

О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, А.В. КРИВОРУЧКО

Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36000; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com)

**НЕТРИВІАЛЬНА ПОВЕДІНКА
ПОКАЗНИКА КИСЛОТНО-ЛУЖНОГО
БАЛАНСУ ВОДИ ПОБЛИЗУ ТЕМПЕРАТУРИ
ЇЇ ДИНАМІЧНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДУ**

УДК 532.13, 577.322.3,
577.356

Експериментально досліджено показник кислотно-лужного балансу (рН) двічі дистильованої води за температур (35,0; 40,0; 42,0; 45,0) °С залежно від часу, який пройшов із моменту виготовлення бідистиляту. У нульовому наближенні залежності показника кислотно-лужного балансу дистильованої води від часу можуть бути апроксимовані експоненціальним законом. Враховано, що зменшення рН із часом відбувається при контакті води з атмосферним повітрям, унаслідок чого у воді розчиняється вуглекислий газ. За температури Булавіна–Маломужа 42 °С спостережено значні осциляції значень показника кислотно-лужного балансу води протягом вимірювань, що дозволяє отримати тільки усереднені значення рН. Залежність зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води від часу за температури 42 °С апроксимується лінійною залежністю. Із певними застереженнями відзначено, що температурна залежність коефіцієнта детермінації R^2 за експоненційної апроксимації часових залежностей зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води може мати мінімум, близький до температури Булавіна–Маломужа.

Ключові слова: вода, показник кислотно-лужного балансу, вуглекислий газ, динамічний фазовий перехід.

1. Вступ

Показник кислотно-лужного балансу гранично розбавлених розчинів обчислюється як від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів H^+ і є величиною безрозмірною:

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (1)$$

Прийнято вважати, що показник кислотно-лужного балансу гранично розбавлених нейтральних розчинів дорівнює 7,0. Додавання кислот призводить до збільшення концентрації йонів H^+ і зни-

ження рН, додавання лугів – до зменшення концентрації йонів H^+ і підвищення рН. Видається зрозумілим, що показник кислотно-лужного балансу не є адитивною величиною концентрації кислот чи лугів, що експериментально засвідчено в роботі [1].

У роботах [2, 3] представлено залежність показника кислотно-лужного балансу води в інтервалі температур (25–50) °С, яка лінійно зменшується зі значення рН 7,0 до значення рН 6,65. Дійсно, теоретичні розрахунки показника кислотно-лужного балансу чистої дистильованої води показують, що її рН має дорівнювати 7,0 при 25 °С. Проте при експериментальних вимірюваннях дослідники

© О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, А.В. КРИВОРУЧКО, 2021

вказують на значення показника кислотно-лужного балансу чистої води, які значно менші від рН 7,0 [4, 5]. Серед причин невідповідності теоретично розрахованих та експериментально виміряних величин показника кислотно-лужного балансу чистої дистильованої води, що можуть впливати на зниження рН дистильованої води, є наявність домішок, зокрема солей, металів, летких органічних сполук. Основною причиною суттєвого зниження рН дистильованої води все ж вважають розчинення у воді атмосферного вуглекислого газу. Цю проблему досліджено тільки при деяких температурах (наприклад, у роботі [6] для 18, 25 і 38 °С), проте механізм і кінетика зміни кислотно-лужного балансу води й водних розчинів унаслідок розчинення у воді вуглекислого газу залишаються малодослідженими.

Метою даної роботи є дослідження поведінки показника кислотно-лужного балансу води поблизу температури 42 °С. Як показано авторами роботи [7–13], за температури 42 °С у воді відбувається динамічний фазовий перехід, при якому має місце суттєва зміна характеру теплового руху молекул води та перерозподіл водневих зв'язків. Надалі називатимемо цю температуру температурою Булавіна–Маломужа (T_{BM}). Оскільки динамічний фазовий перехід впливає на фізичні властивості води, то він має впливати і на величину показника кислотно-лужного балансу та часову залежність показника рН води за температури T_{BM} .

