

ОЦЕНКА ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОДУКТОВ САХАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Описана методика и даны примеры вычисления объемов молекул воды и сахарозы, а также расстояний между ними в различных условиях. Предложена простая формула высокой точности для плотности сахарных растворов. Приведены данные о парциальных объемах молекул сахарозы и воды. Рассмотрены объемы, приходящиеся на одну частицу компонента раствора, и расстояния между отдельными частицами, а также построена номограмма для определения этих величин.

Свойства продукта зависят от природы и взаимодействия составляющих его молекул. Геометрия отдельной молекулы определяется расположением атомных ядер, а объем молекулы — объемом ее электронной оболочки. Электролиты (например, NaCl) при растворении в воде диссоциируют на ионы, степень диссоциации $0 \leq \alpha \leq 1$ характеризует долю распавшихся молекул электролита, а для неэлектролитов (например, сахарозы) $\alpha = 0$.

Данные о геометрических характеристиках компонентов объектов технологии сахарного производства необходимы для более четкого представления об их строении и структуре; при изучении биологических процессов в клетке свекловичной ткани; в расчетах кристаллизации и растворения; при получении полуэмпирических зависимостей для коэффициентов диффузии, теплопроводности и электропроводности; при выборе материала мембран и условий процесса в случае использования мембранных технологий и т. п. Несмотря на широкое использование рентгеноструктурного анализа, спектроскопии и других физических методов, пока нет ни общепризнанной теории растворов, ни даже единого мнения о структуре воды [1]. В конденсированном состоянии выделение отдельной частицы (молекулы, иона) носит вероятностный и несколько условный характер, но можно говорить об объеме, приходящемся на одну молекулу компонента и о средних расстояниях между молекулами при конкретных составе и параметрах состояния объекта.

Часто для оценки геометрических характеристик объекта на молекулярном уровне могут быть использованы данные о его химическом составе и плотности. Плотность водных растворов сахарозы (ρ , кг·м⁻³) известна с точностью более высокой, чем для других веществ (7 значащих цифр при 20 °C и 6 — при многих других температурах, t , °C). Она отражает изменения, происходящие в растворе вследствие взаимодействия молекул при разном содержании сахарозы в массе раствора (C_x , %). Данные о ρ аппроксимированы автором формулой: $\rho = (1000,33 - 0,0205/t - 4/1,67)g_1 + (1563,77 - 0,6t)g_2 - (182,5 + 0,1177t)g_1g_2^{1,03}$. Здесь первое слагаемое — плотность воды

для $t = 0-140^\circ\text{C}$ с предельной относительной погрешностью $\delta\rho_{\text{в}} = 0,07\%$; второе слагаемое — плотность переохлажденного расплава (аморфная сахароза); третья — поправка на неаддитивность. Формула обеспечивает расчет с $\delta\rho = 0,2\%$ при $t = -15\div 140^\circ\text{C}$ и массовой доле сахарозы $g_2 = 0,01\text{Cх} = 0-0,95$ (массовая доля воды в растворе $g_1 = 1 - g_2$). При 20°C и $g_2 = 0-1,0$ $\delta\rho = 0,02\%$. Формулы для плотности кристалла сахарозы и ткани корнеплода сахарной свеклы опубликованы в приведенных работах [2, 3].

