

О.Д. СТОЛЯРИК,¹ О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ²

¹ Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
(Вул. Дворянська, 2, Одеса 65026)

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

ВПЛИВ АТМОСФЕРНОГО ВУГЛЕКИСЛОГО ГАЗУ НА ПОКАЗНИК КИСЛОТНО-ЛУЖНОГО БАЛАНСУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ХЛОРИДУ НАТРІЮ

УДК 532.13, 577.322.3,
577.356

У роботі експериментально досліджено вплив атмосферного вуглекислого газу на показник кислотно-лужного балансу розбавлених водних розчинів хлориду натрію в інтервалі температур (294–323) К для концентрацій, яким у середньому відповідає 540, 675, 900 і 1620 молекул води на один іон натрію або хлору. Розраховано часи релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу в залежності від температури та концентрації солі. Встановлено подібність поведінки температурної залежності часів релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію різних концентрацій. Для з'ясування природи та особливостей подібності розраховано радіус Дебая і показано, що у досліджених нами розчинах внесок електростатичної взаємодії не є визначальним, тому вона не буде відчутно впливати на молекулярні процеси. Здійснено спробу побудови строго теоретичного обґрунтування механізмів встановлення рівноважного значення показника кислотно-лужного балансу чистої води і води при її контакті з атмосферним вуглекислим газом. Показано, що розрахунки за отриманими співвідношеннями добре корелюють з експериментальними результатами. Доведено, що атмосферний вуглекислий газ має суттєвий вплив на зміну показника кислотно-лужного балансу води і водних розчинів хлориду натрію.

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

1. Вступ

Робота присвячена дослідженню показника кислотно-лужного балансу розбавлених водних розчинів хлориду натрію при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу.

Показник кислотно-лужного балансу чистої дистильованої води має дорівнювати 7,0 при 25 °С. Проте при експериментальних вимірюваннях вказуються значення показника кислотно-лужного

балансу чистої води, які значно менші від рН 7,0 [1, 2]. Основною причиною суттєвого зниження рН чистої води вважається розчинення у воді атмосферного вуглекислого газу. Згідно з роботою [3] 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 приводять до значень рН 5,64 при 20 °С [4] та рН 5,65 при 25 °С [5, 6]. Намагання врахувати всі чинники впливу на рН виконано у роботі [1], де пропонують

© О.Д. СТОЛЯРИК, О.В. ХОРОЛЬСЬКИЙ, 2022

значення насиченої вуглекислим газом дистильованої води рівним рН 5,62 за температури 20 °С і нормальному атмосферному тиску. Експериментально проблема досліджувалась тільки при деяких температурах (наприклад, [7, 8]), проте особливості зміни кислотно-лужного балансу води і водних розчинів унаслідок розчинення у воді вуглекислого газу залишаються малодослідженими.

Присутність хлориду натрію (NaCl) у воді призводить до зниження рН розчину [6, 9, 10]. У першу чергу додавання солі призводить до достатньо помітного зменшення стабільності молекул води за рахунок неоднорідного поля йонів. Зменшення ж стабільності молекул вуглекислого газу у воді за присутності йонів хлориду натрію обговорюється у роботі [9]. У роботах [11, 12] показано, що у насичених вуглекислим газом водних розчинах хлориду натрію показник кислотно-лужного балансу спадає зі збільшенням концентрації NaCl, коли температура і парціальний тиск CO₂ підтримуються сталими. У роботі [13] для насичених вуглекислим газом водних розчинів хлориду натрію спостерігається зменшення рН із зменшенням температури, коли концентрація солі залишається сталою. Проте теоретичні розрахунки робіт [1, 6] вказують на невелике зниження рН насичених вуглекислим газом водних розчинів хлориду натрію – приблизно на 0,01 одиниці рН у порівнянні з чистою водою. Внаслідок цього виникає плутанина, ніби додавання солі майже не впливає на значення рН. Протиріччя експериментальних даних та теоретичних обчислень потребує більш ґрунтовних системних досліджень.

Чітких і строгих теоретичних обґрунтувань потребує механізм зміни кислотно-лужного балансу води і водних розчинів унаслідок розчинення у воді вуглекислого газу. Окремі спроби фізико-хімічних пояснень впливу хлориду натрію на показник кислотно-лужного балансу води можна знайти в роботах [6, 9, 10, 14, 15]. Потрібно врахувати, що показник кислотно-лужного балансу не є адитивною величиною концентрації H⁺ та OH⁻. Адже, якби це було так, то при 25 °С за рівних концентрацій H⁺ та OH⁻ показник рН чистої води був би рівним нулю, а не 7,0 – що відповідає концентрації H⁺ рівної 10⁻⁷.

Варто виділити проблеми, які залишаються практично недослідженими. По-перше, це встановлення рівноважного значення рН з часом у во-

дних розчинах. Важливо, що часові коливання кислотно-лужного балансу є однією з головних проблем впливу рН на організм людини. Оскільки в організмі людини постійно змінюються локальні значення температури середовища і концентрації NaCl, тому часові зміни рН є надзвичайно важливими [16]. Зрозуміло, що гомеостаз підтримує рН в певному інтервалі значень, і довготривалі зміни рН на 0,5 одиниць є згубними для організму, проте короткочасно і локально зміни рН відбуваються постійно. По-друге, це дослідження часової динаміки рН водних розчинів хлориду натрію різних концентрацій за рахунок розчинення атмосферного вуглекислого газу. Це важливо, бо подібні процеси відбуваються у крові людини. Відомо, що середній показник рН крові людини дорівнює 7,36–7,44 одиниць рН. Хоча середнє значення кислотно-лужного балансу крові є строгою константою організму, проте локальні значення рН не є постійною величиною, внаслідок насичення крові киснем чи вуглекислим газом, метаболітами та йонами солей. Тому далекоглядною задачею нам видається порівняння властивостей процесів встановлення рівноважних значень рН в організмі людини та в природі у залежності від температури і особливо від концентрації хлориду натрію.

Отже, метою роботи є: 1) дослідити часові залежності показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію у залежності від температури і концентрації солі; 2) встановити закономірності температурних і концентраційних залежностей часу встановлення рівноважних значень рН водних розчинів хлориду натрію; 3) зробити спробу побудови теоретичного підґрунтя для пояснення досліджених закономірностей.

