

Визначення середньої поляризації цукрового розчину при гідратації молекул із сталим дипольним моментом

В.В. Олійник, кандидат фізико-математичних наук, Київський державний університет ім. Тараса Шевченка.
В.Л. Лаунець, кандидат фізико-математичних наук, Київський державний університет ім. Тараса Шевченка.
А.Ф. Кравчук, технічний директор, ТОВ «Фірма «ТМА»

Визначена середня поляризація цукрового розчину сахарози дисперсної структури в умовах гідратації молекул зі сталим дипольним моментом. Виходячи з того, що молекулярний кристал сахарози створюється з комплексу поляризованих молекул, визначено функцію розподілу молекул і вектор їх поляризації. Визначена частота і час релаксації.

Ключові слова: гідратація, поляризація молекул, вектор поляризації, діелектрична релаксація, частота і час релаксації.

Определена средняя поляризация сахарного раствора сахарозы дисперсной структуры в условиях гидратации молекул с постоянным дипольным моментом. Исходя из того, что молекулярный кристалл сахарозы создается из комплекса поляризуемых молекул, определена функция распределения молекул и вектор их поляризации. Определена частота и время релаксации.

Ключевые слова: гидратация, поляризация молекул, вектор поляризации, диэлектрическая релаксация, частота и время релаксации.

Average polarization of sugar solution of sucrose having dispersed structure under hydration conditions for molecules with constant dipole moment is determined. On the assumption of molecular crystal of sucrose is created from a complex of polarized molecules, the function of molecules distribution and their polarization vector is determined. Time and frequency of relaxation is calculated.

Keywords: hydration, molecules polarization, polarization vector, dielectric relaxation, frequency and time of relaxation.

Сучасний стан розвитку теоретичних досліджень процесів кристалізації сахарози має різні концептуальні підходи, які розкриті, наприклад, в публікаціях [1,2,3,4,5].

З нашої точки зору, враховуючи обладнання для кристалізації сахарози і існуючу технологію, основний напрямок досліджень підтверджується публікаціями [6,7,8,9].

Виходячи з того, що процес кристалізації сахарози проходить в умовах гідратації молекул сахарози [10], а біля поверхні кристалів виявлені орієнтовані молекулярні комплекси [11], ми маємо основи вважати, що електричні явища впливають як на виникнення так і на нарощування кристалів сахарози. Враховуючи те, що процес нарощування кристалів проходить в дисперсній структурі розчину сахарози, із основних факторів, що впливають на поляризацію розчину відноситься рівень гідратації сахарози, відносно до кристалів швидкість і температуру розчину. Ці фактори ми відносимо до активних сил.

В даному випадку ми ставимо задачу визначення середньої поляризації цукрового розчину сахарози при наявності кристалів в умовах гідратації молекул зі сталим дипольним моментом. Якщо відома середня поляризація, то легко отримати значення коефіцієнтів заломлювання і поглинання як функції частоти.

Середня поляризація розчину визначається із співвідношення для середньої швидкості зміни орієнтації осей дипольних моментів як функції змінної збурюючої сили. Це співвідношення ми отримуємо із розв'язків диференційного рівняння П. Дебая, як узагальнення рівняння Ейнштейна, для визначення середнього квадрату зміщення молекули, що знаходиться у русі. Вважаємо, що вісі всіх дипольних моментів можуть обернутися лише в площині, яка містить вектор електричного поля. При цьому напрямок кожної осі в любий момент часу визначається лише єдиним кутом α , який відліковується від позитивного напрямку електричної сили.

Діелектричний стан розчину сахарози в любий момент визначається числом молекул, для яких напрямок дипольних моментів знаходяться в інтервалі кута da .

$$dz = F da \quad (1)$$

де: F – функція розподілу молекул, яку необхідно визначити.

Функція розподілу молекул залежить від кута α та від часу t , тому, що розглядається нестационарний стан. За час Δt функція F зміниться на ΔF , а число диполів в інтервалі кутів da зміниться на:

$$\Delta dz = \Delta F da \quad (2)$$

Ці зміни вважаємо фізично скінченими, хоч розглядаються як «фізично нескінченно малими».