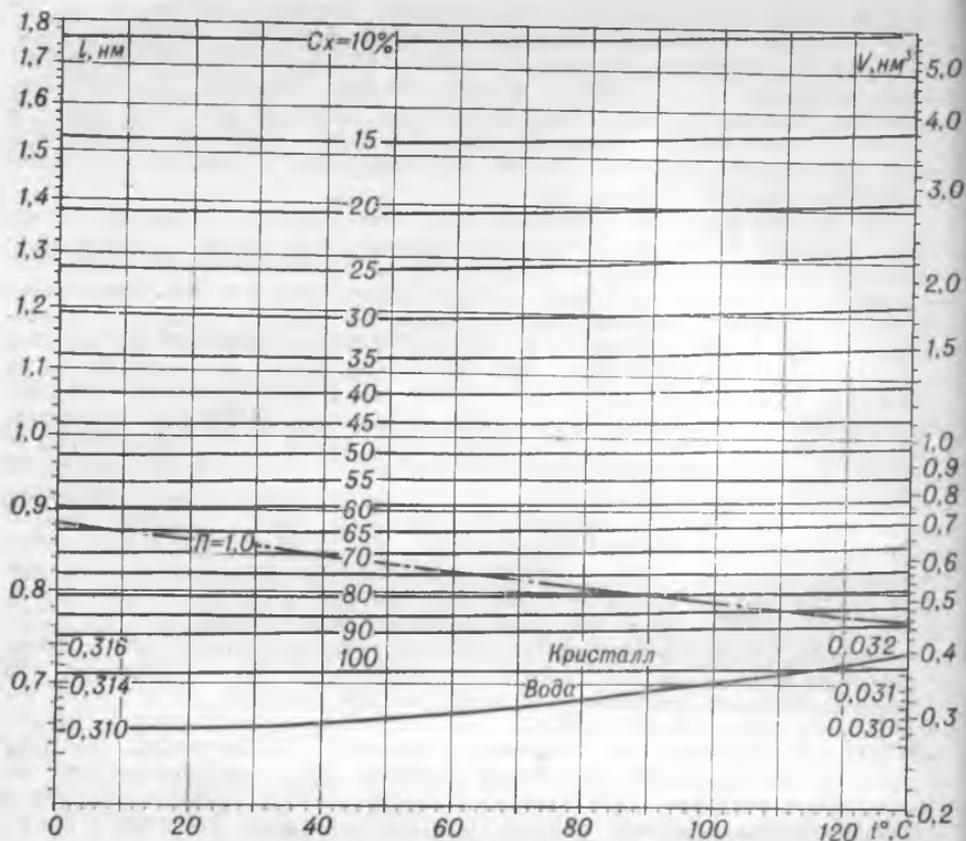
Для чистого вещества (например, воды или кристалла сахарозы) объем одного киломоля $V_{\text{м}} = M/\rho$ (M — масса киломоля в $\text{кг}\cdot\text{кмоль}^{-1}$); объем, приходящийся на одну молекулу $V = V_{\text{м}}/N_{\text{А}}$ (здесь $N_{\text{А}} = 6,022045 \cdot 10^{26}$ кмоль^{-1} — постоянная Авогадро); расстояние между молекулами $l = V^{1/3}$. Расстояние между молекулами и объемы молекул малы, их удобнее измерять соответственно в нм и нм^3 . Тогда $V = (M/\rho)(10^{27}/N_{\text{А}}) = 1,660565M/\rho$, а $l = 1,184183 \cdot (M/\rho)^{1/3}$. Например, при 20°C для воды ($M = 18,0152$, $\rho = 998,234$) $V_{\text{в}} = 0,02997$ нм^3 и $l_{\text{в}} = 0,3106$ нм, а для кристалла сахарозы ($M = 342,2992$, $\rho = 1588,6$) $V_{\text{к}} = 0,3578$ нм^3 и $l_{\text{к}} = 0,7099$ нм; отношение $V_{\text{к}}/V_{\text{в}} = 11,94$, а $l_{\text{к}}/l_{\text{в}} = 2,29$. Для льда при минус 10°C ($\rho_{\text{л}} = 916,8 - 0,153t$) $V_{\text{л}} = 0,03258$ нм^3 и $l_{\text{л}} = 0,3194$ нм.