Для досягнення поставленої мети нами були проведені експериментальні дослідження змін у часі показника кислотно-лужного балансу розбавлених водних розчинів хлориду натрію при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу за різних температур та концентрацій хлориду натрію. Здійснена спроба побудови строго теоретичного обґрунтування спостережуваних процесів.

Підкреслимо, що вперше проведені експериментальні вимірювання часових залежностей показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію мають на меті дослідження нерівноважних властивостей водних розчинів. На-

самперед мова йде про визначення рівноважних значень часу встановлення показника кислотно-лужного балансу водних розчинів, які дають інформацію про рухливість іонів гідрогену.

2. Експериментальна частина

Використано свіжевиготовлену дистильовану воду типу чистоти II згідно з ДСТУ ISO 3696:2003, отриману за допомогою системи очистки води Adrona Crystal EX Double Flow (Adrona SIA, Латвія). У ролі вихідного розчину використано розчин для інфузій натрію хлориду фармацевтичної якості (Дарниця, Україна). Для позначення концентрації надалі користуватимемося величиною ζ , яка визначається числом молекул води N_w на один іон солі N_s , тобто:

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

Вихідний розчин розбавляли дистильованою водою до концентрацій, які усереднено відповідають $\zeta = 540, 675, 900, 1620$ молекулам води на один іон натрію або хлору. Розчини готували гравіметрично з використанням терезів Radwag AS 220.R2 (Radwag, Польща) з точністю $\pm 0,1$ мг.

Експериментальні вимірювання показника кислотно-лужного балансу проведені за температур (21, 0; 25, 0; 30, 0; 35, 0; 37, 0; 40, 0; 42, 0; 50, 0) °C ((294–323) K). Термостатування забезпечували ультратермостатом UTU-10 (Krakow, Польща) із точністю $\pm 0,1$ K.

Вимірювання показника кислотно-лужного балансу чистої води і водних розчинів хлориду натрію проводилися за однакових умов для кожної температури через кожні 20 хвилин. Дистильовану воду і всі розчини масою 30 г у однакових лабораторних скляних стаканах поміщали у термостат і через 20 хвилин розпочинали вимірювання показника кислотно-лужного балансу.

Показник кислотно-лужного балансу вимірювали відповідно до чинних рекомендацій IUPAC [17] 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% [18]. Перед вимірюваннями рН-метр калібрували за допомогою еталонних буферних розчинів із показниками кислотно-лужного балансу 4,00 і 7,00 при 25,0 °C.

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

Результати експериментальних вимірювань часових залежностей показника кислотно-лужного балансу води і водних розчинів хлориду натрію для відповідних температур наведені на рис. 1.

У нульовому наближенні часові залежності показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію можна апроксимувати залежностями вигляду:

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

У співвідношенні (2) величини мають таке значення: $\text{pH}(0) = \text{pH}(\text{eq}) + A$ – початкове значення рН розчину; $\text{pH}(\text{eq})$ – кінцеве значення рН розчину,

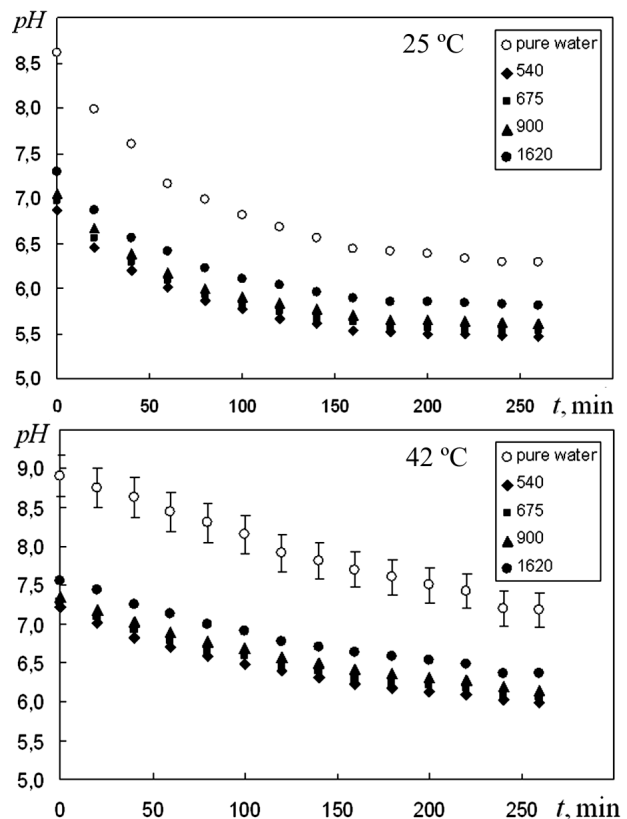


Рис. 1. Результати експериментальних вимірювань часових залежностей показника кислотно-лужного балансу води і водних розчинів хлориду натрію для температур 25,0 °C і 42,0 °C та концентрацій, які відповідають 540, 675, 900 і 1620 молекулам води на один іон натрію або хлору

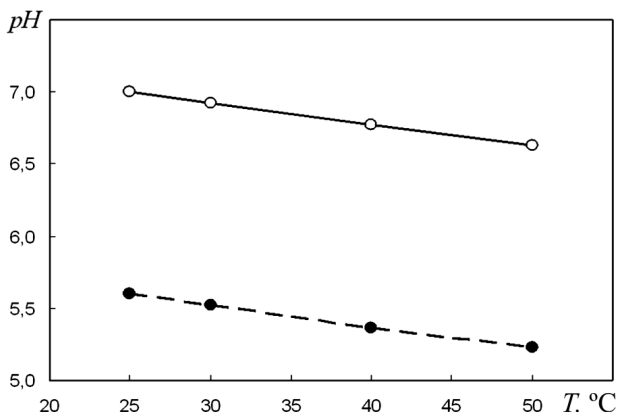


Рис. 2. Температурна залежність рівноважних складових показника кислотно-лужного балансу чистої води (верхня лінія) [20, 21] та води, яка знаходиться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом, побудована за формулою (3) (нижня лінія)