Розглянемо вісь α і відмітимо на ній початок інтервалу da . Це дає можливість визначити число мо-

лекул сахарози, дипольні моменти яких пересікають вісь α зліва направо за інтервал часу Δt .

Число молекул складається із суми двох доданків:

– по-перше, на кожную молекулу зі сторони зовнішнього поля діє момент сили – $m E_0 \sin \alpha$,

де: m – дипольний момент;

E_0 – електрична векторна сила, що діє на диполь (комплекс, який адекватний «локальному полю Лоренца»), тобто $E_0 = E + 4\pi P / 3$ (3)

де: P – вектор поляризації комплексу молекул;

– по-друге, на кожную молекулу діє момент, обумовлений в'язкою силою, який дорівнює:

$$- 8\pi\eta r^3 \frac{d\alpha}{dt} = - \rho \frac{d\alpha}{dt} \quad (4)$$

де: $\rho = 8\pi\eta r^3$ – густина розчину;

r – радіус молекули.

За час Δt під дією зовнішніх сил середня зміна кута буде:

$$\Delta\alpha = - 1/\rho \cdot m E_0 \sin \alpha \Delta t \quad (6)$$

Відповідно куту число молекул, дипольні моменти яких пересікають вісь α зліва направо, в цьому полі буде:

$$F \Delta\alpha = - 1/\rho \cdot m E_0 \sin \alpha F \Delta t \quad (7)$$

Крім того, в результаті зіткнень кут α буде мати флуктуації на величину ϵ . Якщо середній квадрат цих флуктуацій позначити ϕ^2 , то число молекул, які пересічуть вісь α за час Δt буде:

$$\Delta n = - 1/2 \cdot \phi^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha} \quad (8)$$

де: ϕ^2 – величина середнього квадрата флуктуацій молекули.

Число векторних моментів, які перейдуть в кут α за інтервал часу Δt буде:

$$\Delta n^+ = - [1/\rho m E_0 \sin \alpha F \Delta t + 1/2 \phi^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}] \quad (9)$$

Таким чином ми би мали збільшення числа молекул в інтервалі кута $d\alpha$, якби інші молекули не залишали б цей інтервал в зоні $\alpha + d\alpha$.

З врахуванням цього число векторних моментів можна знайти розклавши вираз (9) у ряд, врахувавши два парні доданки:

$$-[1/\rho m E_0 \sin \alpha F \Delta t + 1/2 \phi^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}] - \frac{\partial}{\partial \alpha} [1/\rho m E_0 \sin \alpha F \Delta t + 1/2 \phi^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}] d\alpha \quad (10)$$

Віднявши рівняння (10) від рівняння (9), отримаємо, як змінилась кількість дипольних моментів, що знаходяться в куті $d\alpha$ за час Δt .

$$\Delta F d\alpha = \frac{\partial}{\partial \alpha} [1/\rho m E_0 \sin \alpha F \Delta t + 1/2 \phi^2 \frac{\partial F}{\partial \alpha}] d\alpha \quad (11)$$

В стаціонарному режимі, коли E_0 не залежить від часу t значення ϕ^2 можна визначити з формули (11) за допомогою співвідношення А. Ейнштейна, тому, що F в цьому випадку визначалося б відповідно до закону Максвелла-Больцмана, тобто:

$$F = C \exp (m E_0 \cos \alpha / kT), \quad (12)$$

де: C – параметр стабільного стану дисперсного розчину сахарози; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

З іншого боку, для стаціонарного стану вираз в дужках формули (11) повинен дорівнювати нулеві. Умовою цього є виконання рівності:

$$1/2 \phi^2 = 1/\rho k T \Delta t \quad (13)$$

Якщо допустити, що рівняння (11) справедливе для нестационарного режиму та поділивши його на Δt , а також замінивши $\Delta F/\Delta t$ на $\partial F/\partial t$, отримаємо диференційне рівняння для функції розподілу F для умов: $\rho = 8\pi \eta r^3$, в присутності сил в'язкого тертя молекул в розчині, а молекула є куля з радіусом r і кут повороту диполя є монотонним.

$$\rho \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \alpha} [m E_0 \sin \alpha F + kT \frac{\partial F}{\partial \alpha}] \quad (14)$$

Функція розподілу F у даному випадку визначена як функція t і α при даному значенні E_0 , тобто для одиниці виміру об'єму розчину, наприклад, об'єму, що знаходиться на границі «кристал – розчин». При прийнятих спрощеннях ρ має наближене значення.