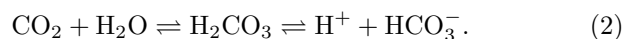
2. Експериментальні дані

Експериментальні вимірювання показника кислотно-лужного балансу проведені за температур (35,0; 40,0; 42,0; 45,0) °С ((308, 313, 315, 318) К). Термостатування забезпечували ультратермостатом UTU-10 (Krakow, Польща) із точністю $\pm 0,1$ К. Використано свіжовиготовлену двічі дистильовану воду.

Показник кислотно-лужного балансу вимірювали відповідно до чинних рекомендацій IUPAC [14] за допомогою приладу AZ Bench Top Water Quality Meter 86505 (AZ Instrument Corp., Тайвань) із температурно-чутливим щупом, сумарна відносна похибка вимірювання рН визначена рівною 0,5% [15]. Перед вимірюваннями рН-метр калібрували за допомогою еталонних буферних розчинів із показниками кислотно-лужного балансу 4,0 і 7,0.

3. Часові залежності показника кислотно-лужного балансу дистильованої води

Виходимо з того, що показник кислотно-лужного балансу чистої дистильованої води дорівнює 7,0 при 25 °С. Проте при експериментальних вимірюваннях дослідники вказують на значення рН чистої води, які значно менші від 7,0 [4, 5]. Численні дослідження називають основною причиною зниження рН дистильованої води розчинення у воді атмосферного вуглекислого газу. Зазначимо, що вуглекислий газ становить приблизно 0,036% атмосфери, в атмосферному повітрі парціальний тиск вуглекислого газу $p_{\text{CO}_2} = 0,0003$ атм., коефіцієнт розчинності CO_2 у воді при атмосферному тиску та 25 °С становить приблизно 0,034 моль/л [16]. Із розчиненого вуглекислого газу близько 0,1% перетворюється на вугільну кислоту, яка дисоціює на йони водню та бікарбонату:



Далі бікарбонат дисоціює до карбонату, виділяючи другий йон водню:



Отже, взаємодія дистильованої води з атмосферним повітрям призводить до зниження показника рН (концентрація йона гідрогена зростає, а показник рН зменшується).

Згідно з роботою [17] рівноважне значення показника кислотно-лужного балансу води, яка контактує з атмосферним повітрям, дорівнює близько рН 5,6. Оцінка значень показника кислотно-лужного балансу дистильованої води з розчиненим вуглекислим газом призводять до значень рН 5,64 при 20 °С [18] та рН 5,65 при 25 °С [16, 19]. Намагання максимально врахувати чинники, що можуть впливати на рН, виконано у роботі [4], де пропонують значення насиченої вуглекислим газом дистильованої води рівним рН 5,62 за температури 20 °С і нормальному атмосферному тиску.

У роботі [17] показано, що розчинність вуглекислого газу у воді, яка контактує з атмосферним повітрям, не підпорядковується закону Генрі. Згідно із законом Генрі за сталої температури розчинність (концентрація) газу в рідині прямо пропорційна тиску цього газу над розчином.

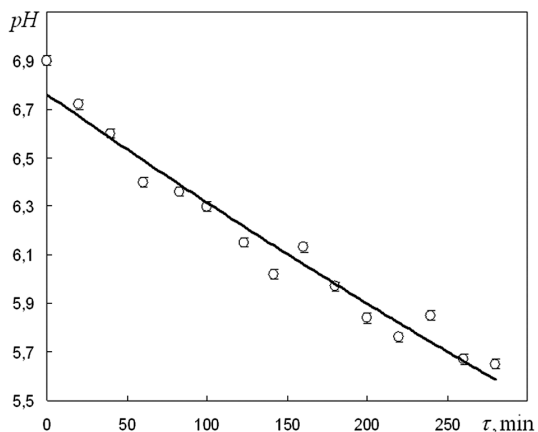


Рис. 1. Часова залежність показника кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температури 35,0 °С

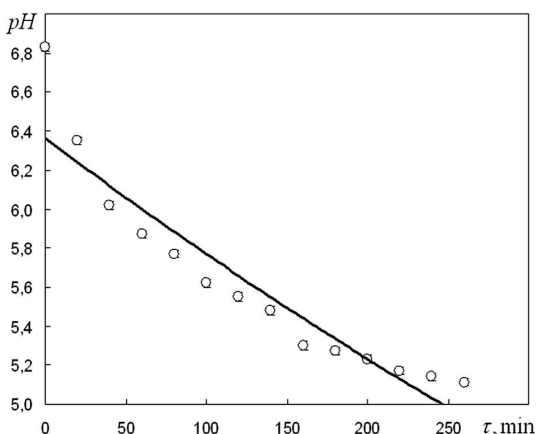


Рис. 2. Часова залежність показника кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температури 40,0 °С

