

СУЧАСНІ УЯВЛЕННЯ ПРО СТРУКТУРУ ТА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ВОДИ

А.К. Запольський*, К.Д. Першина **, А.І. Герасимчук***, К.О. Каздобін***

* Житомирський національний агроекологічний університет

** Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського

***Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

e-mail: Kazdobin@ionc.kiev.ua

Огляд сучасного стану уявлень про структуру води та її електропровідність подано з позицій гетерогенної будови води. Структура води є фрактальною, в ній молекули води поєднані в кластери з певною перемінною кількістю. Кластери чергуються з пустотами (дірками). Основним структурним елементом кластерів є тетраедр.

Утворення великих кластерів, наявність броунівського їх руху та вплив на останні різних фізичних чинників (турбулізація водних систем, дія електромагнітних полів, тиску, звуку тощо) призводять до руйнації водневих зв'язків, що пояснює їх малу тривалість існування (10^{-13} с); утворюються т.з. «мерехтливі кластери», які перебувають у безперервній спонтанній взаємодії з іншими кластерами чи окремими молекулами води. При їхній взаємодії можуть утворюватися радикали OH^\bullet і H_3O^+ (H_5O_2^+), які призводять до утворення гідроген пероксиду H_2O_2 , атомарного гідрогену та нових кластерів. Стабілізаторами структури води можуть бути розчинені гази й речовини, які також взаємодіють з кластерами та окремими молекулами води.

Як результат, перенос електричних зарядів у воді здійснюється за рахунок змішаної протонно – електронної провідності, що виникає в результаті просторового розділення зарядів у супрамолекулярних структурах. Тому класичні теоретичні уявлення про електропровідність як слідство реорганізації розчинника для води реалізується у формуванні розподілених зарядів у системах «оксонієві (H_3O^+) або OH^- йони – сольватовані електрони», а провідність, що є результатом утворення таких пар, є екситонною.

Ключові слова: вода; кластер; електропровідність.

Вступ

Знання про воду в усі часи еволюційного розвитку людського суспільства були рушійною силою його науково – технічного розвитку взагалі, та хімічної науки зокрема. Залежно від рівня наших знань про воду та її структуру визначається рівень знань в хімії, фізиці, біології та медицині. Тому є цілком зрозумілою підвищена увага останнім часом до вивчення структури води та її властивостей [1-3].

Структура води впливає не тільки на її фізичні, хімічні та біологічні властивості, а й, в значній мірі, на її властивості як універсального розчинника, що визначає її поведінку як у природі, так і у технологічних процесах. За відсутності надійних знань про структуру води та її розчинів на молекулярному рівні гальмується подальший розвиток хімічної науки.

Саме структура води є основою наших знань про розчини як у природі, так і в хімічній науці – від класичних електролітів до природних і біологічних систем, що визначають їх розвиток і життєдіяльність. Тому знання структури води можуть пояснити багато явищ, які спостерігаються у природі. Але для цього потрібно пояснити деякі теоретичні аспекти структури води, виходячи з сучасних досягнень науки, зокрема, з'ясувати природу та механізми йонізації й провідності водного середовища. Отже, робота складатиметься з двох частин: структура води і механізми її йонізації й електропровідність водного середовища.

Теоретична частина

Молекула води за масою складається з 11,19% Гідрогену та 88,81% Оксигену, тобто один об'єм Оксигену сполучається з двома об'ємами Гідрогену (рис. 1, а). Гідроген – елемент, який

не має жодної заповненої, а отже, стійкої електронної оболонки. Для її заповнення йому потрібний ще один електрон. Така проста будова (один протон та один електрон) зумовлює його особливі властивості. Саме завдяки незаповненості електронної оболонки Гідрогену з'являється здатність утворювати низькоенергетичні водневі зв'язки [4, 5].

Незвичайні властивості має елемент Оксиген, оскільки для заповнення, а отже, для забезпечення стійкості електронної оболонки йому не вистачає двох електронів на передостанньому енергетичному рівні (шість електронів замість восьми), тоді як на останньому енергетичному рівні атома цього елемента міститься всього два електрони. Цим, а також відносно малим атомним радіусом зумовлюється його різко виражений електропозитивний характер.

Оксиген та Гідроген активно взаємодіють між собою з утворенням стійкої молекули води H_2O (рис. 1, а). Оскільки маса і заряд ядра Оксигену більші ніж у ядер Гідрогену, то електронна хмара має неоднорідну густину. Біля ядер Гідрогену є нестаток електронної хмари, а на протилежній стороні молекули, біля ядра Оксигену, спостерігається надлишок електронної густини (рис. 1, б). Саме така структура й визначає полярність молекули води. Біля атома Оксигену концентрується негативний, а біля атомів Гідрогену – позитивний заряд, причому центри цих зарядів зміщені один відносно одного (рис. 1, в).

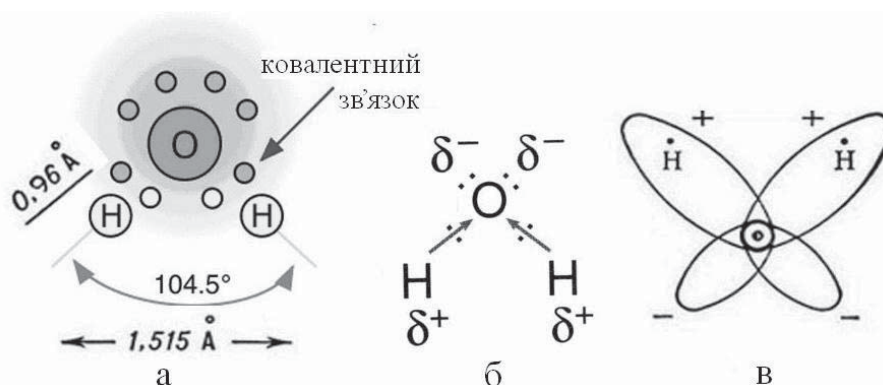


Рис. 1. Схематична структура молекули води.

Завдяки наявності водневих зв'язків кожна молекула води утворює подібні зв'язки з чотирма сусідніми молекулами, створюючи ажурний сітчастий каркас рідкої води – невпорядкованої структури ближнього порядку (рис. 2). Ці водневі зв'язки є спонтанними й короткоживучими ($10^{-10} \dots 10^{-12}$ с) [4]. Вони швидко руйнуються й створюються знову. Завдяки цьому виникають неоднорідності в структурі води і, як наслідок, спостерігаються так звані «аномалії води» [4-7]. Вчені нарахували більше 40 аномальних властивостей води, зокрема залежність питомого об'єму льоду й води від температури, аномалії точок кипіння й замерзання води порівняно з іншими гідридами (H_2Te , H_2Se , H_2S), аномалії теплоємності води та багато інших [8,9].

В Оксигену, порівняно з Гідрогеном, електронегативні властивості виражені більше. Тому атоми цих елементів сполучені ковалентним полярним зв'язком. Валентний кут між зв'язками $H - O$ становить $104^{\circ}27'$, що відповідає sp^3 – гібридизації атомних орбіталей Оксигену та утворенню міцних δ - зв'язків з атомами Гідрогену. Отже, молекула води кутова і полярна, дипольний момент $D = 1,87$ Д.