Объем раствора, приходящийся на одну частицу ингредиента (компонента раствора, заданного в процентах к его массе, Ин) составляет $V_{\text{ин}} = 100M_{\text{ин}}/(\text{Ин}'\rho N_{\text{А}}) = 166,0565M_{\text{ин}}/(\text{Ин}'\rho)$, где $\text{Ин}' = \text{Ин}[1 + \alpha(m-1)]$; (m — число ионов, на которое диссоциирует молекула электролита). Так, при одной и той же температуре 20°C для водного раствора с $\text{Cх} = 50\%$ ($\alpha = 0$, $\text{Ин}' = \text{Ин} = \text{Cх} = 50$, $\rho = 1299,567$) $V_{\text{сх}} = 0,9246$ нм^3 и $l_{\text{сх}} = 0,9742$ нм; для 30% -ного водного раствора глюкозы ($\alpha = 0$, $\text{Ин}' = \text{Ин} = 30$; $M = 180,1572$, $\rho = 1124,8$) $V_{\text{гл}} = 0,8866$ нм^3 и $l_{\text{гл}} = 0,9607$ нм; для 10% -ного водного раствора хлорида натрия ($\alpha = 1$, $m = 2$, $\text{Ин}' = 10[1+1(2-1)] = 20$, $M = 58,443$, $\rho = 1071$) $V_{\text{NaCl}} = 0,4531$ нм^3 и $l_{\text{NaCl}} = 0,7681$ нм. Несмотря на значительно меньшую концентрацию раствора хлорида натрия вследствие небольшой величины M и диссоциации NaCl на 2 иона, объем раствора, приходящийся на одну частицу (ион), и расстояние между частицами для него меньше, чем для сахарного раствора с $\text{Cх} = 50\%$.

Со снижением доброкачественности ($\text{Дб} = 100\text{Cх}/\text{СВ}$, %) при постоянном содержании сухих веществ в массе раствора (СВ , %) и постоянной l плотность раствора практически не изменяется, а объем раствора, приходящийся на одну молекулу сахарозы, и расстояние между этими молекулами увеличиваются вследствие снижения $\text{Ин}' = \text{Ин} = 0,01\text{СВ}\cdot\text{Дб}$. Например, при 20°C $\text{СВ} = 50\%$ и $\text{Дб} = 80\%$, $\text{Ин}' = 40$ и ему соответствует $V_{\text{сх}} = 1,1557$ нм^3 , $l_{\text{сх}} = 1,0494$ нм. При повышении температуры уменьшается плотность раствора и растут значения V и l . Этот рост меньше для кристаллов сахарозы, больше для сахарных растворов и еще больше для воды (см. рисунок). На рисунке пунктирная линия, отвечающая коэффициенту пересыщения $\text{П} = 1,0$, делит зону водных растворов сахарозы на две части, соответствующие ненасыщенному и пересыщенному состояниям.

Число молекул воды на одну молекулу сахарозы в ее водном растворе $n = (100 - \text{Cх})M_{\text{св}}/(C\text{х}M_{\text{в}}) = 1900/(C\text{х} - 19) \cdot (H \cdot \text{П})$ (здесь H — растворимость сахарозы). В насыщенном растворе при температурах $-10, 20, 50, 80$ и 110°C n составляет соответственно 10,78, 9,47, 7,30, 5,13 и 3,38, а в пересыщенном с $\text{П} = 1,2 - 8,98, 7,89, 6,09, 4,28$ и 2,82. На границе раствор-пар при прочих равных условиях n несколько выше. С повышением П в пересыщенном растворе все большее число межмолекулярных водородных связей молекулы сахарозы осуществляется с ее соседними молекулами, а не с молекулами воды. В результате облегчено образование зародышей кристаллов.

За счет водородных связей и ван-дер-ваальсового взаимодействия сахара образует молекулярные кристаллы (координационное число 12) [2]. Элементарная структурная ячейка кристалла сахарозы состоит из двух молекул. Ее размеры по осям a, b и c равны соответственно 1,089, 0,869 и 0,777 нм. Углы между осями a и b, b и c — прямые, а угол между осями a и c равен $103,5^\circ$ [4]. Объем параллелепипеда, соответствующего элементарной ячейке, равен $1,089 \cdot 0,869 \cdot 0,777 \cdot \sin(180 - 103,5) = 0,7150$ нм^3 , а объем,



Объемы, приходящиеся на одну молекулу, и расстояния между молекулами в водном растворе сахарозы, воде и кристалле сахара

приходящийся на одну молекулу, — 0,3575 нм³. Ранее из расчета на основе данных о плотности кристалла было получено значение 0,3578 нм³.

