

Министерство сельского хозяйства РФ
Мичуринский филиал
ФГБОУ ВО «Брянский государственный аграрный университет»

ХИМИЯ

Раздел 2 Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов

Раздел 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке

Учебное пособие

Брянск, 2015

УДК 54(07)
ББК 24я73
Х 46

Х 46

Химия. Раздел 2. Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов. Раздел 3. Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке /Сост. Н.А. Савелькина. – Брянск: Мичуринский филиал ФГБОУ ВО «Брянский государственный аграрный университет», 2015. - 167 с.

В учебном пособии в кратком виде изложены раздел 2 Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов и раздел 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке дисциплины Химия.

Пособие предназначено для студентов дневной и заочной формы обучения специальностей: 19.02.10 Технология продукции общественного питания, 19.02.03 Технология хлеба, макаронных и кондитерских изделий, 19.02.07 Технология молока и молочных продуктов, 19.02.08 Технология мяса и мясных продуктов.

Рецензенты:

Преподаватель химии Мичуринского филиала Брянского ГАУ Слезко А.П.

Преподаватель химии Брянского филиала Российского государственного университета Васина А.Н.

Печатается по решению методического совета Мичуринского филиала Брянского ГАУ

УДК 54(07)

ББК 24я73

Савелькина Н.А. 2015

© ФГБОУ ВО

«Брянский

государственный

аграрный университет»

Мичуринский филиал ,

2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
Введение	4
Раздел 2. Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов	5
Тема 2.1 Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния вещества.	7
Тема 2.2 Основы химической термодинамики	16
Тема 2.3 Растворы.	26
Тема 2.4 Химическая кинетика. Катализ	42
Тема 2.5 Поверхностные явления	50
Тема 2.6 Коллоидные системы	62
Тема 2.7 Микрогетерогенные системы.	103
Тема 2.8 Растворы высокомолекулярных соединений.	111
Раздел 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке.	
Тема: 3.1 Изменение сырья в пищевых продуктах при хранении.	124
Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии.	
Тема 3.2 Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии	128
Тема 3.3. Источники загрязнения пищевых продуктов	135
Лабораторные работы.	144
Литература	165

Введение

Учебное пособие по дисциплине Химия по разделу 2 Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов и разделу 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке предназначено для знакомства с теоретическим материалом. Настоящее учебное пособие предназначено для обучающихся специальностей технологии пищевых производств. В пособии широко показано взаимосвязь между различными сторонами физико-химических явлений. Большое внимание также было уделено выяснению сущности рассматриваемых явлений с помощью наглядного графического и цифрового материала, обосновывающего выводы, правила и законы химии. Пособие не загромождено математическими выкладками, которые иногда затрудняют понимание физического смысла изучаемого явления. Учебное пособие по возможности приближено к специфике технологии пищевых производств. Для активизации самостоятельной работы обучающихся с учебным пособием и содействия лучшему закреплению курса все главы пособия сопровождаются вопросами и задачами для самостоятельного решения. В необходимых случаях показаны способы решения задач.

В сжатом изложении даны темы: агрегатное состояние вещества, основы химической термодинамики, растворы, химическая кинетика. Основное внимание уделено знакомству с поверхностными явлениями, дисперсными системами, высокомолекулярными веществами, микрогетерогенными системами, коллоидными ПАВ, что обусловлено их важностью для процессов пищевой промышленности. Приведены примеры из различных пищевых производств.

В результате изучения данного раздела обучающиеся должны-

УМЕТЬ: применять основные законы химии для решения задач в области профессиональной деятельности;

использовать свойства органических веществ, дисперсных и коллоидных систем для оптимизации технологического процесса;

описывать уравнениями химических реакций процессы, лежащие в основе производства продовольственных продуктов;

проводить расчеты по химическим формулам и уравнениям реакции;

использовать лабораторную посуду и оборудование;

ЗНАТЬ: основные понятия и законы химии;

теоретические основы физической, коллоидной химии;

понятие химической кинетики и катализа;

классификацию химических реакций и закономерности их протекания;

обратимые и необратимые химические реакции, химическое равновесие, смещение химического равновесия под действием различных факторов; диссоциацию

электролитов в водных растворах, понятие о сильных и слабых электролитах;

тепловой эффект химических реакций, термохимические уравнения;

свойства растворов и коллоидных систем высокомолекулярных соединений;

дисперсные и коллоидные системы пищевых продуктов;

роль и характеристики поверхностных явлений в природных и технологических процессах; химический состав сырья пищевых продуктов и их превращения при хранении и переработке;

Учебное пособие включает основные темы раздела 2 Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов».

Тема 2.1 Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния вещества.

Тема 2.2 Основы химической термодинамики

Тема 2.3 Растворы.

Тема 2.4 Химическая кинетика. Катализ.

Тема 2.5 Поверхностные явления

Тема 2.6 Коллоидные системы

Тема 2.7 Микрогетерогенные системы.

Тема 2.8 Растворы высокомолекулярных соединений.

Раздел 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке

Тема: 3.1 Изменение сырья в пищевых продуктах при хранении. Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии.

Тема 3.2 Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии

Тема 3.3. Источники загрязнения пищевых продуктов

Знания, приобретенные студентами при изучении курса Химия базируются на знаниях, полученных при изучении дисциплин Органическая химия а в ходе дальнейшего обучения, закрепляются и углубляются при изучении специальных дисциплин.

Раздел II Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов.

Введение

Первая общая химическая теория (теория флогистона) была создана немецким химиком Г.Э Шталем (1659 - 1734). Французский химик А.Л Лавуазье заменил теорию флогистона более материалистической теорией теплорода (1789). Он установил закон сохранения вещества; положил начало работам по термохимии; первым сконструировал калориметр для определения тепловых эффектов реакций. Хотя Лавуазье считал теплоту одним из химических элементов, результаты его термохимических исследований оказали большое влияние на развитие химической науки.

М. Л Ломоносов дал физической химии определение, близкое к современному, и указал общее направление физико-химических исследований: "Физическая химия есть наука, объясняющая на основании положений и опытов физики то, что происходит в смешанных телах при химических операциях". В 1752 г. Ломоносов написал "Введение в истинную физическую химию" и читал лекции по предмету в Петербургской академии наук.

Физическая химия как наука и как предмет оформилась во второй половине XIX в., а к концу XIX в. физическая химия дополнилась тремя разделами: химическая термодинамика, химическая кинетика и электрохимия.

Физическая химия исследует законы химических процессов, успешно разрабатывается и применяет теоретические и экспериментальные методы для изучения законов протекания химических реакций во времени и законов химического равновесия. Трудно назвать область науки и практически, где бы закономерности физической химии не нашли применения и не получили развития. Так, разработка и внедрение принципиально новых видов оборудования и прогрессивных технологий для общественного питания самым тесным образом связаны с исследованием закономерностей физико-химических процессов, происходит в аппаратах для переработки пищевых продуктов и в самих продуктах. Физическая химия изучает связь между составом и свойствами веществ.

Химические процессы, протекают в повседневной жизни, на химическом производстве, в организме человека, сопровождаются различными физическими явлениями: выделяется или поглощается теплота; изменяется цвет, запах, объем; возникает электрический ток и т. д. На химическую реакцию могут оказывать влияние и физические факторы - температура, свет, давление, радиация и т. д. Например, электрический ток возникает в гальванических элементах за счёт химических превращений. Горение свечи, дров или природного газа сопровождается выделением теплоты и света. Под действием электрического тока протекают реакции электролиза. Свет инициирует многие превращения. Так, как из воды и диоксида углерода синтезируются углеводы (процесс фотосинтеза). Все это указывает на тесную взаимосвязь физических и химических явлений. Физическая химия призвана установить эту связь в ходе химических превращений. В современной физической химии выделяются самостоятельные области науки - электрохимия, фотохимия, химическая кинетика. Теоретическая часть физической химии (законы, понятия) позволяет понять сущность химических процессов,

протекающих при получении металлов и сплавов , пластмасс , химических волокон , лекарственных препаратов , неорганических веществ , пищевых продуктов , и сориентировать их на более благоприятные условия проведения .

В различных отраслях пищевой промышленности широко распространены выпаривание , сепарация , дистилляция , сушка , экстрагирование , кристаллизация и растворение . Все биохимические процессы , лежащие в основе многих пищевых производств , подчиняются законам физической химии . На методах физической химии основан определение кислотности , влажности , содержание сахара , жиров , белков и витаминов .

Основоположителем коллоидной химии принято считать английского химика Т . Грэма , который разработал методы получения и очистки коллоидных растворов . Коллоиды , по Грэму , - это вещества , которые почти лишены способности к диффузии и проникновению через полупроницаемые перепонки , а также к кристаллизации . При осторожном управлении коллоидных растворов остается клееподобная масса . Поэтому Грэм назвал класс таких веществ , как клей , желатин , гидроксид алюминия , кремниевая кислота и им подобные , коллоидами (от греч colla - клей , eidos - подробный). Отсюда и получила свое название коллоидная химия . Грэм предложил коллоидно - химическую терминологию , которая используется и в настоящее время . Так , коллоидный раствор он назвал золем , а коллоидное вещество , выделенное из раствора в виде аморфного осадка , - гелем . Учение о коллоидах ранее являлось лишь главной физической химии . Со временем коллоидная химия выделилась в самостоятельную науку .

Коллоидная химия - одна из разделов физической химии , изучающий физико - химические свойства систем , в которых одно вещество в виде отдельных частиц с размерами от 10^{-7} до 10^{-3} см распределено в другом веществе . Такие системы характеризуются большой суммарной поверхностью , что определяет особые свойства коллоидных растворов . Природные полимеры - белки , целлюлоза , крахмал , а также синтетические - полиэтилен , поливинилхлорид и др . имеют молекулы , которые по размерам соизмеримы с коллоидными частицами .

Коллоидная химия изучает такие хорошо знакомые из повседневной жизни объекты , как почва , торф , глина , бактерии , споры , активированный уголь , волокна , порошки , пыли , туманы . Для производства многих пищевых продуктов применяют методы дробления , фильтрации и адсорбции . А большинство используемого в пищевой промышленности сырья , полученных продуктов питания представляет собой или коллоидные системы , или высокомолекулярные вещества . Коллоидные растворы - это гетерогенные системы , в которых коллоидные частицы имеют высокую степень раздробленности . Отсюда следует , что их общая поверхность огромна , а поэтому коллоиды обладают высокой адсорбционной (поглотительной) способностью . Коллоиды способны к набуханию , при этом они увеличивают в объеме , например крахмал . Знание коллоидной химии позволяет создать материалы с заранее заданными свойствами . Сырье , полуфабрикаты и готовая продукция пищевой промышленности представляют собой в основном коллоидные системы . Так , коллоидно - химические процессы лежат в основе производства масла , маргарина , молока , молочных изделий , муки , теста , хлебопекарных изделий , вина , пива и т . д .

Технология приготовления пищи также основывается на коллоидно - химических процессах . Большая часть пищи человека находится в коллоидном состоянии , следовательно , кулинарные процессы имеют коллоидно - химический характер : образование пищевых студней (киселей , желе и проч .) ; осветление бульонов , основанное на явлении адсорбции и свертывания (коагуляции - характерном свойстве коллоидов) ; взбивание сливок и белков , связанное с образованием коллоидных систем - пен ; получение соусов - эмульсий (коллоидов) и т.д .

На законах физической и коллоидной химии основывается методом разрушения загрязнителей окружающей среды : сточных вод , пыли , дыма , так как они содержат взвешенные частицы вредных веществ , т. е . представляют собой коллоидные системы .

Тема 2.1 Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния вещества. Агрегатное состояние вещества. Газообразное состояние.

- 1) Общая характеристика агрегатного состояния.
- 2) Газообразное состояние. Идеальный газ. Газовые законы. Уравнение Менделеева-Клапейрона.
- 3) Молекулярно-кинетическая теория газов.
- 4) Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

1). Общая характеристика агрегатного состояния.

В зависимости от расстояния между частицами и от степени их взаимодействия, вещество может находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии. Агрегатное состояние является функцией температуры и давления. Однако это не значит, что варьируя температуру и давление, возможно реализовать для любого вещества все три агрегатные состояния. Так для CaCO_3 возможно только твердое состояние, для сахарозы, белковых веществ и др. недостижимо газообразное состояние: при нагревании они разлагаются. С другой стороны, при некоторой температуре и некотором давлении вещества могут одновременно пребывать во всех трех агрегатных состояниях. Так, при 0.0076°C сосуществуют, находятся в равновесии твердая вода (лед), жидкая вода и газообразная вода в виде насыщенного пара с давлением 4,579 мм. рт. ст. Основная черта газового состояния - малая плотность вещества, значительное расстояние между молекулами, малые силы сцепления, в результате чего газ стремится занять максимальный объем. Для жидкого состояния характерна большая плотность, сравнительно большие силы сцепления между частицами, вещество легко меняет форму, но сопротивляется изменению объема. Для твердого состояния характерно стремление частиц расположиться в строгом порядке по узлам кристаллической решетки. Рассмотрим более подробно основные свойства газообразного, жидкого и твердого состояний. Все известные вещества при изменении внешних условий (T, p) можно получить в трех основных состояниях – газообразном, жидком и твердом. Эти состояния называются **агрегатными состояниями**, а переход вещества из одного состояния в другое – **фазовым переходом**. (для некоторых веществ характерно только два состояния: это йод и нафталин).

Агрегатные состояния отличаются двумя признаками:

- 1) расстоянием между частицами.
- 2) Энергией взаимодействия этих частиц.

Газообразное состояние. Жидкое состояние. Твердое состояние.

Силы притяжения:

Маленькие

большие

большие

Е взаимодействия:

Маленькая

большая

большая

Может принимать

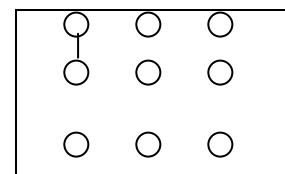
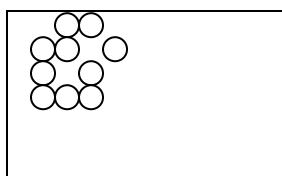
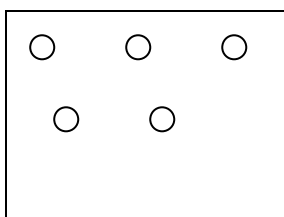
может изменять

не может изменять

Любую форму и объем

форму, но не объем

не форму не объем



Плазма – состояние вещества в котором оно находится в виде частиц (ионов, электронов атомных ядер и др.)

Пример: солнце, звезды, шаровая молния, сварка).

2) Газообразное состояние. Идеальный газ. Газовые законы. Уравнение Менделеева-Клайперона.

Для простоты рассмотрения процессов происходящих в газах пользуются понятием идеальный газ.

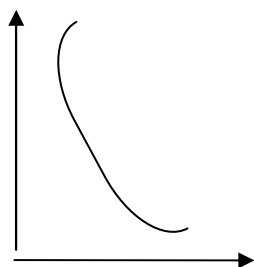
Идеальный газ – это состояние (тело) состоящее из неограниченного множества материальных точек, которых единственной формой их взаимодействия является прямое столкновение (т.е. взаимодействием между молекулами мы пренебрегаем).

Газовые законы:

Закон Бойля-Мариотта (1662-1672)

Для Данной массы идеального газа при постоянной Т произведение давления на объем всегда постоянно.

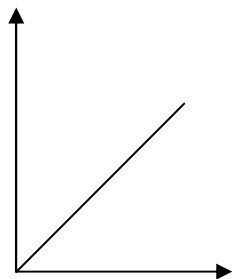
$PV=const$ график изотерма



Закон Гей-Люссака

Для данной массы идеального газа при постоянном P объеме пропорционален температуре.

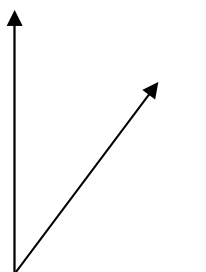
$V/T = \text{const}$ график изобара



Закон Шарля.

Для данной массы идеального газа при постоянном V давление пропорционален температуре.

$P/T = \text{const}$ график изохора



Закон Авогадро: 1811

В равных объемах газа при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул. В 1 моле любого газа содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

На основании обобщения газовых законов Клайперона в 1834 г. вывел уравнение объединенного газового закона.

$$P/V = rT$$

P – абсолютное, r, v – удельная газовая постоянная, v – удельный объем, T – температура газа.

Это уравнение позволяет производить расчеты свойств идеальных газов при условиях близких к нормальным. Но по этому уравнению газовая постоянная зависит от природы газа. Видимо Клайперону не был известен закон Авогадро.

В 1874 г. Д.И. Менделеевым было предложено универсальное уравнение состояния идеального газа, а постоянная R – называется молярной газовой постоянной.

$$PV = nRT$$

Где V – молярный объем (м^3), P – абсолютное давление (Па), T – абсолютная температура (К), $R = 8,31$ Дж/(моль.К)

3) Молекулярно-кинетическая теория газов.

В 1749 г. Ломоносов развил кинетическую теорию газов.

1) Идеальный газ состоит из упругих, шарообразных молекул не взаимодействующих между собой (кроме столкновений). Отсюда, потенциальная энергия частиц идеального газа равна нулю.

2) Движение частиц идеального газа непрерывно и хаотично.

4). Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса.

практика показывает, что приведенные ранее газовые законы не всегда могут быть использованы, т.к. обычные газы значительно отличаются по свойствам от идеального газа.

1) Наличие собственного объема.

2) Ассиметричность молекул.

3) Взаимное притяжение.

4) Непостоянство состава.

Для описания свойств обычных газов используют уравнение состояния, предложенное в 1873 г. голландским ученым **Ван-дер-Ваальсом**.

$$(P+a)(V-b) = RT$$

V

Агрегатное состояние вещества. Жидкое и твердое состояние.

1) Общая характеристика жидкого состояния.

2) Поверхностная энергия и поверхностное натяжение.

3) Вязкость жидкости.

4) Характеристика твердого состояния.

1) Общая характеристика жидкого состояния

Жидкость по многим свойствам занимает промежуточное положение между твердыми телами и газами.

По структуре жидкости существенно отличается от газов: частицы жидкости предельно сближены и в хар-ре взаимного расположения намечается некоторая упорядоченность. Но порядок в структуре жидкости относителен, он соблюдается лишь на малых расстояниях и не распространяется на отдаленные частицы, т.е. в жидкостях присутствует так называемый «ближний порядок». Он связан с наличием «дырок» в структуре жидкости, т.е. пустот в местах, где по всем признакам д. б. частица. Этим объясняется меньшая плотность жидкости, чем твердых тел.

Частицы жидкости в отличии от частиц газа, передвигаются иначе: их движение прерывистое, скачкообразное, направленное на заполнение пустот в структуре. Этим обусловлено увеличение текучести при нагревании.

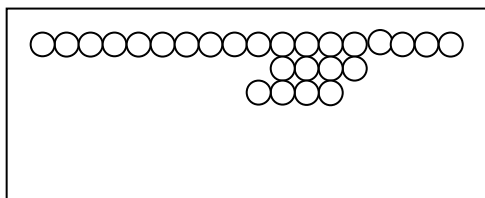
Каждая частица жидкости в течении некоторого времени колеблется около определенной точки равновесия, затем перемещается и занимает новое положение.

Силы межмолекулярного притяжения не позволяют частицам при движении далеко отходить друг от друга, поэтому жидкость занимает определенный объем.

Многие жидкости состоят из полярных молекул между которыми возникают силы взаимодействия – образуются агрегаты из 2-х и более молекул – **ассоциации** (вода, спирт, ацетон).

2) Поверхностная энергия и поверхностное натяжение

Молекулы жидкости в зависимости от их положения в ней находятся в различных условиях. Те из них, что расположены во внутренних слоях, подвержены равномерному притяжению действием сил внутреннего давления со стороны соседних молекул и равнодействующие на них силы *равны нулю*. Молекулы же, расположенные в поверхностном слое, в основном находятся под действием сил притяжения внутренних молекул и равнодействующие на них силы направлены внутрь тела.



По-видимому, поверхностные молекулы обладают по сравнению с внутренними некоторым избытком E , который позволяет им противостоять «втягивающему» действию внутренних молекул и удерживаться на поверхности тела.

Избыток энергии молекул поверхности тела называется поверхностной энергией.

Капля имеет минимальную поверхность.

Поверхностная энергия, отнесенная к площади поверхности называется натяжением.

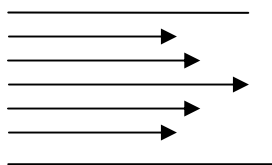
$\Delta = F/S$, где δ – поверхностное натяжение, F – поверхностная энергия, S – площадь поверхности.

Измеряется в единицах системы Си Дж/м^2 , Н/м

3) Вязкость жидкости.

Тепловое движение молекул и внутреннее давление являются причиной еще одного свойства, свойства текучих тел – внутреннего трения или иначе вязкости.

Вязкость – это свойство жидкости проявляющееся в сопротивлении жидкости при перемещении одной ее части относительно другой (при течении или перемешивании).



Течение – перемещение тонких слоев жидкости, движущихся параллельно друг другу.

Слой жидкости непосредственно прилегающий к твердой поверхности можно считать **неподвижным**. Чем дальше слой от твердой поверхности, тем больше скорость их движения.

В жидкостях вязкость обусловлена внутренним P , а в газах тепловым движением молекул. Этим объясняется зависимость вязкости от T .

У жидкостей с повышением T вязкость уменьшается, т.к. при этом уменьшается внутреннее давление, а у газов – **возрастает**, т.к. усиливается интенсивность перемещения молекул газа из слоя в слой. Вязкость характеризуется

коэффициентом вязкости, который представляет собой силу сопротивления F , возникающую между слоями текучего тела с поверхностями $S = 1\text{ м}^2$ и удалении друг от друга на расстояние $l = 1\text{ м}$ при перемещении их относительно друг от друга со скоростью $v = 1\text{ м/с}$.

Свойство тел противоположное вязкости называется **текучестью**.

4) Характеристика твердого состояния.

При достаточном охлаждении любое свойство м. б. переведено в твердое состояние, при этом частицы обладают малым запасом E , которой недостаточно даже для скачкообразных прерывистых перемещений их в объеме тела.

Кристаллические	Аморфные
Имеют определенную $T_{пл}$	Не имеют определенной $T_{пл}$
Анизотропные	Изотропные
Имеют «дальний порядок»	Имеют «ближний порядок»
Излом остроугольный	Излом гладкий
Кремень SiO_2	Горный хрусталь

По этой причине твердое тело обладает упругой формой и не сжимается.

Твердые тела подразделяются на кристаллические и аморфные.

Учитывая большое сходство аморфных тел с жидкостями, их рассматривают как переохлажденные жидкости.

Кристаллическое состояние является более устойчивым.

Кристаллические решетки.

Порядок пространственного расположения частиц (атомов, молекул, ионов) у кристаллических тел – называется **кристаллической решеткой**.

Она определяет внешние признаки кристаллического состояния.

1) $T_{пл}$

2) Геометрическую форму одиночных кристаллов.

3) **Анизотропия** – это неодинаковость физических свойств кристаллов в разных направлениях кристаллической решетки.

Анизотропия присуща не всем кристаллам. Это объясняется тем, что многие из них образуют совокупность мельчайших беспорядочно расположенных кристалликов. Это явление называется **поликристаллическостью**, а тела – **поликристаллическими**.

В природе встречаются тела представляющие собой монокристаллы, т. е. единый кристалл – **монокристаллы** (алмаз, топаз, сапфир, рубин).

В зависимости от природы частиц различают следующие решетки:
А,Б)Молекулярная – структурная единица – молекула. Она с низкой твердостью $T_{пл}$, $T_{кип}$, CO_2 , бензол, сахароза).

В)Атомная – структурной единицей являются атомы. Прочная, твердая, высокая $T_{пл}$ (алмаз, кремний, бор).

Г).Металлическая – построена из + заряженных ионов, в промежутках между ними движутся электроны (металлы) обладают теплопроводностью, пластичностью, электропроводностью.

Д), **Ионная** - + и - ионы. Большая прочность, $T_{пл}$. Растворы и расплавы хорошо проводят электрический ток.

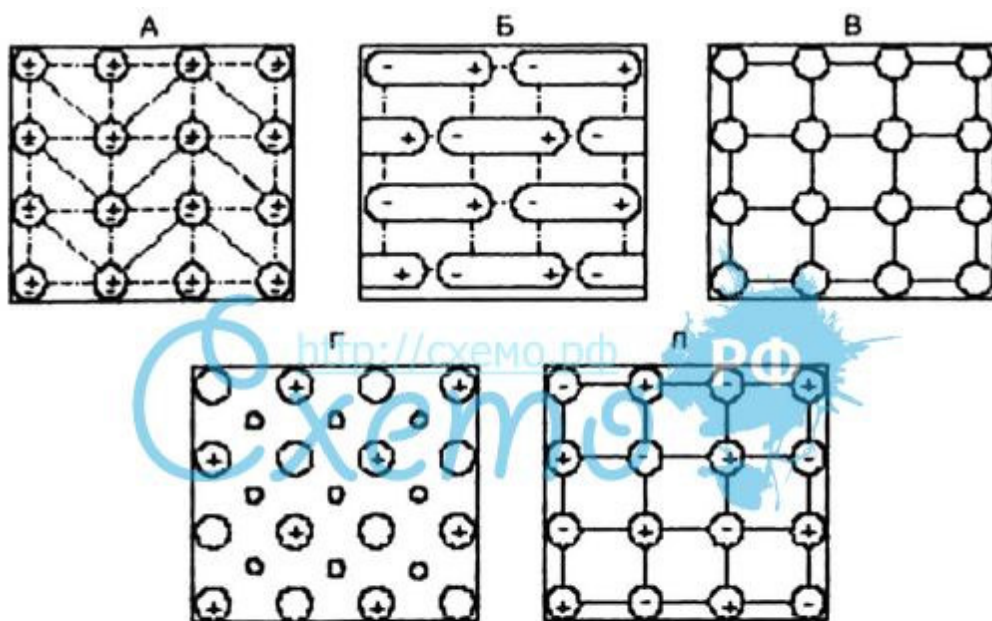


Рис. 19

Типы кристаллических решеток (схема)

А, Б — молекулярные неполярная и полярная решетки;
В, Г, Д — атомная, металлическая и ионная решетки

Полиморфизм – способность твердых и жидких кристаллов существовать в 2-х и более формах, такие формы называются полиморфными модификациями (С, сера).

Изоморфизм – способность сходных по составу веществ образовывать смешанные кристаллы (изоморфные смеси) представляющие собой твердые растворы замещения. В кристаллических структурах изоморфных смесей близкие по размеру атомы, ионы или атомные группировки замещают друг друга.

Например: В $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ К замещается на P_v и др.

В общественном питании используют тепловую обработку продуктов в вакууме (точнее - при разрежении) . Основным ее назначением является получение пищевых концентратов при сохранении физико - химических свойств их компонентов , т . е при сохранении пищевой ценности кулинарных изделий . В вакууме проводят тепловую обработку продуктов , неустойчивых к высоким температурам . Этот способ находит широкое применение при сгущении (концентрации) ценных жидких пищевых продуктов : соков , молока , бульонов , соусов . Производство таких продуктов благодаря применению выпаривания можно осуществлять централизованно и обеспечивать ими кафе , закусовые . Концентрированные продукты проще транспортировать . Перед реализацией их требуется только разбавить кипяченой водой .

Производство концентрированных продуктов осуществляется в специальных вакуум - выпарных установках . В процессе кипения продукта и отвода образовавшихся из него вторичных паров продукт постепенно сгущается (концентрация в нем сухих веществ повышается) .

Температура кипения в вакуум - выпарных установках определяется давлением ,

при котором осуществляется выпаривание. Чем ниже давление, тем ниже температура кипения жидкого продукта. В вакуум - выпарных установках, применяемых в пищевой промышленности и общественном питании, температура кипения в зависимости от назначения продукта и типа установки составляет от 20 до 85 °С.

Вопросы для самоподготовки

1. Приведите доказательства молекулярного строения газа.
2. Перечислите макро- и микроскопические свойства тела. Объясните взаимосвязь.
3. Докажите, что температура и давление, входящие в уравнение состояния идеального газа, являются абсолютными величинами.
4. Назовите свойства, отличающие реальный газ от идеального.
5. Идеальный газ сжимается неограниченно. Почему невозможно сжать так же реальный газ?
6. Что такое абсолютная шкала температур?
7. От чего зависит давление насыщенного пара?
8. Какая температура является температурой кипения?
9. Объясните на основании кинетической теории и межмолекулярного взаимодействия различие между жидкостью и газом.
10. Почему жидкости практически не сжимаемы? Какое давление необходимо, чтобы произошло значительное сжатие жидкости?
11. Почему газы не обладают поверхностью?
12. Объясните, почему невозможно существование жидкости при температуре выше критической.
13. Объясните на основании теории строения жидкости, почему теплота парообразования всегда положительная (энергия затрачивается)
14. Какие свойства жидкости сообщают ей большую вязкость?
15. Как влияет присутствие примесей в жидкости на коэффициент поверхностного натяжения?
16. Объясните как влияет увеличение внутреннего давления: а) на нормальную температуру кипения; б) на давление насыщенного пара; в) на поверхностное натяжение; г) на вязкость; д) на теплоту парообразования.
17. В чем состоит различие между аморфными и кристаллическими телами?
18. Что собой представляют вандерваальсовы силы?
19. В чем заключается различие связей в кристаллах ионного и атомного типов?
20. Что такое водородная связь?
21. Опишите тип связи в кристаллических решетках следующих тел: а) твердый диоксид углерода – сухой лед; б) алмаз в) каменная соль г) парафин (свечной); д) лед е) кусок меди.
22. Почему теплота плавления всегда положительна?
23. Объясните способность твердых тел испаряться.
24. Охарактеризовать газообразное, жидкое и твердое состояния вещества.
25. Что такое идеальные и реальные газы?
26. Написать уравнение Ван-дер-Ваальса. Каково в нем значение членов a/V^2 и b ?

Тема 2.2 Основы химической термодинамики.

1. Термодинамика
2. Термохимия
3. Теплоёмкость

1. Общая характеристика термодинамики. Основные понятия и определения. Термодинамический процесс. Внутренняя энергия. I-закон термодинамики. Термодинамические функции в основных обратимых процессах. Энтальпия.

Термодинамика – это наука, которая изучает законы взаимного превращения различных видов энергии при физических и химических процессах определяет зависимость энергетического эффекта этих процессов от условий их протекания.

Термодинамика базируется только на экспериментально обнаруженных объективных закономерностях, выраженных в двух основных началах термодинамики.

Термодинамика изучает: 1. переходы энергии из одной формы в другую, от одной части системы к другой;

2. энергетические эффекты, сопровождающие различные физические и химические процессы и зависимость их от условий протекания данных процессов;

3. возможность, направление и пределы самопроизвольного протекания процессов в рассматриваемых условиях.

Необходимо отметить, что классическая термодинамика имеет следующие ограничения:

1. термодинамика не рассматривает внутреннее строение тел и механизм протекающих в них процессов;

2. классическая термодинамика изучает только макроскопические системы;

3. в термодинамике отсутствует понятие "время".

Основные термодинамические понятия

Термодинамическая система – совокупность тел условно отделенных от окружающего мира (пример раствор в колбе).

Тела находящиеся за пределами термодинамической системой (колбой) называются **окружающей средой**.

Термодинамическая система соприкасающаяся с окружающей средой и вступающая с ней в обмен веществом и E – называется **открытой**.

Термодинамическая система лишенная обмена с окружающей средой как массой так и энергией называется **изолированной**.

Система лишенная возможности малого обмена с окружающей средой, но обменивающаяся энергией с ней называется **закрытой**.

Составная часть термодинамической системы называется **компонентом**.

Термодинамика занимается изучением форм энергии, вне зависимости от положения исследуемого тела в пространстве.

Внутренняя энергия Впервые эта форма E была описана основателем теоретической термодинамики немецким физиком Клаузиусом и названа **внутренней энергией**. Она обозначается буквой – U .

Внутренняя энергия тела (термодинамической системы) представляет собой ΣE движения и взаимодействия всевозможных частиц, из которых оно состоит: молекул, ионов, атомов, электронов, протонов, нейтронов.

$$U = E_k + E_n + E_m + E_j$$

E_k – энергия теплового движения частиц;

E_n – характеризует взаимное притяжение частиц;

E_m – характеризует состав и строение его молекул и изменяется лишь в результате химических превращений вещества - поэтому ее называют нередко химической энергией.

E_j – характеризует состав и строение ядер, атомов и изменяется лишь при ядерных превращениях вещества и называют ядерной энергией.

$$U_{\text{сист}} = U_1 + U_2 + \dots + U_k$$

Вн. к системе = Σ внутренняя E составляющей ее частей.

Современный уровень знаний позволяет даже приблизительно оценивать значение химической и ядерной энергии вещества, поэтому невозможно судить об абсолютном значении внутренней энергии тела.

Для практических целей достаточно знать изменение (Δ -) внутренней энергии тела в результате изменения его состояния т.е. при протекании процесса.

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

U_2 - конечная состояние U_1 – исходная состояние

Свойства внутренней энергии обобщаются в

I- законе термодинамики (т.е. закон сохранения энергии)

Энергия может превращаться из одной формы в другую, но не может возникать или исчезать: полная E изолированной системы постоянна.

Изменение внутренней энергии равно теплоте, поступившей в систему за вычетом работы совершенной системой над окружающей средой.

$$\Delta U = Q - W \text{ или } Q = \Delta U + W$$

Q – сообщаемая система теплоты

W – работа, совершаемая системой над окружающей средой

Теплота поступившая в систему расходуется на превращение ее внутренней энергии и совершение работы над окружающей средой.

Термодинамические функции в основных обратимых процессах. Энтальпия.

Масса V , p , T , состав равновесной термодинамической системы называется **параметрами состояния**.

Изменение параметров состояния системы называется **термодинамическим процессом**.

В зависимости от того, какой из параметров при протекании термодинамического процесса остается постоянным различают три основных термодинамических процесса:

1) **Изотермический протекает при $T = \text{const}$**

2) **Изобарический $p = \text{const}$**

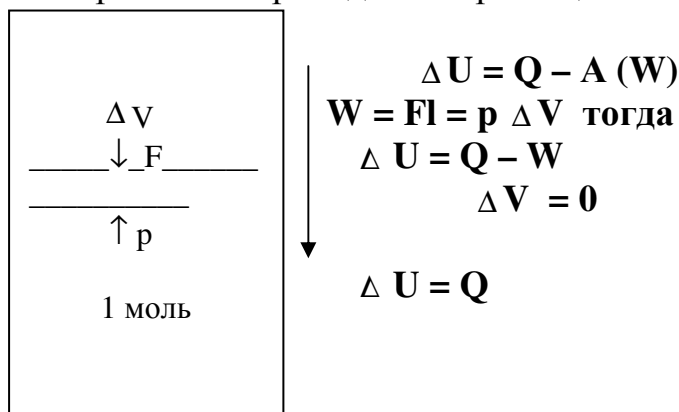
3) **Изохорический $V = \text{const}$**

3. Следствие 1. Изменение внутренней энергии в круговом процессе равно нулю

$$\Delta U = U_2 - U_1 = 0$$

1) **Изохорный $V = \text{const}$**

Здесь в этих условиях газ может совершать работу над окружающей средой т.к. его действие на поршень не приводит к перемещению последнего



2) Изотермические процессы.

$$T = \text{const}$$

Если между термодинамической системой и окружающей средой отсутствует любая изоляция (открытая система), а температура окружающей среды неизменна, то при изменении всех прочих параметров p , V , температура системы остается постоянной.

$$\Delta U = 0 \quad W_t = Q_t$$

Следовательно при изотермическом процессе ид. газа, теплота, направленная в систему, полностью превращается в работу. 1818181818

3) **Изобарический процесс $p = \text{const}$** . Если термодинамическую систему ограничить невесомой подвижной оболочкой, то изменение V , T $p = p$ окружающей среды и остается постоянной, если p в среде не изменяется. Это условие соблюдается при незафиксированном положении поршня. Тогда по I закону теплота, направленная в систему, затрачивается как на приращение внутренней энергии системы так и на совершение работы над окружающей средой

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V \quad A(W) = p \Delta V$$

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - pV_2) - (U_1 - pV_1) \quad U_1 + pV_1 = H$$

Энтальпия.

Мы рассматривали изобарный процесс, и с ним чаще всего в химии приходится иметь дело. При этом удобно пользоваться величиной энтальпией определенных соотношений

$$H = U + pV$$

При постоянной $p = \text{const}$, в ходе процесса совершается только работа расширения $A = p \Delta V$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad \Delta U = \Delta H - p \Delta V$$

сравнивая последнее уравнение с уравнением внутренней энергии

$$\Delta U = Q - A \quad \Delta H = Q_p$$

При изменениях агрегатного состояния вещества и при аллотропных переходах изменения энтальпии = по величине, но обратно по знаку теплоте соответствующего превращения.

В случае химической реакции.

Изменения энтальпии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции проведенной при постоянной температуре и постоянном давлении.

Энтальпия H – термодинамическая функция состояния химической системы, отвечающая тепловому эффекту реакции в этой системе при постоянном давлении.

Если реакция протекает с выделением теплоты (экзотермическая) изменения энтальпии системы отрицательно ($-\Delta H$),

в противном случае (эндотермическая) ($+\Delta H$).

Величину ΔH иначе называют энтальпией химической реакции.

Для сопоставления характеристик различных явлений необходимо ввести, какую-либо общую «точку отсчета».