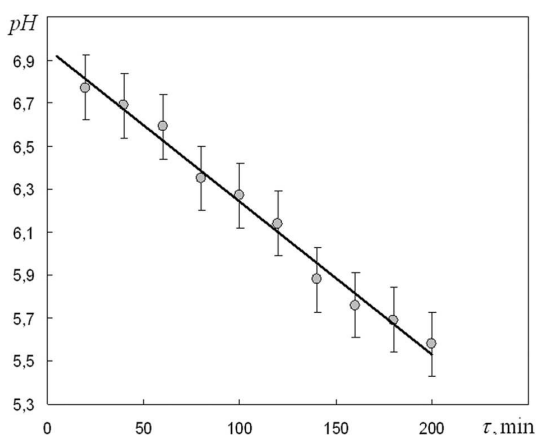


Рис. 3. Часова залежність показника кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температури 42,0 °С

Однією з причин відхилення від закону Генрі є реакція розчиненого газу з рідиною. Справді, для парціальних тисків вуглекислого газу менших від $p_{CO_2} = 0,0005$ атм. відхилення від закону зумовлено тим, що частина розчиненого газу переходить у форму йонів бікарбонату за рахунок реакцій вигляду (2)–(3) [17].

До того ж в атмосферному повітрі з температурою розчинність вуглекислого газу нелінійно зменшується від $0,30 \text{ см}^3/\text{л}$ при 25 °C до $0,20 \text{ см}^3/\text{л}$ при 50 °C [17]. Неважко перекопатися, що в рідині за температури 25 °C на одну молекулу CO_2 припадає близько 3300 молекул води, а при температурі 50 °C – близько 5000 молекул води. Це свідчить на користь міркувань, що показник кислотно-лужного балансу води, яка контактує з атмосферним повітрям, із ростом температури має зменшуватися.

У роботах [20, 21] обговорено розчинність кисню у водних розчинах етилового спирту, що мають особливість за температур $T < 50 \text{ °C}$ і низьких концентрацій етанолу $x_{EtOH} < 0,2$: розчинність кисню є немонотонною. Проте за температури $T = 50 \text{ °C}$ ізотерма розчинності спадає монотонно до концентрацій $x_{EtOH} < 0,2$, а при нижчих концентраціях етанолу розчинність кисню залишається майже сталою і рівною розчинності в чистій воді. Залишається незрозумілим, чи властива подібна поведінка розчинності вуглекислого газу у воді?

Досліджено показник кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температур (35,0; 40,0; 42,0; 45,0) °С залежно від віку розчину (рис. 1–4). Показано, що часова залежність логарифма показника кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температур (35,0; 40,0; 45,0) °С добре апроксимується лінійною залежністю.

У нульовому наближенні залежності показника кислотно-лужного балансу дистильованої води від часу апроксимуються експоненційними залежностями вигляду:

$$pH(t) = A \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \tag{4}$$

де A – значення рН у початковий момент часу, t – час, який пройшов із моменту виготовлення розчину, τ – час релаксації показника кислотно-лужного балансу. Результати обчислень наведені в таблиці.

Зазначимо, що коефіцієнт A у рівнянні (4) відповідає початковому значенню показника кислотно-лужного балансу у воді за відповідної температури, яке лінійно зменшується з рН 7,0 при 25 °С до рН 6,65 при 50 °С [2, 3].

На рис. 5 наведено температурну залежність коефіцієнта детермінації R^2 за експоненціальної апроксимації часових залежностей зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води. Із рис. 3 видно, що залежність зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води від часу за $T_{BM} = 42$ °С апроксимується лінійною залежністю, тому для цієї температури обчислення R^2 не є коректним. Із певними застереженнями через обмеженість експериментальних даних можемо відзначити, що залежність на рис. 5 може мати мінімум, близький до температури Булавіна-Маломужа T_{BM} .

