

Л.А. БУЛАВІН,¹ М.П. МАЛОМУЖ,² О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

² Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026)

³ Полтавський національний педагогічний університет імені В.Г. Короленка
(Вул. Остроградського, 2, Полтава 36000; e-mail: khorolskiy.alexey@gmail.com)

ТЕМПЕРАТУРНІ ТА КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ПОКАЗНИКА КИСЛОТНО-ЛУЖНОГО БАЛАНСУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ НАТРІЮ ПРИ РОЗЧИНЕННІ У НИХ АТМОСФЕРНОГО ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ

УДК 532.13, 577.322.3,
577.356

У роботі експериментально досліджено зміни в часі температурних і концентраційних залежностей показника кислотно-лужного балансу розбавлених водних розчинів хлориду натрію, які перебувають у контакті з атмосферним вуглекислим газом. Вимірювання проведено в інтервалі температур 294–323 К для обернених концентрацій йонів, які відповідають 180, 215, 270 і 360 молекулам води на один йон натрію або хлору. Знайдено часи релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу в залежності від концентрації солі та від температури. Сформульовано принцип відбору оптимальних станів водно-солевих розчинів, які характеризуються температурою і незвідною складовою показника кислотно-лужного балансу: оптимальними вважаються саме ті значення, які забезпечують мінімальне значення часу релаксації показника кислотно-лужного балансу. На основі цього встановлено температурний інтервал життєдіяльності людини, який простягається від $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ до 42°C .

Ключові слова: водний розчин, хлорид натрію, показник кислотно-лужного балансу, вуглекислий газ, час релаксації.

1. Вступ

Робота присвячена дослідженню змін у часі температурних і концентраційних залежностей показника кислотно-лужного балансу (рН) розбавлених водних розчинів хлориду натрію (NaCl) при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу (CO₂).

Механізм формування показника кислотно-лужного балансу водних розчинів пов'язаний із:

1) процесами дисоціації молекул води, які відбуваються внаслідок їх зіткнення, і 2) процесами дисоціації молекул води під впливом локальних електричних полів, які створюються йонами домішкових солей [1]. Локальні електричні поля, які виникають внаслідок поляризаційних ефектів під дією йонів солей, призводять до зменшення енергії дисоціації молекул води. Тому наявної енергії теплового руху буде достатньо для дисоціації значної кількості молекул води. Внаслідок цього відбудеться збільшення концентрації йонів гідрогену, що призведе до зменшення рН водного розчину солі.

© Л.А. БУЛАВІН, М.П. МАЛОМУЖ,
О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, 2022

Як вплине присутність хлориду натрію на показник кислотно-лужного балансу води, яка перебуває у контакті з атмосферним повітрям? Теоретичні розрахунки, проведені в роботах [2, 3], вказують на незначне (приблизно на 0,01 одиниці рН) зниження рН насичених вуглекислим газом водних розчинів хлориду натрію у порівнянні з водою. Автори робіт [2, 3] розглядали фактори, які буцімто повинні частково взаємно компенсувати ефекти впливу солі на рН водного розчину хлориду натрію: присутність солі зменшує розчинність вуглекислого газу та зменшує ефективну концентрацію йонів гідрогену, але підвищує дисоціацію вугільної кислоти у розчині. Внаслідок цього був зроблений висновок про те, що додавання солі майже не впливає на значення рН. Проте у експериментальних роботах [4, 5] доведено, що у насичених вуглекислим газом водних розчинах хлориду натрію зі збільшенням концентрації NaCl показник кислотно-лужного балансу суттєво зменшується у випадку, коли температура і парціальний тиск CO₂ незмінні. Така неузгодженість теоретичних розрахунків з експериментальними даними спонукає як до більш ґрунтовних системних експериментальних досліджень, так і до вичерпних теоретичних обґрунтувань.

Метою представленої роботи є дослідження особливостей часової еволюції нерівноважних станів, що відповідають встановленню рівноважних значень концентрації атмосферного вуглекислого газу у контактуючих з ним водно-солевих розчинах та визначення принципу відбору тих рівноважних станів, які узгоджуються з нормальним режимом життєдіяльності людини.