Рівняння (14) виходить з припущення, що у кожної молекули кут повороту диполя змінюється достатньо плавно в результаті великої кількості незалежних невеликих стрибків. Безумовно, якщо враховувати стрибкоподібні зміни орієнтації дипольних молекул у просторі, які призводять до стрибків фази коливань молекулярного диполя у змінному електричному полі, то потрібно використовувати рівняння Я. І. Френкеля.

Зміну функції і розподілу по кутах при цьому можна зобразити як ряд Тейлора, в якому достатньо залишити два перших члени з першою та другою похідними. Вони мають однаковий порядок, тому що член з першою похідною містить приріст аргументу в першій степені, а він є випадковою знакозмінною величиною і в середньому малий та співмірний зі своїм середнім квадратом, помноженим на другу похідну. Між членами ряду є зв'язок, який впливає з того факту, що у стані рівноваги розв'язком рівняння є рівноважна функція Больцмана.

Дипольний момент з великою точністю пропорційний напруженості електричного поля.

Розкладемо функцію розподілу F за степенями амплітуди E_0 , позначивши її надалі через K , відкинувши степені K , які вищі за першу.

$$E_0 = K e^{-i\omega t} \quad (15)$$

де: ω – кругова частота коливань.

При цьому $F = F_0 + K F_1$ (16)

Підставивши F в рівняння (14) та прирівнявши члени з однаковими степенями K в правій та лівій частинах рівняння, ми отримаємо два рівняння для визначення F_0 та F_1 :

$$\rho \partial F_0 / \partial t - kT \partial^2 F_0 / \partial \alpha^2 = 0 \quad (17)$$

$$\rho \partial F_1 / \partial t - kT \partial^2 F_1 / \partial \alpha^2 = (m E_0 / K) \cdot \partial / \partial \alpha (F_0 \sin \alpha) \quad (18)$$

Вважаємо, що F_0 – періодична функція, яку можна розкласти в ряд.

Якщо член такого ряду має вигляд:

$$\theta_n \cos(n\alpha) \quad (19)$$

де θ_n – функція часу t , то вона повинна задовольняти рівняння:

$$\rho \partial \theta_n / \partial t + n^2 kT \theta_n = 0 \quad (20)$$

Розв'язком рівняння (20) є:

$$\theta_n = \text{const} \cdot \exp(-n^2 kT / \rho) \quad (21)$$

З рівняння (21) видно, що всі члени ряду Фур'є, які відповідають номеру $n \neq 0$, експоненціально згасають з часом. Таким чином $F_0 = A = \text{const}$.

Підставимо F_0 в рівняння (18) та замінивши

E_0 / K на $e^{-i\omega t}$ отримаємо:

$$\rho \partial F_1 / \partial t - kT \partial^2 F_1 / \partial \alpha^2 = m A e^{-i\omega t} \cos \alpha \quad (22)$$

З рівняння (22) визначимо:

$$F_1 = B + [m A / (kT - i\omega\rho)] e^{-i\omega t} \cos \alpha \quad (23)$$

де: $B = \text{const}$ для даного розчину.

З врахуванням рівнянь (22) і (23) знаходимо:

$$F = A [1 + (mK e^{-i\omega t}) / (kT - i\omega\rho) \cos \alpha] + KB \quad (24)$$

З іншої сторони закон Максвелла-Больцмана вимагає, щоб

$$F = A \exp[(mE_0 / kT) \cos \alpha] = A [1 + (mK e^{-i\omega t} / kT) \cos \alpha], \text{ тому } B = 0. \quad (25)$$

Для довільних значень ω функція розподілу молекул, напрямом вісі дипольних моментів знаходяться в інтервалі кута $d\alpha$ дорівнює:

$$F = A \{1 + [mK e^{-i\omega t} / (kT - i\omega\rho)] \cos \alpha\} \quad (26)$$

Перед тим, як розглянути середню поляризацію як функцію часу, розглянемо перехід систематичного напрямку осей диполів, утворених зовнішньою силою (моторною і термодинамічною), у випадковий, якщо сила зникає.