Зазначимо, що коефіцієнт детермінації R^2 як статистична величина показує, наскільки отримані експериментальні дані підтверджують запропоновану модель. Істинний коефіцієнт детермінації моделі залежності випадкової величини у від факторів x визначається таким чином:

$$R^2 = 1 - \frac{\sigma^2}{\sigma_y^2}, \quad (5)$$

де σ^2 – дисперсія похибки моделі (умовна дисперсія по факторах x), σ_y^2 – дисперсія випадкової величини y [22]. У нашому дослідженні коефіцієнт детермінації R^2 чисельно показує, яка частина часової варіації кислотно-лужного балансу пояснена модельним співвідношенням (4):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - \bar{y})^2}, \quad (6)$$

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^{\text{exp}}, \quad (7)$$

де y_i^{exp} – експериментальне значення показника кислотно-лужного балансу, y_i^{calc} – розраховане за формулою (4) значення показника кислотно-лужного балансу.

При вимірюванні показника кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температури 42,0 °С покази приладу були нестабільними

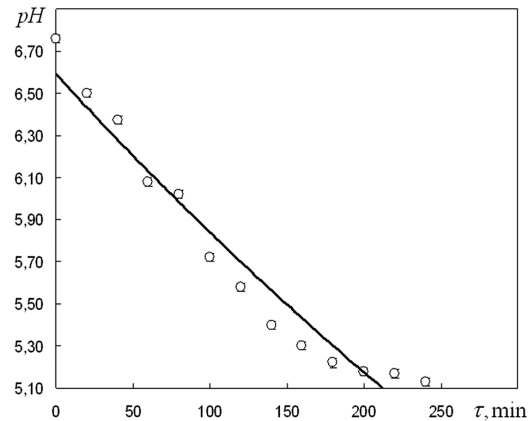


Рис. 4. Часова залежність показника кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температури 45,0 °С

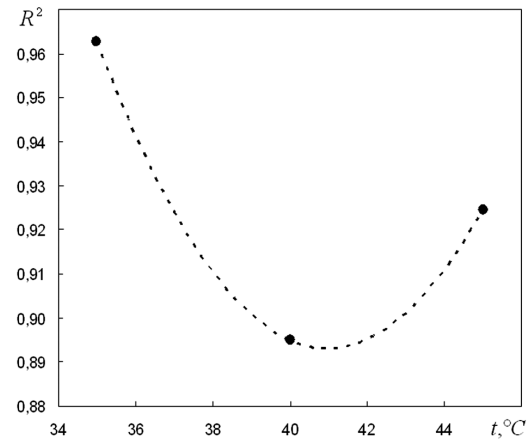


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнта детермінації R^2 за експоненціальної апроксимації часових залежностей зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води. Пунктиром продемонстровано ймовірну температурну залежність коефіцієнта детермінації R^2 за експоненціальної апроксимації часових залежностей зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води

Розрахунок значень сталих величин із рівняння (4)

$T, ^\circ\text{C}$	A	$\tau, \text{хв}$
35,0	6,912	1465
40,0	6,834	1021
45,0	6,758	982

і спостерігалася постійне коливання значень рН: $\pm(0,15-0,20)$ одиниць навколо певних середніх значень, які і наведені на рис. 3 із відповідними похибками. Вказана особливість показника кислот-

но-лужного балансу дистильованої води є характерною тільки у вузькому температурному інтервалі (41–43) °С.

4. Особливості поведінки показника кислотно-лужного балансу дистильованої води поблизу температури 42,0 °С

У роботах [7, 8, 11, 13, 23] показано, що поблизу температури 42,0 °С у воді спостерігається суттєва зміна характеру теплового руху молекул: осциляційний рух молекул кристалоподібного типу переходить у безперервний тепловий дрейф аргонподібного типу. Із робіт [7, 8, 11, 13, 23] випливає, що подібна зміна відбувається в порівняно вузькому температурному інтервалі, що дозволяє інтерпретувати його як динамічний фазовий перехід у системі. Висновки про присутність динамічного фазового переходу у воді робляться із аналізу температурних залежностей: 1) часу осілого життя молекул води [11]; 2) кінематичної в'язкості води [24]; 3) ентропія на лінії співіснування рідина-пар води [7]; 4) часу дипольної релаксації молекул води [25].

