

УДК 539.55

М.Т. МАЛАФЕВ, канд. фіз.-мат. наук, доц., Харківський державний
університет харчування та торгівлі

Ж.В. ВОРОНЦОВА, канд. пед. наук, доц., Харківський державний
університет харчування та торгівлі

КЛАСТЕРИ У ВОДІ

Спираючись на структуру льоду запропонована модель кластерів і взаємодії молекул у них. Визначено необхідні умови існування кластерів.

Ключові слова: міжмолекулярні взаємодії, водневий зв'язок (Н - зв'язок), вигин водневого зв'язки, кластерна модель води.

Исходя из особенностей структуры льда предложена модель структуры кластеров в воде и взаимодействий молекул в них. Определены необходимые условия существования кластеров.

Ключевые слова: межмолекулярное взаимодействие, водородная связь (Н - связь), кластерная модель воды

A model of the structure of clusters of water molecules and the interactions in them based on the properties of the ice structure was proposed. The necessary conditions of existence of clusters of water were determined.

Key words: intermolecular interaction, hydrogen bonding (Н - connection), the cluster model of water.

Постановка проблеми в загальному виді

Властивості води і її аномалій широко обговорюються в літературі [1 - 3], однак дотепер не одержали належного пояснення. Спроби розібратися у властивостях води й пояснити спостережувані аномалії привели до того, що була запропоновано велика кількість моделей рідкої води: кластерні, клатратні, континуальні. Відповідно до першої моделі лід при плавленні розпадається на кластери, у яких зберігається льодоподібна структура. Між кластерами перебуває більш щільна фаза води із одиночними, незв'язаних водневими зв'язками (Н – зв'язками) молекул води. З ростом температури кластери усе більше руйнуються і їхні розміри зменшуються. У другій моделі передбачається, що під час плавлення частина молекул води попадає в порожні порожнини її льодоподібної структури, збільшуючи її щільність. У найбільш відомій континуальній моделі Попла, постулюється, що Н – зв'язки при плавленні льоду не розриваються, а лише згибаються. З ростом температури вигини водневих зв'язків у воді будуть зростати, а середня енергія міжмолекулярних зв'язків зменшуватися. Про зміни структури системи можна судити з молекулярній рухливості молекул води.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Однак, до появи роботи [4], рентгеноструктурні й інші виміри однозначно не підтверджували наявності у воді відповідних фазових структур, що не давало можливості чітко визначити клас моделі для структури води.

У роботі [4] проведені дослідження структури води в рентгенівському діапазоні надпотужного синхротронного випромінювання. У результаті виявлено 2 типи молекул води з різними середніми енергіями: групи впорядкованих молекул (до 10...100) і між ними, у границях груп, неупорядковані молекули води при загальному тетраедричному упорядкуванні для всіх молекул. Однак це групи не льодоподібних кластерів і вільних молекул води, а молекул з більше й менш сильними водневими зв'язками й, відповідно, з більше й менш у середньому вигнутими $H -$ зв'язками. Цей результат, видимо, близький до моделі води "мерехтливих кластерів" [3]. Головна відмінність від цієї моделі – немає вільних молекул, всі молекули зв'язані досить сильними $H -$ зв'язками. Тепер необхідно встановити природу відмінності зв'язків і їхнього впорядкування в цих групах, що може допомогти краще зрозуміти природу мікроструктури води, особливо поблизу точки плавлення.

Завданням даної роботи є визначення можливої структури кластерів води, виходячи з порівняння структур льоду й води.

За результатами роботи [5] можна припустити, що в упорядковану групу можуть входити молекули з упорядкованими й синхронізованими по частотах і по напрямках обертання лібраціями усередині групи - "кластера", що веде до посилення зв'язків усередині цієї групи. В іншу групу можуть входити молекули в границях, для яких коливання не синхронізовані по напрямках обертання, частотам і осям, що й веде до ослаблення й навіть розриву зв'язків між цими молекулами. Відповідно, у цих груп будуть різні енергії зв'язки і їх різні структурні параметри – міжмолекулярні відстані й вигини $H -$ зв'язків.