В умовах, коли зовнішня сила електричного поля зникає, то перехід вісі дипольних моментів має випадковий характер. Коли сила діє, то:

$$F = A [1 + (mK \cos \alpha / kT)] \quad (27)$$

При $K = 0$ для F задовольняє рівняння:

$$\rho \cdot \partial F / \partial t = kT (\partial^2 F / \partial \alpha^2), \text{ (з (14) при } E_0 = 0) \quad (28)$$

При $t = 0$ отримаємо:

$$F = A [1 + (mK \cos \alpha / kT) \exp(kT / \rho)] \quad (29)$$

Таким чином впорядковане положення молекул змінюється експоненціально з характерним часом релаксації:

$$\tau = \rho / kT \quad (30)$$

Враховуючи те, що при цьому мають місце частотні коливання іонних молекул, вплив частоти на розподіл вісі диполів особливо проявляються при $\omega\rho / kT \approx 1$ (рівняння (26)).

З врахуванням цього число молекул з дипольними моментами, що знаходяться в інтервалі кутів $d\alpha$ згідно (26) буде:

$$dz = F d\alpha = A [1 + (mK e^{-i\omega t}) / (kT - i\omega\rho) \cos \alpha] d\alpha \quad (31)$$

Тепер розглянемо основну компоненту дипольного моменту, яка співпадає з напрямком збуджуючої сили, що має величину $m \cos \alpha$

Поляризація:

$$\int_0^{2\pi} F m \cos \alpha d\alpha = A [(m^2 L e^{-i\omega t}) / (kT - i\omega\rho)] \int_0^{2\pi} \cos^2 \alpha d\alpha \quad (32)$$

З іншої сторони число молекул в 1 см^3 дорівнює:

$$\int_0^{2\pi} F d\alpha = A \int_0^{2\pi} d\alpha \quad (33)$$

Середній спостережуваний момент m молекули дорівнює:

$$m = 1/2 (m^2 K / kT) \cdot [e^{-i\omega t} / (1 - i\omega t / kT)] \quad (34)$$

У випадку, коли вісь диполів не знаходиться в одній площині зі збуджуючою силою, $1/2$ замінюється на $1/3$.

Враховуючи, що вектор електричної індукції $D = E + 4\pi P$, а число молекул в 1 см^3 дорівнює N , згідно (35) отримуємо вектор поляризації дипольних молекул.

$$P = (Nm^2 / 2 kT) \cdot E_0 / (1 - i\omega\rho / kT) = (Nm^2 / 2 kT) \cdot (1 / (1 - i\omega\rho/kT)) \cdot [E + 4\pi P/3] \quad (35)$$

Крім того, в розчині ми маємо ефект зміщення електрона з зарядом e в молекулі води і допустивши, що на молекулу припадає 1 електрон з зарядом e і квазіпружною силою f , яка дорівнює силі зміщення електрона з положення рівноваги на одиничну відстань. Тоді електрони додадуть до величини P величину:

$$Ne^2 / f \cdot [E + 4\pi P / 3] \quad (36)$$

Це справедливо при ω віддаленої від резонансної частоти електрона.

Для повної поляризації отримаємо:

$$4\pi P = [3\beta / (1 - \beta)] E \quad (37)$$

$$\text{де: } 3\beta / 4\pi = (Nm^2 / 2kT) \cdot [1 / (1 - i\omega\rho / kT)] + Ne^2 / f$$

Для електричної індукції D ми маємо:

$$D = E + 3\beta / (1 - \beta) E = [(1 + 2\beta) / (1 - \beta)] \cdot E \quad (38)$$

де: β – тангенс кута втрат.

