekuł, micel, membran, liposomów. 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 ciągle aktualne. Na wiele stawianych w tej dziedzinie pytań niema jednoznacznych odpowiedzi. W tym krótkim przeglądzie literaturowym zasygnalizowany został w wielkim skrócie dotychczasowy stan wiedzy dotyczący fizykochemicznych właściwości wody na granicy faz woda/powietrze, woda/ciecze niemieszające się z wodą i woda/ciała stałe.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J.C. Henniker, *Rev. Mod. Phys.*, 1949, **21**, 322.
- [2] B.V. Derjaguin, *Discus. Faraday Soc.*, 1966, **42**, 1966.
- [3] W. Drost-Hansen, *Ind. Engin. Chem.*, 1969, **61(11)**, 10.
- [4] M.D. Feyer, N.E. Levinger, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2010, **3**, 89.
- [5] V.M. Gunko, V.V. Turov, V.M. Bogatyrev, V.Z. Zarko, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2005, **118**, 125.
- [6] A.P. Willard, S.K. Reed, P.A. Madden, D. Chandler, *Faraday Discuss.*, 2009, **141**, 423.
- [7] S. Dewan, V. Carnevale, A. Bankura, A. Eftekhari-Bafloel, G. Florin, M.I. Klein, E. Borguet, *Langmuir*, 2014, **30**, 8056.
- [8] T.R. Dyke, J.S. Muteler, *J. Chem. Phys.*, 1973, **59**, 3125.
- [9] J.D. Bernal, R.M. Fowler, *J. Chem.Phys.*, 1933, **1**, 515
- [10] F.A. Peopel, *Proc. R. Soc.*, 1951, **A205**, 169.
- [11] G.N. Zacepina, *Zh. Fiz. Khim.*, 1973, **47**, 2005.
- [12] J.R. O'Neil, L.N. Adanu, *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 1553.
- [13] M.C.R. Symous, *Nature*, 1972, **239**, 257.
- [14] Y.A. Barker, R.O. Watts, *Chem. Phys. Lett.*, 1969, **3**, 144.
- [15] A. Rachman, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.*, 1971, **55**, 3336.
- [16] F.H. Stillinger, A. Rachman, *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**, 1281.
- [17] E. Eucken, *Z. Electrochem.*, 1948, **52**, 255.
- [18] M.S. Frank, A.S. Quist, *J. Chem. Phys.*, 1961, **34**, 603.
- [19] G. Nemethy, M.A. Sheraga, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3382.
- [20] R.P. Marchi, M.Eyring, *J. Phys. Chem.*, 1964, **68**, 221.
- [21] B.R. Lentz, A.T. Hagler, M.A. Scheraga, *J. Phys. Chem.*, 1974, **78**, 1531.
- [22] G.N. Ling, *N.Y. Acad. Sci.*, 1965, **125**, 401.

- [23] E. Dutkiewicz, A. Jakubowska, *Wiad. Chem.*, 1998, **52**, 11.
- [24] J. Sadlej, *Przegląd Medyczny Uniw. Rzeszow. i Narodowego Instytutu Leków w Warszawie*, 2011, **2**, 254.
- [25] A. Morita, J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, 2000, **258**, 371.
- [26] R.M. Townsend, G. Jan, A.R. Stuard, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 4391.
- [27] M. Paluch, *Wiad. Chem.*, 2015, [Z] **69**, 7-8, 541.
- [28] B. Kamiński, *Bull. Inter. Acad. Polon. Sci, Crocovie, Cl.III. Ser,A.*, 1937, 430.
- [29] A. Frumkin, *Z. Phys.Chem.*, 1924, **109**, 34.
- [30] B. Kamiński, *Wiad. Chem.*, 1960, **14**, 619.
- [31] B. Kamiński, *Rocz. Chem.*, 1937, **17**, 397.
- [32] J.E.B. Randles, D.Y. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 1965., **10**, 480.
- [33] R. Gomer, G. Tryson., *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4413.
- [34] J.R. Farrel, P. McTique, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **163**, 129.
- [35] S. Trasatti, *Electrochim. Acta*, 1987, **32**, 843.
- [36] S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday*, 1974, **170**, 1752.
- [37] A. Graciaa, G. Morel, P. Saulner, L. Lachaise, R.S. Schechter, *J. Coll. Inter.* 1995, **172**, 131.
- [38] K.P. Miscenko, E.J. Kwiat, *Z. Fiz. Khim.*, 1954, **28**, 1451.