Дипольні молекули води утворюються за такою схемою: у молекулі води знаходиться десять електронів (п'ять пар): одна пара внутрішніх електронів розміщена поблизу ядра Оксигену. Дві пари зовнішніх електронів попарно з'єднані між кожним з протонів і ядром Оксигену. Дві пари решти зовнішніх електронів є неподільними, і їхні орбіти спрямовані до протилежних від протонів вершин тетраедра. Отже, в молекулі води існує чотири полюси заряду: два негативних, які зумовлені надлишком електронної густини в місцях розміщення неподілених пар елементів (див. рис. 1), та два позитивних, утворених внаслідок нестачі їх у

місцях знаходження протонів. Електричний момент диполя становить $6,2 \times 10^{-30}$ Кл•м. Відстань у водневому зв'язку Н – Н дорівнює 0,1515 нм. Головні моменти інерції становлять (10^{-47} кг•м²):

$$J_A^\lambda = 1,0243; J_B^\lambda = 1,9207; J_C^\lambda = 2,9470. \text{ Радіус молекули – } 0,138 \text{ нм [5].}$$

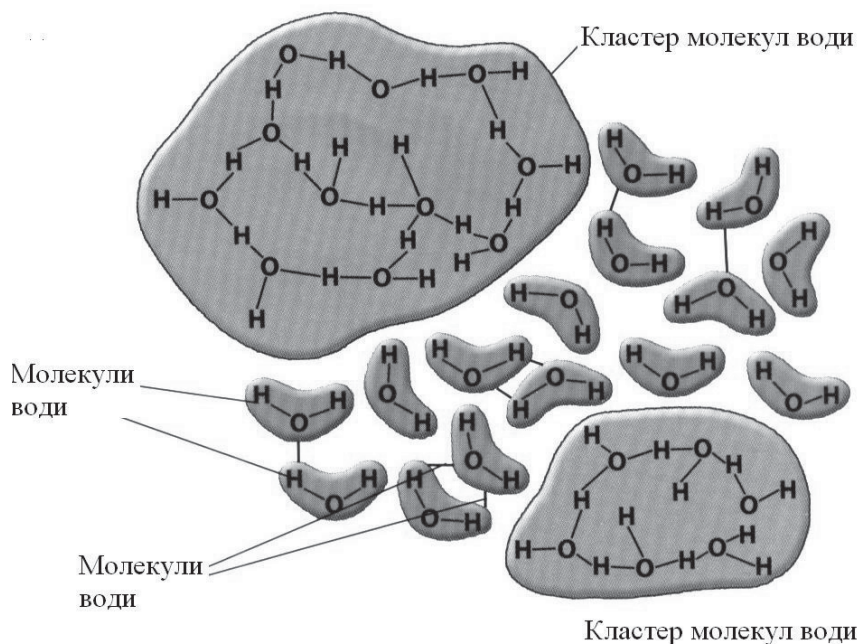


Рис. 2. Схема утворення кластерів води.

Обидва атоми Гідрогену в молекулі води (див. рис. 1, а) розміщені з одного боку від атома Оксигену. Внаслідок цього та високої полярності зв'язків Н – О молекула води характеризується надзвичайно високою полярністю. Йонізаційний потенціал молекули води становить 12,6 В, а її спорідненість до електрона – 88 кДж/моль.

Особливості фізичних властивостей води та наявність багаточисельних недовго існуючих водневих зв'язків в молекулі води створюють сприятливі можливості для утворення асоціатів (кластерів). Вперше про утворення асоціатів різного складу (гідроль, дігідроль, тригідроль) вказав Уайтінг (1884) [6]. У 20-ті роки минулого століття була встановлена тетраедрична структура льоду. Дж. Бернал та П. Фаулер висловили думку про те, що подібна структура характерна також для рідкої води, проте менше впорядкована (т.з. ближній порядок) [10].

Дж. Полл (1951) запропонував модель безперервної сітки. Він уявляв структуру води як випадкову тетраедричну сітку, зв'язки між молекулами в якій викривлені і мають різну довжину. Ця модель пояснювала ущільнення води при плавленні викривлених зв'язків. Проте вона не могла пояснити немонотонність залежності властивостей води від температури й тиску, як модель Бернала й Фаулера.

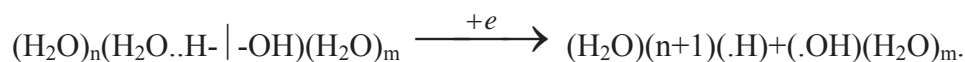
Френк і Уен (Frank and Wen, 1957) запропонували модель «мерехтливих кластерів». Згідно цієї моделі водневі зв'язки в рідкій воді безперервно утворюються й руйнуються. Тривалість їхнього існування становить $10^{-10} \dots 10^{-11}$ с. Таке уявлення дозволяє пояснити високий ступінь рухливості рідкої води та її низьку в'язкість. Проте ця модель не змогла пояснити багатьох уже відомих аномальних її властивостей. Тому дещо пізніше, в другій половині ХХ століття, були запропоновані дві групи «змішаних моделей»: кластерні та клатратні [11]. Вони стали суттєвим кроком уперед. В цих моделях вода представляється як суміш протонотільних і гідроксофільних кластерів і клатратів. Їхнє утворення зв'язане з атомом кисню (дві наполовину заповнені π_g^* - орбіталі кисню в основному стані, велика спорідненість до електрона (~40 кДж/моль) і декілька близько розташованих рівнів

полегшують кисневі утворення великого числа сполук з відносно слабкими зв'язками між вихідними молекулами. Істотною є наявність неспарених електронів, що беруть участь в утворенні контактних кисневих комплексів (тривалість життя 10^{-13} с) і комплексів з переносом заряду [18]. Так, кластерно – клатратна модель постулює виникнення в гетерогенній системі води *сольватованого* електрона. Саме присутність короткоживучого гідратованого електрона дозволяє пояснити утворення лужного середовища і відновлення первісних фізико-хімічних характеристик води через деякий проміжок часу, а також зростання дипольного моменту лінійного кластера щодо аморфної молекули води і тетраедричного кластера за рахунок активації розчиненого кисню [17].

Серед кластерних моделей слід відмітити модель Г. Неметі й Х. Шерагі (див. рис. 2) [11]. Вони зобразили кластери зв'язаних молекул, які плавають в морі непов'язаних молекул. Модель клатратного типу запропонував також О.Я. Самойлов (1946) [12]. У воді зберігається подібна гексагональному льоду сітка водневих зв'язків, порожнини якої частково заповнені мономерними молекулами. Л. Полінг (1959) запропонував дещо інший варіант моделі [4]. Він вважав, що основою структури слугує сітка водневих зв'язків, яка властива деяким кристалогідратам.

У другій половині ХХ століття з'являються варіанти кластерних моделей води, в яких кластери і вільні молекули сполучаються водневими зв'язками. Прибічники клатратних моделей допускали можливість утворення зв'язків між пустотними і каркасними молекулами.

Г.А. Домрачов і Д.А. Селівановський (1990) запропонували гіпотезу існування механохімічних реакцій радикальної дисоціації води [8]. Вони виходили з того, що рідка вода є динамічною нестабільною полімерною системою. Подібно до механохімічних реакцій в полімерах при механічній дії на воду поглинута нею енергія, яка необхідна для розірвання зв'язків Н – ОН, локалізується в мікрооб'ємі структури води за схемою:



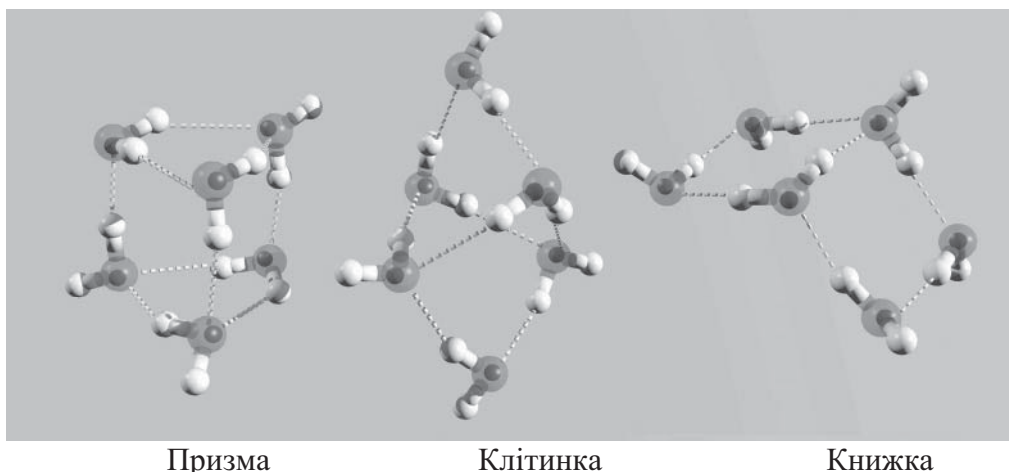
де e – неспарений електрон.

Оскільки дисоціація молекул води і реакції радикалів OH^\bullet і H^+ відбуваються в асоційованому стані рідкої води, радикали можуть мати тривалі проміжки життя (десятки секунд і більше) в результаті реакцій рекомбінації. Отже, в рідкій воді можуть існувати достатньо стійкі полімерні структури.