Для майже "вільних" і слабо впорядкованих молекул другої групи спектроскопічні лінії будуть більше широкими й слабкими, а тому можливо, що їх не завжди буде видно при деяких вимірах (наприклад, ЯМР). Асиметрія рентгеноструктурних ліній (0,28 нм) [3], видимо, у значній частині пов'язана з накладенням двох зміщених спектральних ліній різної інтенсивності й ширини для обох груп молекул. При течії води рух її шарів буде йти по самих слабких зв'язках - по границях, по слабозв'язаним і сильно неупорядкованим молекулам другої групи. Тобто, під час вимірів в'язкості ми її фактично вимірюємо для молекул другої групи. Отже, при аналізі результатів вимірів властивостей води треба завжди пам'ятати про наявність для її молекул двох різних структур.

Розглянемо можливу структуру кластерів, виходячи з порівняння структур льоду й води. У звичайному гексагональному льоді I_h є гексагональні площини, які, хоча й гофровані, мають по 3 сильні $H -$ зв'язки в ній для кожної молекули (Рис. 1). На рисунку видно по 3 гексагональні кільця у цих шарах, кожне з 6 молекул з атомами кисню в їх вершинах, типу "крісло" (Рис. 2, а). Між собою вони з'єднуються малим числом (1/4) зв'язків, перпендикулярним до цих площин з гексагональних кілець типу "ванна" (Рис. 2, б). Ці слабкі зв'язки дозволяють навіть при відносно невеликих механічних напругах у льоді переміщатися площинам друг щодо друга [2-3]. Тому, при плавленні в першу чергу будуть рватися ці зв'язки, а при розриві до чверті зв'язків ці гексагональні шари можуть легко поплисти друг щодо друга. Це погодиться з тим, що більш сильними у воді є зв'язки, коли осі $H -$ зв'язків молекул у димері води повернені на 60° і в одній

площині можуть лежати лише 3 молекули кільця (Рис. 2, а) і слабкими – без повороту й для 4 молекул в одній площині (Рис. 2, б) [3].

Внаслідок високої поляризації H – зв'язків розрив одного зв'язку в молекули води автоматично веде до ослаблення її інших зв'язків. Тому у воді, внаслідок ослаблення зв'язків і при великих кінетичних енергіях молекул, гексагональні шари будуть сильно деформуватися й послаблятися аж до повного розриву більше слабких зв'язків. Це і є причиною розвалу гексагональних шарів льоду на кластери зі зв'язаних гексагональних кілець.

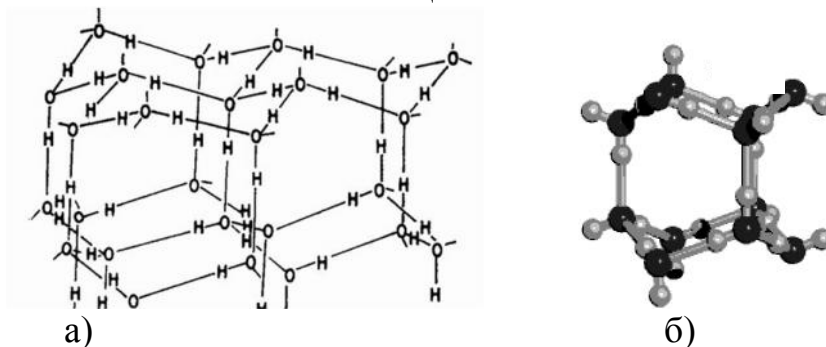


Рис. 1. Паралельні гексагональні площини у звичайному льоді I_h . – а) і модель фрагмента її структури – б)

Пятичленні кільця мають іншу структуру – майже плоску й тому такі H – зв'язки є енергетично більше слабкими. Вони можуть виникати лише короткочасно й локально в місцях руйнування структури або в клатратах. У воді внаслідок більше слабких зв'язків пятичленні кільця швидко зруйнуються, якщо у воді немає молекули включення для появи навколо її клатрата.