2. Експериментальна частина

В експериментах використовувалась свіжевиготовлена дистильована вода класу чистоти II згідно з ДСТУ ISO 3696:2003, яка була отримана за допомогою системи очистки води Adrona Crystal EX Double Flow (Adrona SIA, Латвія). У ролі вихідного розчину використано 0,9 мас.% водний розчин для інфузій натрію хлориду фармацевтичної якості (Дарниця, Україна). Водні розчини виготовляли гравіметрично з використанням терезів Radwag AS 220.R2 (Radwag, Польща) з похибкою ±0,1 мг. Сумарна відносна похибка вимірювання маси компонентів розчинів не перевищувала 0,05%. Термостатування забезпечували ультратер-

мостатом UTU-10 (Krakow, Польща) із похибкою ±0,1 К.

Надалі будемо користуватися оберненою концентрацією йонів у воді, яка є числом молекул води N_w на один йон солі N_s , тобто:

$$\zeta = \frac{N_w}{N_s}. \quad (1)$$

Експериментальні вимірювання показника кислотно-лужного балансу були проведені в інтервалі температур 294–323 К для обернених концентрацій хлориду натрію $\zeta = (180, 215, 270, 360)$.

Показник кислотно-лужного балансу вимірювали відповідно до рекомендацій IUPAC [6, 7] за допомогою приладу AZ Bench Top Water Quality Meter 86505 (AZ Instrument Corp., Тайвань) із температурно-чутливим щупом. Сумарна відносна похибка вимірювання рН становила 0,5% [8, 9]. Перед вимірюваннями рН-метр калібрували за допомогою еталонних буферних розчинів із показниками кислотно-лужного балансу 4,00 і 7,00 за температури 25,0 °С.

Розчини готували при кімнатній температурі з їх перемішуванням за допомогою магнітної мішалки, після чого зразки одночасно вміщували в термостат на 30 хвилин до початку першого (нульового по часі) вимірювання.

У проведеному експерименті контакт розчину хлориду натрію з атмосферним вуглекислим газом відбувався завдяки вільній поверхні розчину, яка у всіх вимірюваннях була сталою і дорівнювала 8,14 см². Розчини мали однаковий об'єм 30 см³ і вміщувались у однакові ємності, в яких висота стовпа розчину становила 3,7 см.

3. Результати експериментальних вимірювань часових залежностей показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію

Отримані типові часові залежності показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію наведені на рис. 1.

Для апроксимації отриманих даних по часових залежностях показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію з урахуванням χ^2 -критерію була вибрана функція:

$$\text{pH}(t) = \text{pH}(\text{eq}) + A \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right), \quad (2)$$

де $pH(0) = pH(eq) + A$ – початкове значення pH розчину; $pH(eq)$ – кінцеве значення pH розчину, причому це значення pH розчину, який знаходиться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом; t – час, який пройшов з моменту виготовлення розчину; τ_s – час релаксації показника кислотно-лужного балансу розчину.

Значення pH розчинів, які знаходяться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом $pH(eq)$, визначалися за таких умов, що показник кислотно-лужного балансу води при $25\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $pH\ 7,00$, а при $50\text{ }^\circ\text{C}$ – $pH\ 6,63$ [1, 10, 11], а pH води, яка знаходиться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом, при $20\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $pH\ 5,63$ [2, 12, 13], і pH розчину $NaCl$, який знаходиться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом при $20\text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює $pH\ 5,61$ [2, 3]. Крім того, були зроблені припущення, що pH розбавлених водних розчинів хлориду натрію і pH води, які знаходяться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом, відрізняються несуттєво, а температурні залежності pH розбавлених розчинів хлориду натрію, які знаходяться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом, подібні до температурної залежності pH води.

З експериментальних кривих залежності pH розчинів хлориду натрію від часу згідно з виразом (2) було розраховано часи релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів згідно з таким алгоритмом. Обчислені значення $\Delta pH = pH(t) - pH(eq)$, потім знайдені натуральні логарифми оберненої величини $(1/\Delta pH)$. Далі були побудовані залежності $\ln(1/\Delta pH) = f(t)$. За допомогою методу найменших квадратів отриману залежність апроксимовано прямою, при цьому коефіцієнт при t є величиною, оберненою до часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчину τ_s .

Тоді показники кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію, які знаходяться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом, можуть бути розраховані за формулою:

$$pH(eq) = a - bT, \quad (3)$$

де T – температура розчину у градусах Цельсія, $a = 5,97$, $b = 0,015$ [1].