Например, характеризуя высоту местности относительно уровня моря.

В качестве начальной точки отсчета энтальпии вещества в химической практике принята энтальпия простого вещества, считая их одинаковой для всех элементарных веществ, находящихся при нормальных условиях в устойчивом агрегатном состоянии.

Например: Cl(г), Hg(ж), I(т), S(т), O₂(г), Br(ж).

2.Термохимия

Закон Гесса и следствия из него. Теплоты образования и сгорания химических соединений. Термодинамические факторы определяющие направление химической реакции.Теплоемкость.

аздел химической термодинамики, посвященный исследованиям тепловых эффектов химических реакций, называют **термохимией**.

Обычно химические реакции проводят при постоянном ζ или p .

$$\zeta = \text{const} \quad Q_\zeta = \Delta U$$

$$p = \text{const} = \Delta U + p \Delta \zeta = \Delta H = Q_p \rightarrow \text{тепловой эффект}$$

Тепловым эффектом: химические реакции называют так, количество теплоты которое, выделяется или поглощается в необратимом процессе.

Для различных расчетов в термохимии пользуются термохимическим уравнением:

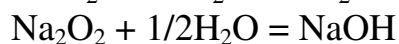
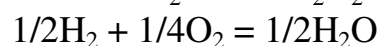
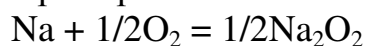


Пишут агрегатное состояние.

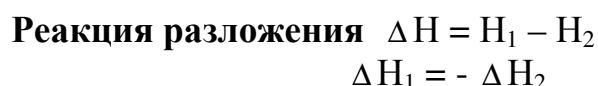
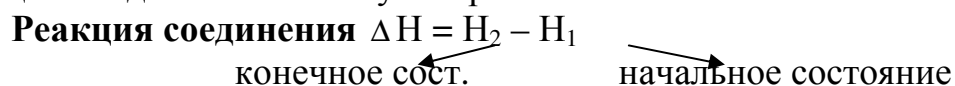
Основным законом термохимии является **закон Гесса (1840г)**

Тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состоянием системы

Пример

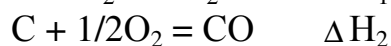


Следствие 1. Тепловой эффект реакции разложения равен тепловому эффекту реакции соединения взятому с обратным знаком.

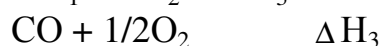


Следствие 2.

Если из одинаковых веществ получаются различные вещества, то разница между тепловыми эффектами этих реакций есть тепловой эффект перехода вещества из одного конечного состояния в другое.

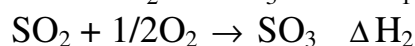
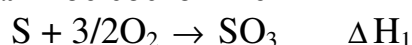


$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_3$$

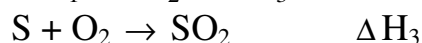


Следствие 3.

Если совершающие 2 реакции приводят из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разность между их тепловыми эффектами представляет собой переход первого начального состояния в другое начальное состояние



$$\Delta H_1 - \Delta H_2 = \Delta H_3$$



2. Теплоты образования и сгорания химических соединений.

Для расчета тепловых эффектов при стандартных условиях, пользуются стандартной теплотой образования или сгорания.

Теплотой образования – называется тепловой эффект реакции образования 1 моль данного вещества из простых веществ при

$p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и при условии, что все участники реакции находятся в устойчивых агрегатных состояниях.

Стандартное состояние $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$

$$T = 298 \text{ К } 25^\circ\text{C}$$

Стандартные теплоты образования простых веществ – приняты за 0.

$$\Delta H_{\text{обр}}^0 = \sum \Delta H_{\text{обр. кон.}} - \sum \Delta H_{\text{обр. нач.}}$$

Стандартной теплотой сгорания – называют теплоту, выделяющуюся при сгорании в атмосфере кислорода 1 моль вещества при стандартных условиях до простейших оксидов.

$$\Delta H_{\text{сг}}^0 = \sum \Delta H_{\text{сгор. нач.}} - \sum \Delta H_{\text{сгор. кон.}}$$

Стандартные теплоты сгорания простейших оксидов приняты за 0.

Термодинамические факторы определяющие направление химической реакции.

Все процессы в природе протекают самопроизвольно. И все они имеют какое-либо направление.

Так самопроизвольно теплота от нагретого тела переходит к холодному.

Закономерности такой направленности процессов не м.б. установлены I законом термодинамики.

Например:

По первому закону возможен переход теплоты от холодного тела к горячему, если общий запас ΔU не изменится.

Недостаточность I закона привело к определению II закона термодинамики.

В качестве основной формулировки можно принять

1. Постулат Клаузиуса: теплота не может переходить от холодного тела к горячему.

2. Постулат Томпсона : процесс единственным результатом которого является превращение теплоты в работу, невозможен.(нельзя создать вечный двигатель)

Переход теплоты от горячего тела к холодному идет до тех пор пока система не достигнет равновесия.

Различают обратимые и необратимые химические реакции.

(понятия «обратимые и необратимые» объяснить)

Направление в котором самопроизвольно протекает химическая реакция определяется совместным действием двух факторов.

1) **тенденцией к переходу системы в состояние наименьшей внутренней энергии (энтальпии)**

2) **тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния т.е. состояние, которое м. б. Реализовано наибольшим числом микросостояний.**

Мерой первой из этих тенденций для изображенных процессов является изменение энтальпии химической реакции.

- ΔH – указывает на уменьшение

+ ΔH – возрастание энтальпии системы

Мерой вероятности состояния системы принято считать –

Энтальпию S – величину пропорциональную логарифму, числу равновероятных микросостояний

Ед.из $S = \text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$

$$S = k \ln W$$

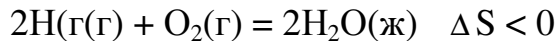
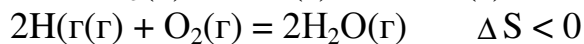
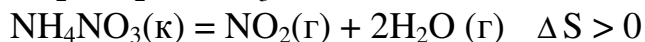
k - постоянная Больцмана

W – термодинамическое состояние системы

Из изложенного ясно, что энтальпия возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, из жидкого в газообразное, при химических реакциях, при растворении кристаллов (система стремится к беспорядку).

Напротив, все процессы в результате которых, происходит упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц) приводят к уменьшению энтропии.

Пример:



т.к. ΔH выражается в кДж/моль,

а ΔS кДж/моль.к

ΔS надо умножить на $T = T \Delta S$ кДж/моль.к

$$\Delta H = T \Delta S$$

тогда можно говорить о энтальпийном ΔH и энтропийном $T \Delta S$ факторах т.к. $> T$ усиливает беспорядок

если $\Delta S = 0$ самопроизвольно протекают процессы, где $\Delta H < 0$
 $\Delta H > 0$

если $\Delta H = 0$ самопроизвольно $\Delta S > 0$

если действуют и ΔH и $T \Delta S$ – равновесие

то можно записать $\Delta H = T \Delta S$ состояние
 $\Delta H - T \Delta S = 0$ равновесия

Самопроизвольно идут процессы

если $\Delta S > 0$ $\Delta H < 0$ ($\Delta H = H_2 - H_1 - T \Delta(S_2 - S_1)$)

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

ΔG - функцию называют изобарно-изотермическим потенциалом или энергия Гиббса

тогда условием принципиальной возможности самопроизвольного протекания химического процесса при $p = \text{const}$ будет

$$\Delta G < 0$$

ΔH	ΔS	ΔG	
-	+	-	Возможно при любой T
+	-	+	Невозможно при любой T
-	-	\pm	Возможно при $< T$
+	+	\pm	Возможно при $> T$

3. Теплоёмкость

Теплоемкость системы равна количеству теплоты, которое необходимо сообщить этой системе для ее нагревания на 1К в отсутствии полезной работы.

Среднюю теплоёмкость можно рассчитать, если известная теплота q , которая изменяет температуру системы на $\Delta T = T_2 - T_1$;

$$C_p = q / \Delta T$$

Истинная теплоемкость получается из средней теплоемкости при стремлении к нулю температурного интервала.

Удельной называют теплоемкость 1 г вещества, молярной – теплоемкость 1 моля вещества, а атомной – одного атома.

Соотношение этих теплоемкостей нетрудно установить. Например, молярная теплоемкость связана с удельным соотношением

$$C_m = C_u M,$$

Где М - молекулярная масса.

Теплоемкость не является функцией состояния системы, а зависит от характера процесса. Табличные значения теплоемкостей так же относятся к определенным условиям процесса нагревания системы. Наибольший интерес представляют теплоемкости, относящиеся к изохорному C_v и изобарному C_p процессам.

Теплоемкость зависит не только от температуры, но и от объема системы, так как между частицами системы существуют силы взаимодействия, которые изменяются при изменении расстояния между ними, т.е. при изменении объема системы. Количество теплоты, которое необходимо сообщить системе для ее нагревания на 1 К (теплоемкость), естественно, должно зависеть от сил взаимодействия между частицами, поскольку часть энергии расходуется на работу против этих сил. Таким образом, теплоемкость является функцией не только температуры, но и объема системы, поэтому в формулах для теплоемкости используют частные производные.

Теплоемкость при изохорном процессе системы равна частной производной внутренней энергии системы по температуре при постоянном объеме, а теплоемкость при изобарном процессе равна частной производной энтальпии по температуре при постоянном давлении.

В рамках классической термодинамики вопрос о теплоемкости решается формально и недостаточно глубоко. Теория теплоемкостей рассматривается с привлечением методов квантовой статистической физики. При термодинамических расчетах приходится пользоваться эмпирическими формулами зависимости теплоемкости от температуры, содержащими для каждого вещества свои экспериментально устанавливаемые коэффициенты.

В небольшом интервале температур теплоемкость можно считать постоянной.

В общественном питании такие показатели. Как теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность, необходимы при расчетах процессов тепловой и холодной обработки мяса, рыбы, овощей, а так же для создания специального технологического оборудования. Удельная теплоемкость продукта зависит от его состава, в частности от содержания воды и сухих веществ.

Различные ткани мяса имеют разные значения удельной теплоемкости, Дж/(кг*К):

Сухие вещества мышечной кани.....	1,68
Мышечная ткань	3,48
Жировая ткань (содержащая 20-30% воды)	2,97
Плотная кость	1,25
Пористая кость.....	2,97

Теплоемкость мяса (без костей) может быть определена в зависимости от содержания в нем вод, сухих веществ, жиров и их теплоемкости при данной температуре; так, теплоемкость животных жиров колеблется в пределах от 1,25 до 1,7 Дж/ (кг*К).

Теплопроводность мяса зависит не только от его состава, но и от направления теплопотока относительно длинной оси мышечных волокон. Теплопроводность мышечной ткани в направлении, параллельном волокнам, составляет около 0,88 теплопроводности в направлении, перпендикулярном волокнам. Коэффициент теплопроводности мышечной ткани в среднем 1,8 Вт/(м²*К.)

Теплоемкость мяса рыбы при температурах от 0 до 30С составляет; от 12,95 до 7,54 кДж/(кг*К) для жирных видов, от 3,2 до 2,9 кДж/(кг*К) для тощих.

При высоких температурах, вызывающих изменение физико-химических свойств белковых веществ, теплоемкость рыбы несколько увеличивается, а при температурах ниже 0С – уменьшается. Чем больше объемная масса продукта, тем выше коэффициенты температуро-и теплопроводности.

Сущность тепловых процессов в общественном питании

Производство почти всей кулинарной продукции на предприятиях общественного питания практически не может быть осуществлено без теплового воздействия . Тепловая обработка различных продуктов относится к важнейшим приемам в технологическом процессе производства кулинарных изделий . кулинарная готовность основных продуктов питания (мясных , рыбных , молочных , растительных) определяется их тепловой обработкой . Сырые овощи и фрукты при приготовлении блюд также подвергаются тепловой обработке . Нагревание продукта , осуществленное различными методами , вызывает изменение его физико - химических , структурно - механических , органолептических свойств . Важными параметрами , обуславливающими кулинарную готовность пищи , является температура и время выдержки продукта при этой температуре . Соотношение между этими параметрами должно быть оптимальным .

Движущей силой тепловых процессов является разность температур. Перенос теплоты в соответствии со вторым законом термодинамики осуществляется от более нагретого тела к менее нагретому .

Физический смысл переноса теплоты заключается в обмене энергией между молекулами , атомами и свободными электронами . Любой теплообменный процесс характеризуется прежде всего количеством теплоты , передаваемой от одного тела к другому . Закономерности теплопередачи составляют сущность всех тепловых процессов , проходящих без изменения и с изменениями агрегатного состояния вещества .

Количество теплоты , которая передается за какой -то период времени в процессе теплопередачи при наличии выраженной поверхности контакта между нагреваемыми и охлаждаемыми средами с учетом движущей силы теплообменных процессов , определяется основным уравнением теплопередачи

$$dQ = KdtSdj ,$$

Где К - коэффициент теплопередачи , Вт / (м² *К); dt - разность температур между нагреваемой средой и греющим агрегатом , или температурный напор , °С ; S- площадь поверхности теплообмена , м² ; j - продолжительность теплообмена , с .

Основное уравнение теплопередачи не может применяться лишь пр и объемном способе тепловой обработки продуктов , когда нет выраженной границы между нагреваемой и охлаждаемой средами .

В общественном питании используют главным образом искусственные источники

тепловой энергии - тепловую энергию, возникающую при сжигании твердых, жидких и газообразных видов топлива, а также электроэнергию, преобразуемую в тепловую энергию. Кроме того, применяют тепловую энергию, создаваемую за счёт целенаправленного проведения различного рода физико-химических процессов (химические реакции с поглощением или выделением теплоты, взаимодействие жидкостей и газа с твердыми или жидкими телами, сжатие или расширение газа, испарение жидкостей и т. д.) В качестве теплоносителя служит водяной пар, горячая вода, горячий воздух, топочные газы.

В последнее время широко используют высокотемпературные теплоносители - перегретую воду, минеральные масла, высококипящие органические жидкости и их пары расплавленные соли, жидкие и расплавленные металлы. В качестве охлаждающих агентов в общественном питании выступают холодная вода, холодный воздух, растворы поваренной соли, хлористого кальция, жидкий аммиак и хладоны (фреоны).

Виды обогрева теплового оборудования общественного питания можно подразделить на обогрев от теплоносителей, электрический и огневой.

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Дайте определение основным термодинамическим понятиям.
2. Сформулируйте первое начало термодинамики
3. Сформулируйте закон Гесса и перечислите его основные следствия
4. В чем заключается термодинамический и статистический смысл энтропии?
5. Какими уравнениями связаны термодинамические функции состояния системы U , S , G , H
6. Как определяют максимальный КПД тепловой машины?
7. Калориметрическая ценность пищевых продуктов (энтальпия сгорания единицы массы пищевых продуктов) может быть определена измерением теплоты, выделяющейся при горении взвешенного образца пищи при условии постоянства объема в калориметрической бомбе. Выделяющееся тепло при полном сгорании 1 г. ($3 \cdot 10^{-3}$ моля) куриного жира в этих условиях ($V = \text{const}$) составляет 10 ккал при 37°C и постоянном давлении, то есть стандартную теплоту сгорания куриного жира ($\text{кал} \cdot 2^{-1}$) при 37°C .

Реакция может быть представлена уравнением

$$C_{20}H_{32}O_2(\text{тв}) + 27O_2(\text{г}) \rightarrow 20CO_2(\text{г}) + 16H_2O(\text{ж})$$

Решение

Для определения стандартной теплоты сгорания куриного жира воспользуемся уравнением связывающим

Q_v и Q_p , т. е. $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$; $\Delta n = [20(CO_2) - 27(O_2)] = -7$ $\Delta H = -10000 + (20 - 27) \cdot 3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,987 \cdot 310,2 = -10000 - 12,9 = -10012,9 \text{ ккал. } (-41893,9 \text{ Дж})$

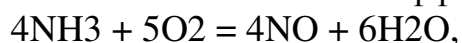
8. Определите тепловой эффект ΔH реакции $3C_2H_2 = C_6H_6$ При 75°C , зная, что при 17°C $\Delta H = -550200 \text{ кДж/моль}$, а средние молярные изобарные теплоемкости ацетилен и бензола в этом интервале температур соответственно равны $43,86 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ и $134 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$.

Решение

Пользуясь уравнением Кирхгофа, определяем: $\Delta C_p = C_2 - C_1$ $\Delta C_p = 134 - 3 \cdot 43,86 =$

$134 - 131,58 = 2,43$ Дж/моль · К Далее применив уравнение $\Delta H_T = \Delta H_{T1} + \Delta C_p(T - T1)$, получаем: $\Delta H_{075} = -550200 + 2,43(75 - 17) = -548796,38$ Дж/моль · К.

9. Вычислите тепловой эффект газофазной реакции



Если стандартные теплоты образования веществ равны: $\Delta H_{298}(\text{NH}_3) = -46$ кДж/моль $\Delta H_{298}(\text{NO}) = 90$ кДж/моль $\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -242$ кДж/моль $\Delta H_{298}(\text{O}_2) = 0$ кДж/моль

10. Приведите пример термодинамических систем, имеющих различную окружающую среду.

11. пример гомо - гетерогенных систем, где бы вода играла роль а) среды; б) фазы. Какие признаки имеет экзотермическая реакция? Приведите пример.

12. Какие виды энергии не учитываются при определении внутренней энергии термодинамической системы.

13. Какое значение принимает внутренняя энергия в случаях кругового процесса и почему?

14. Для чего нужны значения теплоты химических реакций?

15. Зависит ли изменение энтальпии системы от температуры?

16. В чем заключается неравноценность теплоты и работы?

17. Почему при данных условиях самопроизвольно могут протекать только процессы, приводящие к равновесию?

Тема 2.3 Растворы. Общая характеристика растворов.

1. Фазовые переходы. Основные понятия темы: «фаза», «число компонентов», «число степеней свободы»

2. Растворы и их характеристика. Виды растворов. Растворимость газов в жидкостях. Взаимное растворение жидкостей.

3. Растворы твердых веществ в жидкостях.

4. Диффузия и осмос.

1. Фазовые переходы. Основные понятия темы: «фаза», «число компонентов», «число степеней свободы»

-Молекулы жидких и твердых тел при изменении T переходят из одного агрегатного состояния в другое.

Переход жидкого состояния в газообразное называется **испарением**.

Переход из газообразного в жидкое – **конденсацией**.

Переход из твердого в газообразное – **сублимацией**.

Переход из газообразного в твердое – **десублимация**.

Переход из твердого в жидкое – **плавление**.

Переход из жидкого в твердое – **кристаллизация**.

Все процессы, при которых вещества переходят без изменения своего химического состава из одного агрегатного состояния в другое называется фазовыми переходами.

Фаза (Φ) – однородная часть системы, обладающая одинаковым составом, физическими и химическими свойствами и отделенная от других частей системы поверхностью раздела.

Например: вода и лед – 2 фазы

Смесь газов – 1 фаза

Системы, состоящие из нескольких фаз, называются гетерогенными.

Системы, состоящие из одной фазы, называются гомогенными.

Числом компонентов (К) называют наименьшее число индивидуальных химических веществ (компонентов) необходимое для образования всех фаз термодинамической системы.

Условия:

- 1) Каждый компонент может изменяться и существовать независимо от других компонентов.
- 2) Не все составные части учитываются при расчете числа компонентов. Например в водном растворе NaCl имеется несколько частиц (H_2O , H^+ , OH^- , Na^+ , Cl^-), но всего 2 компонента.

2) Растворы и их характеристика. Виды растворов. Растворимость газов в жидкостях. Взаимное растворение жидкостей.

Растворами называют гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух и более компонентов, состав которых может изменяться в пределах растворимости..

Различают - газообразные, жидкие, твердые растворы.

Один из компонентов раствора называют **растворителем**, а остальные **растворенными веществами**. Обычно растворителем принято считать жидкость, если раствор получен смешением последней с газами или твердыми телами. Если компоненты раствора в одинаковых агрегатных состояниях, то растворителем считают тот компонент, количество которого в системе преобладает.

Растворимость газов в жидкости зависит:

- 1) От **природы газа и растворителя**. Например в 1 л H_2O растворяется 875 NH_3
- 2) От **p**. Зависимость растворимости газов от p описывается **законом Генри**.

При постоянной T растворимость газа в жидкости прямо пропорционально p этого газа над раствором.

$C = Kp$

З-н Генри справедлив только для разбавленных растворов.

Из него следует, что при повышении растворимость газов в жидкостях увеличивается.

3) От T.

Растворение газов всегда экзотермический процесс, поэтому по принципу Ле Шателье растворимость газов в жидкостях при повышении T уменьшается (стакан с холодной водой, дыхание человека при разных T).

Взаимное растворение жидкостей:

1) растворяются друг в друге в любых соотношениях (вода – спирт, бензол – толуол).

2) Практически не растворяются (вода – бензол, вода – масло).

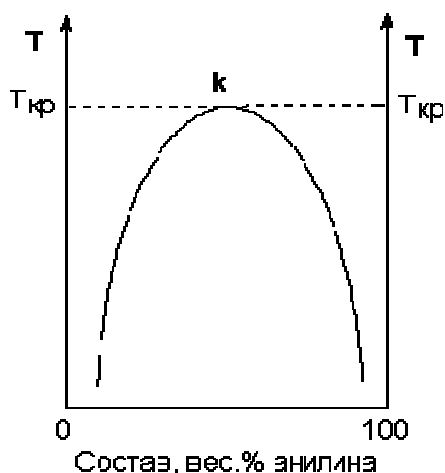
3) Растворяются ограниченно (вода – фенол, вода – анилин)

При смешивании образуется 2 слоя

1) верхний – раствор анилина в воде

2) нижний – раствор воды в анилине

При повышении или понижении T эти жидкости начинают неограниченно растворяться.



Эту T называют **критической T растворения**.

Если в систему, состоящую из 2-х несмешивающихся жидкостей ввести 3-е вещество, способное растворяться в каждой из этих жидкостей, то растворенное вещество будет распределяться между обеими жидкостями пропорционально своей растворимости в каждой из них.

Из этого следует **закон распределения**.

Вещество, способное растворяться в 2-х несмешивающихся растворителях, распределяется между ними так, что отношение его концентраций в этих растворителях при постоянной T остается постоянной, независимо от кол-ва растворенного вещества.

$$C_1/C_2=K$$

Так K распределения йода между водой и хлороформом = 130, при помощи хлороформа можно извлечь (экстрагировать) из воды преобладающую часть йода.

Способ, основанный на законе распределения, извлечения растворенного вещества из раствора при помощи другого растворителя называется **экстракцией**.

3. Растворы твердых веществ в жидкостях.

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях происходит следующим образом: под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества отрываются отдельные ионы или молекулы и равномерно распределяются по всему объему растворителя. Если растворитель соприкасается с большим количеством вещества, то через некоторое время раствор становится насыщенным.

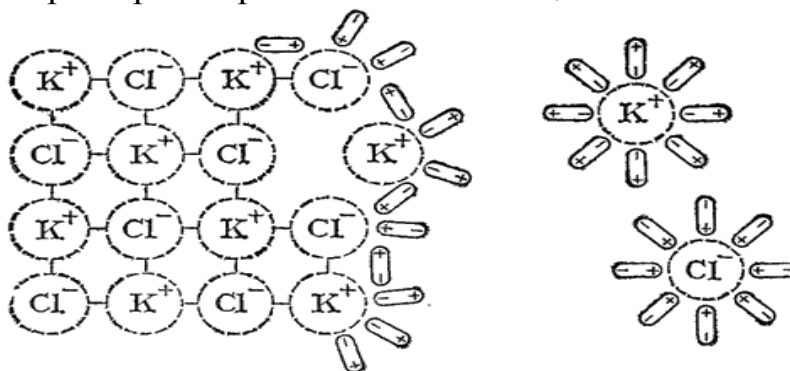


Схема процесса растворения соли

Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, называется **насыщенным**.

Раствор, в котором еще можно растворить добавочное количество данного вещества, называется **ненасыщенным**.

Растворение сопровождается тепловым эффектом: выделением или поглощением теплоты. Растворение твердых веществ в жидкости характеризуется растворимостью.

Растворимость - это масса вещества, растворенного при данной температуре в растворителе.

Растворимость вещества показывает сколько вещества может раствориться в 100 г растворителя.

Если раствор насыщенный при нагревании охладить, то получится перенасыщенный раствор. Он неустойчив, и при изменении условий выпадает в осадок.

По растворимости в воде вещества делят на три группы:

1. Хорошо растворимые. В 100 г воды растворяется более 10 г вещества.
2. Малорастворимые. В 100 г воды растворяется менее 1 г вещества.
3. Практически нерастворимые. В раствор переходит менее 0,01.

Для большинства твердых веществ растворимость увеличивается при повышении температуры

Растворение большинства твердых веществ сопровождается поглощением теплоты. Это объясняется затратой энергии на разрушение кристаллической решетки. При растворении твердых тел в воде объем системы обычно изменяется незначительно, поэтому растворимость твердых веществ не зависит от его давления.

4) Диффузия и осмос

Тепловому движению в растворах в равной мере подвержены частицы как растворимых веществ, так и растворителя. В результате этого происходит взаимная диффузия частиц растворителя и растворенных веществ, что приводит к выравниванию концентрации во всем объеме раствора. Так, при наличии в растворе двух участков с разными концентрациями $c_1 > c_2$ происходит диффузия растворенного вещества из области 1 (с большей концентрацией) в область 2 (с меньшей концентрацией), а растворителя – из области 2 в область 1

Самопроизвольный процесс перемещения вещества приводящий к выравниванию концентраций называется диффузией

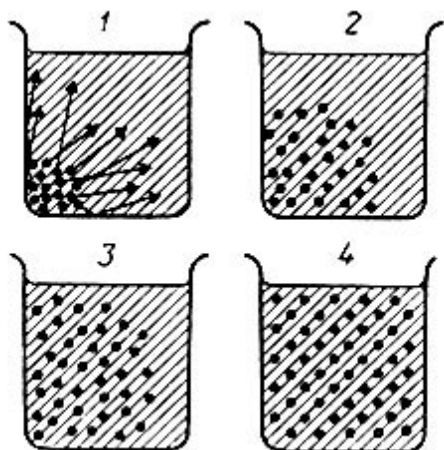
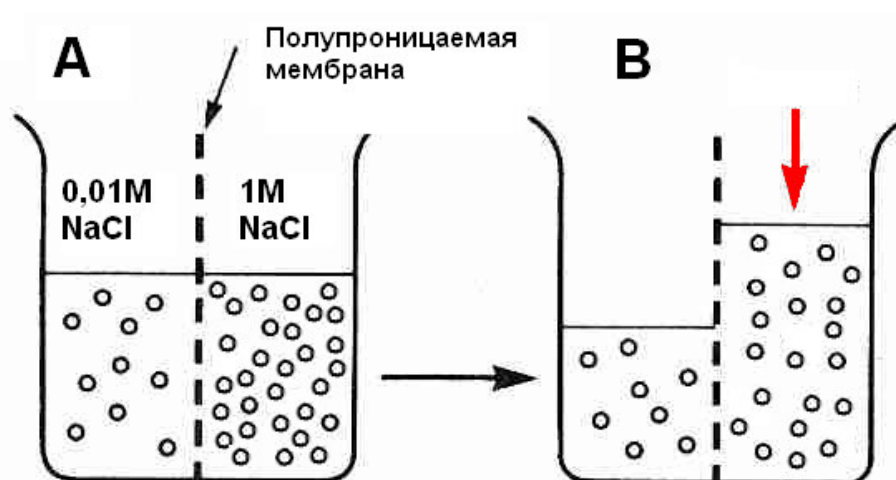


Схема процесса диффузии (К. Вилли, В. Детье): 1 - вещество (сахар) растворяется; 2 - его молекулы начинают диффундировать; 3, 4 - молекулы равномерно распределяются по всему сосуду

Если эти области отделить друг от друга перегородкой, проницаемой только для частиц растворителя и задерживающей частицы растворенного вещества, то диффузия будет односторонней. Но и в этом случае она направлена на выравнивание концентрации во всем объеме системы.

Перегородку, способную задерживать растворенные вещества, но проницаемую для растворителя, называют **полупроницаемой**. Такими свойствами по отношению к водным растворам обладают целлофан, пергамент, стенки кишечника, мочевого пузыря и т.п.

Явление самопроизвольного переноса растворителя через полупроницаемую перегородку называют осмосом.



Он сопровождает многие биологические процессы и находит широкое применение в лабораторной практике. Благодаря ему происходят обменные процессы в растениях и животных организмах. А в производстве полимеров на использовании осмоса основан один из важнейших методов контроля.

Создавая в более концентрированном растворе давление, можно воспрепятствовать осмотическому переходу растворителя через полупроницаемую перегородку.

Давление, которое требуется создать в растворе, чтобы остановить осмос из чистого растворителя в раствор, называется осмотическим давлением этого раствора.

Как следует из вышеизложенного, осмотическое давление – результат осмоса, т.е. выражение стремления системы «раствор – растворитель» к выравниванию концентрации при наличии разделяющей ее полупроницаемой перегородки. В отсутствие полупроницаемой перегородки или в случае равенства концентраций осмотическое давление отсутствует.

Изучая осмотические явления, Вант-Гофф в 1887г установил, что **осмотическое давление не зависит от природы растворителя**. В сильно разбавленных растворах неэлектролитов, сообщающихся через полупроницаемую

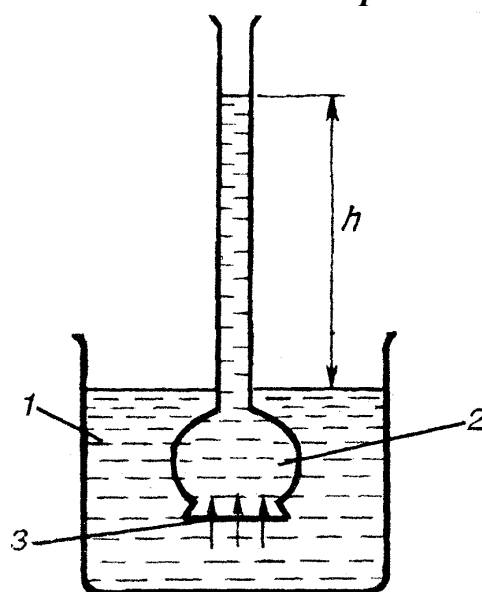
перегородку с чистым растворителем, осмотическое давление Π пропорционально молярности раствора c и T :

$$\Pi = cRT$$

Сходство этого уравнения, полученного Вант-Гоффом экспериментально, с уравнением состояния идеального газа позволило ему допустить, что существует полное подобие между поведением идеального газа и растворенного вещества. Однако это не так, поскольку движение молекул в жидкости существенно отличается от движения их в газе. К такому же результату пришли и при более тщательном исследовании осмоса, используя методы термодинамики.

Осмотическое давление измеряют в специальных приборах – **осмометрах**.

Схема осмометра



1-вода 2-осмометр, 3-полупроницаемая мембрана

Осмотическое давление равно гидростатическому давлению столба жидкости, уравновешивающему стремление растворителя проникнуть в раствор через полупроницаемую перегородку.

Измерение осмотического давления положено в основу осмотического анализа (осмометрии), широко применяемого в различных лабораторных исследованиях. Например, для определения молярной массы растворимых неэлектролитов, преобразуя выражение $\Pi = cRT$, имеем:

$$M = mRT/\Pi V$$

Где m – масса исследуемого вещества; V – объем раствора в осмометре; Π – осмотическое давление, развиваемое раствором исследуемого вещества в осмометре.

Опираясь на результаты эксперимента, Вант-Гофф пришел к выводу о пропорциональности осмотического давления не молярной, а частичной концентрации раствора. В соответствии с этим, он ввел в уравнение $\Pi = cRT$ коэффициент i , названный им изотоническим. Так, получилось выражение, приемлемое для исследования осмоса в разбавленных растворах электролитов:

$$\Pi = icRT$$

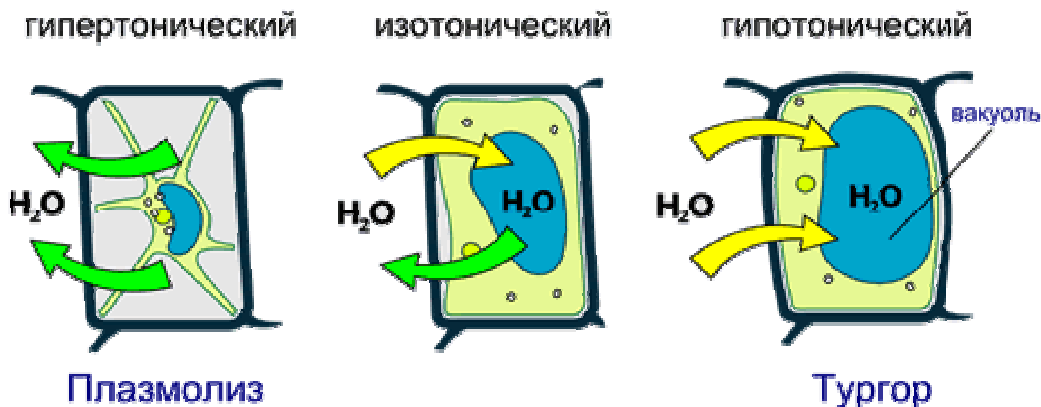
Этим выражением можно воспользоваться и при изучении поведения электролитов в растворах: для определения степени и константы диссоциации, а также коэффициента активности.

Прикладное значение осмоса не ограничивается применением его в лабораторных исследованиях. В последние годы его все шире используют на производстве. Особый интерес в этой области представляет так называемый обратный осмос (гиперфльтрация), представляющий перемещение растворителя через полупроницаемую мембрану от более концентрированного раствора к менее под действием специально создаваемого давления, превышающего разность осмотических давлений указанных растворов. В оптимальном случае таким способом можно получить практически чистый растворитель. Обратный осмос используют для очистки сточных и опреснения соленых вод, разделения некоторых растворов на компоненты и т.п. Метод, основанный на использовании обратного осмоса, выгодно отличается простотой конструктивного оформления и высокой экономичностью

Практическое значение осмоса.

1. В обмене веществ (питания клетки, не дает солям выходить из клетки);
2. Явление плазмолиза.
3. Поднятие воды по стеблю.
4. При солении, квашении овощей.

Рассмотрим роль осмоса в водном режиме растительной клетки. Осмотическое давление жидкости, контактирующей с клеткой, может быть больше, меньше либо равно осмотическому давлению внутриклеточной жидкости. Соответственно выделяют гипертонические, гипотонические и изотонические растворы. Если клетка находится в контакте с гипертоническим раствором, вода выходит из неё путём осмоса через плазматическую мембрану. Протопласт (живое содержимое клетки) при этом уменьшается в объёме, сморщивается и в конце концов отстаёт от клеточной стенки. Этот процесс называют плазмолизом. Процесс плазмолиза обычно обратим. Если клетку поместить в чистую воду или гипотонический раствор, вода путём осмоса поступает в клетку; протопласт при этом увеличивается в объёме и оказывает давление на сравнительно жёсткую клеточную стенку. Этот процесс называется тургором. Тургорное давление препятствует дальнейшему поступлению воды в клетку. Именно тургорное давление поддерживает стебли растений в вертикальном положении, придаёт растениям прочность и устойчивость. Изотонические растворы не оказывают влияния на водный режим клетки. У животных клеток нет клеточной стенки, поэтому они более чувствительны к осмотическому давлению жидкости, в которой находятся. Животные клетки имеют систему защиты, основанную на осморегуляции; организм животного стремится поддерживать осмотическое давление всех тканевых жидкостей на постоянном уровне. Например, осмотическое давление крови человека – $800\ 000\ \text{Н/м}^2$. Такое же осмотическое давление имеет 0,9 %-ный раствор хлорида натрия.



Общая характеристика растворов . Концентрация растворов . Вода как растворитель .

В общественном питании процессы растворения в производстве кулинарной продукции играют как вспомогательную роль , так и основную . Например , приготовление сахарных сиропов , рассолов являются вспомогательным процессом , но совершенно необходимым . Для выработки многих кулинарных изделий , составляющими компонентами которых являются сахар и соль , процессы растворения играют основную роль . Процесс растворения занимает важное место при производстве продукции на основе сухого сырья . Так , приготовление бульонов , мороженого , восстановленного молока , киселей , муссов из сухих полуфабрикатов может быть эффективным , если рационально проведен процесс растворения исходного сырья . Приготовление многих кулинарных изделий из концентратов также связано с растворением отдельных входящих в них компонентов

При изготовлении различных кулинарных изделий на предприятиях общественного питания необходимо учитывать содержания воды в продуктах , её физиологическую роль в клетках , влияние на сохранность продуктов , характер связи с материалом , а также иметь представление о формировании кристаллов жиров , являющихся гидрофильными структурами , содержащими в качестве основного растворителя воду , которая оказывает влияние на механические свойства продуктов . Пищевые продукты являются такими системами , в которых влага имеет различные формы связи с адсорбентом - сухим скелетом тела . Классификация форм связи влаги в коллоидных капиллярно - пористых материалах , предложенная академиком П.А . Ребиндером , учитывает природу образования и энергию связи влаги с материалом . Первая форма связи исключительно прочная : вода может быть удалена из материала только при химическом взаимодействии или особо интенсивной тепловой обработке . При вторичной форме связи влага удерживается молекулярным силовым полем или осмотическим (влага набухает) . При третьей форме связи влага удерживается в определенных количествах (влага микрокапилляров) . Природа образования форм связи влаги обуславливает и механизм ее удаления при тепловой обработке (сушке) . Так , если нужно адсорбционно связанную воду (химическая связь) превратить в пар внутри материала , требуется затратить теплоту . Влага набухает обычно перемещаясь внутри продукта и удаляется из него через стенки клеток путем диффузии .