Кен Джордан (1993) запропонував модель структури стійких «квантів води», яка складається із шести її молекул [19]. Ці кластери можуть об'єднуватися один з одним і з «вільними» (одиначними) молекулами води за рахунок експонованих на їх поверхні водневих зв'язків (рис. 3). Відповідно до цієї моделі вільно ростучі кристали твердої води (лід або сніжинки) повинні мати 6-променевою структуру. Утворення ланцюжків і кілець із багатьох молекул води підтвердив Хед-Гордон (2002) методом рентгеноструктурного аналізу [11]. Дослідницька група із Стенфордського університету вважає, що ланцюжки і кільця із багатьох молекул води є довготривалими елементами її структури.

Експериментально показано (Isaacs E.D., 1999), що в структурі води водневі зв'язки між молекулами льоду мають частково (на 10%) ковалентний характер. Це дозволяє 10% молекул води об'єднуватися в достатньо довготривалі полімери. Останні, подібно полімерам, можуть руйнуватися під дією звуку, розтягування, продавлювання крізь тонкі отвори тощо. Таке руйнування призводить до більш простих молекулярних утворень – кластерів.

Завдяки водневим зв'язкам молекули води сполучаються в безладні асоціати – кластери та водяні кристали, до складу яких можуть входити десятки, сотні, і навіть тисячі молекул [11]. «Водяні кристали» можуть мати різну форму, як просторову, так і двовимірну (у вигляді кільцевих структур). В основі всіх структур є тетраedr. Групууючись, тетраедри молекул води утворюють різні структури, базовою в природі є гексагональна, коли шість молекул (тетраedrів) сполучаються в кільце. Цей тип структури є властивим для снігу, льоду, талої та клітинної води всіх живих організмів (рис. 4).



Призма

Клітинка

Книжка

Рис. 3. Модель структури стійких «квантів» води.

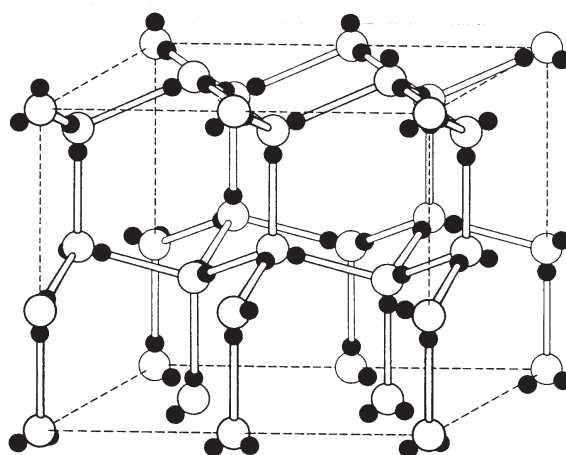


Рис. 4. Кристалічна структура льоду.

Молекули води здатні утворювати три-, тетра-, пента- і гексамери, які у подальшому можуть трансформуватися у більш складні асоціати – кластери води. Сполучаючись один з одним, прості кластери можуть утворювати більш складні структури з 20 і більше молекулами води. Елементарними комірками води є тетраедри, які сполучають між собою водневими зв'язками чотири (простий тетраедр) або п'ять молекул води (об'ємноцентрований тетраедр). За допомогою водневих зв'язків прості тетраедри можуть сполучатися між собою вершинами, ребрами або гранями, створюючи кластери більш складної структури, наприклад в формі додекаедра.

Таким чином, молекули води в результаті броунівського руху і їх зіткнення будуть взаємодіяти між собою за допомогою водневих зв'язків і утворювати кластери більш складної структури. Найбільш стійкою С.В. Зенін [10] вважає структуру із 57 молекул води, які, взаємодіючи одна з одною, за допомогою водневих зв'язків утворюють структуру тетраедра. Останній складається із 4-х додекаедрів. Згідно розрахунків, зроблених у ІЗНХ НАН України, найбільшу стабільність мають кластери з 24-ма молекулами H_2O [16].

Останнім часом відмічають структури й більш складні. Так, М. Чаплін запропонував кластерну структуру у вигляді ікосаедра (рис. 5). Згідно цієї моделі в ікосаедрі сполучаються до 1820 молекул води, утворюючи 13 більш дрібних структурних елементів [11].

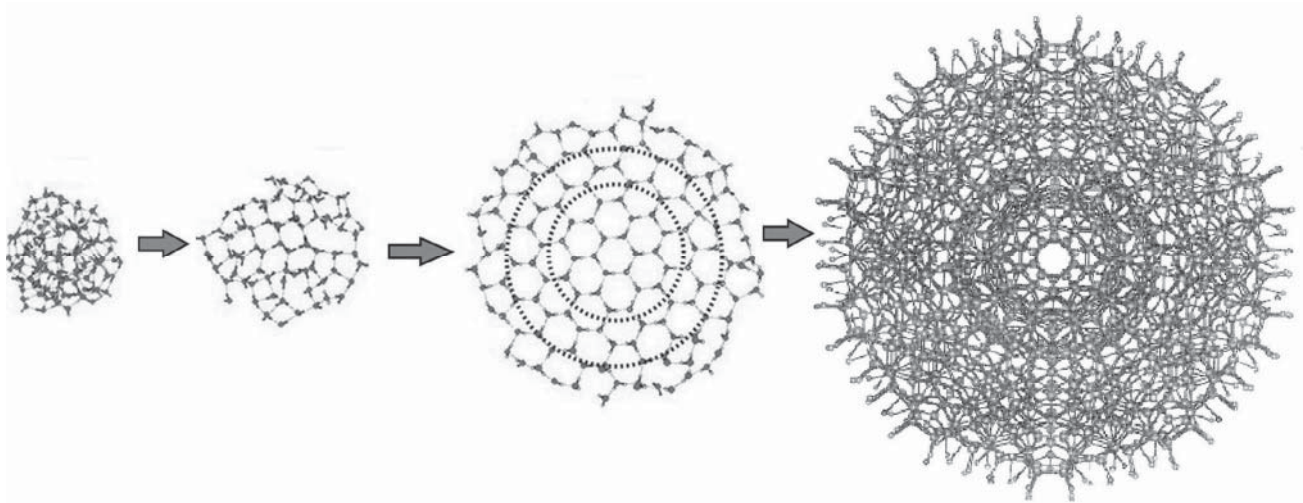


Рис. 5. Схема утворення ікосаедричних структур води.

Збільшення кількості компонентів в асоціаті призводить до лінеаризації кластера і виродження його в льодоподібну модель. При цьому основний перенос заряду повинен здійснюватися за рахунок протона, а рекомбінація радикалів здійснюється в результаті дезактивації протонів у вигляді газоподібного водню, унаслідок чого спостерігається підвищення значень рН і формування лужних властивостей у воді, а отже, зростання частки гідратованих гідроксилів, що у свою чергу беруть участь в утворенні пероксиду водню, а також асоціатів вертикального типу (т.з. «стековий» зв'язок).

Експериментально встановлено утворення гігантських гетерокластерів води (ГГКВ), розмір яких може досягати 30...40 мкм і навіть більше (60...70 мкм) [7,13,14]. Ймовірність існування величезних кластерів типу ікосаедра і ГГКВ, які включають понад 2000 молекул води, за умови спонтанного й безперервного руйнування водневих зв'язків, викликає великі сумніви. Скоріш за все, автори [7,13,14] зафіксували за допомогою лазерного спектрометра утворення газогідратів, або асоціатів кластерів, що адсорбувалися на поверхні мікропухирців газів, розчинених у воді.

На структуру утворень, які складають структуру кластерів, можуть впливати температура, тиск, магнітне поле, УФ - випромінювання, звук, радіація тощо. В клатратах води порожнини можуть заповнюватися молекулами газів, утворюючи кристалогідрати (газогідрати, наприклад метану – $\text{CH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Розчинені у воді речовини та гази сприяють стабілізації структури води.

Отже, розглянувши існуючі сучасні модельні уявлення про структуру води, можна констатувати:

1. Структура води є фрактально- клатратною; в ній молекули води поєднані в кластери з певною кількістю молекул, точне значення яких на сьогоднішній день не встановлено. Кластери чергуються з пустотами (дірками). Основним структурним елементом кластерів є тетраедр;
2. Молекули води тетраедральної структури поєднуються в кластери складної конфігурації за допомогою водневих зв'язків, які спонтанно й безперервно руйнуються ($10^{-11} \dots 10^{-13}$ с). Новітні методи фемтосекундної лазерної спектроскопії оцінюють тривалість життя розірваного водневого зв'язку біля 200 фс. Це є той час, який необхідний для того, щоб протон знайшов собі місце в іншому кластері. Утворення великих кластерів, наявність броунівського їх руху та вплив на останні різних фізичних чинників (турбулізація водних систем, дія електромагнітних полів, тиску, звуку тощо) призводять до руйнації водневих зв'язків, що пояснює їх малу тривалість існування;
3. Кластери з різною кількістю молекул води виникають спонтанно і безперервно руйнуються, тобто завдяки руйнації водневих зв'язків утворюються «мерехтливі кластери».