Температурні залежності часу релаксації показника кислотно-лужного балансу водних роз-

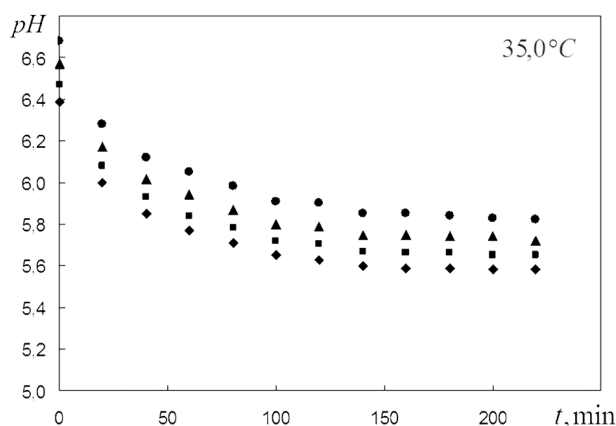


Рис. 1. Результати експериментальних вимірювань часових залежностей показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію за температури $35\text{ }^\circ\text{C}$ для обернених концентрацій йонів: \blacklozenge – 180, \blacksquare – 215, \blacktriangle – 270, \bullet – 360 молекул води на йон солі

чинів хлориду натрію для досліджених обернених концентрацій розчинених йонів представлено у таблиці.

4. Універсальний характер температурної залежності часу релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів

Проаналізуємо таблицю і розглянемо деталі температурних і концентраційних залежностей часу релаксації $\tau_s(T, \zeta)$ для різних концентрацій солі. Тут ми виходимо з того, що первісне життя в первісному океані виникало саме у водно-сольовому розчині, і первісні живі істоти виникали за умови максимальної узгодженості їх властивостей з фізичними властивостями таких розчинів.

Найбільш загальні характеристики живих організмів залишилися майже такими, які були сформовані у них ще в первісному океані. Найважливішими з них, на нашу думку, є: 1) температурний інтервал існування таких організмів; 2) оптимальна температура їх життєдіяльності; 3) інтервал значень показника кислотно-лужного балансу, або густини гідрогенів, які виникають внаслідок дисоціації молекул води.

Саме тому в проведених дослідженнях звертаємо увагу, перш за все, на величину і амплітуду змін часу встановлення рівноважних значень показника кислотно-лужного балансу $\tau_s(T, \zeta)$ в залежності

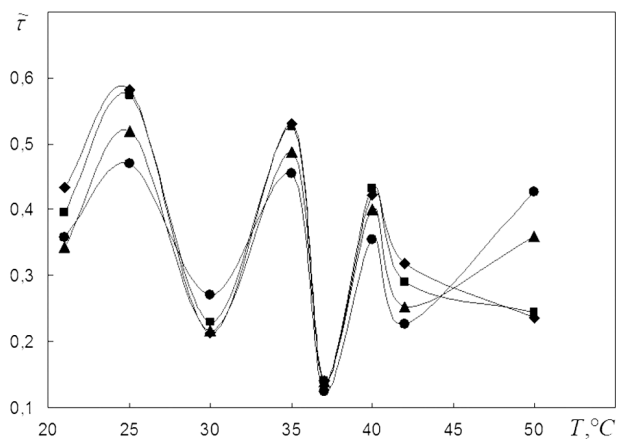


Рис. 2. Температурні залежності нормованого часу релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію для обернених концентрацій йонів: \blacklozenge – 180, \blacksquare – 215, \blacktriangle – 270, \bullet – 360 молекул води на йон солі

від змін концентрації солі, а також на значення рН на кожній ізотермі в залежності від ζ .

Підкреслимо, що температура тут враховується як загально фізичний чинник, а показник рН відображає вплив електричних полів катіонів та аніонів розчинених солей на поведінку гідрогенів – найрухливіших катіонів у розчині. Слід додати, що спостереження за поведінкою рН розчину вуглекислого газу в присутності солей є індикатором впливу солей на швидкість протікання фізіологічних процесів, зокрема переносу вуглекислого газу і кисню.