Растворимость твердых веществ в жидкостях

В общественном питании процесс растворения во многих случаях является сопутствующим при проведении других тепловых процессов, например при адсорбции, ректификации, варке и жарке и т.д. Растворение твердых тел относят к процессам с фиксированной поверхностью фаз, так как всегда имеется выраженная граница раздела между жидкостью и твердым веществом.

Для интенсификации твердое вещество растворения измельчают, чтобы увеличить поверхность его контакта с жидкостью, поскольку процесс растворения тем эффективнее, чем большую удельную поверхность имеет твердое вещество.

Для приготовления пищи путем тепловой обработки (варка, жарка) о собой интерес представляет массопередача в твердой фазе. В этих процессах кроме массоотдачи от поверхности раздела фаз в жидкость, пар, жир (фритюр) имеет место перемещение вещества в твердой фазе - массопроводность.

Процесс массопереноса в твердых телах иногда называют стесненной диффузией. Это "стеснение" объясняет тем, что скелет, или основа, материала, из которого состоит продукт, оказывает сопротивление диффузионному потоку или даже преграждает ему путь.

Закон кинетики переноса диффундируемого вещества звучит так: количество вещества, переместившегося в твердой фазе за счет массопроводности, пропорционально коэффициенту массопроводности D_m , m^2/c , градиенту концентрации C , площади поверхности, перпендикулярной направлению потока вещества, и времени j :

$$dM = - D_m (vC/dx) dS dj.$$

В процессах варки и жарки различают направления распространения температуры и концентрации диффундируемого вещества. Температура градиент направлен от периферии продукта к его центру, а градиент концентрации - от центра к периферии. При этом диффундируемое тяжелое вещество перемещается в направлении градиента температур, а диффундируемое легкое вещество - в направлении градиента концентрации. Подобное явление получило название термодиффузия. При термодиффузии процесс массообмена может несколько затруднен вследствие противоположных направлений движения, например, влаги и паров варке, жарке, сушке.

Движение влаги в направлении градиента температур называется термовлагопроводностью. Перемещение влаги в направлении градиента концентрации является влагопроводностью, что по своему физическому смыслу равнозначно диффузии вещества.

Процесс экстракции

В общественном питании процесс экстракции используется для изменения ценных веществ, входящих в состав сложного твердого тела чаще всего пористой структуры (например, варка мясных и рыбных продуктов, овощей, фруктов и т.д.), а также при приготовлении многих напитков. Так, приготовление чая и кофе - это типичный процесс экстракции из твердых веществ (водой) компонентов, обуславливающих вкус и запах этих напитков. При этом для эффективной экстракции ценных компонентов кофе предварительно измельчают. Установлено, что число экстрактивных веществ, переходящих в воду, увеличивается почти в 1,5 раза, если размер частиц измельченного кофе составляет до 200 мкм, по

сравнению с кофе, частицы которого имеют размер 800 мкм.

При приготовлении бульонов мясо погружают в холодную воду, нагревают до кипения и варят на слабом огне. При этом способе в жидкость переходит больше экстрактивных веществ, сообщающих бульону вкус и аромат, а мясо получается более плотным и мягким. Для вторых блюд мясо погружают в горячую воду, доводят до кипения и варят, не допуская кипения, при 80-90 °С. При этом способе в жидкость переходит меньше белков и экстрактивных веществ. Бульон получается менее вкусным, но мясо - нежнее и вкуснее. Белки мяса образуют более нежные сгустки и удерживают больше влаги. Для большей эффективности процесса экстрагирования сырья можно изменить, при этом увеличивается удельная (отнесенная к единице массы сырья) активная поверхность.

Процесс экстракции основан на использовании различных пряностей, добавляемых при варке и жарке мясных, рыбных, овощных продуктов, при изготовлении соусов и приправ и вкусовые и ароматические вещества из пряностей экстрагируют в бульон или отвар.

Растворы

1. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель.
2. Буферные растворы.
3. Температура кипения и замерзания жидкости.

1. кислотно-основные свойства водных растворов кислот и оснований связаны с собственной диссоциацией воды:



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] K$$

Объединяя две постоянные K и $[\text{H}_2\text{O}]$, получаем новую постоянную величину:

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

K_{w} - называют ионным произведением воды.

$$\text{При } 25^\circ\text{C } K_{\text{w}} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\text{В чистой воде } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$\text{Тогда } K_{\text{w}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$$

Растворы, в которых $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ - называются **нейтральными растворами.**

В кислых растворах $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$

В щелочных $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$

Если, например, к чистой воде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ добавить столько кислоты, чтобы концентрация ионов водорода повысилась до 10^{-3} моль/л, то концентрация гидроксид-ионов понизится, так что произведение $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ тогда

$$[\text{H}^+] \cdot 10^{-3} = 10^{-14}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-11}$$

Кислотность или щелочность раствора можно выразить другим более удобным способом: вместо $[\text{H}^+]$ указывают ее десятичный логарифм, взятый с обратным знаком.

Эта величина называется водородным показателем и обозначается рН.

$$pH = - \lg[H^+]$$

Например, если $[H^+] = 10^{-5}$, то $pH = 5$

Отсюда $[H^+] = 10^{-7}$ $pH = 7$ (в нейтральном растворе)

$pH < 7$ – кислый раствор

$pH > 7$ – щелочной раствор

$$pH + pOH = 14$$

Для измерения рН существуют различные методы.

Приблизленно рН определяют с помощью индикатора

название индикатора	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Метиловый оранжевый	красный	оранжевый	желтый
Фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
Лакмус	красный	фиолетовый	синий

2. Буферные растворы.

Буферными называются растворы, способные сохранять значение рН при разбавлении или добавлении небольших количеств кислоты или щелочи.

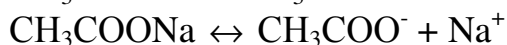
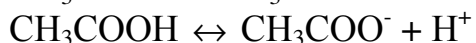
К таким растворам относят:

- 1) Растворы, содержащие слабую кислоту и соль этой кислоты и сильного основания ($CH_3COOH + CH_3COONa$);
- 2) Растворы, содержащие слабое основание и соль этого основания и сильной кислоты ($NH_4OH + NH_4Cl$);
- 3) Растворы, содержащие соли многоосновных кислот ($Na_2HPO_4 - NaH_2PO_4$)

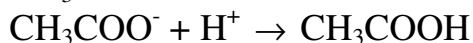
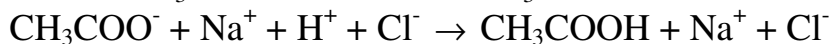
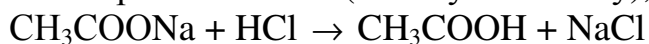
Механизм поддержания рН на одном уровне с помощью буферного раствора можно объяснить следующим образом.

Пример.

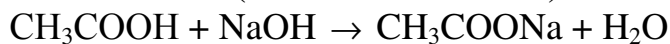
CH_3COOH и CH_3COONa



Если прибавить HCl (сильную кислоту), то



Если + $NaOH$ (сильное основание)



Формулы для расчета рН буферного раствора получают решением уравнения:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$[H^+] = K_{CH_3COOH} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$[CH_3COOH]$ равновесн. концентрации недиссоциирующих молекул.

Прологарифмировав

$$pH = pK_{CH_3COOH} - \lg \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Аналогично для систем $NH_4OH - NH_4Cl$

$$pH = 14 - pK_{NH_4OH} + \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4}}$$

Пример.

Определить pH буферного раствора, содержащего в 1л – 0,4 моль муравьиной кислоты и 1,0 моль формиата Na, если $pK_{НСОН} = 3,75$

Решение:

$$pH = 3,75 = -\lg \frac{0,4}{1,0} = 3,75 - 1,6 = 3,75 + 0,4 = 4,15$$

Величину буферного действия характеризуют с помощью буферной емкости.

Буферная емкость – это расчетная величина, равная числу молекулярных масс эквивалентна сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1л буферного раствора, чтобы pH изменился на 1.

$$B = \frac{a}{\Delta pH} \quad B = \frac{b}{\Delta pH}$$

a и b – число эквивалентных масс кислот и оснований.

3. Температура кипения и замерзания жидкости разбавленных растворов.

В отличие от чистой жидкости раствор при его охлаждении не замерзает целиком при постоянном P . При какой-то температуре из него начинают выделяться кристаллы растворителя, количество которых растет по мере охлаждения.

T кристаллизации – называют ту T при которой начинается образование кристаллов.

При кристаллизации растворов кристаллы растворителя находятся в равновесии с раствором и P пара над кристаллами растворителя = P пара над раствором.

Раствор замерзает при более низкой температуре, чем чистый растворитель.

С увеличением c раствора T зам. понижается.

Установлено, что понижение T зам. раствора прямо пропорционально его моляльной концентрации.

$$\Delta T_{зам.} = k_{зам.} m$$

m - моляльная концентрация

k - криоскопическая постоянная (“криос”- холод)

T кип.

Любая жидкость кипит при такой температуре, при которой P ее насыщенного пара равно внешнему P .

Раствор кипит при более высокой температуре, чем чистый растворитель.

С увеличением концентрации раствора $T_{кип.}$ повышается

$$\Delta T_{кип.} = k_{кип.} m$$

Повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его моляльной концентрации.

k – эбускопическая постоянная

моляльную концентрацию можно выразить:

$$m = \frac{g \cdot 1000}{ML}$$

g – m – растворяемого вещества

L – m – растворителя

M – молярная масса растворенного вещества

Значение $\Delta T_{\text{зам}}$ имеет в биологии. Клеточный сок – раствор различных органических и неорганических веществ и поэтому зимой растения не замерзают.

Солевой раствор медленнее закипает, чем чистая вода.

Растворы

1. Давление насыщенного пара на растворы. Закон Рауля.

2. Давление насыщенного пара, температура кипения, температура замерзания для неограниченного смешивающихся жидкостей.

1. Давление насыщенного пара над растворами.

При испарении жидкости над ее поверхностью появляется пар. Процесс испарения обратим одновременно с ним, идет конденсация пара, когда скорость испарения равна скорости конденсации – устанавливается равновесие и насыщенный пар при данной температуре будет иметь $P = \text{const}$.

При растворении небольшого количества какого-либо вещества снижается концентрация молекул и следовательно уменьшается число молекул вылетающих с поверхности жидкости.

В этом случае равновесие между жидкостью и паром устанавливается при более низком P по сравнению с давлением пара над чистым растворителем.

P насыщенного растворителя над раствором $< P$ над чистым растворителем.

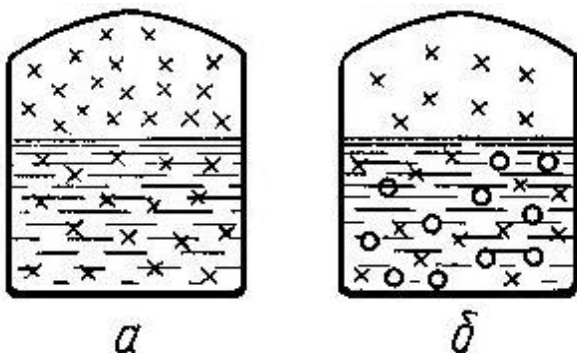


Схема испарения растворителя:

а - из чистого растворителя; б - из раствора

Чем больше концентрация раствора т.е., чем меньше молекул растворителя содержится в ед. V , тем меньше P насыщенного пара

Т.е. $P_A = kN_A$

P_A – давление насыщенного растворителя над раствором

N_A – мольная доля растворителя

Если принять, что $N_A=1$ т.е. растворенного вещества нет, то k будет равно $P_A^0 - P$ насыщенного пара над чистым растворителем.

$$P_A = P_A^0 N_A$$

Закон Рауля

Давление насыщенного пара растворителя над раствором равно давлению его над чистым растворителем, умноженным на мольную долю растворителя.

$$N_A + N_B = 1 \text{ следовательно } N_A = 1 - N_B$$

$$P_A = P_A^0(1 - N_B) \text{ или } P_A^0 - P_A = P_A^0 N_B \text{ разделив на } P_A^0$$

$$\text{отсюда } \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B$$

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле (2-я формула) растворенного вещества.

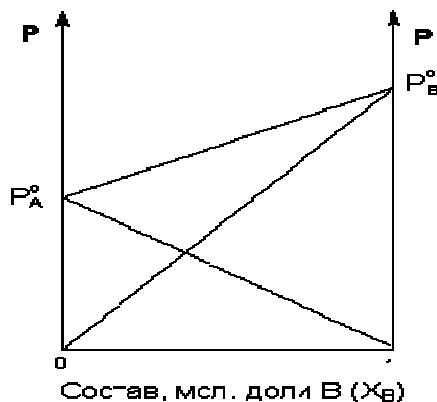
Растворы, подчиняющиеся закону Рауля, называются идеальными. Чем больше разбавлен раствор, тем больше он подчиняется закону Рауля. К растворам электролитов закон не применим.

3. P пара над растворами неограниченно смешавшихся жидкостей.

4. Если оба компонента раствора являются достаточно летучими жидкостями, то P насыщенного пара над раствором равно Σ парциальных давлений каждого компонента. $p_1 + p_2 = P_{\text{общ}}$

для идеальных растворов

$$P_{\text{общ}} = P_A^0 N_A + P_B^0 N_B = P_A + P_B$$



Для реальных растворов закон Рауля не всегда выполняется и P компонентов может быть меньше или больше, чем вычисленные по закону Рауля.

Соответственно суммарные P пара в зависимости от состава меняется не прямо пропорционально, а по более сложному закону

- 1) с положительным отклонением от закона Рауля (ацетон - CH_3COOH) (H_2O – метиловый спирт)
- 2) с отрицательным отклонением (H_2O – HNO_3) (хлороформ – ацетон)

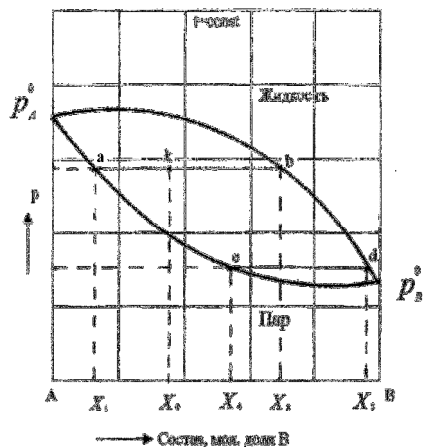
Температура кипения растворов двух жидкостей

Жидкости, у которых при одной и той же температуре $P_{\text{нас.}}$ пара различны, кипят при разных T .

Более летучая жидкость с $> P$ пара кипит при более низкой T , менее летучая жидкость с $< P$ пара. кипит при более высокой T .

Кривая 2 – характеризует состав насыщенного пара, выше кривой 2 составные компоненты находятся в состоянии пара ниже кривой 1 – жидкости между 1-2 – равновесие пар-жидкость

Взаимное расположение кривых 1 и 2, на диаграмме соответствует I закону Коновалова



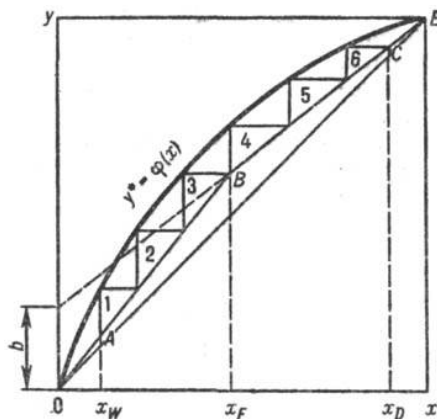
Пар по сравнению с находящейся с ним в равновесии жидкостью обогащен тем компонентом, прибавление которого к жидкости снижает ее кипение.

Рассмотрим процесс нагревания раствора определенного состава:

Жидкость закипает при x_1 , образуя пар состав которого определяется T_2 Пар обогащен компонентом В. в процессе кипения оставшаяся жидкость обогащается компонентом А

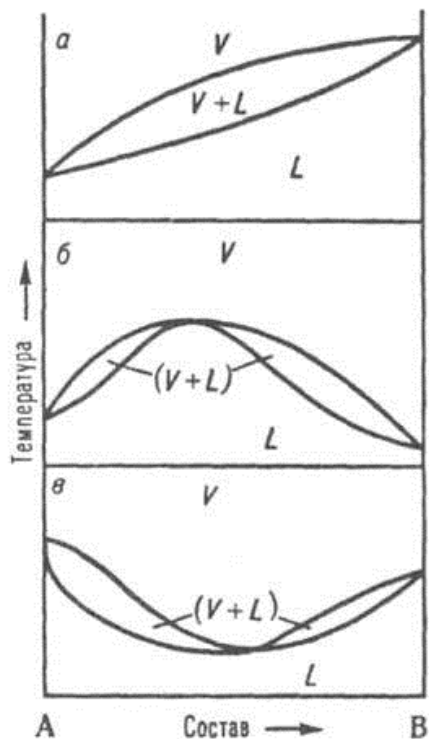
при x_4 состав паровой фазы становится равным составу исходной жидкости т.е. вся жидкость испаряется, если при каждой t отбирать тот пар (фракцию)

для выделения более летучего компонента можно применить более фракционную или дробную перегонку. Пусть точка А соответствует исходной смеси. При отборе 1- фракции получится жидкость состава В если ее довести до кипения и т.д. повторяя многократно этот процесс можно получить практически чистый компонент.



Такая перегонка называется **ректификацией**. Для некоторых растворов с положительным и – отклонением от закона Рауля существуют точки t_{\max} и t_{\min} на кривой и установлен **II закон Коновалова**

Точки t_{\max} и t_{\min} на кривых p или $(T_{\text{кип}})$ отвечают растворам, состав которых одинаков с составом равновесного с ним пара. Если составы раствора и равновесного с ним пара одинаковы, то разделить эту смесь невозможно.



Такие растворы называются **азеотропными**
Азеотропные растворы

Спирт-вода 4,43% H_2O $t = 78^\circ\text{C}$

Азотная кислота – вода 68% HNO_3 $t = 120^\circ\text{C}$

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Что общего в свойствах растворов и химических соединений ?
2. Какой из компонентов будет считаться растворителем в плазме крови , в слюне ?
3. Что происходит в точке критической температуры растворения ?
4. Можно ли приготовить насыщенный раствор анилина в воде ? Что для этого нужно сделать ?
5. Как влияет на взаимную растворимость двух жидкостей введение в систему третьего компонента ?
6. Дайте определение понятия раствор.
7. В чем сущность гидратной теории растворов Д.И. Менделеева?
- 8.. Сформулировать закон Генри.
9. Сформулировать закон Рауля. Написать три формулы, являющиеся математическим выражением этого закона.
10. Написать формулы, выражающие зависимость понижения температуры замерзания от концентрации в растворах неэлектролитов и в растворах электролитов.
11. Дать определение криоскопической и эбуллиоскопической постоянной

растворителя.

12. Дать определение осмоса и осмотического давления.
13. Написать формулы осмотического давления для растворов неэлектролитов и для растворов электролитов.
14. Чем объясняется возможность повышения и уменьшения растворимости твердых веществ с ростом температуры ?
15. Как изменится концентрация насыщенного раствора при добавлении некоторого количества растворителя при постоянной температуре ?
16. Как влияет полярность вещества на их взаимную растворимость ?
17. В результате какого процесса происходит засахаривание варенья ?
18. Опишите осмотические процессы, происходящие при заваривании пакетированного чая.
19. Что такое процесс экстракции ? Какую роль он играет в общественном питании ? Приведите пример
20. Как можно понизить давление насыщенного пара ?
21. Как влияет увеличение концентрации раствора на давление насыщенного пара ?
22. Чем объяснить тот факт, что повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания раствора не зависят от природы вещества ?
23. Благодаря чему происходит очищение воды при многократных циклах ее замораживания и размораживания ?
24. Найти молярную концентрацию ионов H^+ в водных растворах, в которых концентрация гидроксид-ионов (в моль/л) составляет: а) 10^{-4} ;
25. Найти молярную концентрацию ионов OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: а) 10^{-3} ;
26. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов H^+ (в моль/л) равна: а) $2 \cdot 10^{-7}$; б) $8,1 \cdot 10^{-3}$;
27. Вычислить рН растворов, в которых концентрация ионов OH^- (в моль/л) равна: а) $4,6 \cdot 10^{-4}$; б) $5 \cdot 10^{-6}$;

Тема 2.4. Химическая кинетика. Катализ

Химическая кинетика

1. Скорость и константа скорости химической реакции. Закон действия масс и кинетическое уравнение реакций.
2. Молекулярность и порядок реакций.
3. Зависимость скорости реакции от температуры. Правило Вант-Гоффа,
4. Энергия активации
5. Цепные и фотохимические реакции.

1. Химические реакции могут протекать с различными скоростями.

За несколько секунд (разложением взрывчатых веществ)

Долгие (окисление)

Раздел физической и коллоидной химии, в котором изучается скорость химических реакций, и влияние на нее различных факторов называется **химической кинетикой**.

Скорость химической реакции характеризуется изменением одного из реагирующих веществ в единице времени.

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

скорость реакции всегда положительная.

Изменения же концентраций исходных веществ отрицательное, т.к. с уменьшается, поэтому перед выражением ставится –

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

Для взаимодействия между молекулами необходимо их столкновение. Чем больше концентрация реагирующих веществ, тем больше молекул находится в единице v и тем чаще они сталкиваются друг с другом, следовательно, скорость химической реакции зависит от c и определяется

Законом действующих масс

Скорость химической реакции пропорционально произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степень, равной стехиометрическому коэффициенту, стоящему перед формулой данного вещества в уравнении реакции.

Например: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

$$v = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{O}_2}$$

для общего случая

$$v = kc_{\text{A}}^n c_{\text{B}}^m$$

если принять $c_{\text{A}} = c_{\text{B}}$, то $v = k$, т.е.

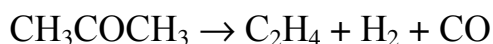
константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ равной 1.

Зависит от природы и температуры.

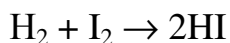
2. Молекулярность химической реакции определяется числом молекул (частиц) участвующих в реакции.

Различают:

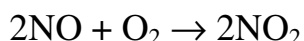
1) одномолекулярные типа



2) двухмолекулярные



3) трехмолекулярные (редко)



Порядок реакции определяется суммой показателей степени при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение скорости химической реакции

I порядка $v = kc$

II порядка $v = kc^2$

III порядка $v = kc^3$

А также о и дробного порядка

Дробные – для сложных реакций характерных для реакций по несколько стадий.

$$O_{\text{пор}} \quad v = k$$

Порядок и молекулярность отличает, что порядок определяет стадийность.

3. С повышением температуры скорость химической реакции возрастает.

Из кинетического уравнения видно, что возрастание скорости химической реакции связано с увеличением k .

Если обозначить через k_T – константу скорости при температуре T , а через k_{T+10} при T на 10^0C больше, то отношение их констант будет равно температурному коэффициенту скорости реакции γ

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

значение коэффициента γ колеблется в пределах от 2 до 4

Закон Вант-Гоффа

При повышении температуры на 10^0C – скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза

Правило Вант-Гоффа приближенное и оно справедливо для реакций, для реакций протекающих в обычных условиях.

Более точная зависимость скорости химической реакции от температуры экспериментально установил Аррениус:

$$\ln k = B - \frac{A}{T}$$

A и B постоянные для данной T

4. Энергия активности

Не всякое столкновение в ходе реакции приводит к химическому взаимодействию.

Расхождение между общим числом столкновения молекул и числом столкновений приводит к химической реакции, позволило Аррениусу предложить, что при столкновении вступают в реакцию только те молекулы, которые обладают большей энергией.

Если сталкивающиеся молекулы обладают большой энергией, то ее будет достаточно для ослабления или разрыва связей.

Если E меньше, то столкновение будет неэффективно.

Избыточная энергия по сравнению со средней E , которой должны обладать молекулы, чтобы их столкновение привело к химической реакции называется энергией активации (кДж/моль.)

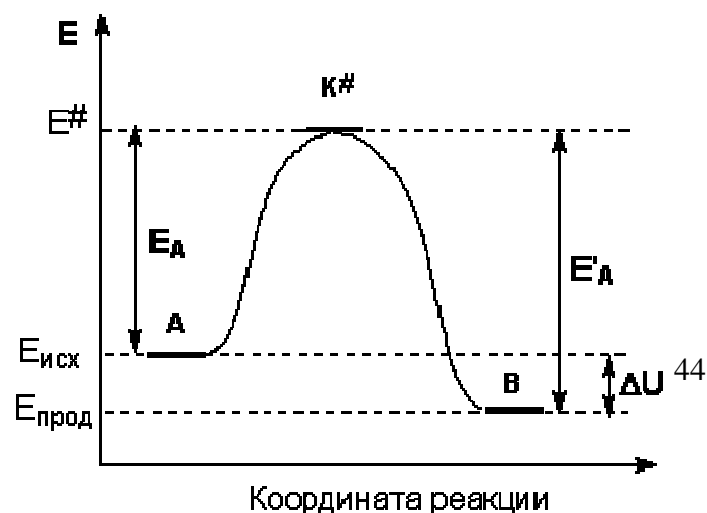
Молекулы, обладающие этой E , называются активными

Число активных молекул меньше чем общее число молекул

$$N_{\text{ак}} = N_0 \cdot 1 - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln N_{\text{акт}} = \ln N_b - \frac{E_a}{RT}$$

E активации химической реакции = 50-300 кДж/моль



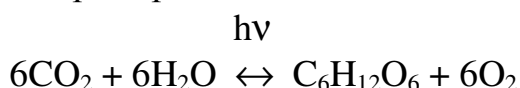
Ход реакции

5. Фотохимические реакции

5. Фотохимическими называют реакции, которые осуществляются под воздействием электромагнитных колебаний видимого и ультрафиолетового участка спектра.

В основе фотохимических реакций поглощение молекулами кванта света $h\nu$
 h (постоянная Планка = $6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж.с ν - частота колебаний

Например;



$$E = h\nu$$

Фотометрическое действие света заключается в том, что молекулы реагирующих веществ, поглощая световые кванты – фотоны, возбуждаются, т.е. усиливаются колебательные движения атомов и атомных групп, ослабляя связь между ними.

Эйнштейн установил зависимость:

Каждая молекула, реагирующая под действием света, поглощает 1 квант излучения, вызывающего реакцию.

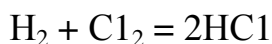
$$\gamma = \frac{N}{n}$$

γ - квантовый выход

N – число прореагировавших молекул

n - число поглощенных квантов света

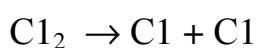
Цепными реакциями называют химические реакции, протекающие через ряд повторяющихся элементарных реакций с участием радикалов, атомов или ионов.



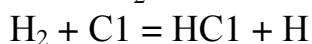
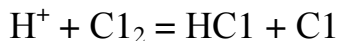
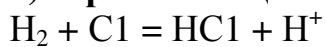
3 стадии

1) стадия зарождения цепи

$h\nu$



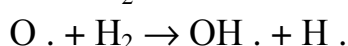
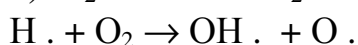
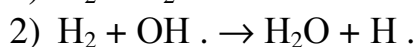
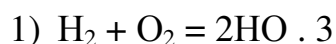
2) развитие цепи



3) обрыв цепи



Радикальные



Катализ

1. Общие сведения о катализе
2. Гомогенный катализ. Специфический кислотно-основной катализ.
3. Гетерогенный катализ.
4. Ферментативный катализ.

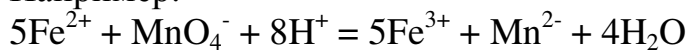
1. Катализом называют явления изменения скорости реакции в присутствии вещества – катализатора.

Реакции, протекающие с участием катализатора, называется **каталитическим**.

Катализатор – это вещество взаимодействующее с молекулами реагирующих веществ изменяющее скорость химической реакции и выделяющееся на последующих стадиях в химически неизменном виде.

Если катализатором является один из продуктов реакции, то реакцию называют **автокаталитической** само явление является автокатализом.

Например:



Mn^{2+} - катализируют реакцию

Каталитические реакции широко распространены в природе, промышленности.

Катализаторами м.б. атомы, молекулы, ионы.

Закономерности катализа.

1. Катализатор активно за счет химических связей или электростатического взаимодействия участвует в элементарном акте реакции.
2. Участие катализатора в реакции не отражается на ее стехеометрических коэффициентах.
3. Катализ обладает избирательностью (специфичностью)
4. Действие катализаторов сводится к понижению $E_{\text{акт}}$.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной фазе катализ, называется **гомогенный**.

Пример окисления

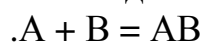


При **гетерогенном** катализе реагирующее вещество и катализатор находятся в разных фазах.

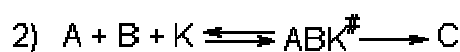
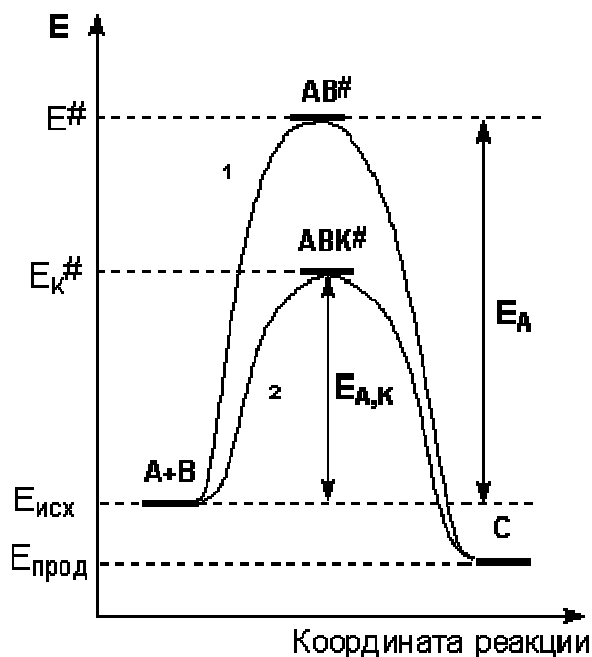
2. Гомогенный катализ

Катализ реагирует с исходными веществами, образуя нестойкие промежуточные соединения. Иногда эти промежуточные соединения можно выделить и определить их состав.

Схема действия катализаторов



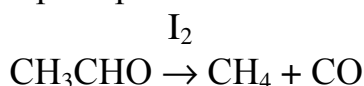
- 1) $A + K = AK$ (промежуточные соединения)
- 2) $AK + B = AB + K$



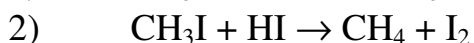
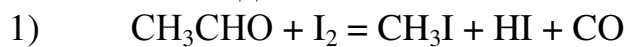
Увеличение скорости реакции при гомогенном катализе объясняется тем, что каждая из стадий характеризуется низкой $E_{акт}$. И следовательно идет с ϑ .

Соответственно увеличивается и скорость всего процесса.

Примером гомогенной каталитической реакции является:



Протекает в 2 стадии:



Специфический кислотно-основной катализ.

При протекании многих реакций в растворах роль катализатора выполняют кислоты и основания.

Различают 3 типа кислотно-основного катализа:

- 1) При котором катализатором служат ионы H^+ или OH^-
- 2) Общий кислотный катализ, где донором где катализ осуществляется любым акцептором
- 3) Электрофильный (нуклеофильный катализ)

3. Гетерогенный катализ

К гетерогенным относятся каталитические процессы, протекающие на границе раздела фаз Т-Г и протекает на поверхности катализатора.

Следовательно, что площадь поверхностного слоя кат и его строение определяют активность кат.

Для увеличения площади поверхностного слоя кат обычно придают пористую структуру или нанося его на какое-либо химически нейтральное вещество – такие катализаторы называются нанесенными.

Мультиплетная теория является одним из современных объяснений механизма действия твердых кат. (Баландина)

Можно выделить 4 основные стадии гетерогенного процесса:

А) диффузия исходных веществ поверхности кат.

Б) Абсорбция исходных веществ на активных центрах за счет химических и электростатических сил.

В) Взаимодействие адсорбционных веществ с образованием продуктов реакций

Г) Десорбция продуктов с поверхности

Поверхность кат неоднородна. На ней есть всегда трещины, пики, выступы. Атомы или группы атомов, находятся на вершине этих пиков менее связаны с кристаллической решеткой. Благодаря этому они могут образовывать неустойчивые поверхностные промежуточные соединения.

Наличие активных центров на поверхности кат подтверждается высокой чувствительностью к действию **кат ядов – веществ, которые в очень малых количествах способны отравить кат.**

Для более эффективного использования кат вводят в кат вещества, которые сами не обладают каталитической активностью, но изменяют структуру поверхности и тем самым увеличивают активность кат. Эти вещества называют **промоторами.**

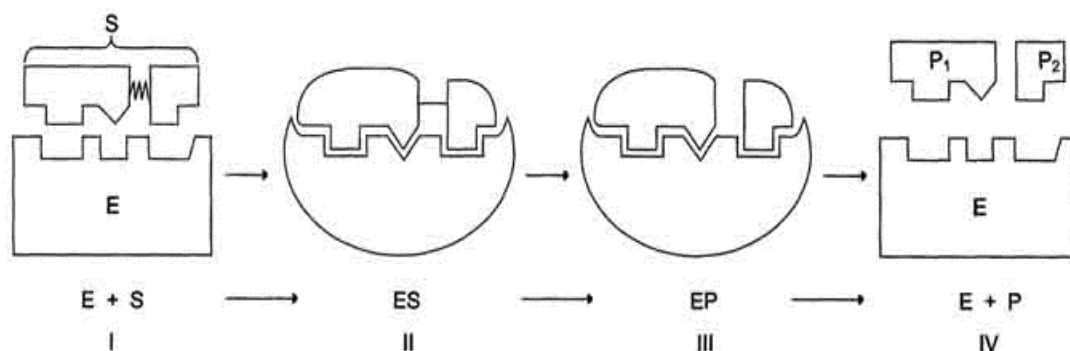
4. Ферментативный катализ.

Ферментами называют белки, входящие в состав клеток и тканей, катализирующие химические реакции протекающие в организме.

Ферменты состоят из аминокислот, связанных пептидными связями. Молекула фермента имеет чередующиеся полярные группы COOH , NH_2 , NH , OH и др.

В результате теплового движения фермент изгибается и свертывается во вторичную структуру.

Каждый фермент имеет активный каталитический центр. В активный центр может войти только молекула определенного строения и происходит взаимодействие активного центра фермента субстратом и образованием фермент-субстратного комплекса.



Ферментативный катализ более специфичный

Ферменты более чувствительны к внешним условиям.

Характерно определенное значение рН и $t = 40 - 60^{\circ}\text{C}$ выше денатурация белка.

В настоящее время известно более 2000 ферментов

Классы:

- 1) оксиредуктазы
- 2) трансферазы

- 3) гидролазы
- 4) лиазы
- 5) изомеразы
- 6) лигазы

Ферментативный катализ - основа многих современных химических технологий, в частности крупномасштабных процессов получения глюкозы и фруктозы, антибиотиков, аминокислот, витаминов и регуляторов, а также тонкого органического синтеза. Разработаны методы, позволяющие проводить ферментативные реакции в органических растворителях, обращенных мицеллах. С ферментативным катализом связаны перспективы развития иммуноферментного и билюминесцентного анализа, применения биосенсоров. Созданы методы, позволившие придать каталитич.активность антителам, обнаружена каталитич. активность у рибонуклеиновой к-ты (абзимы, рибозимы соотв.).

Фотохимические реакции .

В общественном питании солнечный свет можно сказать отрицательное влияние на качество пищевых продуктов . Например , при долгом хранении молока на солнечном свете изменяется содержание витаминов (кроме витамина D) , молочный жир окисляется , что сообщает молоку неприятный вкус .

Цепные реакции

В общественном питании к цепным реакциям , связанным с пищевыми продуктами, можно отнести реакцию окисления жиров кислородом воздуха . В начальном (индукционном) периоде изменения малозаметны . По его окончанию скорость окисления жира резко возрастает , что приводит к накоплению гидроксикислот , низкомолекулярных кислот , альдегидов и т.д.

некоторые из них летучие и обладают неприятным запахом .

Ферментативный катализ

В общественном питании ферменты имеют большое значение . Они влияют на качество сырья (плодов,овощей,муки,мяса) и готовых продуктов. Ферменты используются для созревания мяса , улучшения его консистенции , вкуса и аромата , для приготовления мясных паштетов , облегчения сроков хранения мясных продуктов , в хлебопекарном и кондитерском производствах. При производстве пива и кваса использование ферментативных препаратов позволяет уменьшать расход солода. Ферменты значительно ускоряют процесс созревания сыров.

Ферменты могут выполнять как положительную, так и отрицательную функцию при хранении и переработке пищевых продуктов. Так, наличие активных ферментов, особенно при длительном хранении продуктов , может стать причиной снижения их пищевой ценности . Например, в крахмалосодержащих продуктах активная амилаза вызывает деградацию крахмала , снижает хлебопекарные свойства муки , следовательно , и качество хлеба. При длительном действии протеолитических ферментов уменьшается содержание лизина в продуктах (пшеница, рожь), что снижает их биологическую ценность.

Особое значение в технологии пищевых продуктов отводится действию окислительных ферментов - оксидаз. В частности , при хранении на воздухе очищенного картофеля активная о - дифенлоксидаза катализирует процесс

образования темного пигмента на его поверхности .