Цей процес нагадує утворення хмар в атмосферному повітрі. Проте кластери руйнуються значно швидше, ніж хмари;

4. Кластери більш простої структури перебувають у безперервній спонтанній взаємодії з іншими кластерами чи окремими молекулами води й утворюють за допомогою водневих зв'язків більш складну фрактальну клатратну структуру води. В процесі їхньої взаємодії можуть утворюватися радикали OH^\bullet і H_3O^+ (H_5O_2^+) - оксонієві йони, які призводять до утворення гідроген пероксиду H_2O_2 , атомарного гідрогену та нових кластерів;

5. Стабілізаторами структури води можуть бути розчинені гази й речовини, які також взаємодіють з кластерами та окремими молекулами води;

6. На структуру кластерів води можуть впливати температура, тиск, магнітне поле, звук, радіація, УФ - випромінювання, розчинені речовини та гази тощо;

7. Оскільки кластерні структури з різною будовою кластерів безперервно й спонтанно виникають й руйнуються, то можна стверджувати, що у природі не існує двох однакових крапель води так само, як і двох однакових сніжинок;

8. Слід мати на увазі, що розглянуті моделі води є не більш ніж моделі, які покликані в більшій мірі пояснити аномальні властивості води.

В той же час, прийоми сучасного комп'ютерного моделювання здатні дати гідну підказку стосовно розуміння фізичних та хімічних властивостей води. Так, у моделі Домрачова зі співробітниками [17], яка розглядає роль нейтральних дефектів у структурі рідкої води, на базі розрахунків по різних квантових механізмах взаємодії доводиться, що саме за рахунок утворення кластерів створюються умови для просторового розподілу зарядів: виникає позитивно заряджена зона, яка компенсується сольватованим електроном.

Розглянемо сучасний стан експериментальних досліджень властивостей води. Сьогодні природна вода розглядається як складна гетерогенна система, що складається із кластерів різної величини. В ній перенесення компонентів в реакційний простір здійснюється в умовах низької ентропії. За впливу зовнішніх факторів відбувається суттєва зміна не тільки термодинамічних і кінетичних параметрів води і розчинів на її основі, але і домінуючих каналів трансформування самої води.

Багатьма сучасними фізико-хімічними методами встановлено гетерогенний стан води, в якому зберігаються елементи дальнього порядку в структурі вище точки плавлення льоду [20-25]. Гетерогенні структури фіксуються в області температурного інтервалу існування живої природи (0-35 °C). Вони характерні для усіх процесів плавлення речовин [26] і здатні приводити до "м'яких" локальних змін властивостей води, прискорюючи або гальмуючи біологічні та інші природні процеси.

Гетерогенні утворення істотним чином впливають на механізм провідності води завдяки можливості демпфування заряду в квазікристалічному каркасі, або в інших супрамолекулярних кластерах [24]. Цим вода істотно відрізняється від розчинів електролітів на її основі, в яких існують, в основному, структури ближнього порядку, які виникають при сольватації йонів [27]. Відомі модельні розрахунки не враховують присутність газів у водних розчинах, які формують власну структуру з молекулами води, що впливає на фізико-хімічні властивості міжфазної границі та на механізм провідності, і потребують уточнення.

Електропровідність та йонізація води пояснюється трьома типами механізмів перенесення заряду в електричному полі:

- конвективне перенесення заряду (закон Фарадея). При цьому механізмі структура води не враховується, до уваги приймається тільки одиничний диполь води [28];

- естафетне перенесення заряду. Сольватований протон переноситься полем до сусідніх аморфних молекул води з утворенням нової гідратної оболонки кластеру [27].

Сучасні дослідження механізмів протонізації мають наступне трактування: молекули води йонізуються ендотермічно в результаті коливань електромагнітного поля, викликаного коливаннями складових прилеглих диполів [20]. Коливання диполів обумовлено тепловими ефектами перебудови водневих зв'язків, вчинених в результаті порушення вібрації в обертоному притягання в О-Н [21]. При цьому висока імовірність перенесення йонів згідно естафетного

(Гроттгусового) механізму. Однак, час існування таких йонів невеликий, порядку фемтосекунд, при цьому тривалість життя гідратованих (H^+ , OH^-) йонів складає близько 70 пкс [20] - крокетне перенесення заряду. Просторове перенесення позитивного заряду протона (йону оксонію) в електричному полі здійснюється за участі асоційованих молекулярних комплексів (кластерів) [21-23]. Саме крокетний механізм останнім часом найбільш часто відмічається в роботах, присвячених електропровідності води і водних розчинів у біологічних системах [21-23], і є третім механізмом перенесення заряду.

Вважається, що поблизу гідрофобної поверхні структура шарів води наближається до структури льоду, а поблизу гідрофільної - аналогічна структурі води в газогідратах, в яких вірогідне формування мікропухирців газів. Основним джерелом провідності в цьому випадку є заряджені пухирці газів, що формують електрокінетичний потенціал поблизу площини ковзання подвійного електричного шару (ПЕШ), утвореного за рахунок газоподібного кисню, що виділяється, або водню, оточеного оксонієвими (H_3O^+) або OH^- йонами. Збільшення концентрації цих йонів поблизу поверхні поділу фаз призводить до зміни структури води і змінює електропровідність розчину [29, 30]. Тому реалізація того або іншого механізму провідності безпосередньо обумовлена вибором належної моделі структури води або її розчину.

На підставі аналізу наявних даних ми вважаємо, що у воді існують асоціати високих порядків (кластери), і вони формуються у водних розчинах за допомогою вертикальних «стекових» взаємодій. Процес утворення вертикальних «стопок» оборотний, причому збільшення вільної енергії на всіх етапах однаково. Це означає, що приєднання однієї структури до іншої або до стопки структурних утворень носить адитивний некооперативний характер. Тому поява будь-якого джерела деформації (деформація зрушення, що виникає в результаті руху рідини, розчинення газів, деформація крутіння або стискання за рахунок присутності комплексних сполук із жорсткою структурою тощо), або коливальної енергії повинні впливати не тільки на протонфільні властивості води і розбавлених розчинів, але й на упакування «стопок». Граничним випадком такого упакування може бути канално-коміркова структура, в якій можуть переміщатися або гідратований протон, або гідратований електрон. Реалізується крокетний механізм – тобто мається «вікно» і «м'яч» (гідратований протон або електрон). Розмір і форма «вікна» залежить від кількості гідроксид-йонів, формування яких обумовлене присутністю гідратованого електрона, а «м'яч» – від виду деформації або коливальної енергії. Отже, вихідний стан води повинен відображатися на подальших фізико-хімічних властивостях розчинів, що формуються, (електропровідність, поляризованість, в'язкість тощо). Підвищення концентрації йонів сильних електролітів повинне призводити до стабілізації «вікон» і «м'яча» і зміни типу провідності: плавний перехід крокетного механізму у фарадеевський. Крім того, накладання зовнішнього електромагнітного поля повинне однозначно впливати на формування ПЕШ на границі електрод – розчин.

Отже, природна вода, насичена киснем, служить реакційним середовищем для багатьох технологічних процесів і природних редокс-перетворень. Механізм провідності в системі вода – кисень і перенос заряду в ній є предметом безсумнівного інтересу. Однак, в останні роки частіше проводилися дослідження електропровідних властивостей особливо чистої води [31, 32].

Експериментальна частина

Методом спектроскопії електрохімічного імпедансу була зроблена спроба визначення будови подвійного електричного шару на електродах у рамках моделей Гуї - Чапмена – Штерна та опису поведінки води в рамках наведених моделей [31]. Однак, така модель (рис. б) надто спрощена і не підтвердилась у наших подальших дослідженнях.