- [39] N.S. Hus, *Aust. J. Sci. Rec.*, 1948, **1**, 480.
- [40] H. Strehlow, *Z. Electrochem.*, 1952, **56**, 119.
- [41] G. Passoth, *Z. Phys. Chem.*, 1954, **204**, 275.
- [42] J.K. Beattie, *Colloid Stability, The Role of Surface Forces – Part II*, T. Tadros (Red), Wiley-Vch, Vol. 2, 2007, str.153.
- [43] J.K. Beattie, A.M. Djerdiev, G.G. Warr, *Faraday Discuss.*, 2009, **141**, 31.
- [44] J.K. Beattie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 330.
- [45] R. Vacha V. Buch, A. Milet, J.P. Deflin, P. Jungwirth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 4736.
- [46] W.A. Weyel, *J. Coll. Sci.*, 1951, **6**, 389.
- [47] F.H. Stillinger, A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.*, 1967, **47**, 4431.
- [48] N.H. Flechter, *Philos. Mag.*, 1968, **18**, 1287.
- [49] C.A. Croxton, *Physica A*, 1981, **106**, 239.
- [50] M. Matsumoto, Y. Kataoka, *J. Phys. Chem.*, 1988, **88**, 3233.
- [51] M.A. Wilson, A. Pohorville, L.R. Pratt, *J. Chem. Phys.*, 1988, **88**, 3281, *ibid.* 1989, **90**, 5211.
- [52] C.G. Barraclough, P.G. McTique, Y. Leung Ng, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, **329**, 9.
- [53] S.M. Kathman, J-F. W. Kuo, Ch.J. Mundy, G.K. Smenter, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4369.
- [54] B. Guilot, *J. Mol. Liq.* 2002, **101**, 219.
- [55] A. Wailqvist, *Rev. Comput. Chem.*, 1999, **13**, 183.
- [56] P. Jungwirth, D.J. Tobias, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 1259.
- [57] V.P. Sokhan, D.J. Tildesly, *Molec. Phys.*, 1997, **92**, 625.
- [58] S.M. Kathman, J-E. W. Kuo, C.J. Mundy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16556.
- [59] Y. Fan, X. Cen, L. Yang, P.S. Cremer, Y.Q. Gao, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 11672.
- [60] W. Gan, D. Wu, Z. Zhang, H. Wang, *Chim. J. Chem. Phys.*, 2006, **19**, 1360.
- [61] K. Leung, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 496.
- [62] A.J. Rusanow, N.N. Kochurova, W.N. Chabarow, *Dok. Akad. Nauk. SSSR*, 1972, **202**, 380.
- [63] W.N. Chabarow, A.J. Rusanow, N.N. Kochurova, *Kolloid Zh.* 1978, **38**, 120.
- [64] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Acad. Press., New York and London, 1963.
- [65] Z. Koczorowski, [w:] *Volta and Surface Potential at Liquid/Liquid Interface, Theory and Methods*, A.G. Volkov, D.W. Deamer [Red], CRS Press. Inc. 1966.
- [66] R. Parsons [w:] *Modern Aspects of Electrochemistry*, J. O'M Bocris, B.M. Conway [Red], Ch. 3, Vol. 1, Butterworths, London 1954.
- [67] O. Teschke, E.F. de Souza, *Langmuir* 2003, **19**, 5357.

- [68] O. Teschke, G. Ceozto, E.F. de Souza, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 3140.
- [69] O. Teschke, E.F. de Souza, *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3856.
- [70] M.J. Crawford, J.G. Frey, T.J. VanderNot, Y.J. Zhao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, **92**, 1369.
- [71] I. Tsuyamoto, N. Noguchi, T. Kitamori, T. Sawada, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 2684.
- [72] D.E. Gragson, G.L. Richmond, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 3847.
- [73] S. Ikeda, K. Katayama, T. Tamaka, T. Sawada, I. Tsuyamoto, A. Harata, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 1942.
- [74] D.M. Mitrinović, Z. Zhang, S.M. Williams, Z. Huang, M.L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1779.
- [75] C. Shi, F.C. Anson, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 6283.
- [76] S. Furutaka, S. Ikawa, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 1942.
- [77] D.M. Mitrinović, A.M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, M.L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 582.
- [78] A.L. Barker, P.R. Unwin, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2330.
- [79] I. Zhang, P.R. Unwin, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2341.
- [80] B. Quinn, K.J. Konturi, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, **483**, 124.