Вопросы и задания для самоподготовки

1. Какие частицы могут принимать участие в цепных реакциях ?
2. Что представляют собой свободные радикалы и в чем заключается их участие в процессе цепной реакции ?
3. Как можно инициировать начало цепной реакции ?
4. Как можно повлиять на скорость цепной реакции ?
5. Какова главная особенность участия катализатора в химическом процессе ?
6. Объясните механизм действия катализатора на примере реакции окисления сернистого газа .
7. Какую роль выполняют активные центры на поверхности катализатора ?
8. Возможно ли усиление действия катализатора ? Приведите пример .
9. Перечислите характеристики гомогенного катализа .
10. Что происходит с энергией активации при гетерогенном катализе и почему ?
11. Сравните активность биологических и неорганических катализаторов .
12. Чем характеризуется каталитическая активность фермента ?
13. Объясните принцип избирательности ферментативного катализа.
14. Дайте определение скоростей химической реакции.
15. От каких факторов зависит скорость химической реакции?
16. Как определяют молекулярность и порядок химической реакции?
17. Что называется энергией активации?
18. Через какие стадии протекают цепные реакции?

Тема 2.5 Поверхностные явления

Поверхностные явления

1. Сорбция и ее виды.
2. Адсорбция на границе раствор – газ. ПАВ. Уравнение Гиббса. Правило Траубе.
3. Адсорбция на границе твердое вещество – газ. Теория мономолекулярной адсорбции.
4. Капиллярная конденсация. Десорбция.

1. Процессы поглощения газов или растворения веществ твердыми материалами или жидкостями могут протекать по разным механизмам и носят общее название – **сорбция**.

Вещества-поглотители называют сорбентами, поглощаемые газы или растворенные вещества называют - сорбатами.

Различают 4 сорбционных процесса:

1. адсорбция;
2. абсорбция;
3. капиллярная конденсация;
4. хеморбция

Абсорбцией называют поглощение газа всем объемом твердого вещества или жидкости.

В общественном питании абсорбцию применяют для насыщения соков, напитков, воды, углекислого газа.

Адсорбция – это концентрирование на твердой или жидкой поверхности раздела фаз вещества с меньшим поверхностным натяжением.

Адсорбируемое вещество носит название – **адсорбата**, адсорбирующее – **адсорбента**.

Виды адсорбции:

- 1) *физическая*
- 2) *химическая (хемосорбция)*

№п/п	Физическая	Химическая
1	Большая скорость	Малая скорость
2	не специфична	специфична
3	Под действием сил Вандер Вальса водородных связей	Под действием сил валентности $O_2 + Cu \rightarrow CuO$
4	Обратимость	Не обратима
5	С повышением T количество поглощенного адсорбата уменьшается	С повышением температуры адсорбция увеличивается

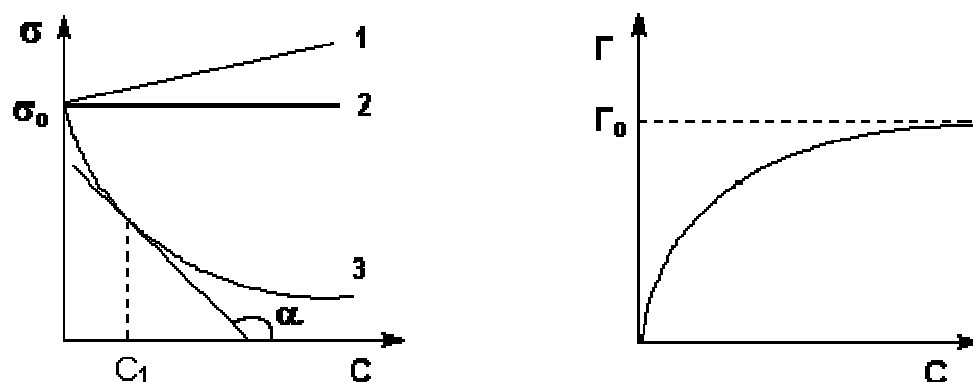
Адсорбцию Γ обычно выражают количеством адсорбата x , приходящегося на единицу поверхности адсорбента

$$\Gamma = \frac{x}{S}$$

2.Адсорбция может идти на границе раствор – газ. В этом случае поверхностная энергия уменьшается благодаря снижению поверхностного натяжения

$$\delta = \frac{\Delta F}{S} \quad \Delta F = \delta S$$

δ раствора почти всегда отличается от поверхностного натяжения чистого растворителя δ_0



Различают три случая изменения поверхностного натяжения:

- 1) растворенное вещество понижает поверхностное натяжение ($\delta < \delta_0$)
- 2) растворенное вещество повышает поверхностное натяжение ($\delta > \delta_0$)
- 3) растворенное вещество не изменяет поверхностного натяжения ($\delta = \delta_0$)

Вещества, которые изменяют поверхностное натяжение, называются ПАВ.

ПАВ по отношению к H_2O – жирные кислоты, спирты, амины и их соли, белки, сложные эфиры.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение называются ПИВ.

ПИВ по отношению к воде являются – все неорганические электролиты (глицерин, аминокислоты)

Вещества практически не изменяющие поверхностное натяжение называют поверхностно неактивными и ПНАВ, по отношению к воде это сахароза.

Так поверхностное натяжение H_2O уменьшается, если в ней растворить CH_3COOH .

Значит CH_3COOH по отношению к воде является ПАВ.

Это деление неорганических веществ на ПАВ и ПИВ условно.

Характерной особенностью строения молекул ПАВ является их **дифильность**.

Многие молекулы органических веществ состоят из 2-х частей полярной группы и неполярного углеводородного радикала.

Например:

CH_3COOH

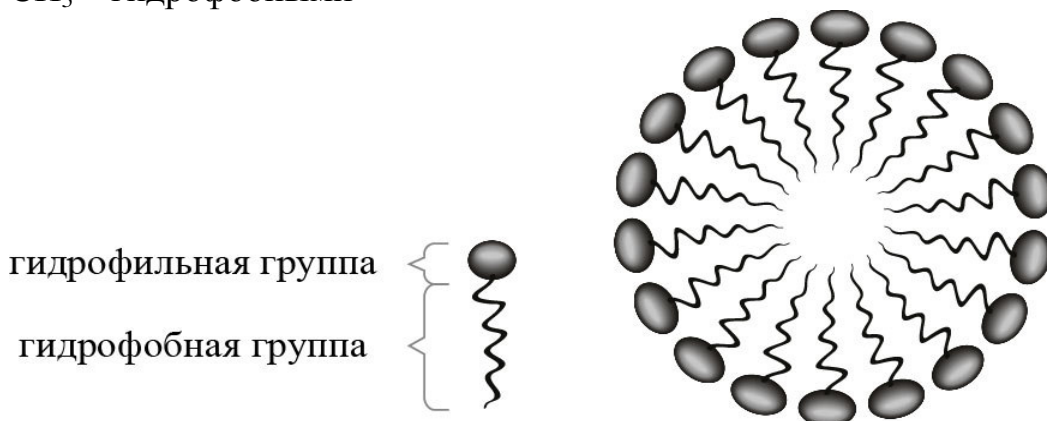
– $COOH$ – полярная группа

- CH_3 – неполярная

К полярным группам относят: $COOH$, OH , NH_2 , SH , CH , NO_2 , CHO , SO_2OH .

Эти группы являются гидрофильными

CH_3 – гидрофобными



Огромное значение ПАВ связано с тем, что даже очень малые их добавки позволяют резко изменять условия взаимодействия соприкасающихся систем и тел и природу их поверхностей, увеличивать растворимость в воде малорастворимых органических веществ, усиливать взаимодействие нескольких веществ (в частности, реакции комплексообразования), особенно если в этих процессах участвуют тела и системы с сильно развитой поверхностью, например микрогетерогенные системы (эмульсии и суспензии) ультрамикроретерогенные коллоидные системы.

Под действием молекулярных сил сцепления капельки эмульсии и твердые частицы суспензий и особенно коллоидов при столкновениях могут объединяться друг с другом, сливаясь в более крупные капли или «слипаясь» в хлопья – агрегаты их первичных частиц. Этими процессами можно управлять при помощи ПАВ – стабилизаторов, добавляемых в очень малых количествах.

Так, можно изменять условия образования, управлять устойчивостью или разрушением дисперсных систем, что широко используется в современной

косметической промышленности при создании сложных микрогетерофазных систем, в которых обеспечивается устойчивое состояние полезных компонентов и витаминов.

Поверхностно-активные вещества могут резко усиливать или ослаблять прилипание друг к другу твердых поверхностей, например волокон, уменьшать трение, т.е. обеспечивать хорошую смазку между поверхностями, движущимися одна относительно другой. Вместе с тем ПАВ, находясь в среде, окружающей данное тело,.. могут значительно облегчить его разрушение, например при тонком помоле, измельчении.

С помощью ПАВ можно регулировать свойства таких гетерогенных систем, как пищевое сырье, полуфабрикаты и готовые продукты. Обычно ПАВ, применяемые в пищевой промышленности, не являются индивидуальными веществами, это многокомпонентные смеси. К основным группам пищевых ПАВ относят моно-, диацилглицерины и их производные, которые улучшают качество хлеба и хлебобулочных изделий, замедляют процесс их очерствения, снижают клейкость макаронных изделий, повышают пластические свойства маргарина. Производные моноглицеридов используют в хлебопечении, кондитерском производстве и производстве мороженого.

Зависимость δ от раствора ПАВ имеет вид выпуклой кривой

Очень характерным является резкое снижение $\Delta\delta_1$ при добавлении к воде небольшого количества ПАВ (уксусной кислоты) и очень незначительное изменение $\Delta\delta_2$ при добавлении воды к уксусной кислоте. Резкое понижение $\Delta\delta_1$ при незначительном увеличении концентрации ПАВ может быть объяснено только тем, что концентрация его в поверхностном слое значительно больше чем в объеме раствора, т.е. адсорбцией растворенного вещества на границе раствор-газ. Между молекулами на поверхности и в объеме устанавливается динамическое равновесие. Незначительное повышение $\Delta\delta_2$ при добавлении к ним воды объясняется тем, что молекулы ПАВ увеличивают δ и следовательно переходят в глубь раствора, концентрация их на поверхности меньше чем в объеме т.е. наблюдается адсорбция. между избытком адсорбирующего вещества в поверхностном слое адсорбцией и концентрацией его в растворе установлена математическая зависимость уравнение адсорбции Гиббса

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} - \frac{A\delta}{dc}$$

$\frac{d\delta}{dc}$ поверхностная активность

Для ПАВ $\frac{d\delta}{dc} < 0$ и тогда $\Gamma > 0$ (адсорбция +)

Для ПАВ > 0 $\Gamma < 0$ (адсорбция -)

Если $\delta = 0$ то $\Gamma = 0$

Поверхностная активность дифильных молекул ПАВ зависит от длины углеводородного радикала. Чем больше углеводородная цепь, тем в большей степени молекулы ПАВ вытесняются на поверхность и тем больше снижается поверхностное натяжение.

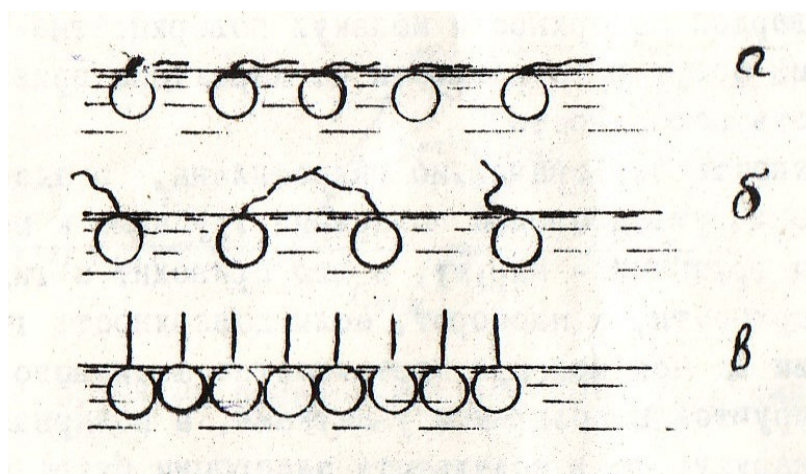
Зависимость между длиной углеводородной цепи и способностью ПАВ снижать поверхностное натяжение отражается в

Правиле Траубе.

В гомологическом ряду нормальных жирных кислот поверхностная активность по отношению к воде возрастает приблизительно в 3,2 раза на каждую группу CH_2 .

Молекулы ПАВ на границе раствор – газ образуют адсорбционный слой толщиной в 1 молекулу

схема строения адсорбционных слоев ПАВ



а) $C_{\text{ПАВ}} <$

б) $c >$

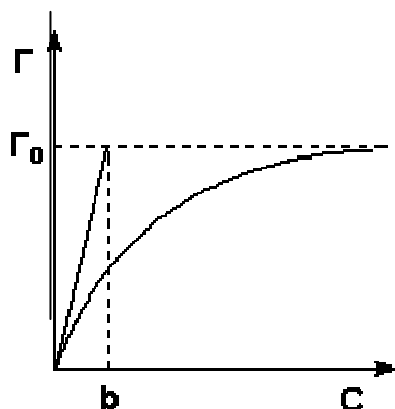
в) при дальнейшем повышении концентрации молекулы ПАВ располагаются перпендикулярно поверхности воды

3. Адсорбция на границе твердое тело-газ.

При адсорбции газа на твердом адсорбенте устанавливается динамическое равновесие.

1. С увеличением давления до определенного предела адсорбция возрастает.
2. При дальнейшем увеличении давления адсорбция изменяется незначительно.
3. При изменении давления адсорбция не изменяется.

Эта зависимость выражается графически – изотермой адсорбции



Теоретическое обоснование изотермы адсорбции было получено **Ленгмюром** и названо

теорией мономолекулярной адсорбцией

1. Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных участках адсорбционных центров

2. Каждый адсорбционный центр может удержать только одну молекулу адсорбата т.е. адсорбат распределяется мономолекулярным слоем.

3. Адсорбируемые молекулы удерживаются адсорбционными центрами в течение определенного времени затем отрываются и переходят в газовую фазу

4. Капиллярная конденсация

При сорбции паров на твердых адсорбентах адсорбционный процесс может перейти в капиллярную конденсацию. Адсорбируясь на стенках пор пар конденсируется в жидкость слои этой жидкости сливаются и если она хорошо смачивает поверхность этого тела, то капилляры заполняются жидкостью.

Капиллярная конденсация представляет собой адсорбционный процесс, потом переходит в обычную конденсацию пара.

Десорбция

Десорбционные процессы имеют двоякое значение. Они применяются для восстановления поглотительных (сорбционных) свойств адсорбентов и адсорбентов в целях их повторного использования, а так же для извлечения из них абсорбтивов и адсорбтивов в целях их дальнейшей переработки.

На практике, как правило, после завершения сорбционных процессов приступают к десорбционным, осуществляя их несколькими путями. Основными из них являются следующие:

нагревание сорбентов (абсорбентов и адсорбентов);

понижение общего давления в системе, или парциального давления сорбитов (абсорбтивов и адсорбтивов);

пропускание через сорбенты инертных газов или жидкостей, которые вытесняют сорбиты. Для регенерации сорбентов после хемосорбции используют соответствующие химические реактивы.

В общественном питании десорбции, например просушиванию и проветриванию, подвергают сахар, соль, муку и другие продукты, которые при хранении адсорбировали влагу из окружающей среды.

Поверхностные явления

- 1) Адсорбция на границе твердое тело раствор. Типы адсорбентов. Молекулярная адсорбция из растворов.
- 2) Адсорбция электролитов.
- 3) Ионнообменная адсорбция.
- 4) Понятие о хроматографическом адсорбционном анализе.

1.Адсорбция из растворов на тв. адсорбенте процесс более сложный, чем адсорбция газов.

Раствор является 2-х компонентной системой и поэтому надо учитывать силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом и растворителем – растворенным веществом.

Адсорбция характеризуется обычной изотермой адсорбции (как и для газов).

Повышение температуры уменьшает адсорбцию из растворов. Большое влияние на адсорбцию из растворов оказывает природа адсорбента.

В качестве адсорбентов наиболее часто применяют или костный уголь, силикогель, глины пористое стекло.

Обычный уголь имеет меньшую адсорбционную способность, поэтому его активизируют нагревая в атмосфере водяного пара.

Другим широко применяемым адсорбентом является – силикогель (диоксид кремния).

Все адсорбенты можно разбить на 2 типа:

1) гидрофильные, которые хорошо смачиваются водой (силикогель, пористое стекло, глины). (в водных растворах не применяют т.к. адсорбируют воду)

2) гидрофобные, которые не смачиваются водой, а смачиваются неполярными жидкостями (активный уголь, тальк, графит)

(хорошо адсорбируют из водных растворов)

Большое значение при адсорбции имеет пористость адсорбента. Чем меньше пористость, тем больше поверхность адсорбента, а следовательно больше адсорбционная активность. (но только для мелких молекул)

адсорбция из растворов зависит от строения молекул адсорбата.

Дифильные молекулы растворенного вещества при адсорбции на твердом адсорбенте ориентировано на твердые поверхности

Полярное-полярное; неполярное-неполярное.

В пищевых отраслях промышленности в качестве адсорбентов часто применяют древесный и костный угли, силикагель, целлюлозную массу, цеолиты и иониты. На практике используют так называемый активированный уголь, получаемый активацией-сырца твердых древесных пород. Уголь-сырец подвергают термической обработке для увеличения удельной поверхности при 700-900⁰С в атмосфере водяного пара или углекислого газа. При этом органические вещества и уголь частично реагируют с водяным паром и углекислым газом с образованием СО и Н₂. По мере того как выгорят ненужные углеродистые вещества, активирование прекращают. Уголь как адсорбент применяют при очистке сахарного сиропа, обесцвечивании жидкости, очистке воздуха на примышленных предприятиях. Силикагели, представляющие собой продукты обезвоживания гелей кремниевой кислоты, имеют удельную поверхность от 400 до 800 м²/г. они способны удерживать до 50% воды в своей массе. Целлюлозная масса имеет меньшую удельную поверхность, чем угли и силикагели, и применяются в качестве адсорбента при осветлении соков и пива.

В общественном питании адсорбция протекает при гидромеханической и тепловой обработке продуктов как сопутствующий самопроизвольный процесс. Так, при варке, жарке продукт не только выделяет влагу или расплавлены жир, но и поглощает их при этом также адсорбирует газы и пары.

Процессы адсорбции имеют место при кулинарной гидромеханической обработке круп. При мойке и предварительном замачивании некоторых из них происходят поглощение влаги и их набухание. Способность круп адсорбировать влагу используется в практике. Так, использование адсорбционных свойств круп при замачивании способствует сохранению их формы при кулинарной обработке. Вследствие адсорбционных явлений часто пищевые продукты, особенно сыпучие, обладающие большой удельной поверхностью, поглощают из окружающей среды различные пары, в том числе пахучие. Этим свойством обладают и некоторые несипучие продукты (например, нельзя хранить сливочное масло с рыбой).

Многие продукты способны поглощать из окружающего воздуха водяные пары. Поглощение паров, т.е. увлажнение продукта, способствуют их порче – ускоряются химические и биохимические реакции, повышается температура продукта, в результате чего интенсивно развиваются микроорганизмы.

2. Ионно-обменная адсорбция

Обменная адсорбция представляет собой процесс обмена ионов между раствором и твердой фазой.

В этом случае твердая фаза, не растворимая в воде поглощает из раствора ионы одного знака и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число других ионов того же знака.

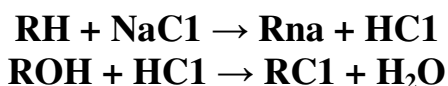
Ионно-обменная адсорбция получает широкое распространение в технике после синтеза ионно-обменных смол – ионитов.

В зависимости от того, какой вид ионов участвует в обмене, иониты делят аниониты, катиониты.

Катиониты обменивают катионы, в том числе и H^+

Аниониты – анионы – OH^-

Наиболее важное применение в деминерализации воды, содержащей соли определяющие ее жесткость.



После использования иониты м.б. восстановлены. При помощи 3%, 5% растворов серной и соляной кислот.

Применяется так же для очистки сточных вод от ионов Cr, Cu, Pb.

В общественном питании ионообменная адсорбция широко применяется для умягчения, обессоливания воды, деминерализации и очистки соков, сиропов, бульонов и т.д. Обменная адсорбция широко применяется в пищевой промышленности. Так, в сахарной промышленности ионообменная очистка диффузного сока, как показал опыт, позволяет понизить выход кормовой патоки с 3 до 2,1% по массе сырья, что увеличивает выход сахара почти в 1%.

В молочной промышленности ионный обмен используется для изменения солевого состава молока. Коровье молоко богаче женского содержанием солей и отличается характером створаживания, определяемым соотношением казеина и кальция. Удаляя определенные количества кальция из молока, можно менять это соотношение. В настоящее время ионитное молоко выпускается для детского питания.

Особенно широкое применение ионообменные смолы нашли в производстве вина – для удаления излишнего количества ионов Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , которые вызывают помутнение вина, для понижения кислотности, обесцвечивания сусла. Удаление ионов тяжелых металлов из плодово-ягодных сусел предотвращает потемнение плодово-ягодных вин.

В производстве дрожжей иониты применяются для очистки мелассы, которая служит питательной средой для выращивания дрожжей. В мелассе содержатся соединения, угнетающие жизнедеятельность дрожжей: красящие вещества, летучие органические кислоты и другие примеси. Особенно важное значение имеет использование ионитов для очистки воды в пивоваренном производстве.

3. Адсорбция растворов электролитов.

Сильные электролиты в водных растворах полностью диссоциируют и как правило, на твердом адсорбенте адсорбируют ионы одного вида.

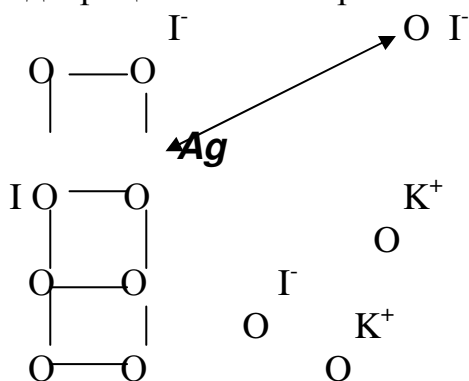
Адсорбция из раствора катиона или аниона зависит:

- 1) от природы адсорбента;
- 2) от природы ионов (валентность);

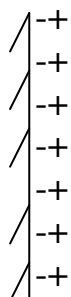
Например: в раствор KI + кристаллы AgI

Йодит ионы, которые могут образовывать с Ag^+ малорастворимые соединения будут адсорбироваться на поверхности создавая избыток – заряженных ионов.

Ионы K^+ не адсорбируются т.к. не образуют малорастворимого соединения, но под действием электростатического притяжения будут находиться вблизи адсорбционной поверхности



Эти ионы образуют двойной электрический слой

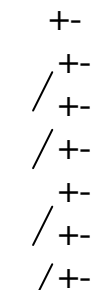
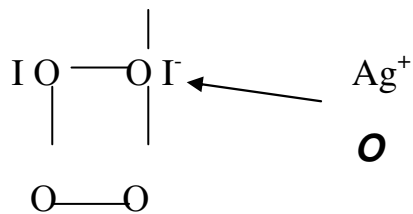


AgI + в раствор $AgNO_3$

кристаллический

то





а) Ag^+ и NO_3^- - в жидкой фазе

в этом случае $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ - идет достраивания кристаллической решетки.

Значение адсорбции

- 1) Противогаз
- 2) Очистка нефтепродуктов от A, Se, As, P.
- 3) При пищевых отравлениях
- 4) Глины, трепел - применяют для очистки сиропов, соков, масел.

5. Хроматографический анализ был предложен в 1903 году русским ученым М.С. Цветом. Хроматографические методы анализа основаны на использовании явления избирательной адсорбции и применяются при анализе неорганических и органических веществ для разделения, концентрирования, выделения отдельных компонентов из смеси, очистки от примесей.

Хроматографический метод – физико-химический метод разделения компонентов сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении раствора, содержащего растворенные вещества, через колонку со слоем сорбента. В основе хроматографического разделения лежит различие в сорбционной активности компонентов смеси по отношению к данному сорбенту. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов.

В хроматографии применяют четыре вида сорбции:

- 1) *абсорбция – поглощение газов, паров, растворенных веществ всем объемом твердой или жидкой фазы;*
- 2) *адсорбция – поглощение веществ поверхностью твердого или жидкого сорбента;*
- 3) *хемосорбция – поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений;*
- 4) *капиллярная конденсация – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.*

Хроматографические методы подразделяются в зависимости от типа сорбционного процесса. Например, для газоадсорбционной хроматографии преобладающим является процесс адсорбции, для хроматографии на бумаге - процесс капиллярной конденсации, для ионообменной хроматографии – процесс хемосорбции и т.д. при этом сорбент может быть твердым или жидким, а анализируемая смесь – газообразной или жидкой в виде раствора.

Адсорбция на границе твердое тело-раствор

В общественном питании адсорбция протекает при гидромеханической и тепловой обработке продуктов как сопутствующий самопроизвольный процесс. Так, при варке, жарке продукт не только выделяет влагу или расплавленный жир, но и поглощает их, при этом также адсорбирует газы и пары.

Процессы адсорбции имеют место при кулинарной гидромеханической обработке круп. При мойке и предварительном замачивании некоторых из них происходит поглощение влаги и их набухание. Способность круп адсорбировать влагу используется в практике. Так, использование адсорбционных свойств круп при замачивании способствует сохранению их формы при кулинарной обработке. Вследствие адсорбционных явлений часто пищевые продукты, особенно сыпучие, обладающие большой удельной поверхностью, поглощают из окружающей среды различные пары, газы, в том числе пахучие. Этим свойствам обладают и некоторые несыпучие продукты (например, нельзя хранить сливочное масло с рыбой).

Многие продукты способны поглощать из окружающего воздуха водяные пары. Поглощение паров, т.е. увлажнение продукта, способствует их порче – ускоряются химические и биохимические реакции, повышается температура продукта, в результате чего интенсивно развиваются микроорганизмы.

Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран

В общественном питании при консервировании – посоле продуктов или насыщении их сахаром вода из микроорганизмов. Которые являются причиной порчи продуктов, проходит через их оболочку в растворе соли или сахара, в результате чего бактерия погибает из-за обезвоживания. Оболочка бактерии, как оболочка клеток живого организма, представляет собой полунепроницаемую мембрану.

Мембранное разделение различных жидкостных систем получило широкое распространение в общественном питании, в производстве соков, сиропов, экстрактов. Продукты, полученные при мембранном разделении (фруктовые и овощные соки, сахарные сиропы, молочная сыворотка, сгущенное молоко, сгущенные бульоны, экстракты чая и кофе), отличаются более высоким качеством, чем продукты, полученные выпариванием или вымораживанием. В них сохранены все исходные ценные компоненты (белки, витамины, ферменты, иммунные тела). Они имеют лучшие органолептические показатели.

Большую роль мембранные методы играют в очистке сточных вод пищевых и предприятий общественного питания, что благоприятно сказалось на охране окружающей среды.

Ионообменная адсорбция

В общественном питании ионообменная адсорбция широко применяется для умягчения, обессоливания воды, деминерализации и очистки соков, сиропов, бульонов и т.д.

Обменная адсорбция широко применяется в пищевой промышленности. Так, в сахарной промышленности ионообменная очистка диффузного сока, как показал опыт, позволяет понизить выход кормовой патоки с 3 до 2,1% по массе сырья, что увеличивает выход сахара почти на 1%.

В молочной промышленности ионный обмен используется для изменения солевого состава молока. Коровье молоко богаче женского содержания солей и отличается характером створаживания, определяемым соотношением казеина и кальция. Удаляя определенные количества кальция из молока, можно менять это соотношение. В настоящее время ионитное молоко выпускается для детского питания.

Особенно широко применение ионообменные смолы нашли в производстве вина – для удаления излишнего количества ионов Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , которые вызывают помутнение вина, для понижения кислотности, обесцвечивания сусла. Удаление ионов тяжелых металлов из плодово-ягодных сусел предотвращает потемнение плодово-ягодных вин.

В производстве дрожжей иониты применяются для очистки мелассы, которая служит питательной средой для выращивания дрожжей. В мелассе содержатся соединения, угнетающие жизнедеятельность дрожжей: красящие вещества, летучие органические кислоты и другие примеси. Особенно важное значение имеет использование ионитов для очистки воды в пивоваренном производстве.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое сорбция, адсорбция, абсорбция, десорбция? Дайте краткую характеристику каждому процессу.
2. Что называют сорбентом (адсорбентом, абсорбентом) и сорбатом (адсорбатом, абсорбатом)? Приведите примеры
3. В каких явлениях природы наблюдается существование поверхностной энергии?
4. Плоское тело, лежащее на мокрой поверхности, очень трудно оторвать от нее, хотя масса тела может быть и невелика. С чем это связано?
5. Объясните, почему две сложенные вместе мокрые полоски стекла невозможно оторвать друг от друга, а погруженные в воду они разъединяются без труда.
6. Фильтрующая коробка противогАЗа, в которой находится адсорбент, имеет определенный срок действия.
7. Объясните, почему противогАЗ не защищает, если он проработал дольше указанного срока?
8. Чем отличается адсорбция от абсорбции?
9. Какие вещества называют поверхностно-активными?
10. Как изменяется поверхностная активность от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ?
11. Какие факторы влияют на адсорбцию газов твердыми адсорбентами?
12. Чем отличается адсорбция паров на пористых адсорбентах от адсорбции газов?

13. Почему при некоторых пищевых отравлениях рекомендуется принимать таблетки активированного угля?
14. На какие группы и по какому признаку разделяют поверхностно-активные вещества?
15. Как зависит поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ от концентрации?
16. Где в общественном питании используется ионообменная адсорбция?
17. Что такое ионит, катионит, анионит? От чего зависят их ионообменные свойства?

Тема 2.6 Коллоидные системы

Дисперсные системы. Коллоидное состояние вещества.

1. Методы получения коллоидов
2. Характеристика дисперсных систем и особенности коллоидных систем
3. Классификация дисперсных систем.
4. Очистка коллоидных растворов.

1. Методы получения коллоидов, основанные на раздроблении, называются **диспергированием**.

Методы, связанные с агрегацией в более крупные частицы называются **конденсацией**.

Получение коллоидных растворов (золей) путем диспергирования осуществляется механическим измельчением твердого вещества в ступке или при помощи коллоидной мельницы в присутствии стабилизатора, а также **пептизацией**.

Пептизацией называется процесс получения золей из студней или рыхлых осадков при действии на них некоторых веществ, способных хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц и таким путем сообщать им способность перехода в золь.

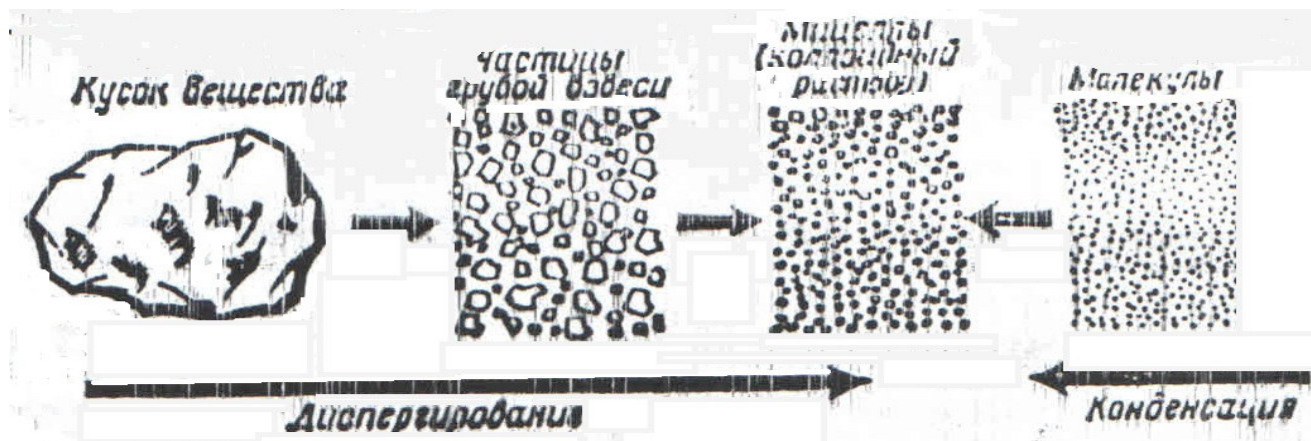
К методам конденсации относятся следующие способы получения коллоидных систем:

1. Собственно конденсация молекул испаряющегося вещества, соединяющихся в мелкие частицы.

2. Такое изменение среды, при котором вещество из растворимого становится нерастворимым.

3. Химические реакции в растворе, при которых образуется труднорастворимое вещество.

Получение коллоидных растворов (схема)



Дисперсными называются системы, состоящие из множества малых частиц, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде.

К дисперсным системам относятся также капиллярно-пористые материалы (почвы, горные породы, спрессованные порошки, поглотители, катализаторы и т.п.). Понятие «дисперсный» происходит от лат. *раздробленный, рассеянный*.

Для всех дисперсных систем характерны два основных признака:

- 1) высокая раздробленность (дисперсность)
- 2) гетерогенность

Гетерогенность дисперсных систем проявляется в том, что эти системы состоят из двух или более фаз: **дисперсной фазы или дисперсионной среды.**

Дисперсная фаза – это раздробленная фаза, состоящая из частиц нерастворенного тонкоизмельченного вещества, распределенных по всему объему дисперсионной среды.

Особенности коллоидных систем

Понятие «дисперсная среда» значительно шире, чем понятие «коллоидная система»

К собственно коллоидным системам относят дисперсные системы с наиболее высокой степенью раздробленности вещества дисперсной фазы. Однако коллоидная химия изучает дисперсные системы и с более крупными, и частицами куда относятся многие реальные системы большой практической влажности (эмульсии, суспензии-аэрозоли, порошки и т.д.).

Выделение систем с определенным размером частиц в особый класс коллоидных систем не является чисто формальным.

Высокая дисперсность придает веществам новые качественные признаки: повышенную реакционную способность и растворимость, интенсивность окраски, светорассеяние и т.п.

Резкое изменение свойств вещества с повышением дисперсности связано с быстрым увеличением суммарной поверхности раздела между частицами и средой. Большая поверхность раздела создает в коллоидных системах большой запас поверхностной энергии Гиббса, которой делает коллоидные системы термодинамически неустойчивыми, чрезвычайно реакционноспособными. В этих системах легко протекают самопроизвольные процессы, приводящие к снижению запаса поверхностной энергии: адсорбция, коагуляция (слипание дисперсных частиц), образование макроструктур и т.п. Таким образом, самые важные и

неотъемлемые черты всякой дисперсной системы – гетерогенность и высокая дисперсность – полностью определяют свойства и поведение этих систем.

Классификацию дисперсных систем приводят на основе различных признаков, а именно: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой и со средой.

3. Классификация дисперсных систем.

Классификация по размеру частиц (дисперсности).

Дисперсность D является основной характеристикой дисперсной системы и мерой раздробленности вещества. Математически дисперсность определяют как величину, обратную размеру частицы:

$$D=1/a,$$

где a - размер частицы (диаметр или длина ребра), m^{-1}

С другой стороны, для характеристики степени раздробленности служит величина удельной поверхности S . Удельную поверхность находят как отношение поверхности S частицы к ее объему V или массе: m : $S_{VD}=S/V$ или $S_{VD}=S/m$. Если удельную поверхность определяют по отношению к массе частицы раздробленного вещества, то ее размерность m^2/kg , если же по отношению к объему, то размерность совпадает с размерностью дисперсности (m^{-1}). Отсюда следует, что S_{VD} и D связаны прямо пропорциональной зависимостью

$$S_{уд}=KD,$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Физический смысл понятия «удельная поверхность» заключается в том, что это суммарная поверхность всех частиц, общий объем которых составляет $1 m^3$ или общая масса которых равна $1 kg$.

По дисперсности системы подразделяют на типы:

- 1) **грубодисперсные** (грубые взвеси, суспензии, эмульсии, порошки) с радиусом частиц 10^{-4} - 10^{-7} м;
- 2) **коллоидно-дисперсные** (золи) с размером частиц 10^{-7} - 10^{-9} м;
- 3) **молекулярные и ионные** растворы с размером частиц менее 10^{-9} м.

Таким образом, коллоидные системы по размеру частиц занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными системами. Можно считать, что в коллоидных системах достигается высшая степень раздробления вещества, при которой еще сохраняется понятие «фаза» и «гетерогенность». Уменьшение размера частиц еще на порядок переводит системы в гомогенные молекулярные или ионные растворы.

Примерами дисперсных систем является взвесь эритроцитов (размер частиц $7 \cdot 10^{-6}$ м), кишечной палочки ($3 \cdot 10^{-6}$ м), вирус гриппа ($1 \cdot 10^{-8}$ м), золь золота ($1 \cdot 10^{-8}$ м) и т.д. Дисперсность влияет на все основные свойства дисперсных систем: кинетические, оптические, каталитические и т.д.

