

Л.А. БУЛАВІН, О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА, К.М. КОВАЛЬОВ,
М.М. ЛАЗАРЕНКО, С.Ю. ТКАЧОВ

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: kovalovkostya@univ.kiev.ua)

УДК 539.1:537.226

ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ ПРИ ДЕГІДРАТАЦІЇ ГЛЮКОЗИ

В інтервалі температур $-180-120$ °С та інтервалі частот від 5–50 кГц досліджена діелектрична проникність системи глюкоза–вода. На основі отриманих даних запропоновано фізичний механізм дегідратації глюкози. Показано, що дегідратація глюкози є послідовністю фазових переходів: переходу “моногідрат–ангідрид”, переходу “зв’язана вода–вільна вода” з виникненням водяної плівки на поверхні системи глюкоза–вода з подальшим її випаровуванням.

Ключові слова: фазовий перехід, дегідратація, діелектрична проникність, глюкоза.

1. Вступ

Дослідження властивостей глюкози мають довгу – майже двовікову історію. На початковому етапі ці дослідження були відповіддю на запити харчової промисловості. Типовою для цього етапу є стаття [1], в якій отримано фазову діаграму для водних розчинів глюкози.

На наступному етапі і до нашого часу головною метою дослідження глюкози стало вирішення проблем, що їх ставить перед фізикою медицина. Ці проблеми умовно можна поділити на дві групи. У першу групу входять проблеми, пов’язані із тим фактом, що глюкоза є однією із компонентів живого організму. При розв’язанні цієї проблеми поведінку глюкози в складі живого організму моделюють, вивчаючи властивості водних розчинів глюкози [2]. До другої групи можна віднести проблеми, пов’язані із виготовленням ліків у вигляді пігулок чи порошків, складовою яких є глюкоза. Для них важливим є питання збереження якості згаданих ліків з часом, оскільки глюкоза, як відомо, здатна інтенсивно набирати вологу із навколишнього середовища.

Як бачимо, в основі згаданих проблем знаходиться взаємодія глюкози з водою, тобто процеси гідратації та дегідратації глюкози. Раніше дегідратація глюкози досліджувалась методами диференціальної скануючої калориметрії, рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, оптичної спектроскопії, time-domain спектроскопії, мас-спектрометрії [3–6].

У зазначених роботах йшлося про окремі аспекти фізичного механізму дегідратації глюкози: аналізувалась можливість розглядати перехід “моногідрат–ангідрид” як псевдо-поліморфний, висловлювалось припущення про існування переходу склування та інше. При цьому залишалось невирішеним головне: як той чи інший із досліджуваних аспектів пов’язаний із втраатою води глюкозою.

Публікації, де б механізм дегідратації був описаний в повній мірі, нам виявити не вдалося, тому метою даної роботи є встановлення фізичного механізму дегідратації глюкози.

Для вирішення цієї задачі ми використали діелектричний метод. Ключовим аргументом при виборі цього методу став той факт, що діелектрична проникність води більше, ніж на порядок, перевищує діелектричну проникність глюкози, тому діелектричний метод є чутливим до вмісту води у системі.

© Л.А. БУЛАВІН, О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА,
К.М. КОВАЛЬОВ, М.М. ЛАЗАРЕНКО,
С.Ю. ТКАЧОВ, 2017

2. Результати експерименту

Досліджувались зразки глюкози зі вмістом води 6%. Вимірювання дійсної $\Delta\epsilon'$ та уявної ϵ'' частини комплексної діелектричної проникності проводилось за методикою, що описана в роботах [7, 8]. Результати вимірів наведені на рис. 1 та рис. 2. На цих рисунках за початок відліку прийнято значення діелектричної проникності при $T = -180^\circ\text{C}$ і частоті $\nu = \omega/2\pi = 5$ кГц.

На рис. 1 наведені температурні залежності дійсної частини $\Delta\epsilon'$ комплексної діелектричної проникності зразка. Як бачимо, на вказаній температурній залежності спостерігаються два максимуми відповідно при температурах $T_1 = 45,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ та $T_2 = 94,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Зауважимо, що при зміні частоти спостережене положення вказаних максимумів не змінюється.

На рис. 2 наведені температурні залежності уявної частини ϵ'' комплексної діелектричної проникності зразка. Як бачимо, на цих залежностях для глюкози із 6%-ним вмістом води спостерігається аналогічні максимуми, положення яких збігається із положеннями максимумів температурної залежності дійсної частини $\Delta\epsilon'$ комплексної діелектричної проникності.