З визначення діелектричної проникності маємо:

$$\varepsilon = (1 + 2\beta) / (1 - \beta) \quad (39)$$

При частоті $\omega \rightarrow \infty$ маємо:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty = [1 + 2(4\pi / 3)(Ne^2 / f)] / [1 - (4\pi / 3)(Ne^2 / f)] \quad (40)$$

При частоті $\omega \rightarrow 0$ маємо:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 = [1 + 2(4\pi / 3) \cdot (Ne^2 / f) + (Nm^2 / 2kT)] / [1 - (4\pi / 3) \cdot (Ne^2 / f) + (Nm^2 / 2kT)] \quad (41)$$

З рівнянь (40) і (41) отримаємо:

$$(4\pi / 3)(Ne^2 / 2f) = (\varepsilon_\infty - 1) / (\varepsilon_\infty + 2); (4\pi / 3)(Nm^2 / 2kT) = (\varepsilon_0 - 1) / (\varepsilon_0 + 2) - (\varepsilon_\infty - 1) / (\varepsilon_\infty + 2) \quad (42)$$

Діелектрична проникність дорівнює:

$$\varepsilon = [\varepsilon_0 / (\varepsilon_0 + 2) - (i\omega t / kT) \cdot (\varepsilon_\infty / \varepsilon_\infty + 2)] / [1 / (\varepsilon_0 + 2) - (i\omega \rho / kT) \cdot (1 / \varepsilon_\infty + 2)] \quad (43)$$

де: $\rho = 8\pi\eta\alpha^3$

Частота релаксації дорівнює:

$$\nu = \omega / 2\pi = kT / 2\pi\rho = kT / 16\pi^2\eta\alpha^3 \quad (44)$$

Розрахунки показують, що частота релаксації знаходиться в НВЧ діапазоні.

Час релаксації дорівнює:

$$\tau = \rho / kT = 8\pi\eta\alpha^3 / kT \quad (45)$$

Для води і водних розчинів сахарози час релаксації наближений до експериментальної поведінки розчину сахарози.

Крім того дипольний момент кристалічної сахарози перевищує дипольний момент води на 5 порядків, що дає підстави на визнання дипольного моменту молекули сахарози в розчині.

Таким чином ми визначили для випадку кристалізації чистої сахарози середню поляризацію цукрово-го розчину при наявності дипольної структури з постійним моментом, а також частоту і час релаксації.

З нашої точки зору такі умови існують на межі «кристал – розчин сахарози».

Список використаних джерел:

1. Семенов Е.В. Кристаллизация сахарозы как гравитационная коагуляция тонкой взвеси. / Е.В.Семенов, А.А.Славянский и др. //Сахар. – 2002. - №5. – С. 47-49.
2. Гнездилова А.И. Физико-химические основы меласообразования и кристаллизации лактозы и сахарозы в водных растворах. /А.И.Гнездилова, В.М. Перельгин. – Воронеж : ВГМХА. – 2002. – 91 с.
3. Силин П.М. Технология сахара. – М. : Пищевая промышленность. -1967. – 624 с.
4. Гоцадзе Г.А. Таварткиладзе Я.Н. Аналитическое исследования и математическое моделирование процесса кристаллизации. // Ж.: Теоретические основы химической технологи. – 1967. – т1. - №6. – С 876-885.
5. Семенов Е.В., Славянский А.А., Ильина В.В. Моделирование кинетики кристаллизации сахарозы. // Сахар. – 2003. - № 6. – С 37-39.
6. Штерман С.В., Тужилкин В.И. Эффективная поверхность кристаллизации и фактор экранирования в процессах массовой кристаллизации сахарозы. // Сахар. – 2008. - № 10. – С 52-58.
7. Мишук Р.Ц. Термодинамика в технологии сахара. // Сахар. -2007. - № 12. – С 27-30; 2009. №3. – С 43-46; 2010. - № 11. – С 47-49.
8. Луис Сан Мигель Бенто. Кристаллизация сахарозы и структура воды. // Bartens. – Сахар и све-кла. – 2010. - № 2. – С 10-14.
9. Кравчук А.Ф. Электричні явища в дисперсних розчинах сахарози. // Цукор України. - № 11. – С 23-26.
10. Ахумов Е.И. Гидратация сахарозы в растворах. // Журнал прикладной химии. – 1975. – 48, вып. 2. – С 458 - 460.
11. Штангесва Н.И. Удосконалення та розробка технологій виробництва кристалічного цукру та рідких цукропродуктів. // Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. К : КДУХТ. – 1996. – 52 с.
12. Дебай П. Полярные молекулы. М. : 1934. 223 с.
13. Кравчук А. Кристалізація сахарози: молекулярні взаємодії і молекулярні кристали. // Цукор України. 2011. - № 8. - С 25-32.