Свойства дисперсных систем разных типов

Грубодисперсные и микрогетерогенные системы	Коллоидные (ультрамикрогетерогенные системы)	Молекулярные и ионные (истинные) растворы
---	--	---

Непрозрачные отражают свет	–	Прозрачные рассеивают свет, дают конус Тинделя	–	Прозрачные неопалесцирующие, конус Тинделя не наблюдается
Частицы не проходят через бумажный фильтр.		Частицы проходят через бумажный фильтр Частицы задерживаются ультрафильтрами (целлофан, пергамент)		Частицы проходят через бумажный фильтр. Частицы проходят через ультрафильтраты
Гетерогенные		Гетерогенные		Гомогенные
Неустойчивы кинетически и термодинамически		Относительно устойчивы кинетически. Стареют во времени		Устойчивы кинетически и термодинамически. Не стареют
Частицы видны в оптический микроскоп		Частицы видны в электронный микроскоп		Частицы не видны в современные микроскопы

Помимо размера частиц большое значение для свойств коллоидных систем имеет **геометрическая форма частиц**. Форма частиц дисперсной фазы может быть очень разнообразной в зависимости от условий дробления вещества. 1 м³ исходного вещества принципиально возможно раздробить на кубики с длиной ребра 10⁻⁸ м, вытянуть в нить с сечением 10x10⁻⁸ м или расплющить в пластинку (пленку) толщиной 10 м. В каждом из этих случаев система будет коллоидно-дисперсной, обладающей значительными удельной поверхностью и поверхностной энергией.

Классификация по агрегатному состоянию фаз

Наиболее распространена классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Каждая из этих фаз может быть в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Поэтому возможно существование восьми типов коллоидных систем. Система «газ в газе» не входит в это число, так как является гомогенной молекулярной, в ней отсутствуют границы раздела.

Основные типы дисперсных систем

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Примеры дисперсных систем
Газ	Газ	Не существует
Жидкость в-в	-	Туман, аэрозоль
Тв. тело	-	Дым, пыль, аэрозоли
Газ	Жидкость	Пены
Жидкость	-	Эмульсии
Тв. тело Растворы	-	Суспензии
Газ	Тв. тело	Тв. пены, хлеб, пемза
Жидкость	-	Жемчуг, гели
Тв. тело, минералы, сплавы	-	Цветные стекла

Высокодисперсные коллоидные растворы, относящиеся к типу систем т/ж, нося название **золей** (от лат. – раствор). Золи, у которых дисперсионной средой является вода, называют **гидрозолями**. Если дисперсионной средой служит органическая жидкость, коллоидный раствор носит название **органозоля**. Эти последние, в свою очередь, подразделяют на алкозоли, бензозоли, этерозоли и т.п., в которых дисперсионной средой являются соответственно спирт, бензол, эфир и т.д.

В зависимости от агрегатного состояния дисперсионной среды различают **лиозоли** – золи с жидкой дисперсионной средой, **аэрозоли** – золи с газообразной дисперсионной средой, **твердые золи** – системы типа т/т. Грубодисперсные системы типа т/ж называют суспензиями, типа ж/ж – эмульсиями.

Классификация по отсутствию или наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы

По кинетическим свойствам дисперсной фазы все дисперсные системы можно подразделить на два класса:

1) **свободно-дисперсные**, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой и могут свободно перемещаться (лиозоли, аэрозоли, суспензии, эмульсии),

2) **связно-дисперсные**, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может перемещаться свободно. К этому классу относят гели и студни, пены, капиллярно-пористые тела (диафрагмы), твердые растворы и др.

Классификация по степени взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой

Для характеристики взаимодействия между веществом дисперсной фазы и жидкой дисперсионной средой служат понятия «**лиофильность**» и «**лиофобность**». Системы, в которых сильно выражено взаимодействие частиц дисперсной фазы с растворителем, называют **лиофильными** (по отношению к воде *гидрофильными*). Если частицы дисперсной фазы состоят из вещества, слабо взаимодействующего со средой, системы являются **лиофобными** (по отношению к воде – *гидрофобными*). Термин «лиофильный» происходит от греч. лио - растворяю и филиа – любовь; «лиофобный» - от лио – растворяю и фобия – ненависть, что означает «не любящий растворения».

4.. Очистка коллоидных растворов

Методы очистки коллоидных растворов

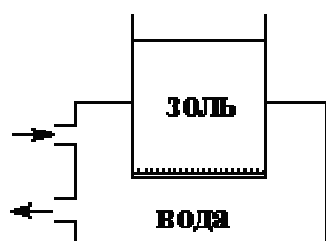
При получении коллоидных растворов тем или иным методом, особенно с помощью химических реакций, практически невозможно точно предусмотреть необходимое количественное соотношение реагентов. По этой причине в образовавшихся золях может присутствовать *чрезмерный избыток электролитов*, что снижает *устойчивость коллоидных растворов*. Для получения высокоустойчивых систем и для изучения их свойств золи подвергают очистке, как от электролитов, так и от всевозможных других низкомолекулярных примесей.

Очистку коллоидных растворов можно проводить либо методом диализа, либо ультрафильтрацией.

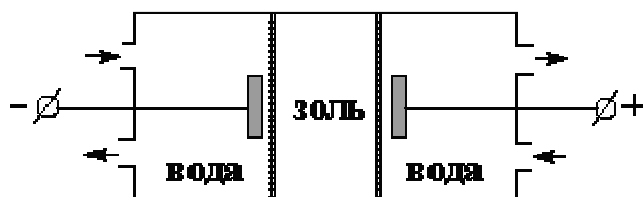
Диализ заключается в извлечении из зелей низкомолекулярных веществ чистым растворителем с помощью полупроницаемой перегородки (мембраны), через которую не проходят коллоидные частицы. Периодически или непрерывно

сменяя растворитель в приборе для диализа – диализаторе можно практически полностью удалить из коллоидного раствора примеси электролитов и низкомолекулярных неэлектролитов.

Недостатком метода является большая длительность процесса очистки (недели, месяцы).



Электродиализ – это процесс диализа, ускоренный путем применения электрического тока. Прибор для его осуществления называют **электродиализатором**. Простейший электродиализатор представляет собой сосуд, разделенный двумя мембранами на три камеры. В среднюю камеру наливают подлежащий очистке коллоидный раствор. В боковые камеры помещают электроды от источника постоянного тока и обеспечивают подвод и отвод растворителя (воды). Под действием электрического поля происходит перенос катионов из средней камеры в катодную камеру, анионов – в анодную.



Раствор в средней камере может быть в течение короткого «искусственной почки» можно очищать кровь, от продуктов обмена веществ, временно замещая в результате отравлений, при тяжелых ожогах и т.п.

Электродиализные процессы .

В общественном питании электродиализ получил широкое распространение в последние годы . Его применяют для определения питьевой воды , обессоливания различных пищевых продуктов . Электродиализ находит применение при обессоливании различного рода бульонов , получаемых при варке соленой рыбы . Большое значение электродиализа имеет в производстве кулинарной продукции лечебного , детского и диетического питания , требующего регулирования солевого состава приготовляемых блюд.

Ультрафильтрация – фильтрование коллоидного раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы.

Для ускорения процесса ультрафильтрации ее проводят при перепаде давления по обе стороны мембраны: под разрежением (вакуумом) или под повышенным давлением. Вакуум создают откачиванием воздуха из расположенного под фильтром сосуда, повышенное давление – нагнетанием воздуха в сосуд, расположенный над фильтром. Для предотвращения разрыва мембраны ее помещают на твердую пористую пластинку. Ультрафильтрация позволяет скорее

отделить от коллоидного раствора электролиты и другие примеси (низкомолекулярные органические соединения), чем это происходит при диализе. При ультрафильтрации достигают высокой степени очистки золя, периодически разбавляя последний водой. На конечной стадии путем отсасывания дисперсионной среды можно сконцентрировать коллоидный раствор. Ультрафильтрация может применяться в сочетании с электродиализом (*электроультрафильтрация*), благодаря чему значительно ускоряется удаление солей из коллоидного раствора.

Поскольку поры обычной фильтровальной бумаги четко пропускают коллоидные частицы, при ультрафильтрации в качестве мембраны применяют специальные фильтры (целлофан, пергамент, асбест, керамические фильтры и т.п.). Применение мембраны с определенным размером пор позволяет разделить коллоидные частицы на фракции по размерам и ориентировочно определить эти размеры. Так были найдены размеры некоторых вирусов и бактериофагов. Все это говорит о том, что ультрафильтрация является не только методом очистки коллоидных растворов, но может быть использована для цепей дисперсионного анализа и препаративного разделения дисперсных систем.

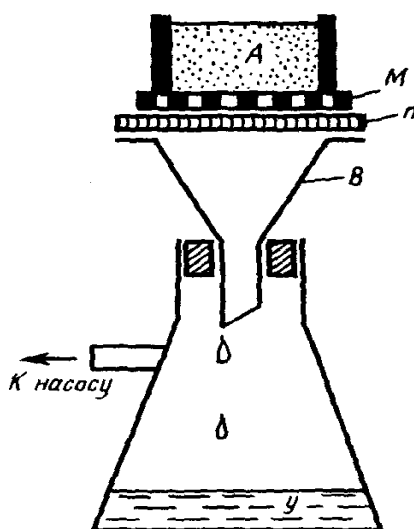


Схема установки для ультрафильтрации.

Очистка коллоидных растворов

В общественном питании электродиализ получает все больше распространение. Его широко используют для опреснения питьевой воды, обессоливания различных пищевых продуктов. Исключительную роль играет электродиализ в тех случаях, когда предприятие общественного питания не обеспечено централизованным водоснабжением. Электродиализ находит применение при обессоливании различного рода отваров, получаемых при варке соленой рыбы. Большое значение электродиализ имеет при производстве кулинарной продукции лечебного, детского и диетического питания, требующего регулирования солевого состава приготовляемых блюд.

Ультрафильтрация применяется для очистки систем, содержащих частицы коллоидных размеров (золи, растворы ВМС, взвеси бактерий и вирусов). Суть

метода – в продавливании разделяемой смеси через фильтры с порами, пропускающими только молекулы и ионы низкомолекулярных веществ.

В определенной степени ультрафильтрацию можно рассматривать как диализ под давлением. Ультрафильтрацию широко используют для очистки воды, белков, нуклеиновых кислот, ферментов, витаминов.

Гельфильтрация – физико – химический процесс молекулярно – ситового хроматографического разделения веществ, находящихся в растворенном состоянии. Для проведения процессов гельфильтрации жидких продуктов используют в качестве молекулярного сита гидрофильные гели, так называемые сефадексы – модифицированные декстрины (полисахариды) микробиологического происхождения. Это вещества сильно набухают в воде или в водных растворах.

Сущность гельфильтрации заключается в следующем. Гранулы веществ, используемых в качестве молекулярных сит. Помещают в колонки и заливают водой, в результате чего происходит набухание гранул и соответственно образуется гель с сетчатой структурой. Затем в колонку под давлением подают порцию разделяемой жидкости (продукт). Контакт жидкости с гелем за счет действия осмотических сил приводит к проникновению растворенных веществ вовнутрь его гранул. После происхождения продукта в колонку подают растворитель (элюат), который вызывает из геля вещества, осевшие в нем при происхождении продукта.

В общественном питании гельфильтрацию используют для получения высококачественных белков из жидкостных белковой – содержащих систем (сыворожка, молоко, соки из рыбы и д.р.).

Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем.

1. Причина молекулярно-кинетических свойств.
2. Броуновское движение.
3. Диффузия.
4. Осмос.
5. Диффузионно-седиментационное равновесие.
6. Оптические свойства .

1. В 1914г. немецкий физик-химик Вольфганг Оствальд обратил внимание широкой научной общественности на мир, как он называл его, «обойденных величин», т.е. таких дисперсных систем, частицы которых больше размеров молекул, но не видимы в микроскоп. Для подобных систем характерны особые молекулярно-кинетические свойства.

Разработка молекулярно-кинетической теории связана с именем А. Эйнштейна и в начале XX века имела принципиальное значение как прямое доказательство молекулярной природы вещества.

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены самопроизвольным движением молекул и проявляются в броуновском движении, диффузии, осмосе и седиментационном равновесии.

Причина молекулярно-кинетических свойств

Все молекулярно-кинетические свойства вызваны хаотическим тепловым движением молекул дисперсионной среды, которое складывается из поступательного, вращательного и колебательного движения молекул.

Молекула жидкой и газообразной дисперсионной среды находятся в постоянном движении и сталкиваются друг с другом. Среднее расстояние, которое проходит молекула до столкновения с соседней, называют *средней длиной свободного пробега*. Для молекул воздуха при 298К она составляет 71 нм, а при 293К – 20 нм. Из приведенных данных следует, что длина свободного пробега значительно превышает размеры самих молекул.

Молекулы обладают различной кинетической энергией. Тем не менее, при данной температуре среднее значение кинетической энергии молекул остается всегда постоянным для одной молекулы и одного моля.

Флуктуация значение кинетической энергии молекул дисперсионной среды (т.е. отклонение от среднего) и является причиной молекулярно-кинетических свойств.

Установление и изучение молекулярно-кинетических свойств стало возможным в результате применения статистических методов исследований. Эти методы предполагают применение к системам, состоящим из множества элементов (в данном случае молекул), *теории вероятности*. Исходя из допущений о беспорядочности движения отдельных молекул, теория определяет наиболее вероятное сочетание для систем, состоящих из множества молекул.

Систематические методы, разработанные для изучения молекулярно-кинетических свойств, послужили основой для исследований некоторых важных физических и физико-химических явлений.

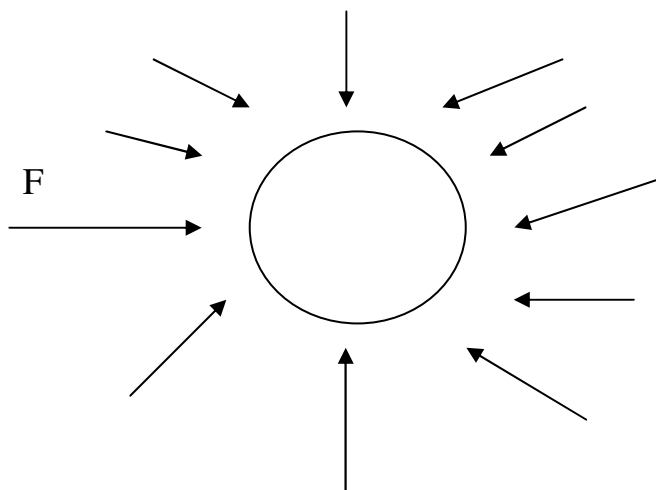
Молекулярно-кинетические свойства проявляются в жидкой и газообразной дисперсионной среде, молекулы которых обладают определенной подвижностью.

2. Броуновское движение

Броуновским называют непрерывное, хаотическое, равновероятное для всех направлений движение мелких частиц, взвешенных в жидкости или газах, за счет воздействия молекул дисперсионной среды.

Аэрозольную частицу диаметром 100 нм окружают примерно 10^5 газовых молекул, частота колебаний которых (приблизительно к двухатомным молекулам) составляет 10^{14} с. Следовательно, одна аэрозольная частица за счет газовых молекул может испытать 10^{19} ударов за 1с. Если бы сила ударов, которые получает частица со всех сторон, была одинакова, то частица «топталась» бы на месте.

Мельчайшие частицы незначительной массы испытывают неодинаковые удары со стороны молекул дисперсионной среды; результирующая сила F , которая заставляет частицы двигаться, показана на рис.

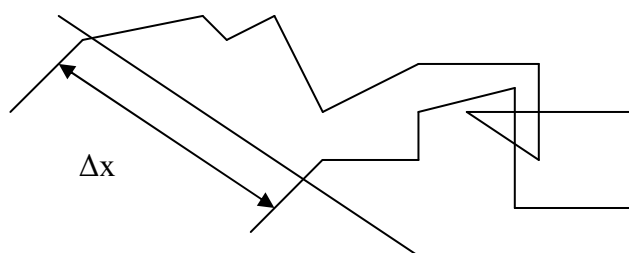


Направление и импульс этой силы непрерывно меняются, поэтому частицы совершают хаотическое движение.

Молекулы дисперсионной среды таким же образом действуют на частицы средне- и грубодисперсных систем. В связи со значительным размером частиц этих систем число ударов молекул резко увеличивается. По законам статистики подобное обстоятельство означает, что импульс действия сил со стороны молекул среды взаимно компенсируется, а значительная масса и инерция, относительно крупных частиц способствует тому, что воздействие молекул остается без последствий. Поэтому броуновское движение наиболее интенсивно проявляется в отношении высокодисперсных систем.

Направление результирующей силы F (см.рис.) вызванной ударами молекул, и движение самих молекул все время изменяются. Определить эти изменения и связать их с молекулярно-кинетическими свойствами среды удалось в 1907 г. независимо друг от друга А. Эйнштейну и М. Смолуховскому.

В основу их расчетов был взят не истинный путь частиц дисперсной фазы, а сдвиг частиц (рис.).



Кроме поступательного, возможно вращательное броуновское движение, характерное для двухмерных частиц и частиц неправильной формы (нитей, волокон, хлопьев и др.).

Средний сдвиг частиц различного размера за одну секунду в воздушной среде характеризуется значениями:

Радиус частиц, мкм	10^3	0,1	10
Максимальные Значения Среднего Сдвига, мкм	$1,28 \cdot 10^3$	0,168	0,0123

Средний сдвиг для частиц высокодисперсных систем размером 10^{3-3} - 10^{3-3} мкм (или 1 – 100 нм) может достигать нескольких миллиметров.

Броуновское движение наиболее ярко выражено у высокодисперсных систем, а его интенсивность зависит от дисперсности.

Для среднедисперсных систем средний сдвиг составляет единицы или доли микрометров. Если размер частиц превышает 10 мкм, то броуновским движением можно пренебречь. Это обстоятельство является одним из факторов, ограничивающим верхний размер среднедисперсных систем значением 10 мкм.

В соответствии с теоретическими представлениями броуновское движение позволяет вскрыть статистическую природу второго начала термодинамики и уточнить критерии обратимости и необратимости молекулярных процессов. По Смолуховскому признаком необратимости процесса является значительное время перехода из исходного в конечное состояние системы и незначительное – для обратного процесса.

3. Диффузией называют самопроизвольное распространение вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией.

Различают следующие виды диффузии: **молекулярную, ионную и коллоидных частиц.**

Аромат духов распространяется на значительное расстояние. Одной из причин этого является диффузия. Перемещение воздуха происходит за счет ветра, механических воздействий, конвективных токов, вызванных различной температурой и другими причинами. Все эти перемещения больших и малых воздушных масс сопровождаются диффузией, т.е. перемещением молекул.

Молекулярная, определяющие специфический запах, самопроизвольно распространяются на определенное расстояние из области больших концентраций. **Ионная** диффузия связана с самопроизвольным перемещением ионов. Формирование диффузного слоя противоионов на поверхности частиц дисперсной фазы происходит по механизму ионной диффузии.

Диффузия высокодисперсных коллоидных частиц характеризуется скоростью перемещения вещества через поперечное сечение

Скорость перемещения вещества пропорциональна градиенту концентрации и площади V , через которую происходит движение диффузного потока, т.е.

Коэффициент пропорциональности D называют **коэффициентом диффузии**. Значения коэффициента диффузии для различных ее видов приведены ниже:

Вид диффузии	Ионная	Молекулярная	Коллоидных частиц
Коэффициент диффузии m^2/c	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}

Коллоидные частицы характеризуются минимальным коэффициентом диффузии. Это означает, что диффузия коллоидных частиц более затруднена по сравнению с молекулярной и ионной.

Например, скорость диффузии частиц карамели, дисперсной фазой которой является коллоидный раствор, в 100-1000 раз меньше скорости диффузии молекул сахара, формирующих молекулярный раствор. В газах коэффициент диффузии увеличивается до 10, а в твердых телах снижается до 10^{12} м/с.

Количественно диффузия определяется коэффициентом диффузии.

Диффузия в полной мере проявляется у высокодисперсных систем, ослаблена у среднедисперсных систем и практически отсутствует у грубодисперсных систем.

Коэффициент диффузии зависит от формы частиц.

Таким образом, диффузия непосредственно связана с броуновским движением; эта связь количественно выражается при помощи уравнений.

Диффузия проявляется в различных отраслях техники, в процессах жизнедеятельности. Она служит основой ряда распространенных технологий и операций, например: дубление кожи, выделка меха, крашение тканей, спекание порошка в порошковой металлургии, химико-термическая обработка металлов (цементирования стали, металлизации и сварки металлов), очистка газов с помощью диффузионных насосов и др.

В пищевой промышленности диффузия имеет место при извлечении продукта из сырья. Коллоидный раствор, который образуется после извлечения сахарозы из клеток сахарной свеклы или другого растительного сырья, называют диффузионным соком, подчеркивая тем самым роль диффузии. Различные виды перемещения влаги в пищевых массах сопровождаются молекулярной диффузией – перемещением воды из области высокой в область низкой концентрации. Коэффициент диффузии влаги зерна пшеницы при влагосодержании 0,29 – 0,44 кг/кг и 293К равен $(0,172 - 0,381)10^{-10}$ м²/с⁻¹.

Диффузионные процессы получили дальнейшее развитие в новых современных областях техники – ядерной энергетике, космонавтики, радиационных и плазмохимической технологии и др.

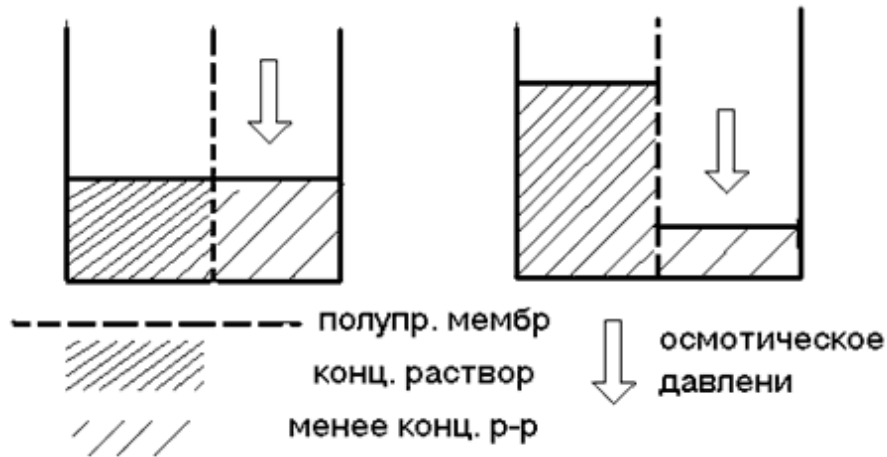
Диффузия оказывает влияние на механизм и скорость химических реакций, а так же на ряд физико-химических процессов: мембранных испарений, конденсаций, кристаллизации, растворения, набухания, горения, каталитических, хроматографических, люминисцентных, электрических и оптических (в полупроводниках), образования двойного электрического слоя; параграф 7.2), фотографических для быстрого получения позитивного изображения и многих других.

Закономерностям, характерным для диффузии, подчиняются процессы распространения элементов в земной коре и во Вселенной, а так же процессы жизнедеятельности клеток и тканей живых организмов и растений (например, поглощение клетками корневой системы Na, P и K – основных элементов минерального питания растений).

4. Осмос

При разделении двух растворов различной концентрации или раствора и чистого растворителя полупроницаемой перегородкой (мембраной) возникает поток растворителя от меньшей концентрации к большей, выравнивающий концентрацию. Этот процесс называется *осмосом*.

Осмос характерен не только для истинных, но и для коллоидных растворов. Схема осмоса приведена на рис.



В сосуд, имеющий полупроницаемую перегородку, помещен истинный или коллоидный раствор 1. Полупроницаемая перегородка способна пропускать дисперсионную среду или растворитель, но является препятствием для коллоидных частиц или растворенных веществ.

С наружной стороны перегородки находится чистая жидкость (растворитель) 2. Концентрация раствора по обе стороны полупроницаемой перегородки будет различной. Внутри сосуда 1 часть раствора занимают молекулы растворенного вещества или частицы дисперсной фазы, поэтому концентрация жидкости (растворителя или дисперсионная среда) там будет меньше, чем в емкости 2 с чистой жидкостью.

За счет диффузии жидкость из области более высокой концентрации будет самопроизвольно перемещаться в область меньшей концентрации, т.е. из емкости 2 в емкость 1. Это перемещение на рис. показано стрелками.

Оно обусловлено тем, что число ударов молекул на мембрану со стороны чистого или более разбавленного раствора больше, чем со стороны раствора. Это избыточное число ударов и является причиной перемещения растворителя через поры мембраны туда, где его меньше, т.е. в область истинного или коллоидного раствора. Подробное объяснение переноса жидкости является кинетической трактовкой причины осмоса.

Существует еще и термодинамическое объяснение осмотического переноса. Химический потенциал чистой жидкости μ_2 превышает химический потенциал этой же жидкости в растворе. Процесс идет самопроизвольно в сторону меньшего химического потенциала до тех пор, пока не произойдет выравнивание химических потенциалов.

В результате перемещения жидкости в емкости создается избыточное давление, называемое осмотическим.

Растворитель, проникающий в область раствора, поднимает уровень жидкости на высоту, что компенсирует давление чистого растворителя в сторону раствора. Наступает момент, когда вес столба жидкости в области раствора уравнивается давлением растворителя. Дальнейшего изменения уровня уже не произойдет, а вес столба жидкости над уровнем растворителя будет служить **мерой осмотического давления**.

Осмотическое давление возникает при движении чистого растворителя в сторону раствора или от более разбавленного раствора в сторону более концентрированного, а следовательно, связано с разностью концентраций растворенного вещества и растворителя.

Осмотическое давление – это такое избыточное давление над раствором, которое необходимо для исключения переноса растворителя через мембрану.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое производила бы дисперсная фаза (растворенное вещество), если бы она в виде газа при той же температуре занимала тот же объем, что и коллоидная система (раствор). Осмотическое давление не есть проявление какого-либо внешнего воздействия. Оно возникает самопроизвольно, как следствие молекулярно-кинетических свойств дисперсионной среды.

5. Седиментация в дисперсных системах.

Скорость оседания частиц не зависит от их природы, а определяется размером частиц, разностью плотности частиц ρ и среды ρ_0 и вязкостью среды η .

Способность к седиментации часто выражают через константу седиментации, величина которой определяется как отношение скорости оседания v к ускорению свободного падения g :

$$S_{\text{сед}} = v / g$$

Единицей константы седиментации является сведберг ($1\text{Сб} = 10^{-13}\text{с}$) или просто секунда.

Величина обратная константе седиментации, является мерой кинетической устойчивости дисперсной системы:

$$1/S_{\text{сед}} = g/v$$

Процесс седиментации постепенно приводит дисперсную систему к упорядоченному состоянию, так как оседающие частицы располагаются в соответствии с их размерами (в нижних слоях преобладают крупные, затем более мелкие). Через какой-то промежуток времени все частицы могли бы осесть, как бы малы они не были.

Однако этому противодействуют броуновское движение и диффузия, стремящиеся распределить частицы равномерно по всему объему дисперсионной среды. Между процессами седиментации и диффузии **устанавливается равновесие**, характеризующееся неоднородным распределением частиц по высоте столба. Мелкие частицы сильнее испытывают влияние диффузии и располагаются в основном в верхних слоях, более крупные частицы под действием силы тяжести располагаются в нижних слоях. Установившееся **состояние системы называют седиментационно-диффузным равновесием**. Путем подсчета на двух уровнях можно определить массу и радиус частиц.

Если же частицы в основном остаются во взвешенном состоянии, система является кинетически (седиментационно) устойчивой. К таким системам относятся ультрамикрорегетерогенные системы – коллоидные растворы (золи).

6. Оптические свойства дисперсных систем

Основные оптические свойства дисперсных систем обусловлены их главными признаками: дисперсностью и гетерогенностью.

Сущность процесса светорассеяния состоит в том, что световой луч, встречая на своем пути частицу, как бы огибает ее и несколько изменяет свое световое направление. Явление светорассеяния присуще многим дисперсным системам, но особенно коллоидно-дисперсным, или ультрамикрорегетерогенным, с размером частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ м.

В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при боковом освещении золя на темном фоне. При этом, если тот же золь рассматривать в прямом проходящем свете, он может иметь красновато-желтую окраску. Причиной опалесценции является рассеяние света вследствие его дифракции в микронеоднородной среде коллоидного раствора. Опалесценцию следует отличать от явления *флуоресценции* – свечения истинных молекулярных растворов некоторых красителей в проходящем свете. Причиной флуоресценции является внутримолекулярное возбуждение, причем окраска прошедшего через раствор света получается другой, чем окраска падающего возбуждающего света (изменяется длина волны лучей).

С опалесценцией связано специфическое для коллоидных систем явление – конус Тиндаля (эффект Тиндаля). При фокусировании света в сосуде с коллоидным раствором и наблюдении в перпендикулярном лучу направлении в растворе видна светящаяся полоса, узкая со стороны входа света и более широкая на выходе (имеет форму конуса). При тех же условиях освещения чистые жидкости и молекулярные растворы не дают подобного эффекта (за исключением растворов некоторых флуоресцирующих красителей). Путем несложного эксперимента легко установить, является ли раствор коллоидным или истинным (молекулярным, ионным).

Седиментационное равновесие

В общественном питании процессы расслоения дисперсных систем необходимы, когда требуется получить прозрачные напитки, осветлить бульон, освободить его от частиц мяса, кости и т.д.

Оптические и молекулярно – кинетические свойства коллоидных систем

В общественном питании используют тот факт, что ткани рыбы и морепродуктов обладают избирательными оптическими свойствами: при радиационном нагреве учитывают их способность поглощать излучение с различной длиной волны. Зная эти свойства, можно подобрать наиболее эффективный тип излучателей, а так же установить оптимальные режимы нагрева с минимальными затратами энергии, труд и времени.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое дисперсная система?
2. Какими методами получают дисперсные системы?

3. Дайте определение следующим понятиям: золь, эмульсия, гель, броуновское движение, седиментация.
4. Какие признаки характеризуют дисперсные системы? Перечислите основные отличия дисперсных систем от растворов.
5. Как связана дисперсность с размером частиц?
6. По утрам в осеннее - весенний период выпадают туманы. К какому типу образования дисперсных систем относится это явление?
7. Чем объясняется термодинамическая неустойчивость дисперсных систем?
8. С помощью каких процессов происходит разделение эмульсий, суспензий и других дисперсных систем?
9. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?
10. Как зависит скорость диффузии от размера частиц? Чем объясняется слабая способность макромолекулы к диффузии?
10. Что такое броуновское движение и какова его природа?
11. Чем объяснить, что крупные частицы суспензии не подвержены броуновскому движению.
12. Что называется седиментацией?
13. Каким физическим явлением обусловлена опалесценция зольей?

Электрокинетические свойства коллоидных систем и их устойчивость.

1. Образование и строение двойного электрического слоя.
 2. Потенциалы ДЭС.
 3. Электрокинетические явления.
1. Образование и строение двойного электрического слоя

На поверхности твердого тела при его контакте с жидкостью самопроизвольно возникает избыточный электрический заряд, который компенсируется противоионами. В результате на границе раздела фаз – Т-Ж формируется двойной электрический слой.

Образование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно при адсорбции, как следствие стремления поверхностной энергии к минимуму и в связи с особыми свойствами границы раздела Т-Ж.

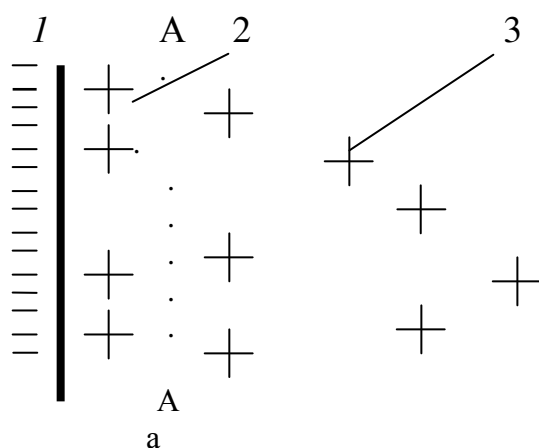
Большая удельная поверхность частиц дисперсной фазы способствует накоплению на границе раздела фаз значительного электрического заряда, который становится причиной электрокинетических явлений – перемещения фазы или среды под действием внешнего электрического поля, а также возникновения электрических зарядов при движении частиц дисперсной фазы или жидкой дисперсионной среды. Электрокинетические явления сопутствуют технологическим процессам во многих отраслях промышленности.

Поверхностная энергия и заряд поверхности. Двойной электрический слой.

Возникновение на границе электрических зарядов характерно прежде всего для зольей и суспензий, дисперсная фаза которых формируется из твердых частиц. Поэтому условия образования заряженных поверхностей мы рассмотрим приблизительно к этим дисперсным системам.

Поверхность частиц дисперсной фазы обычно неоднородная, имеет кривизну и отличается от плоскости. Для простоты изложения при объяснении электрокинетических явлений будем представлять поверхность раздела фаз в виде плоскости, а ее проекцию – *прямой линией*.

На поверхности твердого тела, соприкасающегося с жидкостью, может возникнуть избыток заряда определенного знака и формироваться **потенциалобразующий слой ионов**. Возникновение этого слоя происходит в результате следующих процессов: адсорбции ионов, способных достраивать кристаллическую решетку, диссоциации поверхностных групп молекул, перехода ионов из одной фазы в другую (с твердой поверхности в раствор или наоборот) при установлении электрохимического равновесия.



Строение ДЭС:

1 – потенциалобразующий слой ионов;

2,3 – противоионы в адсорбционном (2), и диффузном (3), слоях;

а – толщина адсорбционного слоя;

АА – граница скольжения;

Х – расстояние от твердой поверхности в сторону жидкости

Возникновение потенциалобразующего слоя влияет на ионы, находящиеся в жидкости. К твердой поверхности из жидкой среды притягиваются ионы, знак которых противоположен знаку потенциалобразующего слоя, их называют **противоионами**. Возникает **двойной электрический слой (ДЭС)**, его следует рассматривать как своеобразный конденсатор, внутренняя обкладка которого с потенциалом ϕ формируется из *потенциалобразующего слоя ионов 1*, а внешняя из *противоионов*.

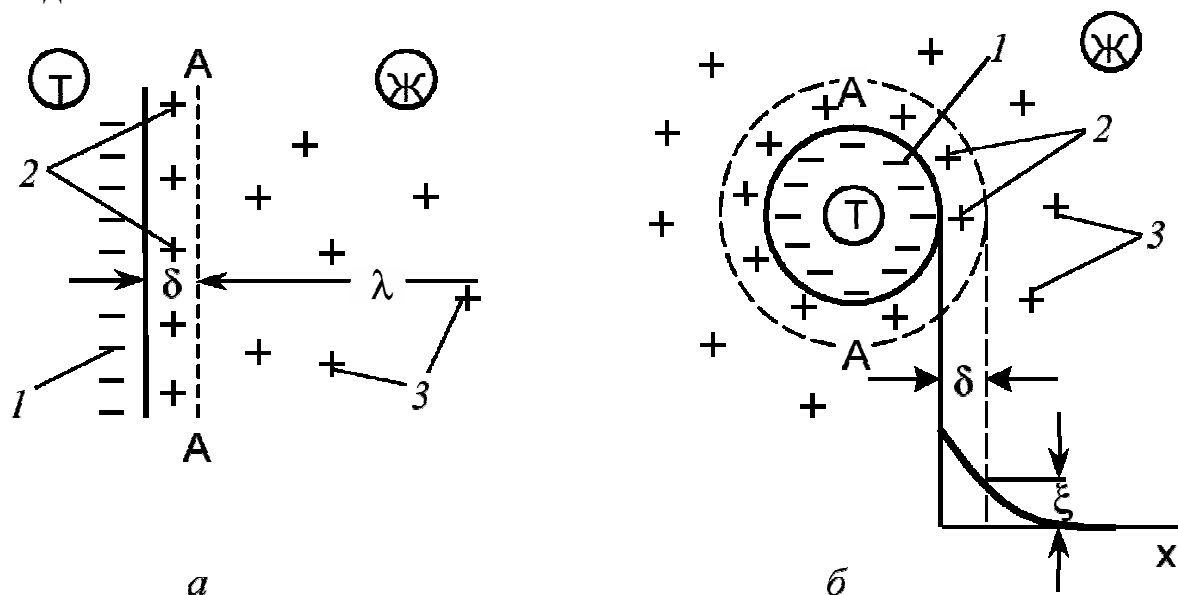
Согласно теории Штерна, которую можно рассматривать как основу современного представления о структуре ДЭС **противоионы находятся в двух положениях**:

1. одна их часть образует **адсорбционный слой**, иногда его называют плотным слоем **адсорбционный слой противоионов** формируется в результате электростатического взаимодействия с ионами потенциалобразующего слоя и специфической адсорбции; в этом слое фиксировано положение ионов.

2. Другая часть противоионов находится в **диффузном слое**. В отличие от адсорбционного слоя противоионы диффузного слоя не закреплены; в результате

теплового движения молекул среды и взаимного отталкивания они способны перемещаться в пределах диффузного слоя вглубь жидкости, т.е. из области большей в область меньшей концентрации.

ДЭС может возникнуть на частицах, находящихся в полярной среде, и в отсутствие электролитов, вследствие ориентации диполей (более полярных по сравнению с неполярной средой примесей), а также частичной поверхностной диссоциации полярных частиц, если в жидкой среде присутствуют хотя бы следы воды.



На рис. представлена структура ДЭС в случае плоской поверхности. У сферических частиц ионы потенцилообразующего 1 и адсорбционного 2 слоев копируют форму частиц. Толщина адсорбционного слоя в случае плоской жидкости происходит не по границе твердого тела с жидкостью, а за пределами этой границы по границе скольжения.