З фізики фазових переходів [9] відомо, що піки, із згаданими вище ознаками, з'являються лише тоді, коли вони спричинені фазовими переходами. Отже, проведені виміри температурної залежності комплексної діелектричної проникності свідчать про те, що в дослідженій системі при вказаних вище температурах відбуваються фазові переходи. Спробуємо проаналізувати їх природу.

3. Термодинамічні фази системи “глюкоза–вода”

Як відомо [3], глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ з водою може утворювати моногідрат з хімічною формулою $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. У разі, коли кристал глюкози не містить води, то таку речовину називають ангідридом.

Окрім згаданих двох компонентів у досліджених зразках може знаходитись як вільна вода, так і розчин глюкози у воді.

Усі згадані компоненти можуть утворювати термодинамічні фази системи глюкоза–вода. Відповідно між цими фазами можливі фазові переходи.

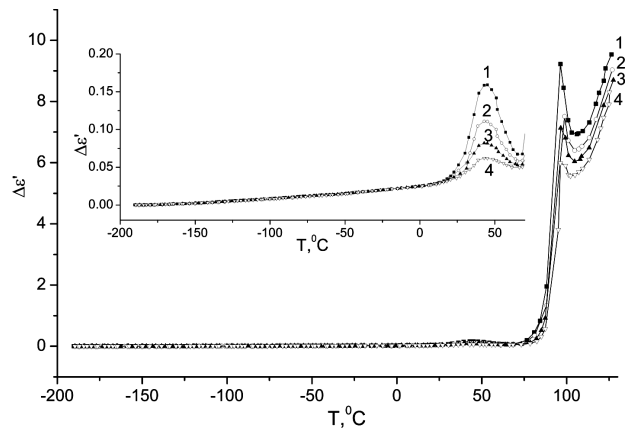


Рис. 1. Температурні залежності дійсної частини $\Delta\epsilon'$ комплексної діелектричної проникності глюкози із 6%-ним вмістом води при частотах f : 1 – 5 кГц (■); 2 – 10 кГц (○); 3 – 20 кГц (▲); 4 – 50 кГц (▽)

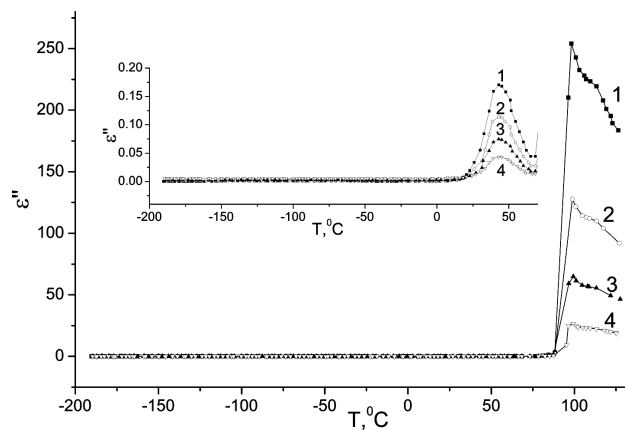


Рис. 2. Температурні залежності уявної частини ϵ'' комплексної діелектричної проникності глюкози із 6%-ним вмістом води при частотах f : 1 – 5 кГц (■); 2 – 10 кГц (○); 3 – 20 кГц (▲); 4 – 50 кГц (▽)

Переходи, що реалізуються в системі глюкоза–вода, зображені на фазовій діаграмі (див. рис. 3 [10]) в координатах температура T – концентрація глюкози C в системі. Зображену на рис. 3 фазову діаграму слід інтерпретувати таким чином. Гілка OM відповідає рівновазі між розчином і льодом, гілка MN – рівновазі між розчином і моногідратом, гілка NP – рівновазі між розчином та ангідридом.