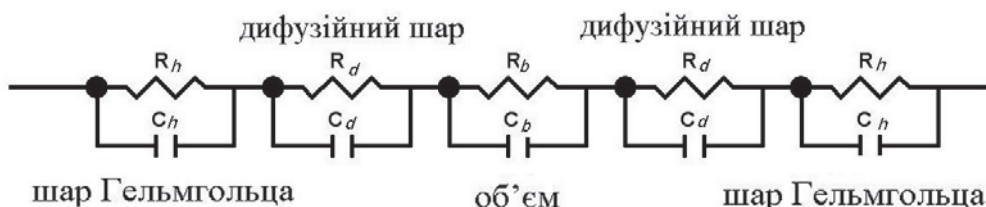


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема для води [31]. Опори і ємності, відповідно, R_h і C_h - шар Гельмгольца, R_d і C_d - дифузійний шар, R_b і C_b - об'єм.

Було також проведено особливо точний вимір електропровідності високоомної води в інтервалі 0-100 °С з метою уточнення ролі провідності гідроксид-йона за високих температур [32]. Отримано значення опору 18 мОм зі змінами не більше 5%. На підставі вимірів проведені розрахунки фундаментальних властивостей води (рухливості йонів, густина, константи іонізації). Такі дані потрібні для розуміння процесів, що відбуваються за участю води, і вплив на них домішок. Однак, виміри при фіксованій, але не зазначеній частоті, не дають повної картини провідності води в залежності від частоти електромагнітного поля.

Перенесення заряду і формування редокс-пар лежать в основі будь-якого процесу трансформації енергії. Однак у всіх теоретичних і експериментальних дослідженнях вода розглядається як інертне середовище, що не бере участь у редокс-процесах. Вплив електроактивних газів на електрохімічну поведінку води дотепер не враховувався. Раніше нами висунута гіпотеза про комплексний протонно-електронний механізм провідності води, що містить кисень [33]. Тому вивчення таких процесів в особливо чистій воді, у розведеному електроліті й особливо у воді, що містить кисень, є предметом підвищеної уваги.

Основним методом вивчення провідності води нами обрані дослідження спектрів електрохімічного імпедансу, як потужний інструмент вивчення електрохімічних процесів з виділенням газів на електродах (наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2) [34-36]. По відгуку електрохімічної системи можна встановити механізм процесу, представивши його оптимальну еквівалентну електричну схему. Ця схема відображає відгук системи на дію електромагнітного поля Землі ($10^{-3} - 10^6$ Гц).

Відсутність у чистій воді компонентів, що формують дифузну область ПЕШ, а також введення до неї електрохімічно активного газу – кисню, привела до необхідності зміни даної схеми. Оскільки молекула кисню є парамагнітною, її присутність в реакційному просторі може викликати струми самоіндукції. Для врахування специфічності будови приелектродного шару при анодному виділенні кисню до складу еквівалентної схеми процесу була введена індуктивність [34,37], хоча й без пояснень.

З використанням двох підходів: квантово-хімічного і імпеданс - метричного нами проведений порівняльний аналіз впливу структури води на механізм її провідності [38-41]. Електропровідність розчинів визначали за результатами вимірів спектрів електрохімічного імпедансу. Визначення природи окисно - відновних процесів здійснювали методом вольтамперометрії.

Вимірювання електропровідності води, що містить кисень і дегазованої, при частоті 3 кГц, показали істотні розходження: у присутності кисню провідність води зростає на кілька порядків [40], з $1,2 \times 10^{-8}$ до $3,62 \times 10^{-4}$ См/см, тобто майже у 5000 разів. Для з'ясування ролі розчиненого кисню нами проведено квантово-хімічне моделювання ряду можливих конфігурацій кластера води, що містить молекулу кисню. Розрахунок параметрів проводився за допомогою програм MM+, AMBER, PM3 і ZINDO1 з інтерфейсом інтегрованого пакета NupurChem 8.1 у мережі Grid НАН України.

Розрахунок структури кластерів води без кисню показав, що ріст кількості молекул води в них призводить до підвищення стійкості структури (таблиця 1 і рис. 7).

Таблиця 1. Розраховані теплоти утворення кластерів води

N H ₂ O	Теплота утворення H _f , кДж/моль	ΔH _{cl.form} , кДж/моль
1	-870.87	-
5	-4601.76	-49.49
6	-5783.32	-93.02
10	-10438.43	-172.96
12	-12578.79	-177.36
15	-15788.57	-181.68
21	-22115.15	-182.26
24	-25527.27	-192.74

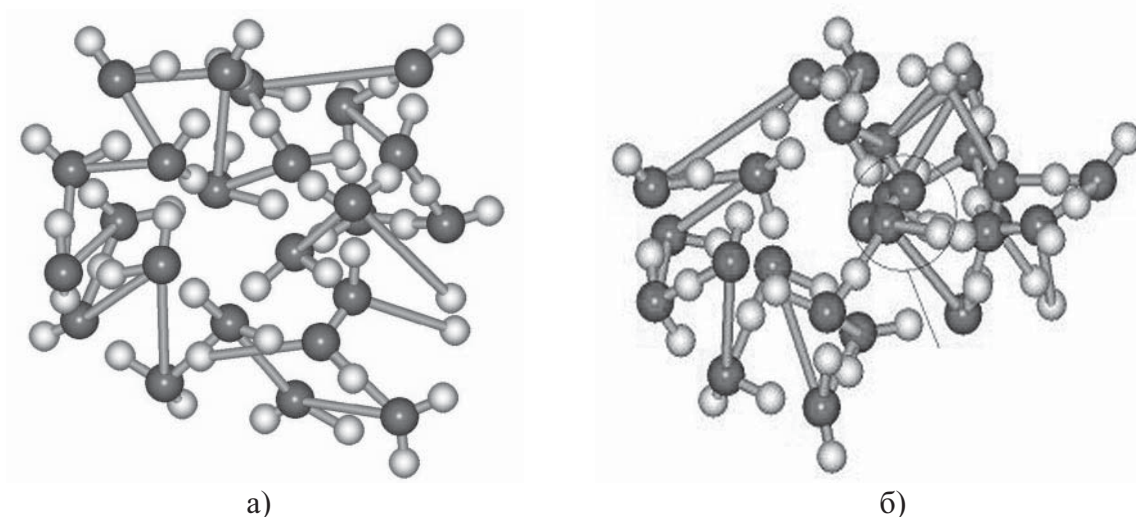


Рис.7. Конфігурація кластера води (24 H₂O), що не містить (а) та містить (б) молекулу кисню.

В таблиці приведені величини теплот утворення кластерів N(H₂O), з урахуванням чистого питомого теплового ефекту

$$\Delta H_{cl.form} = H_{fN(H_2O)} / N - H_{fH_2O}$$

та без врахування теплот утворення молекул води.

Аналіз отриманих результатів показує асимптотичний характер залежності ΔH_{cl.form} від розміру кластера N. В експонентній апроксимації: A · exp(αN) + B зручніше виходить з трьох пунктів: T=6; 12 і 24.

Одержимо систему їхніх трьох рівнянь (x=exp(6α)):

$$Ax + B = -22,2$$

$$Ax^2 + B = -42,33 \rightarrow Ax^2 - Ax = -20,13; Ax^4 - Ax = -23,8; Ax^4 - Ax^2 + 3,67 = 0$$

$$Ax^4 + B = -46,0$$

Розв'язання системи рівнянь методом ітерацій дає наступні значення:

$$\alpha = -0,22; A = 105; B = -50.$$

З отриманих даних можна оцінити приблизну середню довжину ланцюжка для даної температури. Справедлива нерівність:

$$\Delta(\Delta H_{cl.form})_{NoTn} = A/\alpha \exp(N\alpha) \leq kT_n; N_n \leq -\ln(kT_n/A)$$

При нормальних умовах ($T_n = 300\text{ K}$) $N_m \leq 60$ тобто кластер, що містить у своєму ланцюжку більш ніж 60 молекул води, є нестійким.

Проведені також розрахунки кластерів, утворених при переході від модельного кластера води (рис. 7, а) до кластера, що містить у складі кисень (рис. 7, б).