С адсорбционным слоем образуют собственно **коллоидную частицу**, или гранулу. В отличие от электронейтральной мицеллы коллоидная частица имеет заряд, в данном случае – отрицательный (x^-). **Граница между коллоидной частицей и диффузным слоем носит название границы или поверхности скольжения.** Граница скольжения обозначает ту геометрическую поверхность, по которой происходит разделение («разрыв») мицеллы на коллоидную частицу и диффузный слой в случае ее перемещения относительно дисперсионной среды (например, при участии мицеллы в броуновском движении или при движении под действием электрического поля).

2. Потенциалы ДЭС.

Выше были рассмотрены пути образования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела коллоидных частиц в дисперсионной среде. ДЭС возникает на границе твердое тело – жидкость либо в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака на твердой поверхности, либо в процессе диссоциации твердого вещества с поверхности. Независимо от механизма образования ДЭС неперенным условием его возникновения является достаточно высокая плотность расположения зарядов в слое потенцилообразующих ионов. Электростатические силы притяжения

такого слоя способствуют возникновению второго, компенсирующего, слоя из ионов противоположного знака.

Образование двойного слоя ионов приводит к появлению определенных электрических потенциалов на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Ионы первого слоя (внутренней обкладки), фиксированные на твердой поверхности, придают этой поверхности свой знак заряда и создают на ней так называемый поверхностный или (ϕ -потенциал (фи-потенциал)). Знак ϕ -потенциала совпадает со знаком заряда потенциалобразующих ионов. Величина ϕ -потенциала пропорциональна числу зарядов этих ионов на поверхности частиц.

С точки зрения термодинамики, ϕ -потенциал равен работе переноса единичного (элементарного) заряда из бесконечно удаленной точки объема раствора на поверхность твердой фазы, т.е. это потенциал твердой поверхности. Прямых методов его измерения не имеется.

Второй потенциал, характеризующий двойной слой ионов, называют электрокинетическим или ζ -потенциалом (дзета-потенциалом). Он представляет собой электрический потенциал в двойном слое на границе между частицей, способной к движению в электрическом поле, и окружающей жидкостью. ζ -потенциал является потенциалом поверхности скольжения. Однако в двойном электрическом слое точное расстояние от твердой поверхности до поверхности скольжения неизменно. Поэтому приближенно можно принять, что поверхность скольжения происходит на границе между адсорбционным и диффузным слоями ионов. Следовательно, ζ -потенциал близок, хотя и не совсем идентичен по величине, потенциалу на границе адсорбционного и диффузного слоев.

Термодинамически ζ -потенциал можно определить как работу, необходимую для переноса единичного заряда из бесконечно удаленного элемента объема раствора на поверхность скольжения.

Знак ζ -потенциала обычно совпадает со знаком ϕ -потенциала. Электрокинетический потенциал является частью ϕ -потенциала и всегда меньше, чем ϕ -потенциал. Величина ζ -потенциала непосредственно связана с числом противоионов в диффузном слое и изменяется пропорционально этому числу. Можно считать, что с увеличением толщины диффузного слоя ζ -потенциал повышается. Поскольку электрокинетический потенциал относится к коллоидной частице и обуславливает ее подвижность в электрическом поле, величина этого потенциала может быть измерена экспериментально по скорости Движения частиц. Направление же перемещения частиц к катоду или аноду указывает на знак ζ -потенциала.

Благодаря наличию ζ -потенциала на границах скольжения всех частиц дисперсной фазы возникают одноименные заряды и электростатические силы отталкивания противостоят процессам агрегации. Таким образом, ζ -потенциал является одним из основных факторов агрегативной устойчивости гидрофобных зольей. Величина, а иногда и знаки ϕ - и ζ - потенциалов могут изменяться под влиянием внешних воздействий (электролитов, разведения, повышения температуры).

Наиболее радикальным способом воздействия на потенциалы двойного слоя является введение в коллоидный раствор электролитов.

Дзета-потенциал является важнейшей характеристикой двойного электрического слоя: он определяет возможность и скорость относительно перемещения дисперсной фазы и дисперсионной среды, интенсивность электрокинетических явлений, устойчивость зольей и разрушение дисперсных систем электролитами. Значение ζ -потенциала можно достаточно точно измерить, его знак определяется знаком заряда потенциалобразующего слоя: если потенциалобразующий слой формируется из анионов, ζ -потенциал будет отрицательным, если он образуется из катионов – положительным.

Изменение ζ -потенциала зависит от свойств среды и наличия в ней противоионов.

Добавление в дисперсную фазу противоионов приводит к сжатию диффузного слоя и снижению ζ -потенциала. Когда все противоионы будут находиться в адсорбционном слое происходит полная компенсация потенциалобразующего слоя, и ζ -потенциал становится равным нулю. Точку, характеризующую подобное состояние ДЭС, когда $\zeta=0$, называют *изоэлектрической точкой (ИЭТ)*.

Таким образом, значение ζ -потенциала могут быть отрицательными и положительными, а в определенных условиях он становится равным нулю.

Следует подчеркнуть, что мы рассмотрели механизм образования ДЭС простейшей структуры. Фактически структура ДЭС более сложная: она определяется неоднородностью поверхности твердых тел, особенно кристаллов, присутствием оксидной пленки металлов и дигидроксидов неметаллов, распределением зарядов с учетом их дисперсности, т.е. неоднородности.

ДЭС и ζ -потенциал как его основная характеристика формируется на твердых поверхностях, окруженных раствором электролитов, а также при образовании мицелл

.3. Электрокинетические явления

Электрокинетический заряд может возникать на любой твердой поверхности, находящейся в контакте с жидкостью. Появление значительного заряда поверхности является причиной возникновения особых электрокинетических явлений, характерных только для дисперсных систем.

Электрокинетическими называют такие явления, которые возникают при воздействии электрического поля на дисперсные системы и в результате перемещения частиц дисперсной фазы или дисперсионной среды. Несмотря на различие электрокинетических явлений все они связаны с наличием двойного электрического слоя и определяются ζ -потенциалом, который именно поэтому и называют электрокинетическим.

Внешнее электрическое поле вызывают такие электрокинетические явления дисперсных систем, как электрофорез и электроосмос.

Электрофорез – перемещение под действием электрического поля частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды.

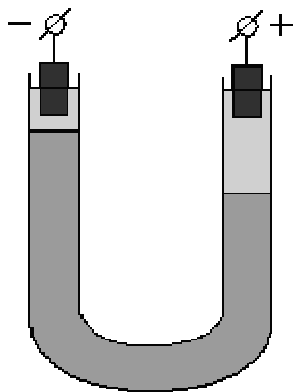


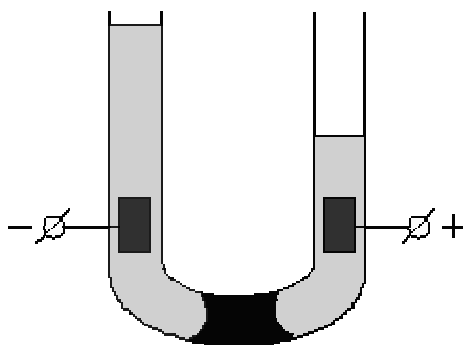
Схема электрофореза показана на рис, где частицы дисперсной фазы начинают двигаться к электроду, знак заряда которого противоположен знаку ζ -потенциала; направление движения частицы на рисунке показано стрелкой.

Движение частиц при электрофорезе обусловлено притяжением разноименных зарядов. Диффузный слой не препятствует взаимодействию разноименных зарядов. Протоионы в этом слое подвижны, распределяются равномерно и не в состоянии экранировать действие внешнего электрического поля на частицы дисперсной фазы. **Движение частиц происходит по границе скольжения.**

В процессе электрофореза нарушается сферическая симметрия диффузного слоя протоионов, и он начинает двигаться в сторону, противоположную движению частиц. Противоположно направленный поток частиц диффузного слоя тормозит движение частиц. **Этот эффект называют электрофоретическим торможением** (короткая стрелка на рис).

При электрофорезе происходит движение частиц дисперсной фазы в направлении силовых линий электрического поля. Электрофорез используют для получения новых материалов, нанесения покрытий, очистки веществ от примесей и выделения продуктов. В медицине электрофорез применяют для введения лекарственных веществ. На кожу пациента накладывают тампон, смоченный раствором лекарственного препарата, а сверху – электроды, в котором приложен низкий, безопасный для организма потенциал. В ходе этой процедуры частички лекарственного препарата под действием электрического поля переходят в ткани организма человека.

Электроосмосом называют перемещение дисперсионной среды под действием внешнего электрического поля



Движение дисперсионной среды обусловлено притяжением разноименных зарядов. Оно происходит зачастую в капиллярах и в каналах пористых тел. Когда ζ -потенциал отрицательный, то положительно заряженные протоионы диффузного

слоя вытягиваются к отрицательному электроду. Противоионы увлекают за собой жидкость, составляющую дисперсионную среду. В результате этого происходит движение жидкости, причем перемещение жидкой дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы, как и в случае электрофореза, происходит по границе скольжения.

Электроосмос используют, например, для обезвоживания древесины и других пористых материалов: строительных, грунта, продуктов питания, сырья для пищевой промышленности и др. Влажную массу помещают между электродами, а вода в зависимости от структуры ДЭС движется к одному из них и собирается в специальной емкости.

Для осуществления электрофореза или электроосмоса необходимо внешнее электрическое поле, т.е. движение частиц при электрофорезе или среды при электроосмосе является следствием воздействия этого поля.

Для потенциала седиментации и потенциала течения первичным является движение дисперсной фазы или дисперсионной среды, а вторичным – возникновение электрического потенциала.

Потенциал седиментации возникает при седиментации (оседании) частиц дисперсной фазы за счет избыточного заряда частиц, определяемого ζ -потенциалом.

Схема возникновения потенциала седиментации показана на рис. Частицы дисперсной фазы оседают под действием гравитации. Процесс оседания частиц называют седиментацией. При оседании частиц дисперсионная среда практически остается неподвижной. Частицы движутся совместно с потенциалобразующим слоем ионов и адсорбционным слоем противоионов. Их перемещение относительно жидкой дисперсионной среды происходит по границе скольжения.

Потенциал седиментации обратен электрофорезу. И в том и в другом случае происходит движение частиц. Но при электрофорезе перемещение происходит в результате взаимодействия электрического поля с избыточным зарядом частиц, а при потенциале седиментации в процессе оседания частиц возникает разность потенциалов

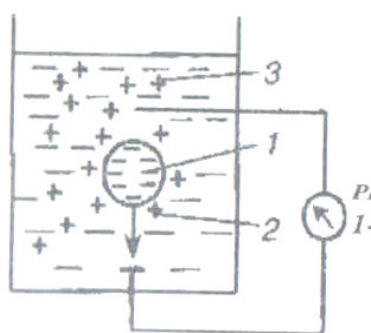


Схема потенциала седиментации:

Потенциал течения возникает при перемещении жидкой дисперсионной среды. Схематически потенциал течения показан на рис. Жидкость движется под влиянием внешнего воздействия: напоя, давления воздуха или какого-либо другого источника. При движении жидкости увлекаются противоионы диффузного слоя, имеющие в нашем примере положительный знак. В этом случае, как и в других электрокинетических явлениях, перемещение жидкой дисперсионной среды

относительно твердой дисперсной фазы происходит по границе скольжения и приводит к появлению разности потенциалов.

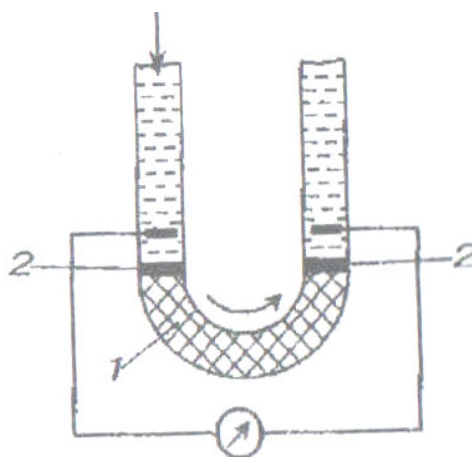


Схема потенциала течения:

1-дисперсная система

2-перегородка

Потенциал течения обратен электроосмосу – в обоих случаях происходит движение дисперсионной среды: для потенциала течения – в результате внешнего воздействия, а для электроосмоса – под действием электрического поля.

Электрокинетические явления зависят от формы и материала частиц, структуры ДЭС, энергетической и геометрической неоднородности поверхности твердых тел, наличия в жидкости примесей, условий приложения электрического поля, конструкции электродов и других факторов. Следует отметить, что явление электрофореза характерно главным образом для коллоидных растворов (золей), т.е. для систем, у которых размеры частиц дисперсной фазы не превышают 0,1 мкм. Электроосмос и потенциал течения могут наблюдаться не только в отношении коллоидных растворов, которые являются высокодисперсными системами, но и в отношении средне- и грубодисперсных систем. Потенциал седиментации проявляется для седиментационно-неустойчивых систем, т.е. средне- и грубодисперсных.

Электрофорез и электроосмос используют в производственных целях в ряде отраслей промышленности.

При движении частиц дисперсной фазы часть жидкости, находящаяся на поверхности твердого тела до границы скольжения, увлекается частицами и перемещается вместе с ним. В случае движения дисперсионной среды эта часть жидкости остается на поверхности твердого тела и является неподвижной.

Поверхность, разделяющая адсорбционный и диффузный слой противоионов, и граница скольжения могут совпадать, а могут и не совпадать. Как правило, граница скольжения находится на несколько большем расстоянии от поверхности твердого тела, чем адсорбционный слой. Ограничимся тем случаем, когда граница между адсорбционным и диффузным слоем совпадает с границей скольжения. По границе скольжения происходит взаимное перемещение дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Строение мицеллы. Стабилизация и коагуляция коллоидных систем. Устойчивость коллоидных систем.

1. Строение мицеллы.
2. Виды и факторы устойчивости гидрофобных зольей.
3. Теории устойчивости и коагуляции
4. Факторы, вызывающие коагуляцию. Гетерокоагуляция. Явление привыкания зольей. Коллоидная защита.

1. Строение коллоидных частиц лиофобных зольей

Согласно общепринятой мицеллярной теории строения коллоидных растворов золь состоит из двух частей: **мицелл** и **интермицеллярной** жидкости.

Мицелла – это структурная коллоидная единица, т. е. частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем.

Интермицеллярной (т. е. межмицеллярной) жидкостью называют дисперсионную среду, разделяющую мицеллы, в которой растворены электролиты, неэлектролиты и ПАВ, являющиеся стабилизаторами коллоидной системы. Частицы дисперсной фазы лиофобных зольей имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения зольей.

Предположим, что золь иодида серебра образуется в ходе химической реакции между AgNO_3 и KI . При этом основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого AgI , включающие в себя m молекулы AgI (а точнее, m пар ионов Ag^+ и I^-). Эти микрокристаллы называют **агрегатами**. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции n ионов I^- . Ионы иодида в таком случае являются **потенциалобразующими** (сокращенно **ПОИ**). Агрегат вместе с потенциалобразующими ионами является **частицей твердой фазы и его называют ядром**. Под действием электростатических сил к ядру притягивается число p ионов противоположного знака – **противоионов**, компенсирующих заряд ядра. В данном случае эту роль выполняют, ионы K^+ . Часть противоионов ($n - x$), наиболее близко расположенных к ядру, находится в жидкости, смачивающей поверхность твердого ядра. Эти ионы испытывают действие не только электростатических, но и Ван-дер-Вальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и образуют так называемый **адсорбционный слой противоионов (коллоидная частица)**. Остальные x противоионов, слабее связанных с ядром (только электростатически), под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно (т. е. размыто), почему и носят название **диффузного слоя**. Все это образование вместе и является **мицеллой**. Мицеллы зольей электронейтральны.

Структуру мицеллы можно изобразить схемой и записать в виде формулы:

Поверхность скольжения

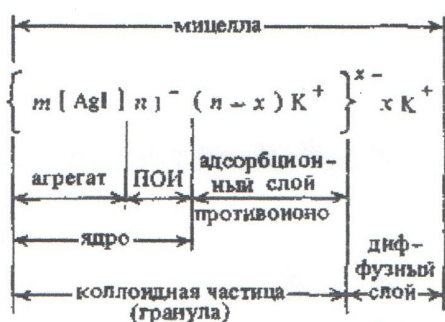
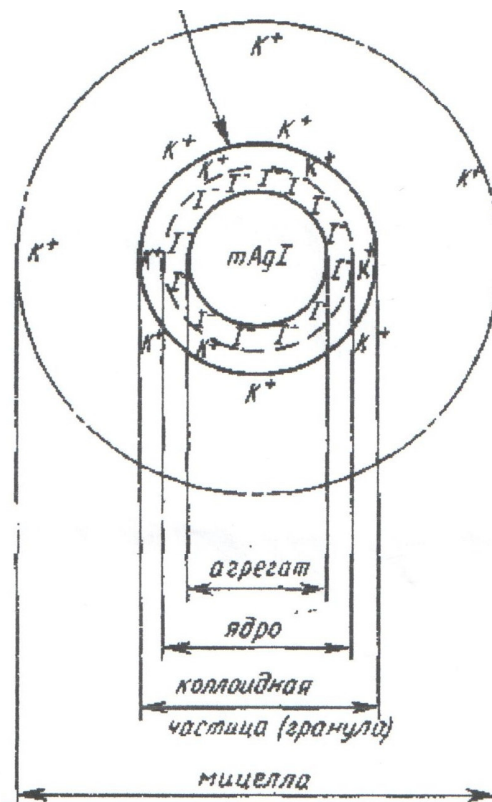


Схема строения мицеллы золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами



Где m – число молекул, входящих в состав агрегата;
 n – число потенциалобразующих ионов; $(n-x)$ – число противоионов, входящих в адсорбционный слой; V – число противоионов, образующих диффузный слой. Числа m , n и x могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий получения и очистки золя. Обычно $m > n$.

2. Виды устойчивости гидрофобных зелей.

Под устойчивостью дисперсной системы понимают постоянство во времени ее состояния и основных свойств: дисперсности, равномерного распределения частиц дисперсной фазы в объеме дисперсной среды и характера взаимодействия между термодинамически нестабильны, т.е. склонны к коагуляции.

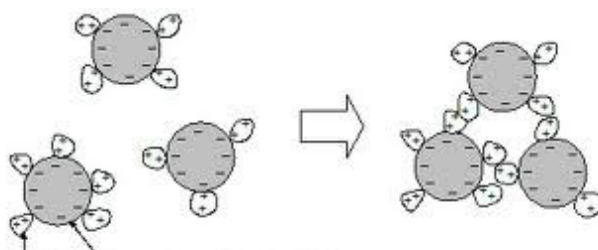


Схема коагуляции

Коагуляция представляет собой процесс слипания (или слияния) частиц дисперсной фазы при потере системной агрегативной устойчивости.

Придание системам устойчивости требует специальных методов стабилизации.

Н.П. Песков (1920) ввел понятие о двух видах устойчивости дисперсных систем:

- 1) седиментационной (кинетической)
- 2) агрегативной

Седиментационная устойчивость позволяет системе сохранять равномерное распределение частиц в объеме, т.е. противостоять действию силы тяжести и процессам оседания или всплывания частиц

Основными условиями этой устойчивости являются дисперсность и участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении.

Агрегативная устойчивость – это способность противостоять агрегации частиц.

В этом отношении дисперсные системы делят на два класса:

1) **термодинамически устойчивые или лиофильные коллоиды**, которые самопроизвольно диспергируются и существуют без дополнительной стабилизации (мицеллярные растворы ПАВ, растворы ВМВ и т.п.). При образовании этих систем свободная энергия Гиббса системы уменьшается ($C_1 < 0$);

2) **термодинамически неустойчивые или лиофобные системы** (золи, суспензии, эмульсии). Для них $C_1 > 0$.

Представления о седиментационной и агрегативной устойчивости в настоящее время дополняют понятием о конденсационной (фазовой) устойчивости. Здесь имеются в виду структура и прочность агрегатов, образующихся при коагуляции дисперсной системы.

1) **Конденсационно- устойчивые** системы образуют непрочные агрегаты или рыхлые осадки, в которые частицы теряют свою индивидуальную подвижность, но сохраняются как таковые в течение длительного времени. Этому способствуют прослойки дисперсионной среды, между частицами дисперсной фазы. Агрегаты с такой структурой при соответствующих условиях могут снова распадаться на отдельные частицы, т.е. подвергаться пептизации.

2) **Конденсационно неустойчивые** системы характеризуются образованием агрегатов с прочной структурой. К этому приводят непосредственные фазовые контакты частиц друг с другом, процессы кристаллизации, срастания частиц и т.п. Такие структуры необратимы.

Факторы устойчивости дисперсных систем

Агрегативная устойчивость дисперсных систем весьма различна. Одни системы могут существовать секунды после их образования, другие очень недолговечны. Наиболее неустойчивыми по своей природе являются гидрофобные коллоидные системы, для которых характерно слабое взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной средой. Для придания стабильности таким системам необходимо присутствие тех или иных факторов устойчивости.

Факторы агрегативной устойчивости дисперсных систем подразделяют на термодинамические и кинетические.

К **термодинамическим** факторам относятся следующие:

1) **электростатический** – способствует созданию электростатических сил отталкивания, возрастающих при увеличении потенциала поверхности частиц и особенно электрокинетического (ζ) потенциала;

2) **адсорбционно-сольватный** – приводит к уменьшению межфазного натяжения и снижению энергии Гиббса поверхности раздела;

3) **энтропийный** – является дополнительным к двум первым факторам и воздействует в высокодисперсных системах, частицы дисперсной фазы которых участвуют в броуновском движении, способствует равномерному распределению частиц по объему системы.

К кинетическим факторам устойчивости, снижающим скорость агрегации частиц дисперсной фазы, относятся:

1) **структурно-механический** – связан с образованием на поверхности частиц защитных слоев (пленок), обладающих упругостью и механической прочностью, стойких к разрушению;

2) **гидродинамический** – снижает скорость агрегации вследствие изменения вязкости среды, плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В реальных системах агрегативная устойчивость обычно обуславливается одновременным действием нескольких факторов. При этом основную роль играют два фактора агрегативной устойчивости: электростатический барьер, создаваемый силами отталкивания и адсорбционно-сольватный барьер, окружающий частицу и механически препятствующий ее сближению с другими частицами

3. Теории устойчивости и коагуляции Коагуляция гидрофобных зольей.

В ходе развития представлений об устойчивости и механизмах коагуляции гидрофобных коллоидов растворами электролитов много теорий, которые пытались объяснить три вопроса:

1) Почему коагуляция наступает при определенной концентрации электролита-коагулятора;

2) Почему при этом основную роль играет концентрация *иона*, несущего заряд, противоположный заряду частицы;

3) Почему влияние заряда, иона-коагулятора подчиняется закономерности выраженной правилом Шульце-Гарди.

Все теории коагуляции в основном можно подразделить на адсорбционные и электростатические.

Теория устойчивости гидрофобных дисперсных систем ДЛФО.

Современная физическая теория устойчивости коллоидных систем была разработана Б.В. Дерягиным и Л.Д.Ландау (1937), Э. Фервеем и Я. Овербеком (1941). В соответствии с первыми буквами фамилий авторов теория носит название ДЛФО. Согласно этой теории, между любыми частицами при их сближении возникает расклинивающее давление разделяющей жидкой прослойки в результате действия сил притяжения и отталкивания. Состояние системы зависит от баланса энергии притяжения и энергии отталкивания. Преобладание энергии отталкивания приводит к устойчивости системы. Преобладание энергии притяжения вызывает нарушение агрегативной устойчивости, т.е. коагуляцию.

Природа сил притяжения и сил отталкивания различна, поэтому зависимости энергии притяжения и энергии отталкивания от расстояния имеют разный характер. Энергия притяжения обусловлена силами Ван-дер-Вальса и изменяется обратно пропорционально квадрату расстояния между частицами.

Силы отталкивания, согласно теории ДЛФО, носят электростатический характер. Они проявляются, если две одноименно заряженные частицы сближаются

настолько, что их диффузные слои взаимно перекрываются (рис.). Так как слагаемые расклинивающего давления имеют разные знаки ($U_{0тт} > 0$, $и_{пр} < 0$), то знак суммарного расклинивающего давления зависит от преобладания какого-то из взаимодействий.

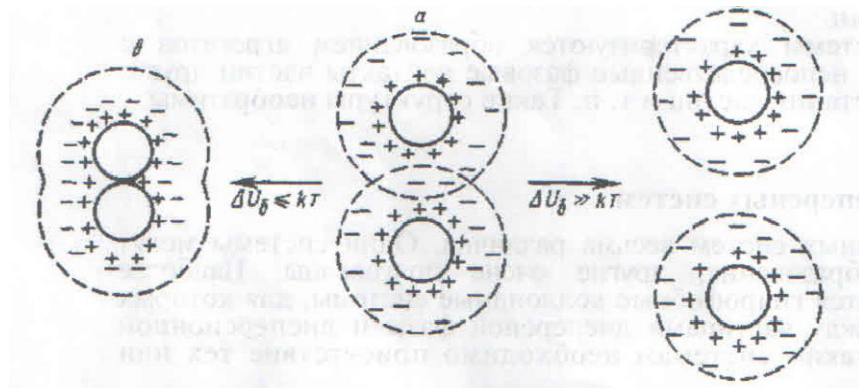


Схема взаимодействия коллоидных частиц: а – перекрывание диффузных слоев; б – агрегативно устойчивая система; в – коагуляция

Частицы дисперсной фазы обладают определенной кинетической энергией (T), за счет которой они могут сближаться на то или другое расстояние. В зависимости от высоты энергетического барьера и глубины потенциальных ям возможны следующие варианты проведения частиц при сближении.

1. Высокий энергетический барьер ($\Delta U_{\delta} > T$) означают, что частицы не могут преодолеть барьер и расходятся без взаимодействия. В этом случае система агрегативно устойчивая
2. При малой высоте барьера, когда броуновское движение может сблизить частицы до таких малых расстояний, что при этом они вступают в ближнее взаимодействие, т.е. непосредственно соприкасаются, и происходит «элементарный акт» коагуляции
3. При умеренно глубоком наличии заметного энергетического барьера имеет место дальнейшее взаимодействие двух частиц, при котором частицы не могут приблизиться вплотную так как этому препятствуют силы отталкивания. При таких условиях образуются структурированные системы – гели, в которых, однако, сохраняются прослойки среды между частицами (рис.). Образующиеся гели представляют собой периодические коллоидные структуры, имеющие квазикристаллическое строение.

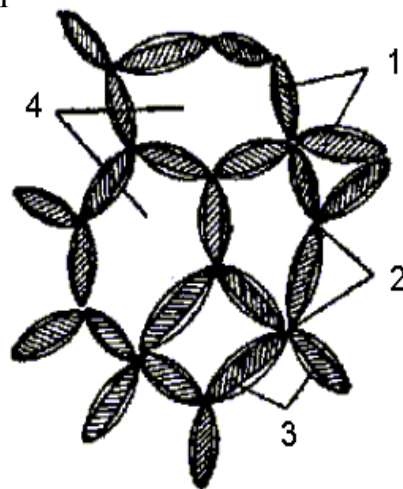


Схема строения пространственной сетки геля

0 – частицы дисперсной фазы; 2 – участки поверхности частиц, лишившихся фактора устойчивости после стабилизации; 3 – участки поверхности,

сохранившие фактор устойчивости; 4 – петли структуры, заполненные дисперсионной средой

Приведенные закономерности хорошо согласуются с поведением гидрофобных зольей. Если частицы золя имеют высокий электрический потенциал и достаточной толщины диффузный слой, то при перекрывании ДЭС двух частиц энергия электростатического отталкивания преобладает над энергией межмолекулярного притяжения и возникает энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц. Сблизившиеся частицы вновь отдаляются друг от друга. Следовательно, система является агрегативно устойчивой. Сжатие диффузного слоя, например, при добавлении электролитов, приводит к тому, что расстояние H (см.рис. 27.2а) между твердыми частицами оказывается очень малым. На этом расстоянии энергия притяжения значительна и преобладает над энергией отталкивания. При таких условиях энергетический барьер очень мал и система агрегативно неустойчива, поэтому золь коагулирует (см.рис.27.2в).

Таким образом, из рассмотренных возможных случаев взаимодействия частиц следует, что дисперсная система агрегативно устойчива только при высоком энергетическом барьере сил отталкивания. Поэтому все те факторы, которые снижают величину энергетического барьера, неизбежно понижают агрегативную устойчивость системы.

Устойчивость коллоидных систем

В общественном питании кристаллизацию используют в тех случаях, когда надо очистить сахар, соль, лимонную кислоту и другие растворимые и кристаллизующие продукты. В пищевой промышленности кристаллизационные свойства нашли широкое применение при производстве сахара и многих других продуктов.

Если в результате перекристаллизации должны быть получены крупные кристаллы, то кристаллы просто отделяют от маточного раствора. Мелкие кристаллы просто отделяют от маточного раствора. Мелкие кристаллы – размером не более 10 мкм – получают при производстве сгущенного молока с сахаром; при больших кристаллах продукт будет иметь песчанистую консистенцию. Мелкие кристаллы требуется получать при изготовлении помадки их сахарного сиропа, которую часто производят на предприятиях общественного питания.

4.Факторы, вызывающие коагуляцию.

Лиофобные дисперсные системы (золи, суспензии, эмульсии) агрегативно неустойчивы, поскольку у них имеется избыток поверхностной энергии Гиббса. Процесс укрупнения частиц (коагуляция) протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса.

Если дисперсная фаза состоит из капелек жидкости, то процесс их слияния называют коалесценцией.

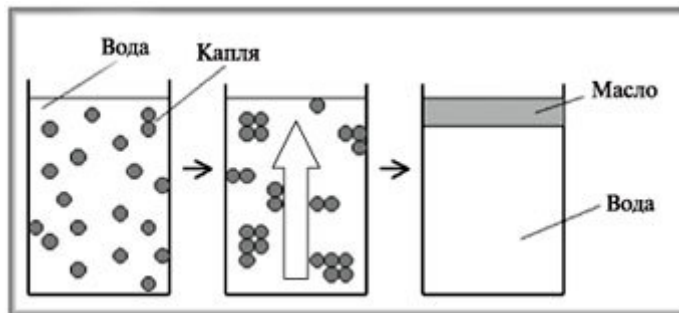


Схема коалесценции и всплывания масла

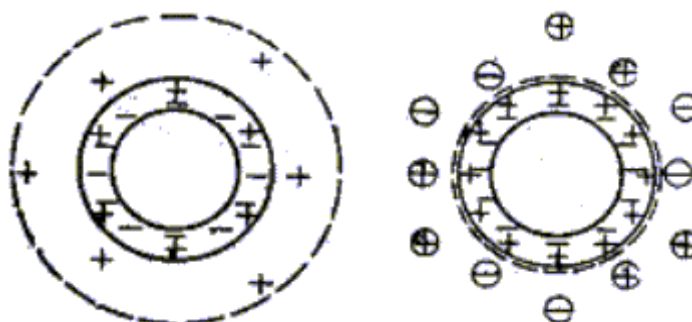
Увеличение размера частиц может идти как за счет коагуляции, т.е. слипания частиц, так и за счет изометрической перегонки или эффекта Кельвина. Этот эффект заключается в том, что вещество из мелких частиц переносится в крупные, у которых химический потенциал меньше. Постепенно мелкие частицы исчезают, а крупные увеличиваются. Коагуляция и изометрическая перегонка вызывают нарушение седиментационной устойчивости и разделение фаз (образование хлопьев, выпадение осадков, расслоение). В концентрированных системах коагуляция может привести к образованию пространственных структур и не сопровождаться разделением фаз. При коагуляции изменяются физико-химические свойства систем появляется мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости.

Фактором, вызывающим коагуляцию может быть любой агент, нарушающий агрегативную устойчивость системы, например, изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания), механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам), действие света и различного рода излучений, действие электрических зарядов. Электролиты, добавляемые к золям, чрезвычайно быстро и резко влияют на толщину ДЭС и на потенциал, являющийся одним из главных факторов устойчивости гидрофобных коллоидных систем.

Коагуляция под действием электролитов

Все эти воздействия, различные по своей природе или уменьшают силы отталкивания или увеличивают силы притяжения. Так, при нагревании возрастает кинетическая энергия коллоидных частиц, увеличивается скорость их движения и силы отталкивания уже не могут препятствовать агрегатированию мицелл.

Схема коагуляции электролитами



Прибавление электролитов к коллоидному раствору приводит к снижению электрокинетического потенциала и, следовательно, к уменьшению сил отталкивания. Коагуляция коллоидных растворов электролитами подчиняется определенным закономерностям, которые можно объединить в следующие общие правила:

1. Все электролиты при увеличении концентрации до некоторого значения вызывают коагуляцию коллоидных растворов. Минимальная концентрация электролита, вызывающая коагуляцию коллоидного раствора, называется **порогом коагуляции**.
2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только его ион, который имеет заряд, одноименный с зарядом противоионов мицеллы.
3. Коагулирующая способность иона зависит от его валентности. Ионы высшей валентности вызывают коагуляцию при гораздо меньших концентрациях (более низких порогах коагуляции), чем ионы низшей валентности (правило Шульце-Гарди).
4. Коагулирующая способность ионов одинаковой валентности возрастает с увеличением радиуса иона. Ионы органических соединений всегда обладают более высокой коагулирующей способностью.
5. При увеличении концентрации электролита в коллоидном растворе уменьшается электрокинетический потенциал и коагуляция наступает при его определенном значении – **критическом потенциале**. В большинстве случаев критический потенциал равен 0,03В.

Различают два вида коагуляции коллоидных растворов электролитами – **концентрированную и нейтрализационную**.

Концентрационная коагуляция наблюдается при увеличении концентрации электролита, не вступающего в химическое взаимодействие с компонентами коллоидного раствора. При увеличении концентрации электролита диффузный слой противоионов мицеллы сжимается, переходя в адсорбционный слой. В результате уменьшается электрокинетический потенциал и он может стать равным нулю. Такое состояние коллоидной системы называется **изоэлектрическим**.

С уменьшением электрокинетического потенциала агрегативная устойчивость коллоидного раствора снижается и при критическом значении ζ -потенциала начнется коагуляция. Термодинамический потенциал при этом не изменяется.

При **нейтрализационной** коагуляции ионы прибавляемого электролита нейтрализуют потенциалопределяющие ионы, уменьшается термодинамический потенциал и соответственно уменьшается и ζ -потенциал.

Гетерокоагуляция. Взаимная коагуляция коллоидов.

Взаимная коагуляция наблюдается при смешивании золь с разноименно заряженными частицами. Механизм взаимной коагуляции состоит в том, что при перекрывании двойных слоев коллоидных частиц, имеющих разные знаки, происходит не отталкивание, а электростатическое притяжение и быстрая агрегация частиц. Наиболее полно взаимная коагуляция происходит тогда, когда заряды коллоидов, противоположные по знаку, равны между собой.

Явление взаимной коагуляции имеет важное значение в процессах образования почв, очистки воды и др.

Явление привыкания золей. Коллоидная защита.

Коагуляция в ряде случаев зависит от способа прибавления электролита – коагулятора. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если электролит добавлять к золю небольшими порциями, то в итоге коагуляция наступает при более высокой концентрации электролита, чем при внесении сразу большого его количества. Такое явление называют **привыканием золя**. Причиной привыкания золей может быть образование пептизатора или адсорбция ионов, заряженных одноименно с частицей, что приводит к повышению первоначального заряда частиц.

Устойчивость лиофобных золей против коагуляции возрастает в присутствии ВМВ: белков, полисахаридов и т.п. Это проявляется в повышении значений порогов коагуляции у защищенного золя и неподчинении правилу Шульце – Гарди.

Способность защищать золи от коагуляции количественно выражают **защитным числом**, равным числу миллиграммов сухого ВМВ, защищающего 10 мл золя от коагуляции при приливании к золю 1 мл 10%-ного раствора NaCl/

Механизм защитного действия можно объяснить тем, что макромолекулы ВМВ адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, создавая адсорбционные сольватные соли, которые повышают гидрофильности коллоидных частиц. Вследствие этого усиливается взаимодействие частица-растворитель. Сольватные слои обеспечивают большое расклинивающее давление при сближении двух частиц и препятствуют их слипанию. Защитное действие усиливается, если в адсорбционном слое ВМВ образуют гелеобразные структуры, обладающие повышенной прочностью и упругостью (это относится например, к желатину).

В то же время при малых добавках ВМВ в ряде случаев наблюдается не повышение, а снижение устойчивости коллоидов. Это явление называют **сенсбилизацией**. Объяснить механизм сенсбилизации можно тем, что при малой концентрации ВМВ на частицах образуется рыхлый адсорбционный слой, часть поверхности частиц остается свободной и возрастает вероятность адсорбции одной.

Вопросы для самоподготовки

1. Как образуется двойной электрический слой?
2. Какие виды устойчивости характерны для золей?
3. Как образуется ПОИ?
4. Где находится граница скольжения?
5. Из каких ионов состоит слой противоионов?
6. Какие явления называются электрокинетическими? Приведите примеры их практического использования.
7. Какое строение имеет двойной электрический слой?
8. Чем различаются поверхностный и электрокинетический потенциалы?
9. Опишите строение мицеллы. Какие её части движутся к электродам при электрофорезе?
10. Что такое коагуляция и какие факторы её вызывают?
11. Что такое агрегативная устойчивость?