4. Перехід “моногідрат–ангідрид”

Згідно з фазовою діаграмою, наведеною на рис. 3, в точці N відбувається фазовий перехід “моногід-

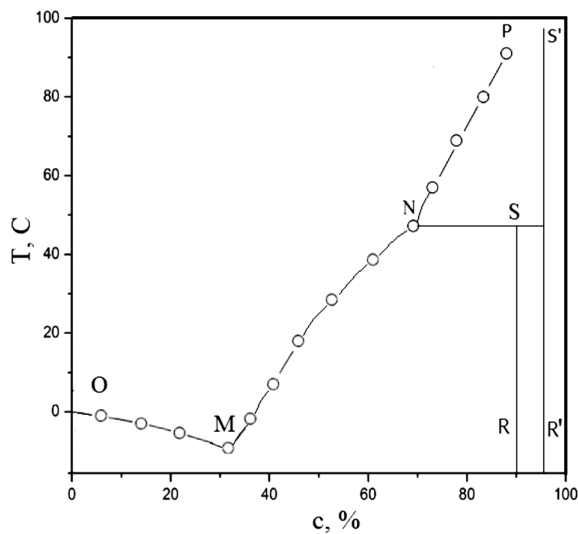


Рис. 3. Фазова діаграма системи “глюкоза–вода”

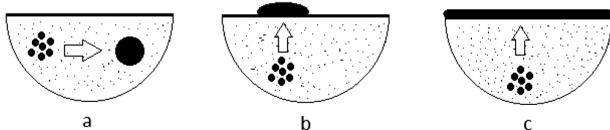


Рис. 4. Механізми утворення вільної води всередині (а) та на поверхні (b, c)

рат–ангідрид”. Це підтверджує і проведений нами експеримент. Дійсно, при температурі $T_1 = 45,0 \pm 0,5$ °С на температурних залежностях дійсної та уявної частини діелектричної проникності спостерігаються максимуми, причому температурні положення визначених максимумів не залежать від частоти, що характерно для фазових переходів на відміну від релаксаційних явищ, для яких, як правило, температурне положення піків релаксації в подібних системах залежить від частоти.

Згідно з хімічною формулою моногідрат містить 90% глюкози. При нагріванні моногідрата його хімічний склад не змінюється, тому його температурна поведінка описується лінією RS , зображеною на рис. 3, аж до температури T_1 фазового переходу “моногідрат–ангідрид”, яка відповідає температурній координаті точок N та S на фазовій діаграмі. В досліджуваному нами зразку вміст глюкози становив 94%, тому поведінка такої системи при нагріванні буде описуватися лінією $R'S'$, причому при $T < T_1$ досліджувана система складається з моногідрату та ангідриду, а при $T > T_1$ – з ангідриду та розчину води в глюкозі.

5. Перехід, пов’язаний з утворенням вільної води

Як видно з рис. 3, фазова діаграма обмежується температурою, яка відповідає точці P на ній. З отриманих нами експериментальних даних випливає, що при температурі $T_2 = 94,0 \pm 0,5$ °С спостерігається фазовий перехід.

Суттєвим є той факт, що цей перехід супроводжується аномальним (на два порядки) зростанням $\Delta\epsilon'$, яке досягає значень $\Delta\epsilon'(T) \approx 10$. Зважаючи на те, що вода має значення $\Delta\epsilon'(T) \approx 80$, можна зробити висновок, що перехід, який спостерігається при $T_2 = 94,0 \pm 0,5$ °С в системі глюкоза–вода, зумовлений виходом молекул води із розчину і утворенням вільної води. Іншими словами, ми маємо справу із переходом “зв’язана вода–вільна вода”. Це фазовий перехід першого роду. Згідно із загальноприйнятими уявленнями [11] такий перехід відбувається в два етапи: 1) спочатку в оточенні “старої” фази (А) відбувається флуктуаційне утворення зародків “нової” фази (В); 2) потім відбувається подальше зростання зародків, яке супроводжується переходом молекул води із “старої” фази (А) в “нову” фазу (В).

На рис. 4 наведена можлива схема утворення вільної води з розчину глюкози. Плоскій поверхні системи відповідає жирна пряма лінія. Молекули води зображено зафарбованими кружельцями. Зафарбовані також області вільної води.

Класична модель теорії фазових переходів: сферичний зародок фази (В), який має радіус r , утворюється в фазі (А), що займає область нескінченних розмірів [11]. Згідно з цією моделлю поведінку системи на першому етапі визначає та обставина, що на залежності термодинамічного потенціалу Φ від радіуса зародка r існує максимум термодинамічного потенціалу. Зародок із радіусом r^* , для якого спостерігається цей максимум, називають критичним. Кількість критичних зародків J , що утворюються в одиниці об’єму за одиницю часу, визначається формулою [1]:

$$J = f \exp \left[-\frac{\Phi^*(T)}{k_B T} \right], \quad (1)$$

де $f = f(T)$ – деяка функція температури.