З наведених даних випливає, що ступінь упорядкованості кластера навколо молекули кисню різко підвищується, але загальна структура стає більш дефектною, тобто нестабільною. Більш того, в об'ємі такого утворення з'являється ланцюжок локалізованих – О-О- зв'язків, що складається з 4 атомів кисню, поблизу яких орієнтовані -Н-Н- групи, тобто, спостерігається зародження мінімум 3-х молекул пероксиду водню в присутності однієї молекули кисню. Загальний дипольний момент зменшується з 11.823 ($24\text{H}_2\text{O}$) до 8.827 Д ($24\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Сумарний дипольний момент зменшується на 2,996 Д, що дещо перевищує дипольний момент молекули пероксиду водню, і свідчить про досить сильну поляризацію протилежної спрямованості. При цьому молекула кисню має нульовий дипольний момент. Такі значення дипольного моменту вказують на те, що кожен атом кисню цієї структури, потрапляючи всередину кластера в середньому поляризується на 1,5 Д. Згідно [17], таке утворення при механічному впливі повинно генерувати H_2O_2 , що доведено подальшими вольтамперними вимірами [38].

Спектри електрохімічного імпедансу дистильованої води, які описують величину та механізм провідності води в присутності і відсутності розчиненого кисню, наведені на рис 8. Їх вигляд не є класичним, і може бути розкритий лише за допомогою моделі дуальних ланцюгів [36], тобто таких, де є можливість реалізації ланцюга як ємнісного типу з носіями заряду різної природи, так і індуктивного. Поява опору індуктивності у таких ланцюгах обумовлена наявністю частинок, що володіють власним магнітним моментом (протонів і активних форм кисню).

Спектри імпедансу для чистої води (рис. 8,а), не мають позитивної уявної частини опору, проте, в певному діапазоні знаходяться на його нульовій позначці, що дозволяє говорити про рівномірну реалізацію еквівалентних схем, описаних вище. Це відбувається у випадку води, насиченої киснем (рис. 8,б). У дегазованій воді еквівалентна схема максимально наближається до схеми коливального контуру.

Звертає увагу те, що для води, насиченої киснем (рис. 8 б), внесок опору індуктивності різко зростає. З розрахунків випливає, що його величина змінюється від -15.6×10^{-4} до -1.13×10^6 Ом. Настільки значні відмінності пов'язані з особливостями структури води. У присутності розчиненого кисню вірогідна поява парамагнітного супрамолекулярного утворення, здатного давати індуктивний відгук.

Аналіз діаграм Бode виявляє присутність провідності у широкому інтервалі частот, що свідчить про її змішану, а не йонну природу. У воді, насиченій киснем, така провідність значно вища, що зумовлено виникненням зон просторового поділення зарядів і підвищенням концентрації сольватованих електронів. Крім того, у цьому випадку спостерігається значний зсув фазового кута імпедансу у діапазоні високих частот, що підтверджує наявність опору індуктивності та свідчить про поглинання електромагнітного поля високої частоти.

В обох випадках еквівалентна електрична схема містить елемент постійної фази СРЕ, який враховує дисипативні явища на міжфазній границі. В даному випадку цей елемент підкреслює гетерогенність води, що призводить до утворення міжфазних границь (фракталів) в об'ємі води.

Аналіз спектрів електрохімічного імпедансу (див. рис. 8) показав також відсутність лімітування провідності стадією дифузії, що свідчить про наявність рухливості, не пов'язаної з фарадеєвським струмом, тобто:

- фрактальні поверхні нездатні утворити подвійні електричні шари [42];
- реалізується естафетний механізм провідності [44];
- при адсорбції води та електроактивних газів на поверхні електроду присутні гальваноманітні явища [44,45].

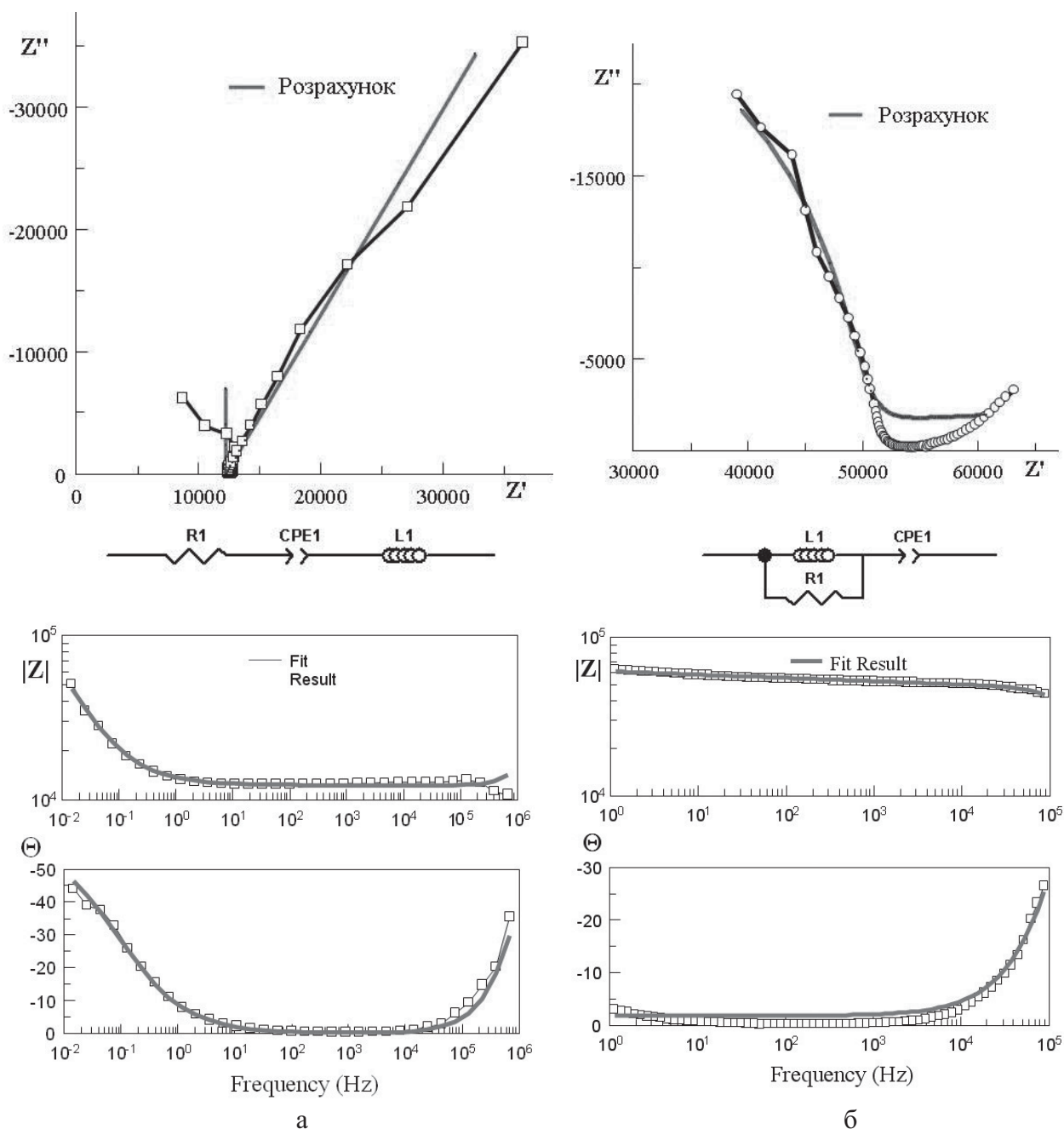


Рис. 8. Спектри та еквівалентні схеми імпедансу для бідистильованої води, що не містить кисню (а) і насиченої киснем (б) в координатах Найквіста і Боде.

Вольтамперні дослідження щодо електрохімічного розкладання води на платиновому мікрозонді (рис. 9) показали значні розходження в поведінці води у стаціонарному і динамічному режимах. У стаціонарному режимі (крива 1) спостерігалася вольтамперограма, ускладнена незначною хвилею дифузійної природи в інтервалі потенціалів $+0,6 \dots 1,1$ В. При перемішуванні розчину ця хвиля збільшувалася. Простежувалася залежність граничних струмів від режимів перемішування й ізоляції осередку від атмосфери, тобто від характеру надходження кисню в розчин (крива 2). При цьому області потенціалів появи хвилі граничного струму в системі «вода – розчинений кисень» відповідають областям потенціалів електродних реакцій пероксиду водню (див. рис. 9) [43].