- [81] M.A. Jones, P.W. Bohn, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 2197.
- [82] M.G. Brown, A.S. Walker, E.A. Raymond, G.L. Richmond, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 237.
- [83] G. Luo, S. Malkova, S.V. Pingali, D.G. Schultz, B. Lin, M. Meron, Benjamin, P. Vanysek, M.L. Schlossman, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 4527.
- [84] D.S. Walker, F.G. Moore, G.L. Richmond, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 6103.
- [85] B. Su, R.P. Nia, F. Li, M. Hojeij, M. Prudent, C. Cormin Boeuf, Z. Samec, H.H. Girault, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4675.
- [86] R.P. Nia, B. Su, F. Li, C.P. Gros, J.M. Barbe, Z. Samec, H.H. Girault, *Chem. Eur. J.*, 2008, **15**, 2335.
- [87] I.J. Benjamin, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 1449.
- [88] D. Michael, I. Benjamin, *J. Electroanal. Chem.*, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16810.
- [89] Y. Zhang, S.E. Feller, B.R. Brooks, R.W. Pastor, *J. Chem. Phys.*, 1995, **103**, 10252.
- [90] T.M. Chang, X.L. Dang, *J. Chem. Phys.*, 1996, **104**, 772.
- [91] K. Schweighoffer, U. Essmann, I. Benjamin, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 10775.
- [92] M. Lauterbach, E. Engler, N. Muzet, L. Troxler, G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 245.
- [93] N. Muzet, E. Engler, G. Wipff, *J. Chem. Phys. B*, 1998, **102**, 10772.
- [94] P.A. Fernandes, M.N. Cordeiro, J.A. Gomes, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 8930.
- [95] P.A. Fernandes, J.A. Cordeiro, J.A. Gomes, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 2278.
- [96] L.X. Dang, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 804.
- [97] P. Jodlovszky, A. Vincze, G. Horvai, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 2271.
- [98] H. Dominguez, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 5915.
- [99] B. Schnell, R. Schurhammer, G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 2285.
- [100] H. Dominguez, *J. Cool. Inter. Sci.*, 2004, **274**, 665.
- [101] P. Jodlovszky, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2004, **16**, 5389.
- [102] P. Jodlovszky, A. Vincze, G. Horvai, *J. Mol. Liq.*, 2004, **109**, 99.
- [103] P. Jodlovszky, A. Kereszturi, G. Horvai, *Faraday Discuss.*, 2005, **129**, 35.
- [104] J. Chowdhary, B.M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15442.
- [105] M. Jorge, M.N. Cordeiro, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17612.
- [106] M. Jorge, M.N. Cordeiro, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 2415.
- [107] L.B. Partay, G. Horvai, P. Jodlovszky, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 4754.
- [108] F. Bresme, E. Chacon, P. Tarzona, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 4704.
- [109] P. Linse, *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**, 4177.

- [110] Y. Zhang, S.E. Feller, B.R. Brooks, R.W. Pastor, J. Chem. Phys., 1995, **103**, 10252.
- [111] P.A. Fernandes, M.N. Cordeiro, J.A. Gomes, J. Phys. Chem. B, 1999, **103**, 6290.
- [112] A.R. van Buuren, S.J. Marring, H.J.C. Berendsen, J. Phys. Chem., 1993, **97**, 9206.
- [113] T.M. Chang, L.X. Dank, J. Chem. Phys., 1996, **104**, 6772.
- [114] A. Goebel, K. Lunkenheimer, Langmuir, 1997, **13**, 369.
- [115] K. A. Emelyanenko, A.M. Emelyanenko, L.B. Boinovich, Materials, 2016, **9**, 117.
- [116] S.A. Patel, C.L. Brooks, J. Chem. Phys., 2006, **124**, 29470.
- [117] K. Lun, D. Chandler, J.D. Weeks, J. Phys. Chem. B, 1999, **103**, 4570.
- [118] R. Steitz, T. Gutberlet, T. Houss, B. Klosgen, R. Krastev, S. Schemmel, A.C. Simonsen, G.H. Findenegg, Langmuir, 2003, **19**, 2409.
- [119] T.R. Jensen, M.O. Jensen, N. Reitzel, K. Balasher, G.H. Peters, K. Kaier, T. Bjornholm, Phys. Rev. Lett. 2003, **90**, 86101.
- [120] D. Schwendel, T. HayaShi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steintz, F. Schreiber, Langmuir, 2003, **19**, 2284.