Для аналізу температурних залежностей часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію перейдемо до безрозмірних величин:

$$\tilde{\tau}(T, \zeta) = \lambda(\zeta) \frac{\tau_s(T, \zeta)}{\tau_w(T)}, \quad (4)$$

де $\tau_s(T, \zeta)$ – час релаксації показника кислотно-лужного балансу розчину хлориду натрію з різною концентрацією йонів солі ζ при температурі T ; $\tau_w(T) = \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \tau_s(T, \zeta)$ – час релаксації показника кислотно-лужного балансу води при температурі T ; $\lambda(\zeta)$ – константа, яка залежить від концентрації хлориду натрію в розчині та приймає значення $\lambda(\zeta) = (5,17, 4,30, 3,26, 2,57)$ для обернених концентрацій $\zeta = (180, 215, 270, 360)$ молекул води на один йон солі.

На рис. 2 наведені температурні залежності нормованого часу релаксації показника кислотно-

лужного балансу розчинів хлориду натрію $\tilde{\tau}(T, \zeta)$ для досліджених концентрацій.

Аналіз рис. 2 вказує на те, що криві $\tilde{\tau}(T, \zeta)$ є подібними і можуть бути суміщені в межах похибки розрахунку часу релаксації показника кислотно-лужного балансу. На нашу думку, це повинно мати вирішальне значення у протіканні біохімічних процесів в організмі, бо суть фізіологічних процесів зумовлюється саме рухливістю йонів гідрогену.

За своєю природою $\tilde{\tau}(T, \zeta)$ (або $\tau_s(T, \zeta)$) відображає залежність рН розчину від величини вуглекислого газу в атмосфері. Слід зазначити, що специфічні властивості атмосферного вуглекислого газу тут ніде не використовуються. Тому ми маємо право вважати, що величина $\tilde{\tau}(T, \zeta)$ – це є час релаксації довільного нерівноважного значення показника кислотно-лужного балансу. Тобто величина $\tilde{\tau}(T, \zeta)$ може бути основою для опису релаксаційних процесів у плазмі крові ссавців і людини. Як бачимо з рис. 2, процес релаксації має кілька характерних температур: 1) $T_1 = 303$ К (30 °С), яка відіграє роль нижньої границі існування теплокровних організмів; 2) $T_2 = 310$ К (36,6 °С) – оптимальна температура життєдіяльності теплокровних організмів (нормальна температура організму людини); 3) $T_3 = 315$ К (42 °С) – верхня границя існування життя людини і більшості теплокровних організмів.

Зауважимо, що $\tau_w(T)$ визначає рН у воді та є найважливішою первісною функцією, яка впливає на властивості усіх водно-сольових розчинів, а її поведінка зумовлюється процесами теплового руху у воді.

Основні біохімічні реакції, що протікають в організмах людини і ссавців та забезпечують їх життєдіяльність, пов'язані з транспортом кисню і вуглекислого газу [14]. Виникнення такого транспорту неможливо без утворення нерівноважних станів, які породжують відповідні потоки окислювача та кінцевих продуктів реакцій. Зрозуміло, що процес життєдіяльності буде тим активнішим, чим меншими будуть часи релаксації вказаних нерівноважних станів. У зв'язку з цим, ми вважатимемо оптимальними для життєдіяльності ті значення температури і показника кислотно-лужного балансу, що призводять до мінімального часу розчинення атмосферного вуглекислого газу.

Звернемо увагу, що в околі температури 36,6 °С спостерігаються мінімуми часів релаксації пока-

зника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію. Оскільки мінімуми спостерігаються за всіх концентрацій і зміна концентрації не призводить до зміщення піків, то можна стверджувати, що найменший час життя відображає специфіку теплового руху у самій воді. Встановлення рівноваги рН за мінімальний час в околі температури 36,6 °С якісно узгоджується з висновками робіт [10, 14, 15], що температура 36,6 °С є оптимальною температурою функціонування організмів людини і ссавців. Авторами роботи [14] ця особливість пояснюється з одного боку тим, що при 36,6 °С і нормальному тиску ізобарна теплоємність води проходить через мінімум, що створює найсприятливіші умови для теплообміну в організмі ссавців. З іншого боку – тим, що швидкість переносу кисню судинами людини є максимальною саме за температури 36,6 °С [14], завдяки чому створюються умови для максимальної інтенсивності біохімічних процесів на клітинному рівні. Встановлена в проведеному експерименті наявність мінімумів часів релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію за температури 36,6 °С є надзвичайно важливою обставиною для біомедицини і біофізики, оскільки сутність фізіологічних процесів зумовлюється саме рухливістю йонів гідрогену.