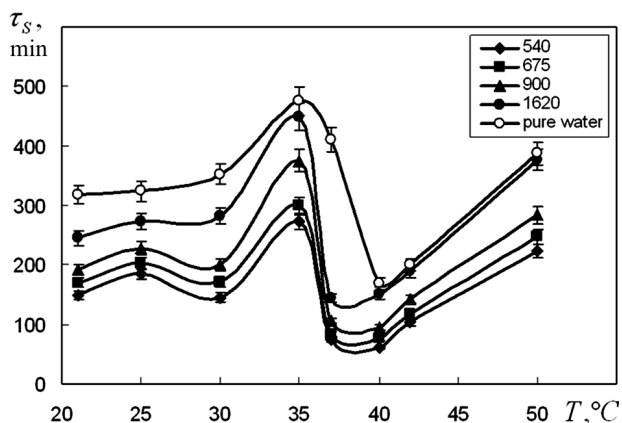


Рис. 3. Температурні залежності часу релаксації показника кислотно-лужного балансу води і водних розчинів хлориду натрію для концентрацій, які відповідають 540, 675, 900 і 1620 молекулам води на один іон натрію або хлору

причому це значення рН розчину, який знаходиться у рівновазі з атмосферним вуглекислим газом; t – час, який пройшов з моменту виготовлення розчину; $\tau_s = f(T, p, \zeta)$ – час релаксації показника кислотно-лужного балансу розчину, який є функцією температури, тиску і концентрації солі в розчині. Аналіз рис. 1 вказує, що залежності рН(t) для чистої води в інтервалі температур (40–45) °С можуть бути апроксимовані лінійними залежностями.

На кривих рис. 1 при $t \rightarrow \infty$ значення рН переходять у рівноважні значення рН, які наведені

на рис. 2. У дослідженому температурному діапазоні рівноважні значення рН змінюються лінійно, а нелінійний характер кривих на рис. 1 свідчить про нерівноважність процесів у розчинах. Тут враховується, що показник кислотно-лужного балансу є сумою двох внесків, які відповідають звідній і незвідній складовим рН [19]. Тоді лінійні зміни рівноважних складових показника кислотно-лужного балансу на рис. 2 відображають температурні залежності звідної частини показника рН водних розчинів хлориду натрію і чистої води, а нелінійні залежності на рис. 1 відповідають незвідній частині показника рН.

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

$$pH(eq) = a - bT, \tag{3}$$

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

За допомогою формули (3) розраховуються рівноважні значення показників кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію. У рівновазі показник кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію є функцією температури і тиску.

Іншими словами, якщо повільно змінювати температуру або тиск, то отримаємо рівноважні значення рН. Якщо ж швидко змінювати температуру або тиск, то система перестане бути рівноважною і миттєві значення рН суттєво залежать від параметрів (α, β, \dots), які характеризують ступінь нерівноважності. Це зауваження важливе з огляду на те, що надалі нами обговорюватимуться саме нерівноважні значення рН(t).

Температурні залежності часу релаксації показника кислотно-лужного балансу води і водних розчинів хлориду натрію для відповідних концентрацій наведено на рис. 3. У таблиці наведені рівноважні значення показників кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію рН(eq), розраховані за формулою (3), та значення часів релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію τ_s для концентрацій, які відповідають $\zeta = 540, 675, 900, 1620$ молекул води на один іон натрію або хлору.

Аналіз даних таблиці показує, що часи релаксації показника кислотно-лужного балансу водних

розчинів хлориду натрію тим менші, чим вища концентрація хлориду натрію у розчині. Температурна ж поведінка часів релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію дещо складніша (рис. 3). Підкреслимо, що величина τ_s введена нами вперше, тому порівняти її з результатами інших авторів не видається можливим.

Варто відмітити схожість температурних залежностей часу релаксації показника кислотно-луж-

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

$T, ^\circ\text{C}$	pH(eq)	ζ	$\tau_s, \text{хв.}$
21,0	5,67	540	149
		675	170
		900	191
		1620	245
25,0	5,60	540	185
		675	202
		900	227
		1620	273
30,0	5,52	540	145
		675	171
		900	200
		1620	282
35,0	5,44	540	274
		675	299
		900	375
		1620	450
37,0	5,41	540	74
		675	84
		900	106
		1620	144
40,0	5,37	540	61
		675	77
		900	95
		1620	151
42,0	5,34	540	103
		675	117
		900	142
		1620	189
50,0	5,23	540	223
		675	248
		900	283
		1620	377

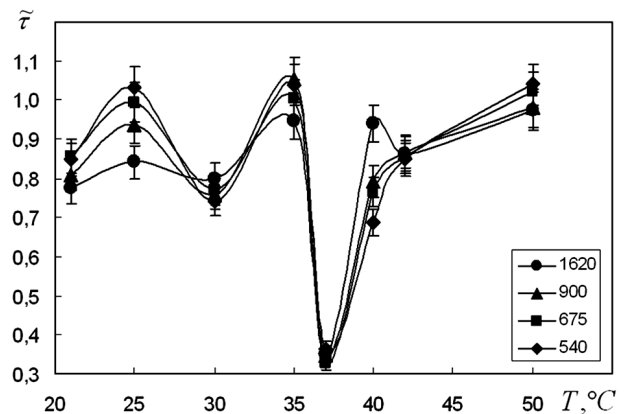


Рис. 4. Температурні залежності безрозмірного часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію за формулою (4) для концентрацій, які відповідають 540, 675, 900 і 1620 молекулам води на один іон натрію або хлору

ного балансу чистої води і розчинів хлориду натрію (рис. 3). Характерною відмінністю залежностей є поява локальних екстремумів кривих, положення яких тим більш помітне, чим вища концентрація солі.

Із метою з'ясування ролі води у поведінці температурних залежностей часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію варто виконати нормування величин. 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 іонів солі ζ при температурі T ; $\tau_w(T) = \lim_{\zeta \rightarrow \infty} \tau_s(T, \zeta)$ – час релаксації показника кислотно-лужного балансу чистої води при температурі T ; $\lambda(\zeta)$ – константа, яка залежить від концентрації хлориду натрію в розчині та приймає значення $\lambda(\zeta) = 1,81, 1,60, 1,34, 1,01$ для концентрацій $\zeta = 540, 675, 900, 1620$ молекул води на один іон натрію або хлору.