- [121] M. Maccarini, R. Steitz, M. Himmelhaus, J. Fick, S. Tatur, M. Grunze, J. Janecek, R.R. Netz, Langmuir, 2007, **23**, 598.
- [122] Q. Du, E. Freysz, Y.R. Shen, Science, 1994, **264**, 826.
- [123] L. Cheng, P. Fenter, K.L. Nagy, M.L. Schegel, N.C. Sturchio, Phys. Rev. Lett., 2001, **87(15)**, 156103.
- [124] C.A. Croxton, *Fluid Interfacial Phenomena*, Ed. Wiley, New York, 1986.
- [125] C.A. Croxton, *Statistical Mechanics of the Liquid Surface*, Wiley, New York, 1980.
- [126] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon, Oxford, 1982.
- [127] B.E. Conway, *In the Liquid State at its Electrical Properties*, [Red.: E.E. Kurhard, L.G. Christophoron, L.H. Luessen], Plenum, New York, 1988, Vol. 193.
- [128] D.B. Asay, S.H. Kim, J. Phys. Chem. B 2005, **109**, 16760.
- [129] A.L. Bernette, D.B. Asay, S.H. Kim, Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, **10**, 4981.
- [130] S. Nagia, N.M. Washton, K.T. Mueller, J.D. Kubicki, B.J. Garrison, J. Phys. Chem., 2007, **111**, 5169.
- [131] D. Agrylis, D.R. Cole, A. Striolo, Langmuir, 2009, **25**, 8025.
- [132] M.D. Fayer, N.E. Lewinger, Annu. Rev. Anal. Chem., 2010, **3**, 89.
- [133] V.M. Guńko, V.V. Turov, V.M. Balatyre, V.J. Zarko, R. Leboda, E.V. Ganchoruk, A.A. Novza, A.V. Turov, A.A. Chuiko, Adv. Colloid Interface Sci., 2005, **118**, 125.
- [134] A.P. Willard, S.K. Reed, A.P. Madden, D. Chandler, Faraday Discuss., 2009, **141**, 423.
- [135] S. Nihonyanagi, S. Yamaguhi, T. Tachara, J. Chem. Phys., 2009, **130**, 204704.
- [136] M. Osawa, M. Tsushima, H. Mogami, G. Samsjeske, A. Yamakata, J. Phys. Chem. C 2008, **112**, 4248.
- [137] V. Ostroverkhov, G.A. Waychunas, Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. , 2005, **94**, 46102.
- [138] A. Eftekhari-Bafroel, E. Borguet, J. Phys. Chem. Lett., 2011, **2**, 1353.
- [139] K.C. Jena, P.A. Covert, D.K. Hove, J. Phys. Chem. Lett., 2011, **2**, 1056.
- [140] N. Giovambattista, P.G. Debenetti, P.J. Rosky, J. Phys. Chem. B 2007, **111**, 9581.
- [141] D. Argyris, N.R. Tummala, A. Striolo, D.R. Cole, J. Chem. Phys. C 2008, **112**, 13587.
- [142] V. Marry, B. Rotenberg, P. Turg, Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, **10**, 4802.
- [143] D. Xu, Y. Leng, Y. Chen, D. Li, Appl. Phys. Lett., 2009, **94**, 201901.
- [144] S. Dewan, V. Carnevale, A. Benkurat, A. Eftekharin-Bafroeci, G. Florin. M.L. Klein, E. Borguet, Langmuir, 2014, **30**, 8056.
- [145] G.E. Ewing, Chem. Rev., 2006, **106**, 1511.
- [146] P.J. Feibelman, J. Phys. Today , 2010, **63**, 34.
- [147] A. Hogsan, S. Hag, Surf. Sci. Rep., 2009, **64**, 381.
- [148] J. Amish, P.P. Varilly, D. Chandler, J. Phys. Chem. B 2010, **114**, 1632.

- [149] S. Skin. A. Willard, *Cond. Mat. Soft.* 2018, **1801**, 10303.
- [150] O. Bjornholm, M.H. Handzen, A. Hodgsan. Li-Min Liu, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 7698.
- [151] C. Weweihao, Z. Xiaotong, S.Chengie, *Langmuir*, 2019, **35**, 5130.
- [152] A.Ben-Nasim, *Molecular Theory of Water and Aqueous Solutions*, Part 1 and 2, Word Scientific Pub Co Inc, 2010 and 2011.

Praca wpłynęła do Redakcji 15 października 2018 r.