Цей перехід відповідає істотній зміні як поступальних, так і обертальних мод молекулярних рухів, які тісно пов'язані зі зміною властивостей сітки водневих зв'язків. Поблизу 42,0 °С сітка водневих зв'язків розпадається на сукупність невеликих короткоживучих молекулярних асоціатів.

Звернемо увагу на обставину, що найважливішими елементами структури гексагонального льоду є кільця з шести молекул води, утворені водневими зв'язками. При переході до рідкої води густина таких кілець змінюється стрибком і продовжує зменшуватися при подальшому підвищенні температури [25]. Однак у переохолодженій області їх густина стає тим більше, чим більшим є ступінь переохолодження. Можна припустити, що при температурах вищих 42,0 °С гексагональні кільця в воді взагалі не виникають.

5. Висновки

Отже, експериментально досліджений показник кислотно-лужного балансу двічі дистильованої води за температур (35,0; 40,0; 42,0; 45,0) °С залежно від часу, який пройшов із моменту виготовлення бідистилату. Показано чутливість показника кислотно-лужного балансу води до температури

її динамічного фазового переходу: за температури Булавина–Маломужа 42,0 °С спостерігаються значні осциляції значень показника кислотно-лужного балансу води протягом вимірювань, що дозволяє отримати тільки усереднені значення показника кислотно-лужного балансу.

У нульовому наближенні залежності показника кислотно-лужного балансу дистильованої води від часу можуть бути апроксимовані за експоненціальним законом. Враховано, що зменшення рН з часом відбувається при контакті води із атмосферним повітрям, унаслідок чого у воді розчиняється вуглекислий газ. Залежність зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води від часу за температури 42,0 °С апроксимується лінійною залежністю. Із певними застереженнями відзначаємо, що температурна залежність коефіцієнта детермінації R^2 за експоненціальною апроксимацією часових залежностей зміни показника кислотно-лужного балансу дистильованої води може мати мінімум, близький до температури Булавина–Маломужа $T_{\text{ВМ}} = 42,0$ °С. Тому величина R^2 повинна розглядатися як один з ідентифікаторів динамічного фазового переходу у воді.

Наступним кроком буде дослідження показника кислотно-лужного балансу фізіологічного розчину, тобто 0,9 мас.% водного розчину хлориду натрію. Щоби правильно інтерпретувати причини зміни рН фізіологічного розчину, укажемо, що потрібно розуміти ефект впливу атмосферного вуглекислого газу на показник кислотно-лужного балансу чистої води.

Автори роботи висловлюють щире подяку академіку Леоніду Анатолійовичу Булавину за постійну увагу та активну підтримку, які значно сприяли проведенню досліджень. Автори глибоко вдячні професору М.П. Маломужу за ґрунтовне обговорення отриманих результатів. Дякуємо професору В.Я. Гоцульському за важливі зауваження при написанні роботи.

1. А.Л. Загайко, К.В. Александрова, О.Я. Склярів, Л.М. Вороніна, Б.Г. Борзенко, О.Б. Макоїд, Т.І. Бондарчук, З.М. Скоробогатова. *Біохімія: Підручник* (Форт, 2014).
2. L.A. Bulavin, V.Y. Gotsulskyi, N.P. Malomuzh, A.I. Fisenko. Crucial role of water in the formation of basic properties of living matter. *Ukr. J. Phys.* **65** (9), 794 (2020).

3. Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. *Биологическая химия* (Медицина, 1998).
4. D.A. Story, P. Thistlethwaite, R. Bellomo. The effect of PVC packaging on the acidity of 0.9% saline. *Anaesthesia and Intensive Care* **28** (3), 287 (2000).
5. T.R. Harbinson, W. Davison. Performance of flowing and quiescent free-diffusion junctions in potentiometric measurements at low ionic strength. *Analytical Chemistry* **59**, 2450 (1987).
6. T.B. Rosenthal. The effect of temperature on the pH of blood and plasma in vitro. *J. Biol. Chem.* **173**, 25 (1948).
7. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах. *Физи́ка живого* **18** (2), 16 (2010).
8. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. To what extent is water responsible for the maintenance of the life for warm-blooded organisms? *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 2383 (2009).
9. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.M. Garamus, E. Osawa. The spatial diamond-graphite transition in detonation nanodiamond as revealed by small-angle neutron scattering. *J. Phys.: Condensed Matter* **25** (44), 445001 (2013).
10. O.A. Kyzyma, T.O. Kyrey, M.V. Avdeev, M.V. Korobov, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov. Non-reversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C₆₀. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 178 (2013).
11. A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Role of the H-bond network in the creation of life-giving properties of water. *Chem. Phys.* **345**, 164 (2008).
12. A. Oleinikova, L. Bulavin, V. Pipich. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity. *Chem. Phys. Lett.* **278** (1–3), 121 (1997).
13. V.Yu. Bardic, A.I. Fisenko, S. Magazu, N.P. Malomuzh. The crucial role of water in the formation of the physiological temperature range for warm-blooded organisms. *J. Mol. Liq.* **306**, 112818 (2020).
14. R.P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F.G.K. Baucke, C.M.A. Brett, M.F. Camoes, M.J.T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K.W. Pratt, P. Spitzer, G.S. Wilson. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and Applied Chemistry* **74** (11), 2169 (2002).
15. I. Leito, L. Strauss, E. Koort, V. Pihl. Estimation of uncertainty in routine pH measurement. *Accreditation and Quality Assurance* **7** (6), 242 (2002).
16. B.A. Reddi. Why is saline so acidic (and does it really matter?). *Int. J. Med. Sci.* **10** (6), 747 (2013).
17. П. Гамер, Д. Джексон, И. Серстон. *Очистка воды для промышленных предприятий* (Стройиздат, 1968).
18. W. Davison, C. Woof. Performance tests for the measurement of pH with glass electrodes in low ionic strength solutions including natural waters. *Anal. Chem.* **57**, 2567 (1985).
19. W. Stumm, J.J. Morgan. *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Water* (John Wiley and Sons, 1996) [ISBN: 978-0-471-51185-4].
20. В.Я. Гоцульский, Н.П. Маломуж, В.Е. Чечко. Особые точки водно-спиртовых растворов. *Журнал физической химии* **89** (2), 1 (2015).
21. С.А. Шукарев, Т.А. Толмачева. Исследование растворимости кислорода в смесях этилового спирта с водой. *Журнал структурной химии* **9** (1), 21 (1968).
22. А.Т. Мармоза. *Теорія статистики: підручник* (Центр учбової літератури, 2013).
23. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of the alive matter. *J. Mol. Liq. (Letter to the Editor)* **124**, 136 (2006).
24. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
25. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук, П.В. Махлайчук, К.Н. Панкратов. Кластерная структура воды в соответствии с данными по диэлектрической проницаемости и теплоемкости. *Журнал структурной химии* **54** (S2), S210 (2013).

Одержано 19.05.21

O. V. Khorolskyi, A. V. Kryvoruchko

NON-TRIVIAL BEHAVIOR
OF THE ACID-BASE BALANCE
OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE
OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION

The acid-base balance (pH) of distilled water at temperatures (35.0; 40.0; 42.0; 45.0) °C depending on the time passed since the production of distillate is experimentally investigated. In the zero approximation, the time dependences of the acid-base balance of distilled water could be approximated by the exponential law. It is taken into account that the decrease in pH over time occurs, when water comes into contact with atmospheric air. As a result, carbon dioxide dissolves in water. In a vicinity of the Bulavin–Malomuzh temperature of 42 °C, the significant oscillations of the pH values of water during measurements are observed, which allows us to obtain only the average pH values. The time dependence of the change in the acid-base balance of distilled water at a temperature of 42 °C is approximated by a linear dependence. It is noted with some reservations that the temperature dependence of the coefficient of determination (R^2) on the exponential approximation of the time dependences of the change in the acid-base balance of distilled water may have a minimum close to the Bulavin–Malomuzh temperature.

Keywords: pure water, acid-base balance, carbon dioxide, dynamic phase transition.