На рис. 4 представлені залежності безрозмірного часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію від температури $\tilde{\tau} = f(T, \zeta)$ для концентрацій, які відповідають

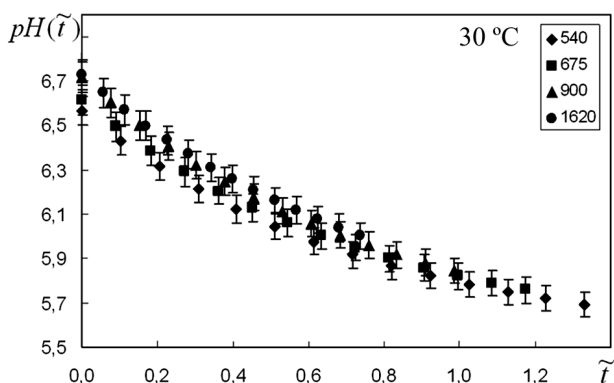


Рис. 5. Залежності нормованого показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію від безрозмірного часу при температурі 30,0 °C для концентрацій, які відповідають 540, 675, 900 і 1620 молекулам води на один іон натрію або хлору

$\zeta = 540, 675, 900, 1620$ молекулам води на один іон натрію або хлору. Аналіз рис. 4 вказує на те, що криві $\tilde{\tau} = f(T)$ можуть бути певним чином суміщені в межах похибки розрахунку часу релаксації показника кислотно-лужного балансу.

Більше того, перехід до безрозмірного часу релаксації показника кислотно-лужного балансу $\tilde{\tau} = f(T, \zeta)$ за формулою (4) та до безрозмірного часу, який пройшов з моменту виготовлення розчину, за співвідношенням

$$\tilde{t} = \lambda(\zeta) \frac{t}{\tau_w(T)} \quad (5)$$

з подальшою підстановкою отриманих величин у рівняння (2) призводить до фактичного суміщення часових залежностей показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію (див. рис. 1) в одну характеристичну криву $\tilde{pH}(\tilde{t}) = f(\tilde{t}/\tilde{\tau})$ у межах похибок експериментальних вимірювань та розрахунку усереднених значень $\lambda(\zeta)$ (рис. 5). Вказані міркування переконливо свідчать про **подібність** поведінки температурних залежностей часів релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію різних концентрацій солі.

Варто зазначити, що в околі оптимальної температури функціонування організмів людини і ссавців 36,6 °C [19] на рис. 4 спостерігається мінімум часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію. Якісно це узгоджується з тим, що за температури 36,6 °C рів-

новага у водному середовищі встановлюється за мінімальний час, як і повинно бути для живого організму. До того ж, два локальні екстремуми при температурах 35 °C і 42 °C відповідають лівому і правому кінцю температурного інтервалу існування живої матерії [19–28]. Найменший час життя відображає специфіку теплового руху у самій воді, оскільки мінімум спостерігається при всіх концентраціях і підвищення концентрації не призводить до його зміщення. Встановлена особливість повністю зумовлюється властивостями води і повинна відігравати надзвичайно важливу роль у біофізиці, оскільки суть фізіологічних процесів зумовлюються саме рухливістю йонів гідрогену.

Для обговорення впливу концентрації хлориду натрію на показник кислотно-лужного балансу розчинів потрібно враховувати, що електричні поля йонів можуть змінювати рівноважні характеристики розчинів електролітів. Концентрація вуглекислого газу в розчині хлориду натрію дещо нижча, ніж у воді, оскільки розчинність вуглекислого газу залежить від електронної пари атома кисню, який притягує позитивно заряджений атом водню води. Молекули води у електролітах менш стійкі, оскільки електричні поля йонів солі сприяють дисоціації молекул води. Розглянемо це питання докладніше.

4. Вплив електростатичних взаємодій між іонами на молекулярні процеси в розчинах хлориду натрію

Важливим є питання впливу електростатичних полів іонів солі на процеси встановлення рівноважних значень кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію. Первинний аналіз цього питання варто розпочати з порівняння середніх відстаней між іонами солі, оцінені з геометричних міркувань, із середніми відстанями, на які поширюється електростатичне поле заряджених іонів солі.

Із геометричної точки зору середня кількість молекул води між іонами натрію чи хлору в розчині хлориду натрію відповідної концентрації може бути оцінена як $\zeta^{1/3}$. Приймаючи, що діаметр молекули води $r_w = 3 \text{ \AA}$ і помноживши половину середньої кількості молекул води між іонами на величину діаметра молекули води, отримаємо

величину:

$$r_{\zeta} = \frac{1}{2} \zeta^{1/3} r_w. \quad (6)$$

Для оцінки середніх відстаней, на які поширюється електростатичне поле заряджених іонів, розраховуємо радіус Дебая для водних розчинів хлориду натрію за формулою:

$$\frac{1}{r_D^2} = 8\pi\gamma n_+^{2/3}, \quad n_+ = n_{Na} + n_H, \quad (7)$$

причому $n_{Na} = x_{Na}n_w$ та $n_H = x_Hn_w$ – чисельні густини іонів натрію та іонів гідрогену, n_w – чисельна густина води, γ – параметр неідеальності розчину [14]. Величина γ є параметром неідеальності розчину, який є відношенням енергії електростатичного поля іонів до енергії теплового руху молекул у розчині:

$$\gamma = \frac{e^2 n_{Na}^{1/3}}{\epsilon k_B T}. \quad (8)$$

Оскільки $n_{Na} \gg n_H$, бо чисельна густина йонів натрію ($n_{Na} \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) на шість порядків перевищує чисельну густина йонів H^+ ($n_H \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$), то чисельною густиною йонів H^+ у формулі (7) можна знехтувати, тобто $n_+^{2/3} = n_{Na}^{2/3}$. Неважко переконатися, що:

$$x_{Na} = \frac{1}{\zeta + 1} \approx \frac{1}{\zeta}, \quad (9)$$

де ζ – середня кількість молекул води, які припадають на іон натрію або хлору. На рис. 6 наведені розраховані радіуси Дебая в ангстремах для різних концентрацій ζ і температур T .