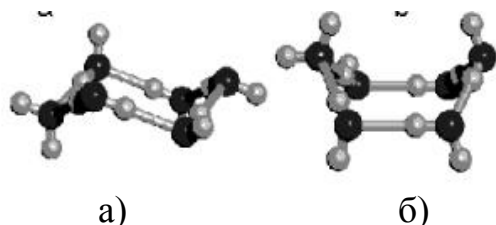


Рис. 2. Моделі гексагональних кілець типу "крісло" – а) і "ванна" – б)

Значне ослаблення амплітуд рентгеноструктурних ліній (поблизу 0,5 і 0,7 нм [3]) при 100 °С и вище може свідчити про значні колювання молекул у кільцях або навіть про руйнування кілець. Із цього можна зробити висновок про те, що експонентний член в енергії активації води [5] може бути

пов'язаний із процесом руйнування гексагональних кілець у структурі при її нагріванні й збільшенням у ній числа більш вільних слабозв'язаних молекул. Вище 100 °С кластери у воді видимо практично зруйновані й тепер для води спостерігається вже практично лінійне зменшення енергії активації з нагріванням [5].

Найбільш сильними в сітці зв'язків будуть ті H – зв'язки молекул, коли через них задіяне найбільше число зв'язків, тобто, коли через них замикаються зв'язки двох або більше сусідніх гексагональних кілець (Рис. 3 – темні атоми кисню молекул). Такі молекули будуть цементувати всю сітку зв'язків. Саме тому у воді будуть зберігатися кластери у вигляді замкнутих і зв'язаних гексагональних кілець. У мінімальному такому кластері із двох гексагональних кілець буде 10 молекул (Рис. 3, а), що погодиться з літературними даними [1-3]. Рентгеноструктурні дані також підтверджують це, оскільки у воді спостерігаються міжмолекулярні відстані в 0,28 нм, а також групи ліній поблизу

0,5 і 0,7 нм [4]. Перше число відповідає 1-му сусідові, друге - 2-му й 3-му у своєму кільці, третє - 4-му й 5-му в сусіднім зв'язаному кільці.

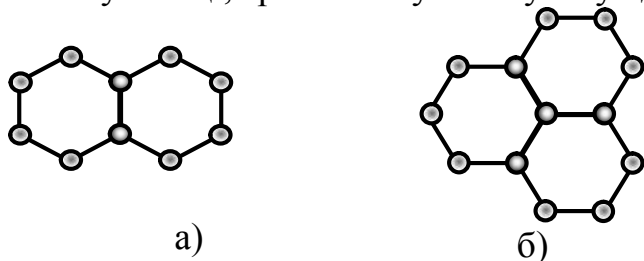


Рис. 3. Найменші кластери у воді у вигляді зв'язаних гексагональних кілець із молекул води (вид зверху, водень не показаний)

Для внутрішніх гексагональних кілець кластера число зв'язків молекули буде дорівнювати трьом. Для зовнішніх кілець кластера число зв'язків молекули буде зменшуватися до двох.

На краях кластерів можуть бути дуже більшими вигини зв'язків, що приведе до додаткового їхнього ослаблення й відриву молекул від кластерів.

Відрив однієї молекули від зовнішнього кільця кластера приведе

до ослаблення зв'язків для ще 2-3 молекул цього кільця й вони також можуть стати вільними. Ці вільні молекули тепер можуть приєднатися до іншого кластера. Однак для встановлення міцних зв'язків з новим кластером необхідно не тільки зсув молекули в підходящу позицію, але й синхронізація її коливань і обертань із сусідніми молекулами [5] у новому кластері, а також і створення повного замкнутого гексагонального кільця. Хоча в літературі обговорюються й більше екзотичні за структурою й числом молекул кластери, часто в паровому стані, коли немає зовнішніх молекул і діючих від них сил, все-таки можна чекати, що найбільш стабільними з них у воді будуть кластери із гексагональних кілець типу "крісло".