12. Что такое седиментационная устойчивость?
13. Каковы основные положения теории устойчивости и коагуляции?
14. Какие явления называются гетерокоагуляцией, коллоидной защитой, явлением привыкания золя.
15. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием?
16. Как коагулирующая способность связана с зарядом ионов?
17. Есть ли взаимосвязь между порогом коагуляции и коагулирующим действием электролита?
18. Какое состояние золя называется изоэлектрическим?
19. Что называется коалесценцией?

Структурированные системы. Коллоидные ПАВ.

1. Свободно- и связнодисперсные системы. Типы структур. Тиксотропия. Синерезис. Пептизация.
2. Вязкость структурированных систем.
3. Коллоидные ПАВ.

1. Коллоидные системы, в которых частицы находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и практически не взаимодействуют друг с другом, называются свободнодисперсными системами.

По свойствам такие коллоидные системы очень похожи на обычные жидкости. Их вязкость мало отличается от вязкости дисперсионной среды и незначительно увеличивается с ростом содержания дисперсной фазы.

Дисперсные системы, в которых частицы связаны друг с другом межмолекулярными силами и вследствие этого не способны к взаимному перемещению, называются **связнодисперсными системами.**

Частицы дисперсной фазы в таких системах образуют пространственную сетку или структуру.

В зависимости от природы действующих между частицами сил сцепления различают по П.А. Ребиндеру, два основных типа структур: **коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные.**

Коагуляционные структуры образуются в том случае, когда под действием каких-либо причин агрегативная устойчивость коллоидной системы несколько снижается, но не теряется полностью.

Если коллоидные частицы имеют форму палочек или вытянутых пластинок, то частичное снижение агрегативной устойчивости обозначает уменьшение толщины ионного слоя или сольватной оболочки мицеллы, причем на концах частиц эти факторы устойчивости почти полностью утрачиваются (рис).

В результате частицы соединяются своими концами, образуя пространственную сетку – структуру, ячейки которой заполнены дисперсионной средой (рис).

Переход коллоидного раствора из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное, называется гелеобразованием, а образующаяся при этом структурированная коллоидная система называется гелем.

Если коллоидные частицы полностью потеряют агрегативную устойчивость, то они будут соединяться в крупные агрегаты, образуя плотный осадок – **коагулят.**

При механическом воздействии, например перемешивании, встряхивании, связи между частицами в коагуляционной сетке могут быть разрушены и гель превратится в текучий золь. Если оставить этот золь в покое, через некоторое время связи самопроизвольно восстановятся и снова образуется нетекучий гель. Это свойство структурированных систем называется **тиксотропией**.

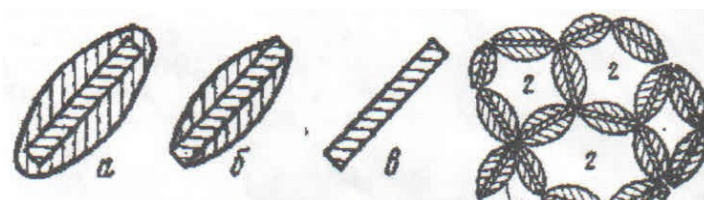


Схема изменения частиц при дестабилизации

а) частица дисперсной фазы; б) частично потерянная устойчивость; в) полностью потерянная устойчивость; г) дисперсионная среда.

Тиксотропные свойства могут иметь не только коллоидные системы. Некоторые концентрированные суспензии, эмульсии, студни высокомолекулярных соединений также тиксотропны.

Гель может быть переведен в золь также в результате прибавления к нему электролита – стабилизатора; этот процесс называется пептизацией.

При добавлении к гелю электролита – пептизатора ионы его, сорбируясь на частицах, восстанавливают двойной электрический слой и на концах частиц. Сцепление между частицами нарушается, мицеллярная структура разрушается и гель превращается в золь:

гелеобразование →
гель ← золь

пептизация

Пептизация

В общественном питании примером пептизации является процесс мойки. Действие моющих средств, используемых для удаления грязи и прочих инородных поверхностных веществ, которые образуются на посуде, инвентаре и оборудовании, связано с процессом пептизации. Все процессы мойки основаны на взаимодействии объекта мойки с моющими средствами и устройствами. Физико – химическое взаимодействие осуществляется за счет набухания инородных поверхностных слоев, отмачивания или растворения их в воде или какой-либо моющей жидкости. Ионы жидких кислот адсорбируются на поверхности частиц «грязи» в состоянии золя – пептизируют; потоком воды и пузырьками пены золь удаляется с предметов. **Гели с течением времени уменьшаются в объеме, выделяя при этом дисперсионную среду. Это явление называется синерезисом.**

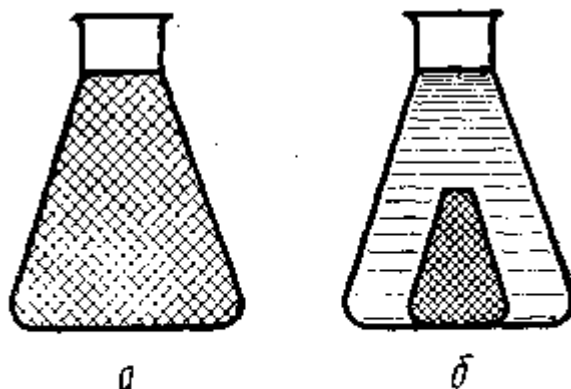


Рис. 126. Явление синерезиса:
 а — гель до синерезиса; б — разделение
 геля на две фазы

Оно объясняется продолжающимся во времени увеличением числа контактов между частицами, что и приводит к уплотнению структуры и выделению дисперсионной среды (рис.).

Конденсационно-кристаллизационные структуры образуются в результате возникновения между частицами прочных химических связей или при сращивании кристалликов. Они не обладают тиксотропными свойствами и разрушаются необратимо. Образование таких структур – основной процесс при затвердевании цемента, извести, гипса.

2. Вязкость структурированных систем

С увеличением содержания дисперсной фазы вязкость структурированных систем резко возрастает. Это объясняется тем, что частицы дисперсной фазы, имеющие форму палочек или пластинок, при увеличении частичной концентрации вначале образуют несвязные друг с другом фрагменты структуры, а затем соединяются в сплошную структурную сетку, препятствующую течению жидкости. Их называют **аномальными жидкостями**.

При низких скоростях течения структура разрушается очень незначительно, а разрушенные связи быстро восстанавливаются. Практически в этом случае жидкость течет без разрушения структуры, и вязкость ее постоянна и достаточно велика. Это явление называется **ползучестью**. При очень больших скоростях течения и соответственно больших значениях напряжения сдвига структура полностью разрушается. Ее восстановление по сравнению с процессом разрушения идет так медленно, что уже не оказывает влияния на характер течения жидкости на этом участке, называемая эффективной, изменяется.

3. Классификация и общая характеристика ПАВ

Наиболее ценные в практическом отношении свойства ПАВ обусловлены их **дифильностью** – наличием гидрофильной и гидрофобной частей. Двойственность молекул ПАВ способствует самопроизвольному накоплению их на границе раздела фаз, где каждая из частей молекулы может взаимодействовать со средой, к которой имеет небольшое сродство. Такая ориентация дифильных молекул отвечает минимальной энергии Гиббса системы.

Поверхностно-активные вещества применяют в практике широко для различных целей диспергаторы и стабилизаторы дисперсных систем,

флотореагенты моющие и дезинфицирующие средства в качестве пищевых эмульгаторов и т.д.

ПАВ классифицируют по разным признакам. Так существуют ПАВ **водорастворимые** и **жирорастворимые**. По способности молекул диссоциировать на ионы ПАВ подразделяют на два больших класса: **ионогенные** и **неионогенные**.

1) **Ионогенные ПАВ.** Они могут быть анионактивными, катионактивными и амфотерными.

а) **Анионактивные ПАВ** – это щелочные соли жирных кислот (мыла) – RCOOMe , алкилсульфаты с углеводородным радикалом типа с числом атомов углерода C_{10} – C_{20} . **У этих ПАВ поверхностно-активные ионы заряжены отрицательно.**

б) **Катионактивные ПАВ** – соли аминов четвертичных аммониевых оснований. **Поверхностно-активные ионы веществ заряжены положительно.**

Анион- и катионактивные ПАВ **не могут** присутствовать одновременно в водном растворе, так как при взаимодействии крупных катионов и анионов образуются соли, плохо растворимые в воде.

в) **Амфотерные ПАВ** – алкиламинокислоты сульфобетаины и др. **В зависимости от рН раствора эти вещества могут проявлять анионактивные свойства (в щелочной среде) или катионактивные (в кислой среде).**

2) **Неионогенные ПАВ (НПАВ).** *Это вещества, молекулы которых не диссоциируют на ионы.* Молекулы НПАВ дифильны. Чем длиннее оксиэтиленовая уепочка, тем более выражены гидрофильные свойства, растворимость НПАВ зависит от сродства к воде полярных групп: оксиэтиленовых или эфирных цепочек. Строгих принципов выбора ПАВ для данного случая применения не существует.

Предложена (Гриффин, 1949) полуэмпирическая система выбора одного или смеси нескольких ПАВ, в основу которой положен **гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)**. *ГЛБ заключается в том, что в молекуле любого поверхностно-активного вещества имеется определенное соотношение, т.е. баланс, между гидрофильными и гидрофобными группами. От баланса гидрофильных и гидрофобных свойств зависит пригодность ПАВ для той или иной цели.* Числа ГЛБ для известных (более тысячи) ПАВ составляют **от 0 до 40**. Числом ГЛБ 40 обладает наиболее гидрофильное ПАВ.

Влияние числа ГЛБ на применение ПАВ

- 1 – 4 Пеногасители
- 3 – 6 Эмульгаторы II рода (для эмульсий масло-вода)
- 6 – 8 Смачиватели
- 8 -13 Эмульгаторы I рода (для эмульсий вода-масло)
- 13-20 Эмульгаторы I рода (для эмульсий вода-масло)
Солюбилизаторы

Мицеллярные растворы ПАВ. Кристаллическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Солюбилизация

Многие ПАВ – мыла, моющие агенты (детергенты), танниды, эмульгаторы – являясь растворимыми соединениями, способны к образованию мицеллярных коллоидных растворов.

При большом разбавлении ПАВ находятся в растворе в виде отдельных молекул или ионов и их растворы являются, истинными. С увеличением концентрации ПАВ их дифильные молекулы или ионы ассоциируют друг с другом и образуют агенты называемые **мицеллами**.

Мицеллообразование в растворах ПАВ связано с дифильностью их молекул и наблюдается, начиная с соединений, содержащих не менее 4-5 атомов углерода в цепи.

Процесс мицеллообразования протекает самопроизвольно и обратимо: изменяя концентрацию или температуру можно смещать равновесие в сторону агрегации или дезагрегации, т.е. вызывать обратимые переходы: молекулярный раствор – мицеллярный раствор – гель.

Мицеллярные растворы ПАВ – системы термодинамически устойчивые, равновесные и обратимые.

В водных растворах ПАВ движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ за счет их взаимного сродства. неполярные радикалы объединяются друг с другом и достигают минимального контакта с водной средой. При определенной концентрации возникают мицеллы – агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов. С повышением концентрации ПАВ форма мицелл изменяется от сферической до пластинчатой. Когда весь объем раствора занимают мицеллярные структуры, раствор теряет текучесть и превращается в гель.

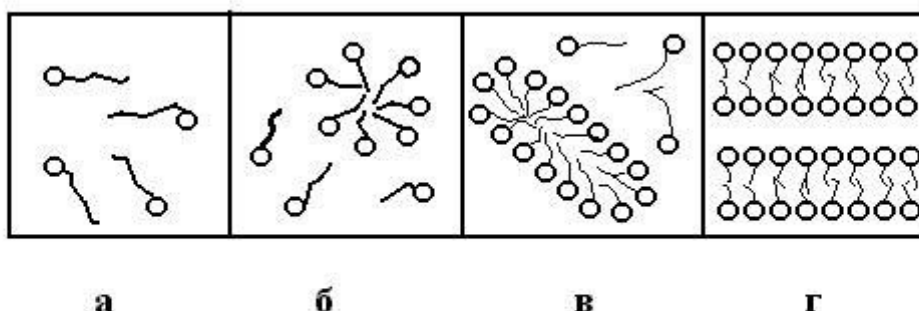


Схема образования мицелл в коллоидных ПАВ:

а – молекулярный разбавленный раствор ПАВ; б – раствор ПАВ со сферическими мицеллами; в – раствор ПАВ с пластинчатыми мицеллами; г – концентрированный мицеллярный раствор ПАВ

В водных растворах образуются **прямые мицеллы** – компактные образования, в которых гидрофобные углеводородные радикалы молекул ПАВ образуют внутреннюю область мицеллы – ее ядро, а полярные группы обращены к воде.

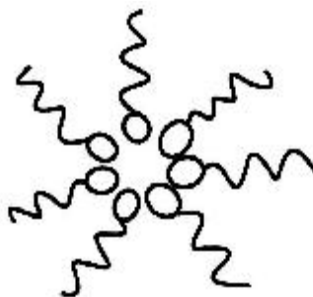
В неводных (неполярных) средах к агрегации молекул ПАВ приводит взаимодействие их полярных групп, образуются **обратные мицеллы**, в которых молекулы ПАВ обращены своими гидрофобными частями к растворителю.

Процесс образования мицелл становится заметным выше некоторой концентрации ПАВ. **Концентрацию ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с**

молекулами (ионами), и резко изменяется ряд свойств раствора, называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

С увеличением концентрации ПАВ сверх ККМ строение мицелл усложняется, размеры их растут. В конечном итоге в системе развивается сплошная гелеобразная структура. Концентрацию ПАВ, при которой коллоидный раствор ПАВ – золь переходит в гель можно обозначить как ККМ.

Строение обратной мицеллы



Мицелла с противоположной ориентацией молекул

На ККМ влияют разные факторы.

1. Влияние длины цепи ПАВ. В гомологических рядах с увеличением молекулярной массы ПАВ величина ККМ уменьшается примерно обратно пропорционально поверхностной активности ($ККМ=1/C_m$). Для соседних гомологов отношение ККМ имеет значение коэффициента правила Дюкло – Траубе $(ККМ)_n / (ККМ)_{n+1} = 3,2$.

2. Влияние добавок электролитов и полярных веществ. Введение неорганических солей в растворы ионогенных (диссоциирующих) и неионогенных (недиссоциирующих) ПАВ вызывает неодинаковый эффект. В растворах ионогенных ПАВ действие электролитов проявляется более сильно и приводит к значительному снижению ККМ. Основную роль при этом играют концентрация и заряд вводимых противоионов. Ионы, заряженные одноименно с ионами ПАВ в мицеллах, слабо влияют на ККМ.

Облегчение мицеллообразования при введении электролитов объясняется сжатием диффузного слоя противоионов, подавлением диссоциации молекул ПАВ и частичной дегидратацией ионов ПАВ. Понижение заряда мицеллы ослабляет электростатическое отталкивание и облегчает присоединение новых молекул к мицелле. На мицеллообразование неионогенных ПАВ введение электролитов оказывает слабое влияние.

3. На величину ККМ влияют добавки полярных веществ: спиртов, ацетона и др. Характер влияния зависит от их молекулярной массы. Низкомолекулярные соединения (метанол, ацетон) усиливают растворяющее действие среды, и ККМ повышается. Длинноцепочечные спирты снижают ККМ.

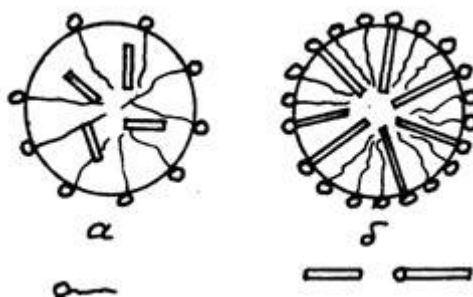
4. Влияние температуры на ККМ. Это влияние имеет различный характер для ионогенных и неионогенных ПАВ. Повышение температуры в случае ионогенных ПАВ усиливает тепловое движение частиц, что препятствует их агрегации. В то же время интенсивное тепловое движение уменьшает гидратацию полярных групп

ионов ПАВ, способствуя их объединению в мицеллы. В случае ионогенных ПАВ повышение температуры приводит к уменьшению ККМ.

Солюбилизация

Интересным и важным свойством коллоидных растворов ПАВ, в которых присутствуют мицеллы является их способность растворять значительные количества нерастворимых в воде углеводородов типа бензола или гептана различных масел.

Процесс растворения в мицеллярных системах нерастворимых в чистых жидкостях соединений называют солюбилизацией или коллоидным растворением. Поглощаемое вещество называют *солюбилизатом*, а поверхностно-активное вещество – *солюбилизатором*, получающиеся при этом явления прозрачные устойчивые во времени растворы – *солюбилизированными системами*.



Солюбилизация проходит самопроизвольно, так как сопровождается убылью энергии Гиббса системы и является термодинамически обратимым и равновесным процессом. При данных концентрации ПАВ и температуре солюбилизат поглощается до тех пор пока не наступит состояние насыщения системы. К равновесному состоянию раствор ПАВ с солюбилизированным углеводородом может прийти либо при прямом введении определенного количества углеводорода, либо при разделении раствора ПАВ, предварительно ненасыщенного углеводородом.

Солюбилизированные системы, будучи термодинамически устойчивыми, тем не менее не являются истинными растворами, а относятся к коллоидным системам. Это связано с тем, что мицеллы по размерам соответствуют коллоидной дисперсности.

Применение ПАВ

Мировое производство ПАВ достигает 3 кг на душу населения в год и все время растет. Примерно 50% производимых ПАВ используется для бытовых целей (моющие и чистящие средства, косметика и др.); остальные – в промышленности и сельском хозяйстве.

Перечислим наиболее важные области применения ПАВ. Интенсификация процесса диспергирования твердых тел, бурение грунта и горных пород, улучшение смазочного действия, снижения трения и износа материалов, повышение нефтеотдачи, формирование, и разрушение пен и эмульсий, регулирование процесса флотации производство химических волокон, при механической обработке металлов, адсорбционное понижение прочности, регулирование свойств бетонных смесей и других строительных материалов, улучшение структуры почв и преодоление эрозийных процессов, применение средств защиты растений.

Это, далеко не полный перечень практического применения ПАВ подчеркивает их значимость.

ПАВ а пищевой промышленности применяют для различных целей: интенсификации технологических процессов и экономии ценного пищевого сырья; улучшения качества готовых продуктов, во вспомогательных процессах. Сведения, приведенные в таблице не исчерпывают разностороннего применения ПАВ в пищевой промышленности. ПАВ, в том числе и коллоидные, во все большей степени находят практическое применение во всех отраслях пищевой промышленности.

Эффективность использования ПАВ во многом зависит от способа введения препарата в пищевые массы (это могут быть различные растворы, эмульсии или порошки). Так, например, коллоидные ПАВ наиболее эффективны, когда их вводят в тесто в составе бездрожжевого полуфабриката, а не обычным способом, т.е. в виде суспензий или жироводной эмульсии.

Применение ПАВ в пищевой промышленности

Назначение	Результаты	Отрасли промышленности
Интенсификация технологических процессов и экономия сырья	Улучшение реологических свойств; увеличение пористости и объема; снижение времени взбивания теста; экономия сахара, яиц и других продуктов; Ускорение процесса сушки	Хлебопекарная Кондитерская
Улучшение качества готовых изделий	Предотвращение черствения Увеличение срока реализации готовой продукции; Сохранение формы, предотвращение слипания продукта	Та же Хлебопекарная Кондитерская
Осуществление вспомогательных процессов	Предотвращение вспенивания Пенообразование Извлечение отходов Очистка тары и емкостей Улучшение смачивания	Макаронная Жировая Практически во всех

Образование мицелл и солубилизационная способность расширили границы практического применения коллоидных ПАВ. Мицеллярный катализ, формирование биологических мембран, образование жидких кристаллов, микроэмульсий (мицеллярные эмульсии) – вот основные направления нового применения уникальных свойств коллоидных ПАВ.

Солюбилизация позволяет извлечь вещества из раствора. Если в растворе концентрация вещества равна c_1 , то в мицелле она становится равной c_2 ; причем c_2 значительно превышает c_1 . Повышение концентрации солюбилизата в мицелле по сравнению с его концентрацией в растворе резко увеличивает скорость реакции между молекулами солюбилизата, между солюбилизатом и ПАВ мицелл или между солюбилизатом и растворителем. На базе этого явления возникло новое направление на стыке коллоидной и физической химии – *мицеллярный катализ*.

Напомним, что катализом называют ускорение или снижение скорости реакции – то и другое свойственно мицеллярному катализу.

Мицеллярный катализ применяют для ускорения различных химических реакций, к числу которых относятся: эмульсионная полимеризация, которая идет с участием включенных в мицеллы молекул мономера; реакции нуклеофильного замещения, например гидролиз сложных и простых эфиров, амидов и др.; электронный перенос с участием органических и неорганических окислительно-восстановительных пар; реакции замещения лиганда в комплексах металлов; фото- и радиационно-химические реакции и др. Мицеллярный катализ используется для изучения каталитических функций ферментов и как модель ферментативного катализа.

При увеличении концентрации коллоидных ПАВ выше ККМ может произойти не только превращение сферических мицелл в пластинчатые, но и образование объемных коагуляционных структур в виде своеобразного геля.

Подобные структуры с упорядоченным расположением мицелл называют жидкими кристаллами. Концентрированные и высококонцентрированные растворы некоторых коллоидных ПАВ, вследствие образования большого числа мицелл, могут формировать структуры в виде жидких кристаллов. Открытие и использование жидких кристаллов, обладающих свойствами как жидкости, так и кристаллических тел, – одно из замечательных достижений современной науки.

Отличительной особенностью жидких кристаллов является анизотропия физических свойств, т.е. их неоднородность в различных направлениях; причем эти свойства легко изменяются в результате внешнего воздействия слабых электрических и магнитных полей, механических усилий, нагрева и др.

Особое место и большое значение приобретают жидкие кристаллы для формирования изображений на дисплеях систем обработки информации, в буквенно-цифровых индикаторах электронных часов, микрокалькуляторах и других подобных устройствах. В результате внешнего воздействия, в том числе и слабого электрического поля, происходит переориентация коллоидных ПАВ, а в некоторых случаях – их беспорядочное движение. Образцы приобретают способность к рассеянию света на экранах устройств и за счет этого – к воспроизведению необходимой информации.

При смешивании двух жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью, например воды и углеводорода, в присутствии коллоидных ПАВ могут образоваться набухшие мицеллы. Солюбилизат таких мицелл состоит из воды или углеводорода, а также их смеси. Такие лиофильные, термодинамически устойчивые дисперсные системы получили название микроэмульсий.

Микроэмульсии возникают самопроизвольно из обычной эмульсии в результате введения в нее коллоидных ПАВ. Так, в грубодисперсную прямую эмульсию типа М/В бензол – вода, стабилизированную натриевым мылом, вводят длинноцепочечные спирты, например гексанол $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{OH}$. Под действием спирта капельки бензола дробятся до мельчайших размеров, обволакиваются ПАВ, в результате чего и образуются мицеллы и микроэмульсии.

Микроэмульсии, или, как их еще называют, мицеллярные эмульсии, относятся к высокодисперсным системам. Если растворы коллоидных ПАВ могут быть двухкомпонентными, то мицеллярные эмульсии состоят по крайней мере из четырех компонентов: коллоидного ПАВ, обычного ПАВ (чаще спирта с длиной углеводородной цепи C_5-C_{12}), углеводорода и воды. Микроэмульсии, так же как и эмульсии, характеризуются малыми значениями межфазовых поверхностных натяжений.

При помощи микроэмульсий можно полнее извлекать нефть из скважин, производить регенерацию и улучшать качество смазочных материалов, эффективно использовать пестициды и другие биологические вещества, улучшать свойства косметических средств и т.д.

Вопросы для самоподготовки

1. Что такое ГЛБ и какое значение он имеет?
2. В чем состоит процесс пептизации?
3. По какому признаку дисперсные системы разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные ?
4. Что такое синерезис?
5. Расскажите о явлении тиксотропии и приведите примеры тиксотропных превращений в технологии пищевых производств
6. Какое строение имеют мицеллы ПАВ?
7. Что такое ККМ ? Какие коллоидные ПАВ называют анионо- и катионоактивными?
8. В чем состоит механизм солюбилизации? Где оно используется?
9. Назовите области применения коллоидных ПАВ.

Тема 2.7 Микрогетерогенные системы.

Микрогетерогенные системы

- 1.Аэрозоли.
- 2.Суспензии
- 3.Эмульсии

Дисперсные системы более глубокой дисперсности, чем золи, относят к разряду микрогетерогенных систем. Размер частиц в таких системах от 10^{-7} до 10^{-4} м. В большинстве случаев частицы дисперсной фазы можно наблюдать в обычный световой микроскоп, почему эти системы и названы микрогетерогенными.

К микрогетерогенным системам относят системы с газообразной дисперсной средой (аэрозоли, порошки) и с жидкой дисперсной средой (суспензии, эмульсии, пены).

Свойства указанных систем во многом определяются поверхностными явлениями – адсорбцией, смачиванием, адгезией. Вместе с тем для них характерны свои особенности, изучение которых представляет большой теоретический и практический интерес.

1.Аэрозоли.

Аэрозолями называют свободнодисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и дисперсной фазой, состоящей из твердых и жидких частиц.

Аэрозоли образуются при взрывах, дроблении и распылении веществ, а также в процессах конденсации при охлаждении пересыщенных паров воды и органических жидкостей. Аэрозоли можно получить с помощью химических реакций, протекающих в газовой фазе.

По агрегатному состоянию частиц аэрозоли классифицируют на:

туманы (ж/г) – дисперсная фаза состоит из капелек жидкости,

дымы (т/г) – аэрозоли с твердыми частицами конденсационного происхождения,

пыли (т/г) – твердые частицы, образованные путем диспергирования. Возможны системы смешанного типа, когда на твердых частицах конденсируется влага. Так возникает «**смог**» - туман, образовавшийся на частичках дыма.

Особенности аэрозолей заключаются в том, что из-за низкой вязкости воздуха седиментация и диффузия частиц аэрозоля протекают очень быстро. Кроме того, дымы и туманы легко переносятся ветром, что используют для создания дымовых завес, окуливания и опрыскивания сельскохозяйственных культур. Электрические свойства аэрозолей чрезвычайно сильно отличаются от электрических свойств систем с жидкой средой, что объясняется резким различием плотностей и диэлектрических свойств газов и жидкостей. В газовой среде отсутствуют электролитическая диссоциация и ДЭС. Однако 10⁴ частицы в аэрозолях имеют электрические заряды, которые возникают при случайных столкновениях частиц друг с другом или с какой-нибудь поверхностью. Возможна также адсорбция ионов, образующихся при ионизации газов под действием космических, ультрафиолетовых и радиоактивных излучений.

Для аэрозолей характерна крайняя агрегативная неустойчивость.

К нарушению устойчивости аэрозолей приводят следующие процессы:

1) седиментация частиц, которая по причине малой вязкости среды протекает быстрее, чем в гидрозолях;

2) коагуляция частиц. Протекающая в газовой среде благодаря весьма интенсивному броуновскому движению с большой скоростью, которая еще более возрастает с увеличением концентрации аэрозоля.

Ускорению коагуляции способствует повышенная влажность среды:

3) влияние температуры, особенно на устойчивость туманов, так как их равновесное состояние возможно только при условии, когда давление насыщенного пара дисперсных жидких частиц p равно давлению насыщенного пара жидкости, из которой они образованы (p_0). При $p > p_0$ идет испарение капель, а при $p < p_0$ – конденсация.

Образование аэрозолей в виде пыли, дымов и туманов часто нежелательно и вредно для живых организмов. Борьба с дымами и промышленной пылью ведется в

помощью фильтрации газов через тканевые фильтры, осаждения частиц в установках типа циклонов и т.д.

К особенностям физических свойств аэрозолей, связанным с газообразной дисперсной средой, относятся явления: **термофореза, фотофореза и термопреципитации.**

Термофорезом называют движение частиц аэрозоля в направлении области более низких температур. Причиной этого служит то, что более нагретую сторону частицы молекулы газа бомбардируют с большей скоростью, чем менее нагретую. Частица получает импульс для движения в сторону более низкой температуры.

Термопреципитация – это осаждение частиц аэрозоля на холодных поверхностях за счет потери частицами кинетической энергии.

Фотофорезом называют перемещение частиц аэрозоля при одностороннем освещении. Направление движения зависит от многих свойств частиц – размера, формы, прозрачности и т.д.

Явления термофореза и фотофореза чрезвычайно сильно проявляются в атмосферных аэрозолях при образовании и передвижении облаков и туманов.

Аэрозоли нашли широкое применение в медицине и фармации. Стерильные аэрозоли в специальных упаковках типа баллонов применяют для стерилизации операционного поля, ран и ожогов; ингаляционные аэрозоли, содержащие антибиотики и другие лекарственные вещества, применяют для лечения дыхательных путей; аэрозоли локального применения используют вместо перевязочных средств; аэрозоли в виде клея применяют в хирургической практике для склеивания ран, кожи, бронхов, сосудов и т.д.

2. Суспензии.

Суспензиями называют микрогетерогенные системы с жидкой дисперсной средой и твердой дисперсной фазой с размерами частиц выше, чем в коллоидных системах, т.е. в диапазоне 10^{-6} – 10^{-4} м. Наиболее грубодисперсные системы называют **взвесьми.**

Резкое отличие суспензий от коллоидов проявляется в молекулярно-кинетических и оптических свойствах. Явления диффузии и осмоса не свойственны суспензиям, прохождение света через суспензии и не вызывают опалесценции.

Седиментационная устойчивость суспензий обычно очень мала вследствие крупных размеров частиц. В суспензиях твердые частицы могут находиться во взвешенном состоянии непродолжительное время, оседая под действием силы тяжести.

Агрегативная устойчивость суспензий является результатом действия сил различной природы, препятствующих слипанию частиц.

Стабилизацию суспензий можно производить полимерами.

Помимо сильно выраженной седиментации для суспензий характерны такие процессы, как **флотация, фильтрация и коагуляция.**

Повышение концентрации дисперсной фазы до предельно возможной величины в агрегативно устойчивых суспензиях приводит к образованию высококонцентрированных суспензий, называемых пастами. Вследствие малой процентной доли дисперсионной среды в пастах практически вся она связана в

сольватных пленках, разделяющих частицы. Отсутствие свободной жидкой фазы придает таким системам высокую вязкость и некоторую механическую прочность.

3. Эмульсии.

Это свободно-дисперсные системы, в которых дисперсионная среда и дисперсная фаза являются жидкостями. Образующие эмульсию жидкости не смешивающиеся или ограниченно смешиваются. Жидкость, являющаяся дисперсной фазой, находится в диспергированном состоянии в виде капель размером от 10^{-7} м до видимых невооруженным глазом. Одна из жидкостей, образующих эмульсию, полярна, другая – неполярна и называется «маслом».

Эмульсии играют важную роль в природе.

Классификация эмульсий может быть основана на различных причинах. В зависимости от полярности фаз различают два типа эмульсий:

1) **прямые** (эмульсии 1-го рода), которые состоят из полярной дисперсионной среды (воды) и неполярной дисперсной фазы (масло); их обозначают условно м / в;

2) **обратные** (эмульсии 2-го рода), имеют неполярную дисперсионную среду (масло) и полярную дисперсионную фазу (вода); их условно обозначают в / м.

В зависимости от концентрации дисперсионной фазы эмульсии подразделяют на три группы:

1) **разбавленные** – с концентрацией дисперсной фазы не более 0,1 % от объема эмульсии;

2) **концентрированные** – с концентрацией дисперсной фазы от 0,1 до 74 % объема;

3) **высококонцентрированные** – с содержанием дисперсной фазы свыше 74 % объема.

От концентрации дисперсной фазы зависят все основные свойства эмульсий, в первую очередь устойчивость эмульсии и методы их стабилизации.

В разбавленных и концентрированных эмульсиях капли имеют шарообразную форму. В эмульсиях с концентрацией 74 об. доли в % капли имеют еще сферическую форму, но уже расположены вплотную друг к другу. Дальнейшее образование жидкости, составляющей дисперсную фазу, приводит к деформации капель, места их контактов из точечных превращаются в плоскости.

Высококонцентрированные эмульсии, к которых достигнута максимально возможная концентрация дисперсной фазы, называют предельными или предельно концентрированными.

Устойчивость эмульсий. Эмульгаторы и механизм их действия.

Поскольку эмульсии являются гетерогенными системами с большой удельной поверхностью раздела вследствие раздробленности одной из фаз, они термодинамически неустойчивы. В эмульсиях самопроизвольно протекает процесс слияния капель – коалесценция. При этом могут образовываться агрегаты капель, которые не слипаются, а сохраняют свою индивидуальность и при определенных условиях снова расходятся. Такой процесс обратимой коагуляции называют **флокуляцией**.

Разбавленные эмульсии могут существовать длительное время. Концентрированные эмульсии нуждаются в применении эмульгаторов.

Эмульгаторы – это растворимые ПАВ и ВМВ или нерастворимые порошкообразные вещества, добавление которых к эмульсиям делает их устойчивыми.

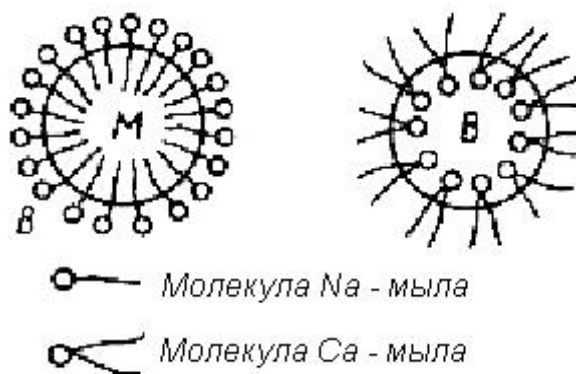


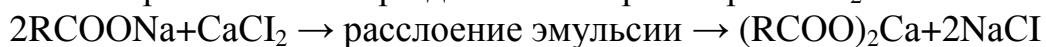
Схема стабилизации эмульсий мылами

Наибольшим эмульгирующим действием обладают низкомолекулярные ПАВ с числом атомов углерода в цепи от 12 до 18 и с сильной полярной группой, чаще всего ионогенной. Наиболее высокая эмульгирующая способность проявляется у гомологов с 14-16 атомами углерода. Это так называемый максимум Доннана, существование которого объясняется соответствием указанных соединений трем требованиям, предъявленным к эмульгаторам.

Многие высокомолекулярные ПАВ (желатин, сапониты, поливиниловые спирты) являются эффективными стабилизаторами эмульсий.

Обращение фаз эмульсий. Обращением фаз эмульсии называют переход эмульсии из прямого типа в эмульсию обратного типа, и наоборот.

Практически обращение фаз эмульсии можно вызвать самыми разными способами: изменением соотношения объемов фаз, перенесением эмульсии в сосуд из другого материала, перемешиванием мешалками из разных материалов. Но более эффективным методом является изменение природы эмульгатора путем воздействия на него химическими реагентами. Например, если прямая эмульсия, стабилизированная Na-мылом (олеат натрия), разрушается, а затем переходит в эмульсию обратного типа при добавлении раствора CaCl_2 по схеме



то **типичный эмульгатор для эмульсий прямого типа (Na-мыло) превращается в эмульгатор для эмульсий обратного типа (Ca-мыло).**

К разрушению эмульсий ведут три процесса:

1) коалесценция при недостаточной агрегативной устойчивости эмульсий – необратимый процесс;

2) коагуляция или флокуляция – обратимые процессы (т.е. разрушающие агрегаты капель могут вновь распадаться);

3) седиментация – всплывание или оседание капель дисперсной фазы, приводящее к образованию слоя «сливок», который путем перемешивания можно снова распределить по всему объему.

Суспензии

В общественном питании широко используют такие суспензии, как плодово-ягодный сок, пивное сусло, которые представляют собой полидисперсную систему,

содержащую кроме растворенных экстрактивных веществ также твердые взвешенные частицы с различной степенью дисперсности и коллоидные взвеси.

К суспензиям относят различные соусы, приготовленные с мукой, где дисперсными фазами служат мука, жир и прочие продукты, паштет из печени, мясной бульон и т.д

Эмульсии

В общественном питании и пищевой промышленности в качестве эмульгаторов применяют желатин, яичный желток, сапонин, агар-агар, альбумин, декстрин и др. Из натуральных эмульгаторов с высокими эмульгирующими свойствами следует указать на растительные фосфатиды, которые содержатся в семенах масличных растений в виде комплексных соединений с белками, углеводами и пигментами. Фосфатиды обладают коллоидными, поверхностно-активными эмульгирующими свойствами.

Для обеспечения достаточной стабилизации концентрированных эмульсий необходимо предупредить их коалесценцию, т.е. на внешней поверхности капель должен образовываться адсорбционный слой эмульгатора гелеобразной структуры. Стабилизаторами эмульсий типа м/в служат гидрофильные ПАВ, а для эмульсий типа в/м – гидрофобные.

В шоколадном производстве в качестве эмульгатора применяется лецитин. Вода, содержащаяся в шоколадной массе, находится преимущественно на поверхности частиц твердой фазы в виде тончайших адсорбционных слоев. Эти водяные пленки затрудняют смачивание маслом какао поверхностей частиц твердой фазы, увеличивают тение между частицами масла и твердой фазы и затрудняют их скольжение. Это повышает вязкость шоколадных масс.

Молекулы лецитина, присоединяясь через гидроксильные группы к воде, находящиеся на поверхности частиц, образуют адсорбционные слои. Остатки глицеридов, обращенные во внешнюю сторону, взаимодействуют с дисперсионной средой. Изменение природы поверхности частиц ослабляет силы их взаимодействия, следовательно, и структурообразование.