Наскільки ж сильно впливає електростатична взаємодія між іонами солі в розчині на молекулярні процеси у ньому? Дослідимо параметр неідеальності γ , який є відношенням енергії електростатичного поля іонів до енергії теплового руху молекул в розчині (рис. 7). Як видно з рис. 7, в інтервалі досліджених нами концентрацій енергія теплового руху молекул в розчині приблизно втричі більша за енергію електростатичного поля йонів, тобто електростатична взаємодія не буде суттєво впливати на молекулярні процеси у досліджених нами розчинах.

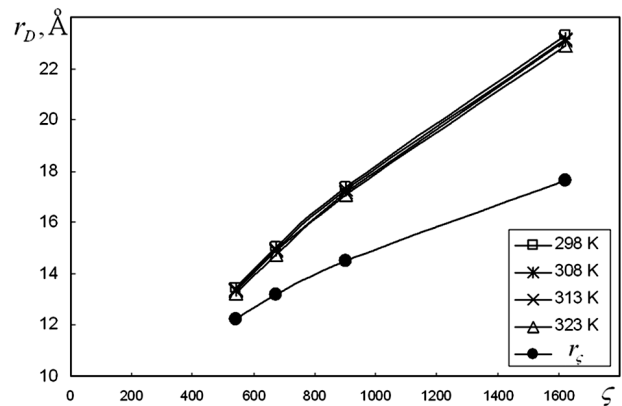


Рис. 6. Залежність радіуса Дебая та величини r_{ζ} від концентрації йонів ζ у водних розчинах хлориду натрію для відповідних температур

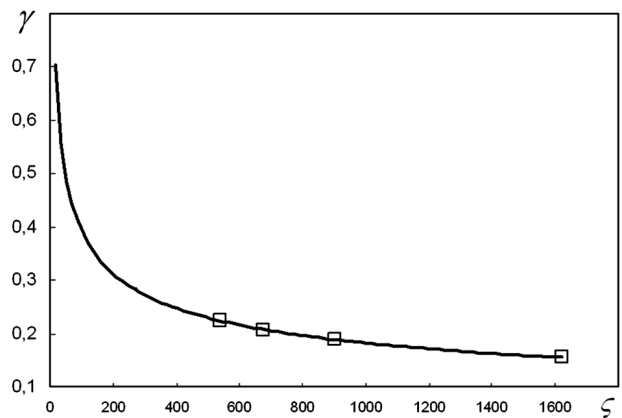


Рис. 7. Концентраційна залежність параметра γ при $T = 298 \text{ K}$. Суцільна крива побудована за формулою (8)

Зауважимо, що при $\gamma \approx 1$ енергія електростатичного поля йонів стає співмірною енергії теплового руху молекул в розчині, що потребує врахування внеску електростатичної взаємодії між іонами в молекулярні процеси у розчині. Це відбувається при чисельній густині $n = 2,77 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, тобто концентрації ζ , яка відповідає 6 молекулам води на один іон натрію або хлору. При $\gamma \geq 1$ електростатична взаємодія між іонами домінує над тепловим рухом молекул, що призводить до утворення пар протилежно заряджених іонів, тобто утворюються молекули хлориду натрію, відбувається процес кластеризації – сіль випадає в осад у насиченому розчині.

Таким чином, у досліджених нами розчинах внесок електростатичної взаємодії не є визначальним,

тому він не буде відчутно впливати на молекулярні процеси в розчинах хлориду натрію. Проте далі буде пояснено, що нормальні значення рН виникають внаслідок зіткнень між молекулами води, а зіткнення молекул є проявом саме теплового руху молекул. Збільшення параметра γ з ростом концентрації свідчить про зростання ролі електричних полів у руйнуванні молекул води.

5. Розрахунок показника кислотно-лужного балансу чистої води

Отримані експериментальні результати потребують чіткого якісного і кількісного обґрунтування механізмів встановлення рівноважного значення показника кислотно-лужного балансу чистої води і води при її контакт з атмосферним вуглекислим газом. Зрозуміло, що рівноважні значення показника кислотно-лужного балансу зумовлені головним чином особливостями міжмолекулярних зіткнень молекул у воді та розчинах. У подальшому ми звертаємо увагу перш за все на роль бінарних зіткнень молекул води.

Розглянемо механізм формування показника рН чистої води. Концентрація йонів водню c_{H^+} буде визначатися долею молекул, які мають швидкості, достатні для дисоціації при зіткненні. Рівняння дисоціації молекул води має такий вигляд:



Оцінимо долю молекул, які мають енергію, достатню для дисоціації молекул води при кімнатній температурі, застосовуючи розподіл Максвелла за модулями відносних швидкостей:

$$\frac{\Delta n_D}{n} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_D}^{\infty} \exp \left(-\frac{mv^2}{4k_B T} \right) v^2 dv, \quad (11)$$

де n_D – кількість молекул води, які мають швидкості, достатні для дисоціації при їх зіткненнях, n – кількість молекул води в одиниці об'єму, m – маса молекули води, v – відносна швидкість молекул.

Мінімальна відносна швидкість, достатня для дисоціації молекули води при зіткненні дорівнює:

$$v_D = \left(\frac{6k_B T_D}{m} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

де T_D – енергія дисоціації молекули води у температурних одиницях. Після асимптотичного розкладу (11) концентрація йонів водню у першому наближенні матиме вигляд:

$$c_{\text{H}^+} \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3T_D}{2T}} \exp \left(-\frac{3T_D}{2T} \right). \quad (13)$$

Тоді показник рН води дорівнює:

$$\text{pH} = -\lg(c_{\text{H}^+}). \quad (14)$$

Згідно з [29], енергія дисоціації молекули води на йони H^+ та OH^- дорівнює $E_D = 117,8$ ккал/моль. Дане значення енергії у температурній шкалі у перерахунку на одну молекулу відповідає величині:

$$T_D \approx 3,97 \cdot 10^3 \text{ К}. \quad (15)$$

У рідкій воді значення E_D і T_D суттєво змінюються внаслідок впливу ефекту екранування. Їх вплив можна оцінити за формулою:

$$T_D = \frac{E_D}{\varepsilon(\omega \sim 1/\tau_D) k_B}, \quad (16)$$

де $\varepsilon(\omega \sim 1/\tau_D)$ – діелектрична проникність води на характерній частоті обертання молекул, значення $\varepsilon(\omega \sim 1/\tau_D) \sim 20$ [29].