Такий механізм фазового переходу першого роду може бути реалізований і в нашому випадку.

Ролі фаз А і В будуть відігравати відповідно розчин води в глюкозі та вільна вода (рис. 4, *a*).

Теорія фазових переходів [11] розглядає також випадки, коли зародки нової фази утворюються на поверхні системи. Перевіримо, чи реалізується цей варіант фазового переходу першого роду у нашому випадку. Зародок, що складається з вільної води, вочевидь, має форму сферичного сегмента (рис. 4, *b*). Введемо позначення: a – радіус основи сферичного сегмента, h – його висота, μ_A і μ_B – хімічні потенціали молекули води відповідно в фазах (А) і (В), σ_{AC} , σ_{BC} , σ_{AB} – питомі поверхневі термодинамічні потенціали на межах: фаза (А) – газ, фаза (В) – газ, фаза (А) – фаза (В) відповідно, ν – об’єм молекули води.

Площа S сферичної поверхні сегмента та його об’єм V визначаються формулами:

$$S = \pi(h^2 + a^2), \quad (2)$$

$$V = \frac{1}{6}\pi h(h^2 + 3a^2). \quad (3)$$

Відповідно для приросту термодинамічного потенціалу Φ , пов’язаного із утворенням зародка фази В, маємо:

$$\begin{aligned} \Phi = & -\frac{1}{6}\frac{\pi h}{\nu}(h^2 + 3a^2)(\mu_A - \mu_B) + \\ & + \pi(h^2 + a^2)\sigma_{BC} - \pi a^2(\sigma_{AC} - \sigma_{AB}). \end{aligned} \quad (4)$$

У пошуку максимуму Φ прирівнюємо нулю перші похідні величини Φ по змінних a та h :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a} = \pi a \left[2(\sigma_{BC} - \sigma_{AC} + \sigma_{AB}) - h \frac{(\mu_A - \mu_B)}{\nu} \right] = 0, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi}{\partial h} = & \pi \left[2\sigma_{BC} - \frac{1}{2}a^2 \frac{(\mu_A - \mu_B)}{\nu} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{2}h^2 \frac{(\mu_A - \mu_B)}{\nu} \right] = 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Із рівнянь (5) та (6) для значень h і a , що мали б відповідати максимуму Φ^* , маємо вирази:

$$h = \frac{2\nu(\sigma_{BC} - \sigma_{AC} + \sigma_{AB})}{\mu_A - \mu_B}, \quad (7)$$

$$a^2 = h \left(\frac{\sigma_{BC}\nu}{\mu_A - \mu_B} - h \right). \quad (8)$$

Відомо [11], що питомий поверхневий термодинамічний потенціал на межі “тверде тіло–газ” (σ_{AC}), суттєво перевищує аналогічну величину на межі “рідина–газ” (σ_{BC}) та “тверде тіло–рідина” (σ_{AB}), тобто

$$\sigma_{AC} \gg \sigma_{BC} \gg \sigma_{AB}. \quad (9)$$

Тому згідно з виразами (7) та (8) справедливими виявляються нерівності:

$$h < 0, \quad (10)$$

$$a^2 < 0, \quad (11)$$

з яких випливає, що при реальних (додатних) значеннях a і h залежність $\Phi(a, h)$, що задається формулою (4), не має максимуму. В свою чергу, це означає, що фазовий перехід відбувається без утворення критичних зародків (рис. 4, *b*), вільна вода неперервно розтікається по поверхні системи, утворюючи плівку (рис. 4, *c*).

Відсутність енергетичного бар’єра Φ^* з термодинамічної точки зору надає перевагу останньому механізму, тому можна вважати, що переважна частина води, яка звільняється з глюкози внаслідок фазового переходу, утворює плівку на поверхні глюкози.

6. Випаровування вільної води

З приводу попередніх міркувань можуть виникнути заперечення: адже вода мусить закипіти при температурі 100 °С, однак відповідного піка при цій температурі на залежностях $\varepsilon''(T)$ не спостерігається. Натомість в експерименті спостерігається плече, що проявляє себе при температурі 110 °С. На нашу думку, це плече є наслідком накладання на попередній пік з вершиною при 94 °С, ще одного піка з вершиною, що відповідає 110 °С, який зумовлений пароутворенням.