У розчинах молекули включення будуть вбудовуватися в існуючу структуру води. Залежно від числа гідрофільних і гідрофобних груп у молекулі сили зв'язків їх з водою будуть різними. Гідрофільні зв'язки утворять сильні Н - зв'язки з водою й вони зможуть у ряді випадків вбудовуватися в кластери води або приєднуватися до них. Гідрофобні зв'язки будуть сильніше взаємодіяти між собою, створюють колоїди або емульсії, а від молекул води в об'ємі відділятися клатратними стінками. У цьому випадку можна говорити про наявність у воді кластерів із клатратною структурою, тобто, що складаються з п'яти - та шестичленних кілець. Причому, у всіх роботах звичайно всі ці кільця зображуються плоскими, що особливо проблематично для шестичленних.

На закінчення можна зробити висновки, що найбільш стабільними у воді варто очікувати кластери з гексагональних кілець типу "крісло". Також при розгляді властивостей води завжди треба пам'ятати про наявність для неї, як мінімум для чистої води, двох різних груп молекул у її структурі з різними енергіями водневого зв'язку та властивостями.

Робота виконана в рамках держбюджетної роботи № 2 - 11ФБ.

Список літератури: 1. Маленков, Г. Г. Структура воды [Текст] / Г. Г. Маленков // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Химия, 1984. – С. 41 – 76. 2. Зацепина, Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина – 2-е изд. – М. : Изд-во МГУ, 1987. – 171 с. 3. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзенберг, В. Кауцман – пер. с англ. – Л. : Гидрометеиздат, 1975. – 280 с. 4. Tokushima, T. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs

[Текст] / Т. Tokushima et al. // Chem. Phys. Lett., 460, 387 – 400 (2008). 5. Малафаев Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде [Текст] / Н.Т. Малафаев // ЕЕJЕТ, Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2011.- № 4/8 (52).- С. 48-58.

Поступила в редколлегию 06.09.2011

УДК 664.834.2

М.І. ПОГОЖИХ, докт. техн. наук, проф, зав. каф.,
Харківський державний університет харчування та торгівлі

А.О. ПАК, канд. техн. наук, доц.,
Харківський державний університет харчування та торгівлі

М.А. ЧЕКАНОВ, канд. техн. наук, ст. вик.,
Харківський державний університет харчування та торгівлі

М.В. ЖЕРЕБКІН, пошук., Харківський державний університет харчування та торгівлі

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ КІНЕТИКИ ТЕМПЕРАТУРИ СИРОВИНИ ПІД ЧАС ЗТП-СУШІННЯ

Получен аналитический вид функции для кинетики температуры, аргументами которой есть продолжительность сушки, координата и температура сушильного агента.

Ключевые слова: сушка смешанным теплоподводом, функциональная емкость, кинетика температуры.

Отримано аналітичний вид функції для кінетики температури, аргументами якої є тривалість сушіння, координата та температура сушильного агента.

Ключові слова: сушіння змішаним теплопідводом, функціональна ємність, кінетика температури.

The analytic form of function for kinetics of temperature was founded. Duration of drying, coordinates and temperature of drying agent are the arguments of this function.

Key words: heat mixed transfer drying, functional capacity, kinetics of temperature.

Постановка проблеми у загальному вигляді

В Харківському державному університеті харчування та торгівлі розроблено спосіб гідротермічної обробки круп з використанням принципів сушіння змішаним теплопідводом (ЗТП-сушіння), де кінцевою продукцією є швидковідновлювані каші [1].

Отримання швидковідновлюваних каш реалізується завдяки особливостям ЗТП-сушіння. Сировина під час ЗТП-сушіння знаходиться всередині спеціального тепломасообмінного модуля – функціональної ємності (ФЄ), в якій площа теплообмінної поверхні принаймні на порядок більша площі масообмінної поверхні. Однією із особливостей даного способу зневоднення є характер кінетики температури сировини в процесі сушіння.

Кінетика температури під час ЗТП-сушіння відрізняється від інших способів S-подібним характером. На рис.1 наведений приклад типових термограм під час ЗТП-сушіння (1) та сушіння в киплячому шарі (2). Термограми сильно