Отже, враховуючи (16), отримуємо таку оцінку концентрації йонів водню:

$$c_{\text{H}^+} \approx 8,55 \cdot 10^{-8}. \quad (17)$$

Тоді показник рН при 25 °С набуває наступного значення:

$$\text{pH} = -\lg(c_{\text{H}^+}) \approx 7. \quad (18)$$

Отриманий результат узгоджується з експериментальними значеннями показника рН чистої води при температурі 25 °С і атмосферному тиску, що підтримується аргоном.

6. Розрахунок рівноважної концентрації атмосферного вуглекислого газу у воді

У цьому розділі основна увага приділяється зміні рівноважного значення показника кислотно-лужного балансу води під впливом ефектів взаємодії молекул води з домішковими молекулами вуглекислого газу.

Рівновага між вуглекислим газом у воді та повітрі встановлюється за виконання умови рівності хімічних потенціалів вуглекислого газу у воді та повітрі:

$$\mu_{\text{CO}_2}^{(w)} = \mu_{\text{CO}_2}^{(a)}, \quad (19)$$

де хімічний потенціал вуглекислого газу у воді є сумою трьох складових – складової, зумовленої поступальним та обертальним рухом, а також внеском міжмолекулярної взаємодії:

$$\mu_{\text{CO}_2}^{(w)} = \mu_{\text{tr}}^{(w)} + \mu_{\text{rot}}^{(w)} + \mu_{\text{int}}^{(w)}. \quad (20)$$

Індекси (w) і (a) у (19) позначають належність молекул вуглекислого газу до води та атмосфери.

Ідеальна складова хімічного потенціалу вуглекислого газу в розчині дорівнює:

$$\mu_{\text{tr}}^{(w)}(T, p) = \varepsilon_0 - T \left[1 - \ln(p_{cs}/p_0) - \frac{5}{2} \ln(T/T_0) \right], \quad (21)$$

де застосовано такі позначення:

$$p_0 = T_0/v_{qu}(T_0), \quad v_{qu}(T_0) = \left(\frac{mT_0}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad (22)$$

тут ε_0 – енергія основного стану молекули, $p_{cs} = c_{cs}p_s$ – парціальний тиск вуглекислого газу у розчині, p_s – тиск у розчині, $c_{cs} = N_c/(N_w + N_c)$ – концентрація вуглекислого газу в розчині, N_c, N_w – кількості молекул вуглекислого газу та води відповідно. Внесок ε_0 є малим, тому надалі враховуватися не буде. Внесок обертального руху у хімічний потенціал вуглекислого газу дорівнює:

$$\mu_{\text{rot}}^{(w)} = -T \ln \frac{2IT}{\hbar^2}, \quad (23)$$

де $I = \sum_i m_i r_i^2$ – момент інерції молекули вуглекислого газу.

Останній внесок є малим у порівнянні з внесками поступального руху та міжмолекулярної взаємодії, тому знехтуємо ним у розрахунках.

Статистичний інтеграл вуглекислого газу у воді традиційно представимо у вигляді розкладу:

$$Z_{\text{int}} = Z_{\text{id}} \left[1 - \frac{N_c(N_w - 1)}{V} B_{\text{int}}(T) + \dots \right]. \quad (24)$$

Другий віріальний коефіцієнт $B_{\text{int}}(T)$ залежить від усередненого потенціалу взаємодії молекули води з молекулами вуглекислого газу $U_{wc}(R)$:

$$B_{\text{int}}(T) = 2\pi \int_0^\infty R^2 [1 - \exp(-\beta U_{wc}(R))] dR \approx \approx b_{wc} - \frac{a_{wc}}{T}, \quad (25)$$

де

$$a_{wc} = 2\pi \int_{r_w+r_c}^\infty U_{wc}(R) R^2 dR, \quad (26)$$

$$b_{wc} = \frac{2\pi(r_w + r_c)^3}{3}. \quad (27)$$

Оскільки розчин є розбавленим, що означає нехтовно малу кількість молекул вуглекислого газу у порівнянні з кількістю молекул води, перший доданок у (25) є нехтовно малим, тоді другий віріальний коефіцієнт дорівнює:

$$B_{\text{int}}(T) \approx -\frac{a_{wc}}{T}. \quad (28)$$

Усереднений потенціал взаємодії U_{wc} у (24) визначається методом статистичного усереднення по кутових змінних мікроскопічного потенціалу $\Phi_{wc} = \Phi_{wc}(r, \Omega_1, \Omega_2)$:

$$\begin{aligned} \exp(-\beta U_{wc}) &= \\ &= \oint_{\Omega_1=4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \oint_{\Omega_2=4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \exp(-\beta \Phi_{wc}). \end{aligned} \quad (29)$$

Мікроскопічний потенціал взаємодії молекул вуглекислого газу з молекулами води у першому наближенні дорівнює енергії диполь-квадрупольної взаємодії:

$$\Phi_{wc} \approx W_{DQ_{\alpha\beta}}. \quad (30)$$

Компоненти вектора дипольного моменту молекули води запишемо у вигляді $D_\alpha^{(w)} = D_w e_\alpha$, де D_w – модуль дипольного моменту молекули води, e_α – компонента одиничного орту, який задає напрямок вектора дипольного моменту молекули води. Вибираючи положення атома карбону в центрі молекули вуглекислого газу, напишемо компоненти тензора квадрупольного моменту молекули вуглекислого газу у вигляді:

$$Q_{\alpha\beta}^{(c)} = Q_0 n_\alpha n_\beta, \quad (31)$$

де

$$Q_0 = 2q_0l^2. \quad (32)$$

Тут n_α, n_β – компоненти одиничного вектора, що задає орієнтацію молекули вуглекислого газу, q_0 – ефективний заряд атома кисню, l – відстань між атомом карбону та атомами кисню у молекулі вуглекислого газу.