Виявляється, що оптимальна температура життєдіяльності людини теж визначається характеристичною функцією води, пов'язаною з процесами дисоціації молекул води в ній.

Поблизу температури 42 °С у воді спостерігається особливість, яка пов'язана із суттєвою зміною характеру теплового руху молекул: осциляційний рух молекул кристалоподібного типу переходить в безперервний тепловий дрейф аргонподібного типу [15–18]. Такий висновок робиться з аналізу температурних залежностей: 1) кінематичної в'язкості води [19]; 2) часу осілого життя молекули води [18]; 3) часу дипольної релаксації молекули води [20]; 4) діаметра ентропії на лінії співіснування рідина-пар води [17]. У роботах [15–18] показано, що зміна характеру теплового руху молекули води відбувається в порівняно вузькому температурному інтервалі. Це дозволяє інтерпретувати таку зміну характеру теплового руху як динамічний фазовий перехід у системі, який відповідає істотній зміні як поступальних, так і обертальних мод молекулярних рухів, що тісно пов'язані зі

зміною властивостей сітки водневих зв'язків. Поблизу 42 °С сітка водневих зв'язків розпадається на сукупність невеликих короткоживучих молекулярних асоціатів.

Підкреслимо, що релаксаційні процеси у розчинах NaCl є комбінацією релаксаційних процесів, пов'язаних з йонами гідрогену, та релаксаційних процесів, які відбуваються внаслідок взаємодії води з сіллю.

Температурні залежності часу релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію для досліджених обернених концентрацій

| $T, ^\circ\text{C}$ | pH(eq) | ζ | $\tau_s, \text{хв.}$ |
|---------------------|--------|---------|----------------------|
| 21,0 | 5,67 | 180 | 68 |
| | | 215 | 77 |
| | | 270 | 86 |
| | | 360 | 114 |
| 25,0 | 5,60 | 180 | 92 |
| | | 215 | 113 |
| | | 270 | 133 |
| | | 360 | 152 |
| 30,0 | 5,52 | 180 | 37 |
| | | 215 | 50 |
| | | 270 | 60 |
| | | 360 | 95 |
| 35,0 | 5,44 | 180 | 124 |
| | | 215 | 153 |
| | | 270 | 182 |
| | | 360 | 216 |
| 37,0 | 5,41 | 180 | 28 |
| | | 215 | 36 |
| | | 270 | 45 |
| | | 360 | 51 |
| 40,0 | 5,37 | 180 | 33 |
| | | 215 | 42 |
| | | 270 | 51 |
| | | 360 | 57 |
| 42,0 | 5,34 | 180 | 34 |
| | | 215 | 39 |
| | | 270 | 43 |
| | | 360 | 50 |
| 50,0 | 5,23 | 180 | 45 |
| | | 215 | 58 |
| | | 270 | 110 |
| | | 360 | 165 |

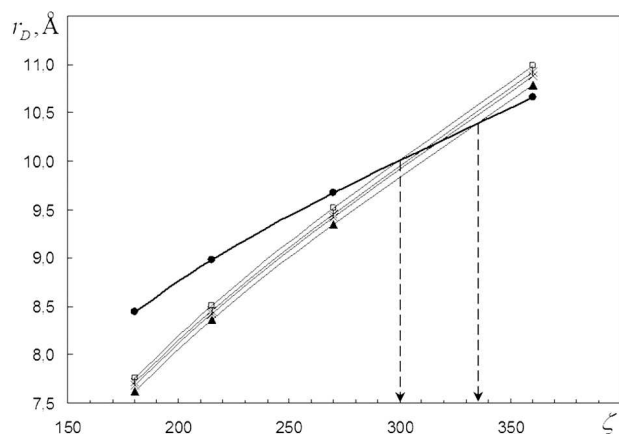


Рис. 3. Залежність радіуса Дебая та величини r_{ζ} (●) від концентрації йонів ζ у водних розчинах NaCl для температур: □ – 25 °C, ж – 35 °C, × – 40 °C, ▲ – 50 °C