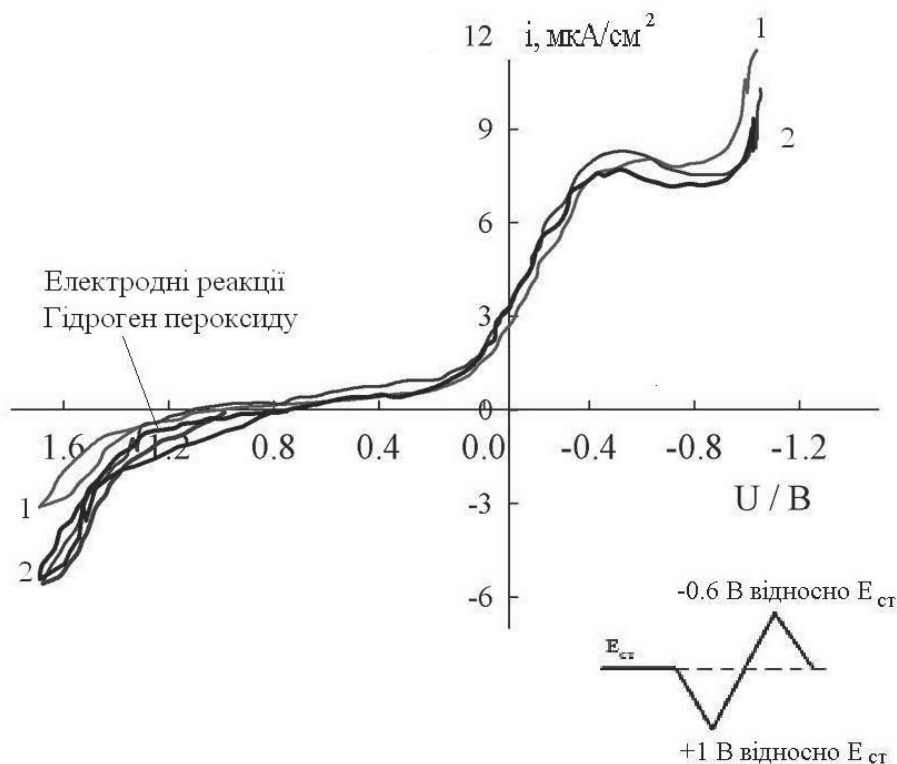


Рис. 9. Вольтамперні залежності для води у непроточному (1) та проточному (2) стані [37].

Нами показано [38-41], що в умовах руху води концентрація активних форм кисню підвищується від $\approx 10^{-8}$ М у статичних умовах до 5×10^{-6} М у проточному режимі. Це свідчить про вплив механохімічної дії на електродні реакції формування активних форм кисню, у тому числі у вигляді пероксиду водню [46] в водних електрохімічних системах, а також підтверджує лімітування реакції дифузією кисню до поверхні електроду.

Висновки

Структура води є фрактальною, в ній молекули води поєднані в кластери з певною перемінною їх кількістю. Кластери чергуються з пустотами (дірками). Основним структурним елементом кластерів є тетраедр.

Утворення великих кластерів, наявність броунівського їх руху та вплив на останні різних фізичних чинників (турбулізація водних систем, дія електромагнітних полів, тиску, звуку тощо) призводять до руйнації водневих зв'язків, що пояснює їх малу тривалість існування (10^{-13} с); утворюються т.з. «мерехтливі кластери», які перебувають у безперервній спонтанній взаємодії з іншими кластерами чи окремими молекулами води. При їхній взаємодії можуть утворюватися радикали OH^\bullet і H_3O^+ (H_5O_2^+), які призводять до утворення гідроген пероксиду H_2O_2 , атомарного гідрогену та нових кластерів. Стабілізаторами структури води можуть бути розчинені гази й речовини, які також взаємодіють з кластерами та окремими молекулами води.

Як результат, перенос електричних зарядів у воді здійснюється за рахунок змішаної протонно – електронної провідності, що виникає в результаті просторового розділення зарядів у супрамолекулярних структурах. Тому класичні теоретичні уявлення Горіуті – Полянї про електропровідність як слідство реорганізації розчинника [27] для води реалізується у формуванні розподілених зарядів у системах «оксонієві (H_3O^+) або OH^- йони – сольватовані електрони» а провідність, що є результатом утворення таких пар є екситонною.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДЫ

А.К. Запольский *, **К.Д. Першина ****, **А.И. Герасимчук *****, **К.А. Каздобин *****

* Житомирский национальный агроэкологический университет

** Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского

*** Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины

e-mail: Kazdobin@ionc.kiev.ua

Обзор современного состояния представлений о структуре воды и ее электропроводности представлен с позиций гетерогенного строения воды. Структура воды является фрактальной, в ней молекулы воды объединены в кластеры с определенным их переменным количеством. Кластеры чередуются с пустотами (дырками). Основным структурным элементом кластеров является тетраэдр.

Образование больших кластеров, наличие их броуновского движения и влияние на последние различных физических факторов (турбулизация водных систем, действие электромагнитных полей, давления, звука и т.п.) приводят к разрушению водородных связей, что объясняет малую длительность их существования (10^{-13} с); образуются т.н. «мерцающие кластеры», которые находятся в непрерывном спонтанном взаимодействии с другими кластерами или отдельными молекулами воды. При их взаимодействии могут образовываться радикалы $\text{OH}\cdot$ и H_3O^+ (H_5O_2^+), которые приводят к образованию пероксида водорода H_2O_2 , атомарного водорода и новых кластеров. Стабилизаторами структуры воды могут быть растворенные газы и вещества, которые также взаимодействуют с кластерами и отдельными молекулами воды.

В результате перенос электрических зарядов в воде осуществляется за счет смешанной протонно - электронной проводимости, возникающей в результате пространственного разделения зарядов в супрамолекулярных структурах. Поэтому классические теоретические представления об электропроводности как следствии реорганизации растворителя для воды реализуются в формировании распределенных зарядов в системах «оксоний (H_3O^+) или OH -ионы - сольватированные электроны», а проводимость, которая возникает в результате образования таких пар, является экситонной.

Ключевые слова: вода; кластер; электропроводность.

MODERN REPRESENTATIONS ON THE STRUCTURE AND CONDUCTIVITY OF WATER

A.K. Zapolsky *, **K.D. Pershina ****, **A.I. Gerasymchuk ***** **K.A. Kazdobin *****

* Zhytomyr National Agroecological University

** Vernadsky Taurida National University

*** Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry. NAS Ukraine

e-mail: Kazdobin@ionc.kiev.ua

Overview of the state-of-art representations of water structure and its electrical conductivity are given from the standpoint of its heterogeneous structure. The water structure is fractal, it has water molecules coupled together in clusters with some variable quantity. Clusters are alternating with voids (holes). Basic structural element of cluster is a tetrahedron.

The formation of large clusters, presence of Brownian motion and impact of various physical factors (turbulization of water, the effect of electromagnetic fields, pressure, sound, etc.) lead to the destruction of hydrogen bonds, which explains the small duration of cluster existence (10^{-13} s); so-called "blinking clusters" are formed which are in continuous spontaneous interaction with other clusters or individual water molecules. In their interactions $\text{OH}\cdot$ radicals and H_3O^+ (H_5O_2^+) can

form which lead to the formation of hydrogen peroxide, H_2O_2 , atomic hydrogen, and new clusters. Structure of water can be stabilized by dissolved gases and substances that also interact with clusters and individual water molecules.

Consequently, the transfer of electrical charges in water occurs by mixed proton - electron conductivity resulting from spatial charge separation in supramolecular structures. Therefore, the classical fundamentals of electrical conductivity as a consequence of the reorganization of the solvent is realized in water as the formation of distributed charges in the "oxonia (H_3O^+) or OH-ions - solvated electrons", and such conductivity coming from the formation of such pairs is the exciton.