Оскільки потенціал взаємодії молекул води з молекулою вуглекислого газу значно менший за енергію теплового руху, розкладемо експоненту у (29) в ряд:

$$\exp(-\beta U_{wc}) = \oint_{\Omega_1=4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \oint_{\Omega_2=4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \left(1 - \beta\Phi_{wc} + \frac{1}{2}\beta^2\Phi_{wc}^2 + \dots \right). \quad (33)$$

Врахуємо вплив оточення на потенціал взаємодії молекули води з молекулою вуглекислого газу включенням діелектричної проникності води ε до потенціалу взаємодії. Тоді усереднений потенціал взаємодії молекули води з вуглекислим газом набуває вигляду:

$$U_{wc} = -\frac{1}{2\varepsilon}\beta \langle \Phi_{wc}^2 \rangle. \quad (34)$$

Величина $\langle \Phi_{wc}^2 \rangle$ визначається потенціалом диполь-квадрупольної взаємодії молекули води та вуглекислого газу

$$\langle \Phi_{wc}^2 \rangle \approx \langle W_{DQ}^2 \rangle. \quad (35)$$

Після необхідних підстановок у вираз (34) та після згортки тензорів усереднений потенціал взаємодії молекул води та вуглекислого газу буде дорівнювати:

$$U_{wc} = -\frac{1}{2\varepsilon R^8} \beta D_w^2 Q_0^2. \quad (36)$$

Тоді концентрація вуглекислого газу в розчині дорівнює:

$$c_{cs} = c_a \chi(T), \quad (37)$$

де виконано заміну

$$\chi(T) = \exp[-n_w B_{\text{int}}(T)], \quad (38)$$

а другий віріальний коефіцієнт дорівнює

$$B_{\text{int}}(T) = \frac{\pi D_w^2 Q_0^2}{5\varepsilon T^2 (r_w + r_c)^5}, \quad (39)$$

де ε – діелектрична проникність води.

Таким чином, концентрація вуглекислого газу у воді набуває вигляду:

$$c_{cs} = c_a \exp \left[-n_w \frac{\pi D_w^2 Q_0^2}{5\varepsilon T^2 (r_w + r_c)^5} \right]. \quad (40)$$

Показник кислотно-лужного балансу води з розчином в ній вуглекислим газом може бути представлений у вигляді суми двох внесків:

$$\text{pH} \approx -\lg(c^{(w)} + \Delta c^{(c)}), \quad (41)$$

де $c^{(w)}$ – концентрація іонів водню в чистій воді без домішок, отримана з (17), $\Delta c^{(c)}$ – внесок у концентрацію йонів, який з'являється в результаті розчинення вуглекислого газу у воді. Оскільки розчин є розбавленим, будемо вважати, що весь вуглекислий газ вступає в хімічну реакцію з водою та дисоціює на йони. Тоді останній внесок дорівнює концентрації розчиненого вуглекислого газу:

$$\Delta c^{(c)} \approx c_{cs}. \quad (42)$$

Концентрація йонів водню в чистій воді є набагато меншою за величину $\Delta c^{(c)}$, тому вираз (41) можна наближено представити у вигляді:

$$\text{pH} \approx -\lg(c_{cs}) + \frac{c^{(w)}}{c_{cs}}. \quad (43)$$

Концентрація вуглекислого газу в атмосферному повітрі дорівнює $c_a \approx 3 \cdot 10^{-4}$, а чисельна густина молекул води $n_w = \frac{1}{3} \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$.

Тоді концентрація вуглекислого газу в розчині (40) дорівнює:

$$c_{cs} \approx 10^{-5,6}, \quad (44)$$

що на два порядки менше, ніж концентрація вуглекислого газу у повітрі та приблизно на два порядки більше за концентрацію йонів водню у чистій воді без домішок.

Застосовуючи отриманий результат (17) та (40), виконаємо оцінку показника кислотно-лужного балансу розчину вуглекислого газу при температурі 25 °С:

$$\text{pH} \approx 5,6. \quad (45)$$

Отже, отриманий результат вказує на суттєвий вплив атмосферного вуглекислого газу на зміну показника кислотно-лужного балансу води, а отже, і показника кислотно-лужного балансу розбавлених водних розчинів хлориду натрію.

7. Висновки

1. Уперше в літературі ставиться питання про дослідження нерівноважних властивостей показника кислотно-лужного балансу водних розчинів. Проблематика важлива для коректної інтерпретації процесів, які відбуваються в організмі людини та ссавців. Експериментально досліджено часові залежності показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію, які перебувають у контакті з атмосферним вуглекислим газом. Вимірювання проведено для концентрацій, які відповідають 540, 675, 900 і 1620 молекулам води на один іон натрію або хлору, та інтервалу температур 294–323 К.

2. Розраховано часи релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію при розчиненні у них атмосферного вуглекислого газу в залежності від концентрації та температури. Показано, що час релаксації показника кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію тим менший, чим вища концентрація хлориду натрію у розчині.

3. Аналіз температурних залежностей часу релаксації показника кислотно-лужного балансу вказує на те, що криві можуть бути певним чином суміщені в межах похибки розрахунку часу релаксації показника кислотно-лужного балансу. Це свідчить про *подібність* поведінки температурних залежностей часів релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію різних концентрацій солі.

4. В околі оптимальної температури функціонування організмів людини і ссавців 36,6°C спостерігається мінімум часу релаксації показника кислотно-лужного балансу розчинів хлориду натрію. Якісно це узгоджується з тим, що за температури 36,6°C рівновага у водному середовищі встановлюється за мінімальний час, що важливо для фізіологічних процесів у плазмі крові. Найменший час життя відображає специфіку теплового руху у самій воді, оскільки мінімум спостерігається при всіх концентраціях і підвищення концен-

трації не призводить до його зміщення. Встановлена особливість повністю зумовлюється властивостями води і повинна відігравати надзвичайно важливу роль у біофізиці, оскільки багато фізіологічних процесів зумовлюються рухливістю іонів гідрогену.

5. Здійснена спроба побудови строго теоретичного обґрунтування механізмів процесів встановлення рівноважного значення показника кислотно-лужного балансу чистої води і води, яка знаходиться у контакті з атмосферним вуглекислим газом. Показано, що розрахунки за отриманими співвідношеннями добре корелюють з експериментальними результатами. Доведено, що атмосферний вуглекислий газ має суттєвий вплив на зміну показника кислотно-лужного балансу води і водних розчинів хлориду натрію.