Обговоримо концентраційну поведінку часів релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію. Із таблиці випливає, що час релаксації рН у воді приблизно у 6 разів більший, ніж час релаксації рН у фізіологічному розчині, де 180 молекул води припадає на один йон. Чим вища концентрація солі, тим чіткіше проявляється певна осциляційна поведінка часу релаксації з температурою. Тобто, якщо для води у даному температурному діапазоні спостерігається максимум при 35 °C і мінімум в околі 40 °C, то для водних розчинів хлориду натрію з'являється локальний максимум при 25 °C, локальний мінімум при 30 °C, локальний максимум при 35 °C і так далі. З іншого боку, попри те, що часи релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію зі збільшенням концентрації у межах похибки обчислення часу релаксації рН монотонно зростають, все ж мають певні особливості. При двократному розбавленні розчинів з 180 до 360 молекул води на один йон натрію або хлору, часи релаксації рН мають різну швидкість зростання: 1) мінімальне зростання у 1,45 раза відбувається за температури 42,0 °C; 2) максимальні зростання спостерігаються за температури 30,0 °C (у 2,6 рази) і за температури 50,0 °C (у 3,7 рази); 3) середнє зростання в 1,7 раза має місце для інших досліджених температур.

Таким чином, можна зробити такі висновки. Саме вода визначає основні властивості температурної залежності часу релаксації показника

кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію. У той же час, наявність солі NaCl відповідає за локальні особливості та характерні риси температурної залежності часу релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію.

Варто відмітити, що молекули води у електролітах порівняно з водою менш стійкі, оскільки електричні поля йонів солі сприяють дисоціації молекул води. Тому для обговорення впливу концентрації хлориду натрію на показник кислотно-лужного балансу розчинів потрібно враховувати, що електричні поля йонів можуть змінювати рівноважні характеристики розчинів електролітів. Розглянемо докладніше питання впливу електростатичних взаємодій між йонами на молекулярні процеси в водних розчинах хлориду натрію.

5. Якісний аналіз впливу електростатичних взаємодій між йонами на молекулярні процеси в розчинах хлориду натрію

Якісний аналіз впливу електростатичних полів йонів солі на процеси встановлення рівноважних значень кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію варто розпочати з порівняння середніх відстаней між йонами солі в розчині, оцінені з геометричних міркувань, із середніми відстанями впливу електростатичного поля заряджених йонів солі.

Із геометричної точки зору середня відстань, на яку поширюється електростатичне поле заряджених йонів солі, може бути обчислена як $r_{\zeta} = 0,5 \zeta^{1/3} r_w$, де r_w – діаметр молекули води. Для оцінки середніх відстаней, на які поширюється електростатичне поле заряджених йонів, розрахуємо радіус Дебая для водних розчинів хлориду натрію. Відповідні теоретичні міркування та розрахункові співвідношення викладено в роботі [1]. На рис. 3 наведені розраховані радіуси Дебая в ангстремах для різних концентрацій ζ і температур T .

Якщо радіус Дебая більший за величину r_{ζ} , то радіуси Дебая йонів перекриваються (див. рис. 3). Із рис. 3 видно, що для досліджених концентрацій радіуси Дебая йонів перекриваються. При цьому концентрація, за якої відбувається перекриття радіусів Дебая, залежить від температури розчину NaCl і зростає з підвищенням температури. Так,

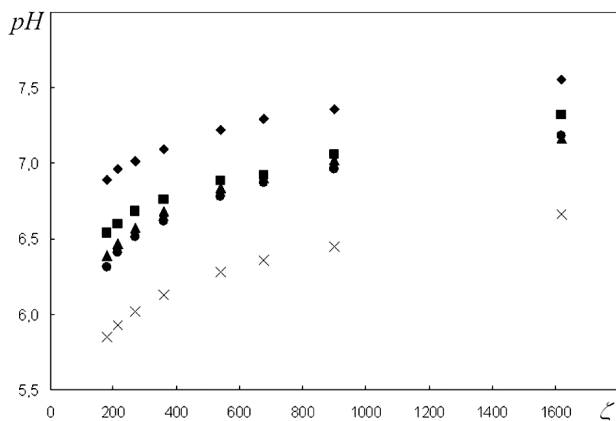


Рис. 4. Залежності показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію від концентрації для температур: \blacklozenge – 25 °C, \blacksquare – 30 °C, \blacktriangle – 35 °C, \bullet – 40 °C, \times – 50 °C

при 25 °C перекриття радіусів Дебая відбувається за концентрації $\zeta = 300$, а при 50 °C – $\zeta = 335$. Отже, для досліджених концентрацій солі в розчині електростатичне поле заряджених йонів має вплив на процеси встановлення рівноважних значень кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію.