Знову скористаємось теорією фазових переходів [11]. Тепер вже йдеться про перехід “рідина–газ”, а отже, критичний зародок – це не що інше, як бульбашка, що заповнена газом. Згідно з теорією фазових переходів можна припустити, що такий зародок утворюється на межі “рідина–тверде тіло”.

Як відомо, контактний кут бульбашки θ визначається формулою:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{AB}}{\sigma_{AC}} - \frac{\sigma_{BC}}{\sigma_{AC}}. \quad (12)$$

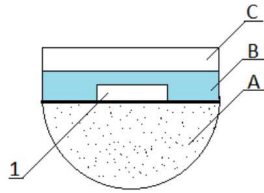


Рис. 5. Бульбашка в плівці води: 1 – бульбашка, А – тверда підкладка, В – водна плівка, С – пара

Згідно з нерівностями (9), параметри σ_{AB}/σ_{AC} та σ_{BC}/σ_{AC} є малими. У нульовому наближенні за цими параметрами маємо наближену рівність:

$$\cos \theta \approx 0, \quad (13)$$

яка визначає для бульбашки форму циліндра (рис. 5) з утворюючими, перпендикулярними до поверхні твердої підкладки.

Позначимо через a_1 радіус циліндра, h_1 – його висоту. Для приросту термодинамічного потенціалу Φ_1 , пов'язаного із виникненням бульбашки, маємо:

$$\Phi_1 = -\frac{a_1^2 \pi h_1}{\nu} (\mu_B - \mu_C) + \pi a_1^2 (\sigma_{BC} + \sigma_{AC} - \sigma_{AB}) + 2\pi a_1^2 h_1 \sigma_{BC}, \quad (14)$$

де μ_C – хімічний потенціал молекули води в парі.

Прирівнюємо нулю перші похідні від Φ_1 по a_1 та h_1 :

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial a_1} = \pi \left[2a_1 (\sigma_{AC} + \sigma_{BC} - \sigma_{AB}) - 2h_1 a_1 \frac{\mu_B - \mu_C}{\nu} + 2h_1 \sigma_{BC} \right] = 0, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial h_1} = \pi \left[2a_1 \sigma_{BC} - a_1^2 \frac{\mu_B - \mu_C}{\nu} \right] = 0. \quad (16)$$

Розв'язок системи рівнянь (15)–(16) має вигляд:

$$a_1^2 = \frac{2\sigma_{BC}\nu}{\mu_B - \mu_C}, \quad (17)$$

$$h_1 = \frac{2\nu(\sigma_{AC} + \sigma_{BC} - \sigma_{AB})}{\mu_B - \mu_C}. \quad (18)$$

Аналіз формули (14) показує, що значення a_1 та h_1 , які визначені рівняннями (17) та (18) – відповідають сідлоподібній точці. Значення Φ_1 в цій точці

$$\Phi_1(a_1, h_1) = \frac{4\sigma_{BC}^2 [\sigma_{BC} + \sigma_{AC} - \sigma_{AB}]^2 \nu^2}{(\mu_B - \mu_C)^2} \quad (19)$$

відіграє роль енергетичного бар'єра Φ^* в формулі (1).

Як відомо з термодинаміки [11], за температуру фазового переходу T_0 (наприклад, переходу фази В в фазу С) приймають температуру, за якої обидві фази (В і С) знаходяться в рівновазі, тому виконується рівність:

$$\mu_B = \mu_C. \quad (20)$$

При цьому передбачається, що згадані фази розділені нескінченною площиною.

Рівність (20) відповідає ситуації, коли фазовий перехід вже закінчився. Однак, коли цей перехід лише починається, для його протікання необхідно створити умови відхилення від рівноваги:

$$\mu_B > \mu_C. \quad (21)$$

Відповідно, в експерименті існування фазового переходу спостерігають не при T_0 , а при іншій температурі T_{10} , яка відповідає так званій границі метастабільності. За визначенням [12], згадана границя – це таке відхилення $\mu_B - \mu_C$ від рівноваги, при якому кількість критичних зародків J , що утворюються в одиниці об'єму за одиницю часу, дорівнює одиниці:

$$J = 1 \left[\frac{1}{\text{cm}^3 \text{c}} \right]. \quad (22)$$

Оскільки Φ^* залежить від $\mu_B - \mu_C$, то підставляючи значення $J = 1$ в формулу (1), можемо визначити границю метастабільності. Це дозволяє знайти температуру фазового переходу T_{10} з формули:

$$\mu_B - \mu_C = \lambda \frac{T_{10} - T_0}{T_0}, \quad (23)$$

де λ – прихована теплота пароутворення в розрахунку на одну молекулу.