Насамкінець нам хотілося б щиро подякувати професору М.П. Маломужу за поради у виборі теми роботи та обговорення отриманих результатів. Автори роботи висловлюють глибоку подяку академіку Леоніду Анатолійовичу Булавину за постійну зацікавленість, підтримку роботи на усіх етапах її виконання та за його безцінні поради.

1. D.A. Story, P. Thistlethwaite, R. Bellomo. The effect of PVC packaging on the acidity of 0.9% saline. *Anaesth. Intens. Care* **28**, 287 (2000).
2. T.R. Harbinson, W. Davison. Performance of flowing and quiescent free-diffusion junctions in potentiometric measurements at low ionic strength. *Anal. Chem.* **59**, 2450 (1987).
3. П. Гамер, Д. Джексон, И. Серстон. *Очистка воды для промышленных предприятий* (Стройиздат, 1968).
4. 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).
5. 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].
6. B.A. Reddi. Why is saline so acidic (and does it really matter?). *Int. J. Med. Sci.* **10** (6), 747 (2013).
7. T.B. Rosenthal. The effect of temperature on the pH of blood and plasma in vitro. *J. Biol. Chem.* **173**, 25 (1948).
8. 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. *Ukr. J. Phys.* **66** (11), 972 (2021).
9. F.J. Millero, R.N. Roy. A chemical equilibrium model for the carbonate system in natural waters. *Croat. Chem. Acta* **70** (1), 1 (1997).

10. S.J. Hawkes. All positive ions give acid solutions in water. *J. Chem. Educ.* **73** (6), 516 (1996).
11. G. Hinds, P. Cooling, A. Wain, S. Zhou, A. Turnbull. Technical note: Measurement of pH in concentrated brines. *Corrosion* **65**, 635 (2009).
12. J. Crolet, M. Bonis. pH measurements in aqueous CO₂ solutions under high pressure and temperature. *Corrosion* **39**, 39 (1983).
13. X. Li, C. Peng, J.P. Crawshaw, G.C. Maitland, J.P.M. Trusler. The pH of CO₂-saturated aqueous NaCl and NaHCO₃ solutions at temperatures between 308 K and 373 K at pressures up to 15 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **458**, 253 (2018).
14. P. Debye, E. Hückel. Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
15. H.S. Harned, B.B. Owen. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* (Reinhold Pub Corp., 1950) [ISBN: 0278917291].
16. M. Liu, L. Yuan, C. Zhu, C. Pan, Q. Gao, H. Wang, Z. Cheng, I.R. Epstein. Peptide-modulated pH rhythms. *Chem. Phys. Chem.* **23** (16), e202200103 (2022).
17. 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. Definitions, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure Appl. Chem.* **74**, 2169 (2002).
18. I. Leito, L. Strauss, E. Koort, V. Pihl. Estimation of uncertainty in routine pH measurement. *Accredit. Qual. Assur.* **7** (6), 242 (2002).
19. A.A. Guslisty, N.P. Malomuzh, A.I. Fisenko. Optimal temperature for human life activity. *Ukr. J. Phys.* **63** (9), 809 (2018).
20. 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).
21. Т.Т. Березов, Б.Ф. Коровкин. *Биологическая химия* (Медицина, 1998) [ISBN: 5-225-02709-1].
22. L.A. Bulavin, N.P. Malomuzh. Upper temperature limit for the existence of the alive matter. *J. Mol. Liq.* **124**, 136 (2006).
23. 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).
24. 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).
25. 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).
26. V.F. Korolovych, O.A. Grishina, O.A. Inozemtseva, A.V. Selifonov, D.N. Bratashov, S.G. Suchkov, L.A. Bulavin, O.E. Glukhova, G.B. Sukhorukov, D.A. Gorin. Impact of high-frequency ultrasound on nanocomposite microcapsules: In silico and in situ visualization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 2389 (2016).
27. O.A. Кузума, Т.Д. Кюрей, М.В. Авдеев, М.В. Коробов, Л.А. Булавин, В.Л. Аксенов. Non-reversible solvatochromism in N-methyl-2-pyrrolidone/toluene mixed solutions of fullerene C₆₀. *Chem. Phys. Lett.* **556**, 178 (2013).
28. V.I. Petrenko, M.V. Avdeev, L. Almsáy, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus. Interaction of mono-carboxylic acids in benzene studied by small-angle neutron scattering. *Colloid. Surface. A* **337** (1–3), 91 (2009).
29. Д. Эйзенберг, В. Кауцман. *Структура и свойства воды* (Гидрометеониздат, 1975).
30. Л.Д. Ландау, Л.П. Питаевский, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть 1* (Наука, 1976).

Одержано 04.07.22

O.D. Stoliaryk, O.V. Khorolskyi

INFLUENCE OF ATMOSPHERIC CARBON DIOXIDE ON THE ACID-BASE BALANCE IN AQUEOUS SODIUM CHLORIDE SOLUTIONS

The influence of atmospheric carbon dioxide (CO₂) on the acid-base balance (pH) in dilute aqueous solutions of sodium chloride (NaCl) at the concentrations corresponding to 540, 675, 900, and 1620 water molecules per sodium or chlorine ion has been studied in a temperature interval of 294–323 K. The pH relaxation time in aqueous NaCl solutions with dissolved atmospheric CO₂ and the corresponding temperature and salt-concentration dependences are calculated. The similarity of the temperature behavior of the pH relaxation times in NaCl solutions with various salt concentrations is demonstrated. To clarify the nature and features of this phenomenon, the corresponding Debye radii are calculated, and it is shown that the electrostatic interaction does not play a decisive role in the examined solutions, thus not affecting appreciably the molecular processes. An attempt is made to construct a rigorous theoretical substantiation of the mechanisms driving the establishment of the pH equilibrium in pure water and in water contacting with atmospheric CO₂. The calculation results obtained using the derived formula correlate well with experimental results. Atmospheric CO₂ is proved to have a significant effect on the change of pH in water and aqueous NaCl solutions.

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