Як бачимо, електричне поле, яке утворюється йонами в розчинах, суттєво впливає на значення $\tau_s(T, \zeta)$. Це відбувається завдяки тому, що в найближчому оточенні йонів солей їх електричне поле значно понижуює бар'єр дисоціації оточуючих молекул води:



що і призводить до зростання густини гідрогенів. Як наслідок, рН розчинів зростатиме із зростанням ζ (див. рис. 4), що узгоджується з проведеним експериментом.

При цьому додавання NaCl призводить до певних ефектів. Мінімум $\tau_s(T, \zeta)$, який у воді спостерігається за 42 °C, при додаванні солей зсувається в бік більш низьких температур – до 36,6 °C, яка є характерною температурою життєдіяльності людини. Мінімальне значення часу релаксації $\tau_s(T, \zeta) \approx 25$ min водночас відповідає максимальній швидкості протікання фізіологічних процесів, що є характерним для оптимальної температури життєдіяльності людини [14]. За порядком величини такий час релаксації є близьким до очікуваного [14].

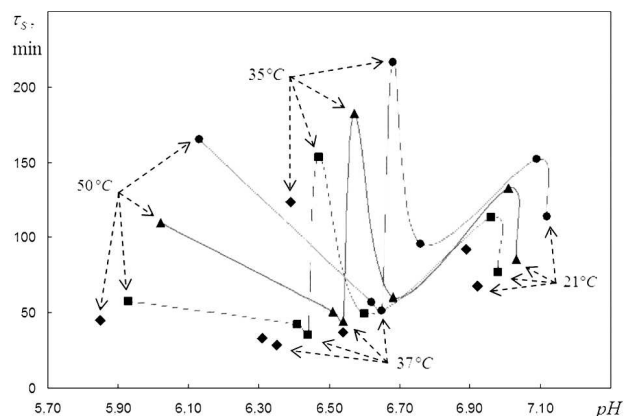


Рис. 5. Залежності часу релаксації рН від показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію для обернених концентрацій йонів: \blacklozenge – 180, \blacksquare – 215, \blacktriangle – 270, \bullet – 360 молекул води на йон солі

Важливими є результати, представлені на рис. 5, де подано залежності $\tau_s(T, \zeta(\text{pH}))$ від рН. За максимального значення концентрації солі ($\zeta = 180$) мінімум $\tau_s(T, \zeta(\text{pH}))$ спостерігається за температурою $T \approx 37$ °C і $\text{pH} \approx 6,3$. Це значення рН є меншим на одиницю від $\text{pH}(\text{opt}) 7,35$, що є властивим для здорової людини. Але це значення є також очікуваним, оскільки всі макромолекули типу альбуміну [21–24], а також добавки кислот, теж приводять до впливу на рівноважні значення рН.

6. Висновки

Експериментально досліджено зміни в часі температурних і концентраційних залежностей показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію, які перебувають у контакті з атмосферним вуглекислим газом. Вимірювання проведено в інтервалі температур (294–323) К для концентрацій йонів, які відповідають 180, 215, 270 і 360 молекулам води на один йон натрію або хлору.

Розраховано часи релаксації показника кислотно-лужного балансу у водних розчинах хлориду натрію при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу в залежності від температури та концентрації йонів. Аналіз отриманих температурних залежностей часу релаксації показника кислотно-лужного балансу свідчить про подібність таких залежностей для різних концентрацій йонів NaCl у воді.

Уперше сформульовано принцип природного відбору оптимальних станів водно-сольових розчи-

нів, які характеризуються температурою і незвідною складовою показника рН. Оптимальними з них є ті стани, які забезпечують мінімальне значення часу релаксації показника кислотно-лужного балансу у водно-сольових розчинах. Виходячи з цього встановлено інтервал життєдіяльності людини – від температури (30 ± 2) °С до температури 42 °С.