На нашу думку, приведені вище міркування дозволяють зробити висновок про те, що спостережена температура фазового переходу 110°C – є температурою T_{10} , що відповідає границі метастабільності для переходу “вода–пара” в умовах, коли вода утворює плівку. В інтервалі температур $T_0 < T < T_{10}$ ми маємо справу з перегрітою водою.

7. Висновки

Проведене дослідження дозволяє стверджувати, що дегідратація глюкози пов'язана із низкою фазових переходів.

Спочатку при температурі $T_1 = 45,0 \pm 0,5$ °C в системі “глюкоза–вода” відбувається перехід “моногодрат–ангідрид”. Внаслідок цього переходу моногодрат втрачає воду, натомість система розширюється на два компоненти: кристали ангідриду глюкози та розчин води в глюкозі.

При подальшому підвищенні температури, кількість згаданого розчину зростає і при температурі $T_2 = 94,0 \pm 0,5$ °C відбувається наступний фазовий перехід, в результаті якого з розчину вивільняється вода, яка згодом утворює плівку на поверхні системи.

Далі при температурі $T_3 = 110,0 \pm 0,5$ °C відбувається випаровування води. Таке підвищене значення температури переходу “вода–пара” є наслідком того, що в стані плівки вода перегрівается за рахунок утворення зародків на межі із твердою підкладкою.

1. R.F. Jackson, C.G. Silsbee. The solubility of dextrose in water. *Scientific Papers of the Bureau of Standards* **17**, 715 (1922).
2. Л.А. Булавін, Л.Ю. Вергун, Ю.Ф. Забашта, К.О. Огороднік. Розчини сахаридів під дією магнітного поля. *УФЖ* **61**, 589 (2016).
3. O. Giron. Investigations of polymorphism and pseudo-polymorphism in pharmaceuticals by combined thermoanalytical techniques. *J. Therm. Anal. Cal.* **64**, 37 (2001).
4. M. Mathlouthi, G. Benmessaoud. B. Roge. Role of water in the polymorphic transitions of small carbohydrates. *Food chemistry* **132** (4), 1630 (2012).
5. N.S. Trasi, S.X. Boerrigter, S.R. Byrn, T.M. Carvajal. Investigating the effect of dehydration conditions on the compactability of glucose. *Int. J. Pharm.* **406**, 55 (2011).

6. H.B. Liu, X.C. Zhang. Dehydration kinetics of D-glucose monohydrate studied using THz time-domain spectroscopy. *J. Chem. Phys. Lett.* **429**, 229 (2006).
7. А.Н. Алексеев, М.М. Лазаренко, М.В. Лазаренко, К.Н. Ковалев, С.Ю. Ткачев. Исследование диэлектрических свойств в области фазового перехода жидкость–твердое тело. *Завод. Лаб. Диагн. Матер.* **82**, No. 9, 43 (2016).
8. A.N. Alekseev, L.A. Bulavin, Y.F. Zabashta, S.Yu. Tkachev. Models of hydration and isomeric transitions of glucose molecules in aqueous solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **88**, 803 (2014).
9. Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Физическая кинетика* (Наука, 1982).
10. Б.Н. Степаненко. *Курс органической химии* (Высшая школа, 1981).
11. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, 1982).
12. М. Фольмер. *Кинетика образования новой фазы* (Наука, 1986).

Одержано 08.02.17

L.A. Bulavin, O.M. Alekseev, Yu.F. Zabashta,
K.M. Kovalov, M.M. Lazarenko, S.Yu. Tkachov

PHASE TRANSITIONS AT DEHYDRATION OF GLUCOSE

S u m m a r y

The dielectric constant of the glucose–water system has been studied in the temperature interval from -180 to 120 °C and the frequency interval from 5 to 50 kHz. On the basis of the data obtained, the physical mechanism of dehydration of glucose has been proposed. The dehydration of glucose is shown to be a sequence of phase transitions: monohydrate–anhydride, fixed water–free water, the appearance of a water film on the surface of the glucose–water system, and the subsequent water evaporation.