Гидратация молекул сахарозы нарушает структуру близлежащих слоев молекул воды и вызывает уменьшение энтропии, объема раствора и активности воды в растворе. Еще более резкое воздействие на структуру воды может оказывать электростатическое взаимодействие ее молекул с ионами электролитов. При быстром существенном снижении температуры молекулы раствора утрачивают свою подвижность, кристаллизация из пересыщенного раствора становится невозможной, он застывает и превращается в аморфную стекловидную массу.

Парциальные объемы молекул сахарозы и воды в водном растворе сахарозы $\bar{V}_{сх}$ и $\bar{V}_в$ для их вычисления вместо ρ раствора берут парциальную плотность соответствующего компонента [5] при прочих равных условиях не равны V_k и V_v . Значения $\bar{V}_{сх}$ и $\bar{V}_в$ при $C_x = \text{const}$ растут с повышением температуры. Увеличение C_x при $t = \text{const}$ ведет к повышению $\bar{V}_{сх}$ и снижению $\bar{V}_в$. Так, в разбавленном растворе с $C_x = 0,5\%$ при 0°C $\bar{V}_{сх} = 0,3403$, а $\bar{V}_в = 0,02992$; при 20°C $\bar{V}_{сх} = 0,3482$ (меньше, чем в кристалле), а $\bar{V}_в = 0,02997$; при 80°C $\bar{V}_{сх} = 0,3612$, а $\bar{V}_в = 0,03078$ нм³. При 20°C в насыщенном растворе $\bar{V}_{сх} = 0,3624$ (больше, чем в кристалле) и $\bar{V}_в = 0,02951$, а в растворе с $C_x = 90\%$ $\bar{V}_{сх} = 0,3659$ и $\bar{V}_в = 0,02883$ нм³ (значительно

меньше, чем в чистой воде). У аморфной сахарозы при 20 °С $V_{сх} = 0,3663 \text{ нм}^3$ и $l_{сх} = 0,7155 \text{ нм}$, что больше, чем в кристалле. Если в рассматриваемой системе имеет место перенос вещества (например, диффузия или кристаллизация), в пограничном слое происходит резкое изменение концентрации ингредиентов. Вместе с градиентом концентрации появляются и градиенты $V_{ин}$ и $l_{ин}$.

Сахарная свекла и ее семена являются биологическими системами, состоящими из живых клеток, в которых велико многообразие видов и размеров молекул, имеют место тонко сбалансированные химические и нехимические воздействия между молекулами [5]. Во время биохимических процессов в клетке водородные связи (энергия около $40 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$) легко разрушаются и возникают вновь. В живом организме сочетаются три потока: материи (обмен веществ), энергии и информации. Для стереометрически неоднородных по составу корнеплода свеклы, ее семян и свекловичной стружки на основе их среднестатистического состава [4, 5] можно говорить лишь об усредненных для макрообъема величинах $V_{ин}$ и $l_{ин}$, которые вычисляют так же, как и для растворов. В разных микрообъемах по разным направлениям состав, $V_{ин}$, $l_{ин}$ и физические свойства в общем случае различны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Синюков В. В. Вода известная и неизвестная. — М.: Знание, 1987. — 176 с.
2. Синат-Радченко Д. Е., Кожанов О. Ю. Теплофизические свойства кристаллов сахарозы // Пищ. пром-сть. — 1983. — Вып. 29. — С. 20—22.
3. Синат-Радченко Д. Е. Теплофизические свойства ткани корнеплода сахарной свеклы // Там же. — 1987. — Вып. 33. — С. 59—61.
4. Сапронов А. Р., Бобровник Л. Д. Сахар. — М.: Лег. и пищ. пром-сть, 1981. — 256 с.
5. Биология и селекция сахарной свеклы / Под ред. И. Ф. Бузанова. — М.: Колос, 1968. — 776 с.
6. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
7. Синат-Радченко Д. Е. Парциальные свойства компонентов раствора / Пищ. пром-сть. — 1984. — Вып. 30. — С. 13—17.