Показано, що оптимальна температура життєдіяльності узгоджується з її фактичним значенням для людини і більшості ссавців. За відсутності внесків від альбуміну та інших протеїнів оптимальне значення рН погоджується з фактичним тільки якісно. Ці значення відрізняються між собою на одиницю.

1. O.D. Stoliaryk, O.V. Khorolskyi. Influence of atmospheric carbon dioxide on the acid-base balance in aqueous sodium chloride solutions. *Ukr. J. Phys.* **67** (7), 515 (2022).
2. 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).
3. B.A. Reddi. Why is saline so acidic (and does it really matter?). *Int. J. Med. Sci.* **10** (6), 747 (2013).
4. J. Crolet, M. Bonis. pH measurements in aqueous CO₂ solutions under high pressure and temperature. *Corrosion* **39**, 39 (1983).
5. G. Hinds, P. Cooling, A. Wain, S. Zhou, A. Turnbull. Technical note: Measurement of pH in concentrated brines. *Corrosion* **65**, 635 (2009).
6. R.G. Bates. *Determination of pH: Theory and Practice* (John Wiley and Sons, 1964) [ISBN: 9780471056461].
7. 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).
8. G. Meinrath, P. Spitzer. Uncertainties in determination of pH. *Mikrochimica Acta* **135** (3–4), 155 (2000).
9. I. Leito, L. Strauss, E. Koort, V. Pihl. Estimation of uncertainty in routine pH measurement. *Accreditation and Quality Assurance* **7** (6), 242 (2002).
10. 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).
11. Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. *Биологическая химия* (Медицина, 1998).
12. 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).

13. 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].
14. A.A. Guslisty, N.P. Malomuzh, A.I. Fisenko. Optimal temperature for human life activity. *Ukr. J. Phys.* **63** (9), 809 (2018).
15. 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).
16. 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).
17. Л.А. Булавин, Н.П. Маломуж. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах. *Физика живого* **18** (2), 16 (2010).
18. 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).
19. L.A. Bulavin, A.I. Fisenko, N.P. Malomuzh. Surprising properties of the kinematic shear viscosity of water. *Chem. Phys. Lett.* **453**, 183 (2008).
20. Н.П. Маломуж, В.Н. Махлайчук, П.В. Махлайчук, К.Н. Панкрагов. Кластерная структура воды в соответствии с данными по диэлектрической проницаемости и теплоемкости. *Журнал структурной химии* **54** (S2), S210 (2013).
21. O.V. Khorolskyi, N.P. Malomuzh. Macromolecular sizes of serum albumins in its aqueous solutions. *AIMS Biophysics* **7** (4), 219 (2020).
22. O.V. Khorolskyi. Calculation of the effective macromolecular radii of human serum albumin from the shear viscosity data for its aqueous solutions. *Ukr. J. Phys.* **64** (4), 287 (2019).
23. O.V. Khorolskyi, Y.D. Moskalenko. Calculation of the macromolecular size of bovine serum albumin from the viscosity of its aqueous solutions. *Ukr. J. Phys.* **65** (1), 41 (2020).
24. L.A. Bulavin, O.V. Khorolskyi. Concentration dependences of macromolecular sizes in aqueous solutions of albumins. *Ukr. J. Phys.* **65** (7), 619 (2020).

Одержано 30.12.22

L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh, O.V. Khorolskyi

TEMPERATURE AND CONCENTRATION
DEPENDENCES OF pH IN AQUEOUS NaCl
SOLUTIONS WITH DISSOLVED
ATMOSPHERIC CO₂

Temporal variations in the temperature and concentration dependences of the acid-base balance (pH) in dilute aqueous

sodium chloride (NaCl) solutions contacting with atmospheric carbon dioxide (CO₂) have been studied. The measurements are carried out for the inverse ion concentrations corresponding to 180, 215, 270, and 360 water molecules per sodium or chlorine ion and in a temperature interval of 294–323 K. The pH relaxation times in aqueous NaCl solutions with dissolved atmospheric CO₂ and the corresponding temperature and salt-concentration dependences are calculated. For aqueous salt solutions characterized by a temperature and an irreducible pH

component, a principle for selecting the optimal states is formulated: optimal are those values that provide the minimum pH relaxation time. On this basis, the temperature interval of human activity is determined to extend from (30 ± 2) °C to 42 °C.

Keywords: aqueous solution, sodium chloride, acid-base balance, carbon dioxide, relaxation time.