Keywords: water, cluster, conductivity

Список літератури

1. Kurkal-Siebert V. Enzyme hydration, activity and flexibility: A neutron scattering approach / V. Kurkal-Siebert, R.M. Daniel, J.L. Finney, M. Tehei, R.V. Dunn, J.C. Smith // *Non-Crystalline Solids*. — 2006. — 352. — P. 4387 — 4393.
2. K. Ovchinnikova. Can water store charge / Ovchinnikova K., Pollack G.H. // *Langmuir*. — 2009. — 25. — №7, P. 542 — 547.
3. E.F. Aziz. Interaction between liquid water and hydroxide revealed by core-hole de-excitation / Aziz E.F., Ottosson N., Faubel M., Hertel I.V., Winter B. // *Nature*. — 2008. — 455. — №1. — P. 89-91.
4. Полинг Л. Общая химия / Полинг Л. — Москва: «Мир», 1974. — 846 с.
5. Запольський А.К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А.К. Запольський — К.: Вища шк., 2005. — 671 с.
6. Фрицман Э.Х. Природа воды. Тяжелая вода / Фрицман Э.Х. — Л.: ОНТИ, Химтеорет, 1935. — 314 с.
7. Гончарук В.В. Наука о воде / Гончарук В.В. — К.: Наук. думка, 2010. — 512 с.
8. Антонченко В.Я. Физика воды / Антонченко В.Я. - К.: Наук. думка, 1986. - 127 с.
9. Антонченко В.Я. Основы физики воды / В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.С. Ильин, В.В. Гончарук — К.: Наук.думка, 1991. — 669 с.
10. <http://www.o8ode.ru/>
11. <http://www.lsbu.ac.uk/water/>
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов / Самойлов О.Я. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — 168 с.
13. Гончарук В.В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды // *Химия и технология воды*. — 2007. — 29, № 1. — С. 3 — 17.
14. Орехова О.О. Дослідження кластерної структури як колоїдної системи // Автореф. канд. дис. — К.: «Логос», 2012. — 20 с.
15. Домрачев Г.А. Роль звука и жидкой воды как динамически нестабильной полимерной системы в небиогенном происхождении кислорода и возникновении жизни на Земле / Г.А. Домрачев, Д.А. Селивановский. 1990. — (Препринт / Института Металлоорганической химии АН СССР № 1/90, Горький, 1990)
16. Quantum Modeling of Processes of Active Oxidizing Agents Formation in Water 02.07.10. / V. Kokhanenko, L. Masliuk, L. Koval — Sevastopol: UNESCO, 2011
17. Домрачев Г.А. Роль нейтральных дефектов в структурной химии жидкой воды / Г.А. Домрачев, Д.А.Селивановский, Е.Г. Домрачева, Л.Г. Домрачева, А.И. Лазарев, П.А. Стунжас, С.Ф. Шишканов, В.Л. Вакс — Ж: Структ. Хим. - 2004. - 45, № 4. - С. 670 - 677.
18. Nakano N.I. Molecular interactions of pyrimidines, purines and some other heteroaromatic compounds in aqueous media / N.I. Nakano, S.J. Igarashi // *Biochemistry*. — 1970. — 9. — №5. — P. 577 — 583.

19. Tsai C.J., Theoretical Study of Small Water Clusters: Low-Energy Fused Cubic Structures for $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=8, 12, 16$ and 20 / C.J. Tsai, K.D. Jordan // *J. Physical Chemistry*. — 1993. — 97. — P. 5208 — 5210.
20. Geissler P.L. Autoionization in Liquid Water/ P.L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler et al. // *Science*. — 2001. — 291. — P. 2121 — 2124.
21. Miyazaki M. Infrared Spectroscopic Evidence for Protonated Water Clusters Forming Nanoscale Cages / M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami // *Science*. — 2004. — 304. — № 11. — P. 1134 — 1137.
22. Shin J.W. Infrared Signature of Structures Associated with the $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 6$ to 27) Clusters / J.W. Shin, N.I. Hammer, E.G. Diken et al. // *Science*. - 2004. - P. 1137 - 1140.
23. Zwier T.S. The Structure of Protonated Water Clusters // *Science*. — 2004. — 304. — P. 1119 — 1120.
24. Сыроешкин А.В. Вода как гетерогенная структура / А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов, В.В. Гончарук, и др. // *Исследовано в России*. — 2006. — С.843 — 854.
25. Goncharuk V.V. Clusters and gigantic heterophase water clusters / V.V. Goncharuk, V.N. Smirnov, A.V. Syroyeshkin, V.V. Malyarenko / *Journal of Water Chemistry and Technology*. — 2007. — 29. — № 2. — С. 3 — 17.
26. Фриш С.Э. Курс общей физики. Том 1 / С.Э. Фриш, А.В. Тиморева.— М: Физматгиз, 1962. — 467 с.
27. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина — Москва: «Химия» «КолосС» 2006, 678 с.
28. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов // К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий — Л.: Химия, 1976. — 230 с.
29. Гуляев Ю.В. Модификация структурно - энергетического состояния воды в электрическом поле / Ю.В. Гуляев, С.М. Еремин, И.А. Марков // *Радиотехника*. — 1997. — №11. — С. 29 — 30.
30. Нефедов В.Г. Электрические свойства электролитически генерируемых газовых пузырьков / В.Г. Нефедов, А.В. Наследников, В.М. Серебринский // *Коллоидный журнал*. — 1999. — 61. — № 3. — С. 373 — 377.
31. Grasso F. Impedance spectroscopy of pure water / F. Grasso, F. Musumeci, A. Triglia // *Il Nuovo Cimento*. — 1990. — 12. — P. 1117 — 1131.
32. Light T.S. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water / T.S. Light, S. Licht, A.C. Bevilacqua, K.R. Morashc // *Electrochemical and Solid-State Letters*. — 2005. — 8. — №1. — P.16 — 19.
33. Pershina E.D. Conductivity of water media as an alternative of electronic and ionic transfer / E.D. Pershina, K.A. Kazdobin // *Journal of Water Chemistry and Technology*. — 2008. — 30. — №. 6. — P. 358 — 367.
34. Alves V.A. Surface characterization of $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$ oxide electrodes and Faradaic impedance investigation of the oxygen evolution reaction from alkaline solution / V.A. Alves, L.A. da Silva, J.F.C. Boodts // *Electrochim. Acta*. — 1998. — 44. — P. 1525.
35. Orazem M. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* / M. Orazem, B. Tribollet // John Wiley & Sons, N-Y. — 2008. — P. 533.
36. Першина К.Д. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів / К.Д. Першина, К.О. Каздобін — К: Освіта України, 2012. — P.223 с.
37. Francoa D.V. Influence of the Electrolyte Composition on the Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction and Ozone Production Processes / D.V. Francoa, L.M. Da Silva, W.F. Jardim, J.F. Boodts // *Chem. Soc.* — 2006. — 17, — №4. — P.746 — 757.
38. Kazdobin K.A. Electrochemical Behavior of Diluted Aqueous Electrolytes Containing Oxygen after Superimposition of Mechanical Effects / K.A. Kazdobin, E.D. Pershina, E.V. Kokhanenko, V.Yu. Duma // *J. Water Chemistry and Technology*. — 2009. — 31. — №. 3. — P. 177 — 185.

39. Першина Е.Д. Редокс – реакции на гидратированных межфазных границах / Е.Д. Першина, Е.В. Коханенко, В.В. Коханенко, О.С. Кляшторная, К.А. Каздобин, А.И. Герасимчук, Л.Н. Маслюк // Вісник НТУ ХПІ. — 2010.— № 47. — С. 75 — 81.
40. Pershina E.D. Energy transformation in water and electrolytes containing oxygen / K.D. Pershina, V.V. Kokhanenko, L.N. Masluk, K.A. Kazdobin // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. — 2012. — 48. — №1. — P. 90 — 96.
41. Каздобин К.А. Роль процессов механохимического образования пероксида водорода в экологии водоема / К.А. Каздобин, Е.Д. Першина // Укр. Хим. Журн. — 2012. — 78. — № 6. — С. 103 — 117.
42. Делимарский Ю.К. В кн: Электродные процессы и методы исследования в полярографии / Ю.К. Делимарский, А.В. Горыдынский — Киев: Изд. АН УССР, 1960. — С. 273 — 277.
43. Справочник по электрохимии / под ред. Сухотина А.М.-Л: Химия, 1981. - 488 с.
44. Di Lieto A. Hall effect in a moving liquid / A. Di Lieto, A. Giuliano, F. Maccarrone, G. Paffuti // European J. Physics. — 2012. — 33. — № 1. — P. 115 — 127.
45. Soo Young Ch. Hall Effect in Dielectric Media: Microwave X- Band Faraday Rotation of Water Adsorbed on Hemoglobin / Ch. Soo Young, P.O. Vogelhut // J. Appl. Phys. — 1967. — 38. — №2. — P. 613 — 620.
46. Wabner D. Reactive intermediates during oxidation of water at lead dioxide and platinum electrodes / D. Wabner, C. Grambow // J. Electroanal. Chem.- 1985. - 195. - P.95 - 108.