Для изготовления специальных кондитерских изделий применяется желток куриного яйца, содержащий лецитин и являющийся отличным эмульгатором. Например, чтобы приготовить соус голландский, используют в качестве эмульгатора желток куриного яйца и сливочное масло.

Для маргарина его агрегативную устойчивость обеспечивают стабилизаторы-эмульгаторы (пищевые поверхностные добавки). Молекулы добавок гидрофильны, их эффективность зависит от сбалансированности гидрофильных и гидрофобных частей. В качестве эмульгаторов используют: Т-1 – смесь моно-и диглицеридов жирных кислот; ТФ – смесь моно - и диглицеридов.

Пищевые фосфолипиды (побочный продукт производства растительных масел) широко применяются в качестве эмульгаторов в маргариновом, кондитерском производствах. В процессе производства бисквитов, пряников, хлебобулочных изделий их применение облегчает осуществление технологических процессов и приводит к повышению качества изделий, поскольку они замедляют прогоркание жиров.

Микрогетерогенные системы

1. Пены
2. Порошки

1. Пены-это высококонцентрированные гетерогенные системы, в которых дисперсная фаза состоит из пузырьков газа, а дисперсионная среда (жидкая или твердая) образует тонкие пленки между пузырьками газа.

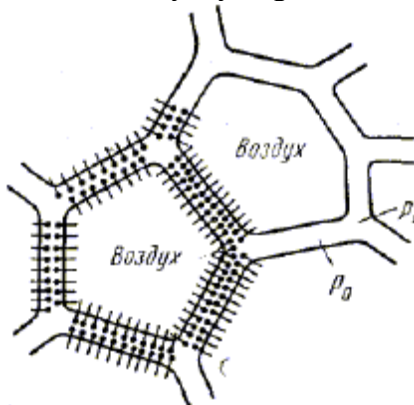


Схема строения пены: p_1 — гидростатическое давление на искривленных участках; p_0 — то же на плоских участках ($p_0 > p_1$)

Такая структура пен сближает их с высококонцентрированными эмульсиями. Однако, несмотря на сходство структуры, устойчивость пен значительно ниже, чем эмульсий.

В качестве пенообразователей можно использовать различные ПАВ (в том числе мыла, жирные кислоты, спирты и др.).

Пенообразователи делят на два типа:

1) **первого рода** (низшие спирты, кислоты), которые находятся в объеме раствора и в адсорбционном слое в молекулярном состоянии. Пены, содержащие эти ПАВ, быстро распадаются;

2) **второго рода** — мыла, мицеллярные растворы ПАВ. Пены с этими ПАВ высокоустойчивы, поскольку на поверхностях раздела образуются прочные гелеобразные пленки.

Стабильность пен определяют по времени «жизни» свободной пленки или пузырька, а также по времени разрушения столба пены.

Образование пены происходит при продувании газа через жидкость. **Сущность процесса пенообразования состоит в том, что пузырьки газа, окруженные адсорбционным слоем из молекул ПАВ, поднимаются к поверхности жидкости и встречают на ней пленку. Если пленка прочна, то пузырьки накапливаются на поверхности.**

Пенообразование может быть нежелательным в производственных процессах. В таких случаях применяют способы пеногашения; в основе которых лежит разрушение адсорбционных слоев, стабилизирующих пену. В качестве **пеногасителей** используют вещества с высокой поверхностной активностью (жиры, масла, воски, высшие спирты, эфиры и др.), но не способные стабилизировать пену. Существуют также механические, термические, ультразвуковые и другие способы пеногашения.

Практическое значение процессов пенообразования достаточно велико. Их используют в процессах флотации, при интенсификации производственных процессов, при тушении пожаров, в процессах очистки поверхностей от загрязнений, в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Пенные аэрозоли используют в качестве кровеостанавливающих средств. Широко применяются твердые пены: пенопласты, пеностекло; природная твердая пена – пемза.

2. Порошки.

Порошки представляют собой свободно-дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой, которая состоит из частиц размером от 10^{-8} до 10^{-4} м. Порошки обычно полидисперсны.

Физико-механические способы получения порошков основаны на процессах измельчения твердых материалов дроблением, а жидких материалов – распылением.

Газообразный характер дисперсионной среды и высокая концентрация твердых частиц придают порошкам свойства сыпучих тел. С другой стороны, поскольку между частицами порошка площадь контактов мала, в системе имеются каналы и пустоты, поэтому в целом порошки имеют капиллярную структуру.

Размеры частиц порошков изменяются в широком диапазоне и в зависимости от размеров частиц порошкам дают разные названия: при диаметре частиц $20 \cdot 10^{-3} \div 10^{-5}$ м – **песок**; $2 \cdot 10^{-5} \div 10^{-6}$ м – **пыль**; менее $2 \cdot 10^{-6}$ м – **пудра**.

Порошки характеризуют таким свойством, как насыпная плотность, слипаемость, сыпучесть (текучесть), гигроскопичность, смачиваемость, абразивность, удельное электрическое сопротивление, горючесть, взрываемость.

Под **насыпной плотностью** понимают массу единицы объема порошка, свободно насыпанного в какую-либо емкость.

Под **слипаемостью** имеют в виду склонность частиц порошка к образованию агрегатов.

Сыпучестью называют подвижность частиц порошка относительно друг друга и способность перемещаться под действием внешней силы.

Гигроскопичность и смачиваемость порошков – это способность порошка поглощать влагу из окружающей среды.

Влажностью называют отношение массы влаги в материале ко всей массе материала (сухому веществу с влагой).

Гигроскопичность порошка можно увеличить или уменьшить путем обработки поверхностно-активными веществами.

Абразивность порошков и пылей, характеризующая твердость частиц, их форму, размер и плотность.

Электрическая проводимость порошков обычно характеризуется величиной удельного электрического сопротивления. В зависимости от значения $R_{уд}$ порошки подразделяют на три группы: хорошо проводящие, среднепроводящие и малопроводящие.

Горючесть и взрываемость порошков и пыли характеризуется такими данными, как температура самовоспламенения в слое порошка, температура вспышки, максимальное давление взрыва, минимальное взрывоопасное содержание кислорода (окислителя) в пыли и др.

Очень важным свойством порошков является способность к гранулированию.

Гранулированием называют процесс образования в порошкообразной массе конгломератов (гранул) шарообразной или цилиндрической формы, более или менее однородных по величине. Этот процесс может идти самопроизвольно, так как приводит к уменьшению поверхностной энергии Гиббса.

Гранулирование широко используют в технологии производства порошкообразных продуктов. Это объясняется многими положительными качествами гранулированных продуктов – меньшей распыляемостью и слеживаемостью, большей стойкостью при хранении, удобством расфасовки и дозирования.

Общая характеристика пен. Пенообразователи

В общественном питании пенообразование как таковое применяется в технологических целях, например при приготовлении газонаполненных коктейлей. Взбивание находит применение при производстве многих кулинарных изделий, приготовлении кремов, муссов, суфле, сливок и т.д.

Процесс взбивания, в ходе которого образуется пена, необходим при выработке мороженого, которое производят на многих предприятиях общественного питания из натуральных или сухих смесей. Такой процесс изготовления мороженого называют фрезированием.

Вопросы для самоподготовки

1. Чем отличаются грубодисперсные и микрогетерогенные дисперсные системы от коллоидных систем?
2. Что называется суспензией? Какой вид устойчивости для нее характерен?
3. Что представляют собой эмульсии? Как их классифицируют?
4. Какие методы стабилизации эмульсий известны?
5. Какими свойствами должен обладать эмульгатор?
6. Как можно разрушить эмульсию?
7. Какие дисперсные системы называют пенами?
8. От чего зависит устойчивость пены? Как можно ее разрушить?
9. Что такое аэрозоли, какими основными свойствами они обладают?
10. Расскажите об использовании свойств пенообразования в кондитерском и пищевом производствах.

Тема 2.8 Растворы высокомолекулярных соединений.

Получение и свойства ВМВ.

- 1) Классификация ВМВ, строение.
- 2) Структура и форма ВМВ. Фазовые состояния ВМВ.
- 3) Набухание ВМВ.

1) **К высокомолекулярным веществам относят соединения с молекулярной массой порядка 10^4 – 10^6 и выше.** Они могут быть природного происхождения (белки, высшие полисахариды, пектины, натуральный каучук) или получаются синтетически в процессах полимеризации и поликondenсации (пластмассы, синтетические волокна).

Молекулы ВМВ чрезвычайно велики и носят название макромолекул. Природные ВМВ (биополимеры) характеризуются постоянным значением молекулярной массы. В отличие от них синтетические полимеры всегда являются полидисперсными системами, так как состоят из смеси макромолекул, различных по длине и массе. Поэтому молекулярная масса таких полимеров представляет собой среднее значение M .

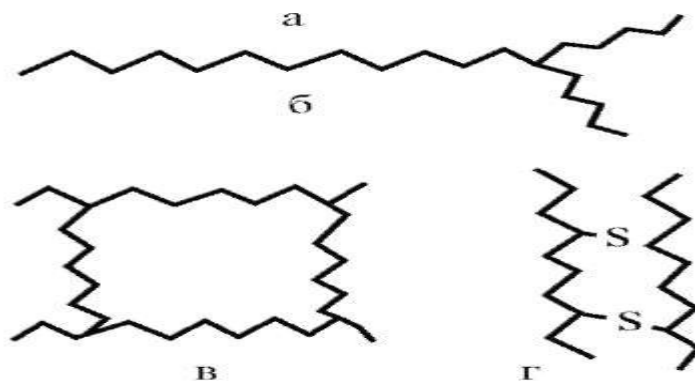
Различают три основных типа структуры цепей:

А) *линейная*, (натуральный каучук) построены из длинных цепей одномерных элементов.

Б) *разветвленная*, имеют цепи с боковыми ответвлениями. Так построены молекулы крахмала.

В) *пространственная*. представляют собой трехмерную сетку, которая образуется при соединении отрезков цепей химическими связями (например, фенолформальдегидные смолы).

Г) *сшитая* Такую структуру имеет, например, резина



2) Свойства полимеров.

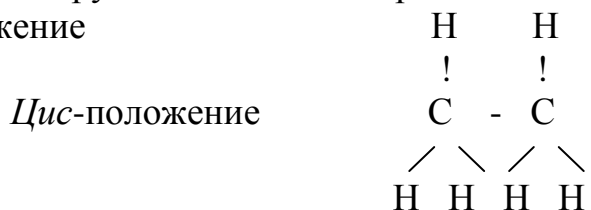
Специфические свойства полимеров обусловлены главным образом двумя особенностями:

А) существованием двух типов связей – химических и межмолекулярных, удерживающих макромолекулярные цепи друг около друга;

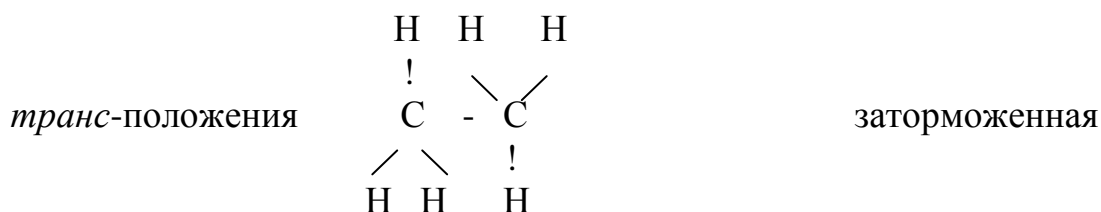
Б) гибкостью цепей, связанной с внутренним вращением звеньев.

Простейшей моделью углеродной цепочки является молекула насыщенного углеводорода атомы С соединены одинарной связью С – С, около которой происходит вращение звеньев. За счет поворота звеньев без разрыва химических связей макромолекула принимает различные конформации (глобулы, клубки или растянутые формы). Для перехода одного состояния в другое необходимо преодолеть энергетический барьер вращения. Этан: $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$

Вокруг связи С – С происходит вращение звеньев и занимают различное положение



Атомы Н обеих звеньев разделены кратчайшим расстоянием и следовательно, взаимодействие U_2 – минимальна потенциалу E



Расстояние между атомами Н $>$, энергия взаимодействия минимальная.

U_1 – максимальная

$$\Delta U = U_1 - U_2$$

чем меньше ΔU тем легче происходит вращение и цепь является более гибкой.

Полимеры с гибкими молекулами легко деформируются и вновь возвращаются назад т.е. эластичны.

3) Фазовые состояния ВМВ.

У полимеров отсутствует газообразное состояние по причине слишком больших размеров молекул, которые не могут испаряться.

Твердые полимеры существуют в кристаллическом или аморфном состояниях.

Аморфное фазовое состояние в зависимости от температуры имеет три физических состояния:

А) упруготвердое (стеклообразное);

Б) высокоэластичное (каучукообразное);

В) пластичное (вязкотекучее).

Область низких температур соответствует стеклообразному состоянию которое является жестким и почти не деформируется. Жесткость полимера связана с малой величиной кинетической энергии звеньев (кТ) по сравнению с энергетическим барьером ΔU . Звенья не обладают вращательными движениями, а лишь колеблются при повышении температуры цепи становятся гибкими и звенья начинают вращаться вокруг связи С – С и проявляют свойства эластичности.

Эластичность – способность полимера к обратимой деформации.

Свойство эластичности связано с тем, что между цепями полимера сохраняются межмолекулярные связи по всей их длине, поэтому цепи не могут перемещаться друг относительно друга, но они приобретают гибкость за счет подвижности отдельных участков цепи.

При дальнейшем нагревании образца полимера не достигается температуры текучести T_r , которая обозначает переход в вязкотекучее состояние. Это обусловлено ослаблением межмолекулярного взаимодействия цепей в результате повышения их кинетической энергии.

Под действием приложенного усилия макромолекулы взаимно смещаются и после снятия нагрузки не возвращаются в исходное состояние. Полимер деформируется необратимо.

Способность полимера к необратимой деформации называют пластичностью т.е. нарушаются межмолекулярные связи.

4. Набухание.

Высокомолекулярные вещества могут образовывать как истинные, так и коллоидные растворы (дисперсии).

В растворителях, полярность которых соответствует полярности ВМВ, происходит истинное растворение с образованием молекулярных растворов (например, агар-агар и желатин в воде или каучук в неполярном растворителе). При несоответствии полярности растворителя и ВМВ образуются золи или дисперсии.

Истинному растворению предшествует процесс набухания.

Набухание заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им какого-то количества растворителя.

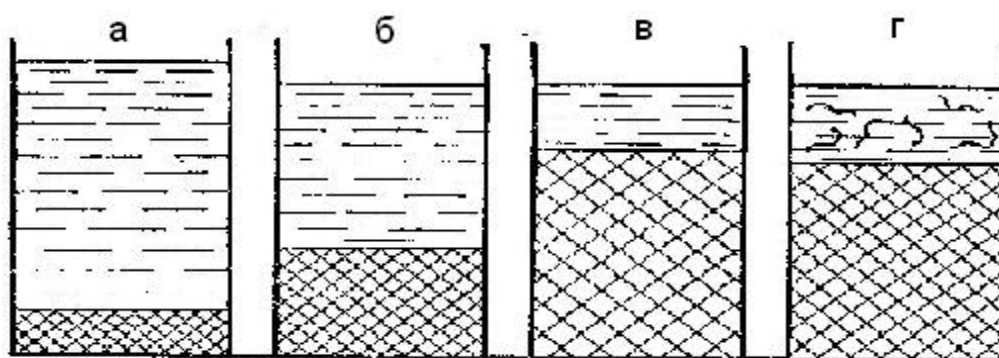
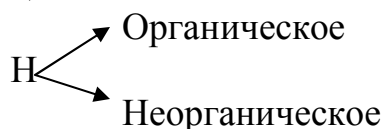


Рис. 6.3 Стадии ограниченного набухания

а – система полимер – растворитель до набухания;
б - первая стадия набухания; в – вторая стадия набухания;
г - вторая стадия набухания с частичным растворением полимера

Растворы высокомолекулярных соединений

1. Характеристика растворов ВМС.
2. Вязкость растворов ВМС.
3. Белки и свойства их растворов.
4. ВМ – электролиты.
5. применение ВМВ для защиты зелей и при флокуляции студня.

1. Растворение ВМВ идет самопроизвольно.
2. Растворы ВМВ – гомогенные.
3. Растворы ВМВ достаточно стойки и не изменяются во времени.
4. Растворение ВМВ не требует какого-либо стабилизатора.

Растворы ВМВ являются истинными растворами.

Для выделения ВМВ из раствора необходимо уменьшить его растворимость. Обычно добавляют какой-либо электролит, но для этого требуется очень высокая концентрация электролита. Поэтому этот процесс называется **высаливанием**.

В растворах ВМВ иногда наблюдается образование капелек второй жидкой фазы. Эта фаза является высоко концентрированным раствором этого же ВМВ.

Явление расслоения раствора ВМВ на две жидкие фазы получило название **коацервации**. В результате образуется система состоящая из двух жидких фаз
 α -фазы – концентрация растворов полимера
 δ -фазы – разбавление растворов полимера

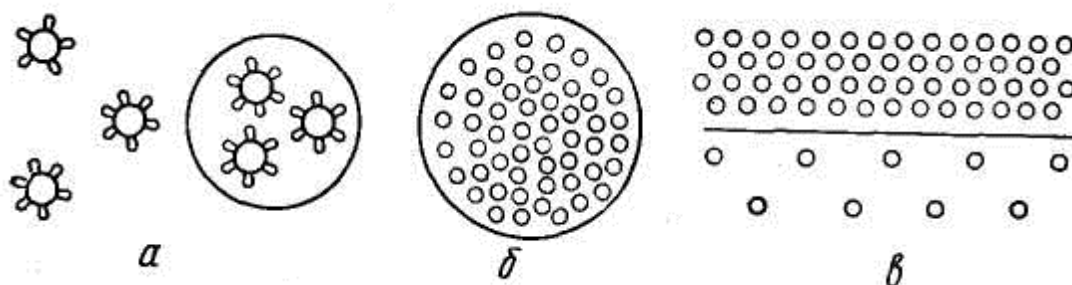


Рис. 120. Схема коацервации:

а – образование первичной ультрамикроскопической капельки из гидратированных макромолекул; *б* – вторичная капелька из «роя» первичных; *в* – расслоение раствора с коацерватом наверху

2. Вязкость ВМС больше вязкости истинных растворов, это связано с тем, что в растворе находятся длинные мицеллы полимеров и трутся друг о друга.

Вязкость ВМС зависит от природы р-ля. Если р-ль хороший – молекула является вытянутой, следовательно ВМС лучше растворяется в р-ле и следовательно увеличивается вязкость.

Если плохой р-ль молекула сворачивается в клубок, следовательно вязкость уменьшается.

3. Многие полимеры способны диссоциировать т.е. являются высокомолекулярными электролитами.

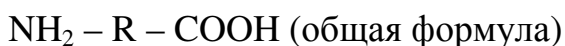
При диссоциации образуется ион и многозарядный полимерный макроион.

ВМ – электролиты можно разделить на 3 группы:

- 1) полиэлектролиты, содержащие кислотные группы;
- 2) полиэлектролиты, содержащие основные группы;
- 3) те, где чередуются кислотные и основные группы (амфотерные).

К таким амфотерным электролитам относятся белки.

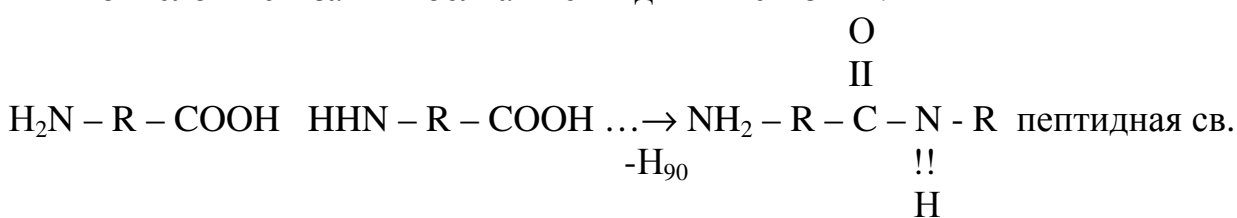
Белки состоят из аминокислот



R – углеводородный радикал;

R – разное

Аминокислоты связаны в белках пептидными связями:



Схематически полипептиды можно изобразить –
 COOH

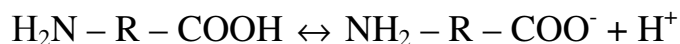


Молекула белка может состоять из одной или нескольких полипептидных цепей.

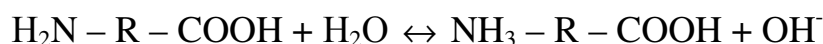
Наличие в белке групп NH_2 , COOH - сообщает им амфотерные свойства.

В водных растворах макромолекула белка диссоциирует

Как кислота



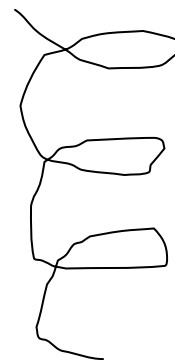
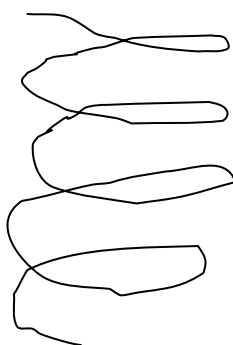
Как основание



В кислой среде

в изоэлектрической точке

в щелочной среде



Изоэлектрическое состояние – при котором число ионизированных основных и кислотных групп одинакова, а значение pH – которого соответствует изоэлектрическому состоянию, называется изоэлектрической точкой.

Для различных белков существуют различные изоэлектрические точки:

Если больше групп COOH , то $\text{pH} < 7$

Если больше групп NH_2 , то $\text{pH} > 7$

С наличием групп COOH и NH_2 связана способность белка, образовывать 4 вида структур.

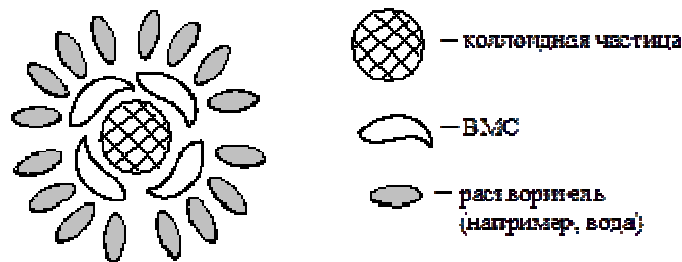
4. Коллоидные растворы обычно быстро коагулируют, растворы ВМВ устойчивы к действию электролитов.

Если же к коллоидному раствору прибавить ВМВ, то раствор приобретает устойчивость к действию электролитов. Это явление получило название коллоидной защиты.

Защитным действием обладают белки, полисахариды.

Механизм действия.

Молекулы ВМВ располагаются на поверхности твердой фазы так, что



Защитное свойство полимеров используется в производстве плодово-ягодных соков, чтобы сок не мутнел

Гели и студни

Студни- однофазные системы, в которых пространственную сетку образуют макромолекулы, связанные между собой силами межмолекулярного сцепления. В петлях таких сеток скапливается «иммобилизованный» растворитель, иногда в очень большом количестве – до 99,95 % воды от массы студня, в зависимости от формы частиц и условий приготовления (лиогели). Эластичные студни можно получить из разбавленных растворов ВМС при повышении концентрации вещества. На процесс образования студней большое влияние оказывают температура и присутствие электролитов. Характерными свойствами высокополимеров является набухание (органическое и неорганическое), синерезис в студнях и для некоторых гелей явление тиксотропии- обратного перехода гель-золь. Золи многих обратимых коллоидов, например агар-агара и желатина, при определенных условиях способны целиком переходить в особое твердое состояние без видимого разделения на фазы. Этот процесс носит название застудневания или желатинизации, а продукт называют студнем или гелем. Студень можно получить так же из сухого обезвоженного коллоидного вещества- путем погружения его в воду. Происходящий при этом процесс впитывания воды сопровождается увеличением объема коллоидного вещества и носит название набухания. Осуществление условий желатинизации и набухания можно рассматривать как два способа получения студней.

Необратимые коллоиды не дают студней методом набухания. Всякий студень может терять воду испарением, но свойства продуктов, полученных при высушивании, различны для обратимых и необратимых коллоидов. Когда высушивается желатиновый студень, его свойства изменяются постепенно; постепенно увеличивается твердость, постепенно уменьшается объем и т.д. Студень, потерявший известное количество воды, резко меняет свои физические свойства- становится хрупким.

Одна из особенностей студней в том, что вещество, образующее сетку студня, может составлять незначительную часть его массы; в водных студнях содержание воды иногда превышает 99%. При такой структуре диффузия студней при соприкосновении с каким-либо раствором происходит почти с такой же скоростью, как и в чистой воде; ионы и небольшие молекулы диффундируют гораздо быстрее, чем крупные коллоидные частицы. Диффузия в студнях отличается от диффузии в жидкостях тем, что здесь нет перемешивания и не образуются конвекционные токи, почти всегда возникающие в жидких растворах. Вследствие этого в соседних

участках студня могут идти независимо одна от другой различные химические реакции.

Сравнительно большие промежутки между цепями молекулярной пространственной сетки разбавленных студней позволяют молекулам (ионам) НМС диффундировать в студень как в чистый растворитель. Коэффициент диффузии в студнях незначительно отличается от коэффициента в чистой дисперсионной среде. На скорость диффузии ионов в студнях влияют:

-концентрация студня- малые молекулы и ионы диффундируют в не концентрированные студни примерно с той же скоростью, что и в чистой среде, если диффундирующее вещество не реагирует с ВМС студня;

-размер диффундирующих частиц- если размер частиц имеет низкую дисперсность ,то их диффузия в такой студень невозможна (на этой особенности основано применение студнеобразных полупроницаемых мембран). Скорость диффузии высокодисперсных коллоидных систем, растворов полукolloидов и ВМС в одни тот же студень различна и зависит от частоты сетки студня и размера частиц диффундирующих веществ;

-природа диффундирующего вещества; так, в технологии хлебопекарного производства вводимые в тесто добавки- соль, сахар и др.- диффундируют в гелеобразные коллоиды полуфабрикатов, оказывают влияние на их гидрофильность, степень набухания.

Электрическая проводимость студней примерно такая же ,как у растворов ,из которых эти студни получены. Растворитель, поглощенный студнем, представляет собой среду, в которой могут передвигаться ионы. Чем большей диффундирующей способностью обладает ион , тем интенсивнее он передвигается в электрическом поле в студне. Следовательно, студни с хорошо диффундирующим ионом характеризуются высокой электрической проводимостью, например, агар-агара применяют в гальванических цепях.

Химические реакции в студнях возможны, но скорость их гораздо ниже, чем в жидкой среде.

При реакциях осаждения в студнях осадки выделяются не по всему объему равномерно, а отдельными кольцами, разделяющимися прозрачными промежутками студня. Данное явление было описано впервые в 1896г. Лицегангом и названо кольцами Лицеганга. Кольца Лицеганга получают следующим образом. Растворяют желатин при подогревании в 0,1 %-ном растворе двуххромовокислого калия $K_2Cr_2O_7$.Окрашенный в желтый цвет 4%-ный раствор желатина разливают в пробирки. Раствор охлаждают до образования студня. Затем в пробирки на поверхность студня наливают 8,5%-ный раствор азотнокислого серебра слоем 2-3см .Через сутки в результате реакции осаждения

$2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = 4Ag_2Cr_3O_7 + 2KNO_3$
образуется ряд колец и слоев различной толщины ,расположенных на различных расстояниях друг от друга. Для объяснения этого явления выдвинуто несколько теорий, но ни одна из них не получила признания.

Студни обладают свойствами, характерными как для твердых, так и для жидких тел.

Желатинирование

Явление застудневания родственно коагуляции, и все факторы, обуславливающие коагуляцию, точно так же действуют и при застудневании.

Влияние концентрации, температуры и времени. Совершенно ясно, что для застудневания целиком всего золь нужна весьма значительная концентрация коллоида, так как он должен удержать весь наличный растворитель. В этом отношении вещества, способные давать студни, сильно различаются. Так, желатин дает студень при концентрации 1-1,5%-ном растворе, раствор агар-агара с содержанием только 0,25% уже дает твердый студень.

Существенное влияние на застудневание оказывает температура. Совершенно твердый при комнатной температуре 10%-ный желатиновый студень при нагревании в теплой (40-50С°) воде быстро разжижается и переходит в золь.

Процесс застудневания не совершается мгновенно при достижении золем определенной температуры, требуется более или менее продолжительное время, необходимое для перегруппировки составных частей в вязкой системе. Это постепенное застудневание носит название *созревания*. Оно продолжается и после образования студня и выражается в приобретении им большей механической прочности.

Влияние электролитов. Как при коагуляции, различные электролиты по-разному влияют на процесс застудневания. Это влияние оценивают, измеряя время, прошедшее с момента прибавления электролита к золью до его застудневания.

Преимущественное влияние на застудневание имеют анионы, тогда как катионы независимо от валентности почти не влияют на этот процесс. Раствор глютена той же концентрации без электролитов застудневает в течение 50 мин. Некоторые анионы задерживают застудневание, а другие ускоряют его. Действие анионов, замедляющих желатинирование, проявляется тем сильнее, чем выше их концентрация.

Набухание

Если сравнить явление набухания с явлением растворения, то получается как бы обращение процесса. При растворении частицы отделяются от твердого тела и диффундируют в гель. В результате этого процесса "впитывания" объем геля сильно увеличивается. Однако набухание не сводится просто к пропитыванию твердого тела жидкостью и заполнению его пор: при этом не могло бы быть увеличения объема. Для возникновения студня путем набухания необходимы определенные физико-химические отношения между твердым телом и жидкостью. О присущих этому процессу закономерностях известно очень мало. Опыт показывает, что одни гели набухают, например, в воде (желатин, белок, крахмал), но не набухают в сероуглероде или бензоле.

Методы измерения набухания связаны с определением или количества поглощенной жидкости, или увеличения объема.

Первая задача решается проще всего следующим методом. Точная навеска набухающего геля помещается в жидкость и по достижении равновесия взвешивается для определения привеса. Чтобы измерить скорость набухания, осуществляют многократные взвешивания через заданные промежутки времени. Если исследуют набухание геля не в жидкости, а в парах, то употребляют

экксикаторы, в которые наливают серную кислоту той или иной концентрации с нужной упругостью пара. Заметим, что при прочих равных условиях гель набухает в парах гораздо меньше, чем будучи погруженным в самую жидкость.

Вторая задача решается путем измерения увеличения длины столбика геля. С этой целью такой столбик помещается в стеклянную "направляющую" трубку, измеряется его длина, и трубка со столбиком погружается в жидкость. Трубка не позволяет столбику искривляться, поэтому его удлинение легко измерять по окончании набухания. Предполагая, что гель равномерно набухает во все стороны, можно рассчитать увеличение его объема.

Интересно, что сумма объемов сухого геля и поглощенной им жидкости всегда больше объема набухшего геля. Таким образом, набухание геля сопровождается уменьшением общего объема системы гель-жидкость, а удельный вес набухшего геля больше среднего арифметического составных частей.

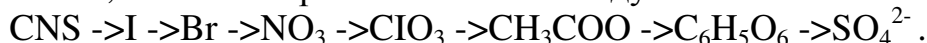
Давление набухания. Наблюдаемое уменьшение объема позволяет предполагать, что при набухании действуют чрезвычайно большие силы, которые заставляют жидкость соединяться с гелем. Представление о величине этих сил можно составить, измерив давление, которому нужно подвергнуть гель, чтобы воспрепятствовать его набуханию. Для вычисления давления предложена эмпирическая формула

$$P = P_0 C^k,$$

где C - количество граммов сухого вещества в 1000см^3 геля; P_0 и k - константы.

Давление газа, препятствующее набуханию, называют давлением набухания. Экспериментально установлено: чем суше исследуемый препарат желатина (чем больше C), тем больше давление набухания он обнаруживает. Совершенно сухие вещества набухают при давлениях 1000 атм и больше.

Влияние электролитов на набухание весьма велико. Водородные ионы оказывают наименьшее влияние в изоэлектрической точке, по обе стороны от которой набухание возрастает. При постепенном увеличении концентрации водородных ионов набухание сначала растет и, достигнув максимума, начинает уменьшаться. Почти все кислоты обуславливают максимум набухания при $\text{pH}=3,2$, так что влияние анионов сказывается мало, но в солях их влияние преобладает. Исследования показали, что действие катионов (кроме водорода) незначительно по сравнению с действием анионов. Наиболее благоприятствует набуханию анион рода новой кислоты, наименее благоприятствует (задерживает набухание) - анион серной кислоты; остальные располагаются между ними в такой последовательности:



Анионы в середине ряда не оказывают заметного влияния на набухание.

При действии на гели смесями электролитов наблюдается явление антагонизма, еще недостаточно хорошо изученное. Что касается электролитов, то их влияние по большей части отрицательное. Заметим еще, что чем старше гель, тем меньше его способность к набуханию.

Влияние различных факторов на степень набухания. Степень набухания полимера зависит от его природы и природы растворителя. Полимер набухает лучше в растворителе, у которого велико молекулярное взаимодействие с макромолекулами. Полярные полимеры набухают в полярных жидкостях (белок в воде). Ограничение

набухания аналогично ограниченной растворимости. В результате образуются студни. Кроме того, на набухание ВМС влияют присутствие электролитов, рН среды, температура.

Степень набухания уменьшается с увеличением жесткости кислот в рядах:

$Cs^+ \rightarrow RB^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+$;

$NCS^-, I^-, Br^-, NO_3^-, Cl^-, CH_3COO^-, F^-, SO_4^{2-}$.

Такие последовательности ионов называют монотропными рядами.

Действие ионов на набухание ВМС связано с дегидратацией высокомолекулярных соединений. Жесткие основания (например, F) и кислоты (Li^+) гидратируются в значительно большей степени, чем мягкие основания (например, I) и кислоты (Cs^+). Набуханию благоприятствуют также адсорбционные свойства ионов. Так, в результате адсорбции I⁻ и NCS^- -ионов на желатине набухание приводит к последующему растворению белка.

В ряду анионов те из них, которые находятся правее воды, подавляют набухание, мешая образованию гидратной оболочки ВМС. Те анионы, которые находятся левее воды, слабо гидратируются. Но такие анионы, проявляя свойства ПАВ, способствуют ослаблению межмолекулярных связей ВМС, следовательно, облегчают набухание с последующим растворением. Те же ионы, расположенные по коагулирующему высаливающему действию на растворы ВМС, образуют ряды с обратной последовательностью. Так, анионы I⁻ и NCS^- слабо гидратируются, поэтому высаливают ВМС даже при высоких концентрациях.

Влияние рН на набухание проявляется следующим образом: степень набухания белка минимальна в изоэлектрической точке. Таким образом, в точке электронейтральности ВМС набухает незначительно, а раствор ВМС в изоэлектрической точке подвергается коагуляции (желатинизируется).

Изоэлектрическая точка белка может быть определена методом электрофореза, а также по степени набухания или коагуляции. Например, при добавлении органического растворителя, десольватирующего молекулы полимера, к водному раствору белка с различными значениями рН коагуляция будет тем значительнее, чем ближе рН к изоэлектрической точке.

Студни системы, содержащие ВМВ и низкомолекулярную жидкость.

Для студней характерен синерезис – отделение от студня жидкости – нежелательное явление.

Причиной очерствения хлеба является синерезис крахмала.

В общественном питании наблюдают хорошо всем известные примеры синерезиса – отсекание простокваши, кефира сывороткой, обводнение крахмального клейстера в киселе, в гелях пектина, желатина, агар-агара. Отделение жидкости происходит так же при хранении сыра (появление слезинок на поверхности). Самопроизвольность отмокания показывает, что внутри геля имеются силы, достаточные для такого отделения жидкости. При первых стадиях очерствения хлеба масса его не уменьшается, следовательно, очерствение происходит не за счет испарения воды. Оказывается, крахмальный набухший, а потому мягкий и нежный на ощупь гель «отмокает», из него выделяется вода и сам он становится жестким. При нагревании зачерствевшего хлеба происходит его частичное освежение, что

свидетельствует об обратимости процесса синерезиса в студнях типичных органическим ВМС.

Высокомолекулярные соединения – важнейшая составная часть продуктов питания

Свойства полимеров

В общественном питании и пищевой промышленности имеют большое значение гидрофильные свойства белков, т.е. их способность набухать, образовывать студни, стабилизировать суспензии, эмульсии и пены. Сильно гидратированный студень – сырьё клейковины, выделенная из пшеничного теста, она содержит до 65% воды. Гидрофильность клейковинных белков – один из признаков, характеризующих качество зерна пшеницы и получаемой из нее муки. Гидрофильность белков зерна играет большую роль в хлебопекарном производстве, при изготовлении мучных, кондитерских изделий, представляет собой набухший в воде белок, концентрированный студень, содержащий зерна крахмала. Набухание играет важную роль в ряде технологических процессов. Так, главный прием в кулинарии – варка с применением повышенных температур и давлений (в автоклавах) – типичный процесс набухания. Предварительная подготовка продуктов питания (муки, круп, макаронных изделий, овощей и мяса), а так же приготовление пищи сводятся в основном к процессам набухания.

Главную роль в набухании играет связанная вода. Так, белки муки при замесе и брожения теста поглощают и удерживают около 200% воды по отношению к их массе. При гидратации полярных групп белковых макромолекул поглощается всего ¼ всей удерживаемой ими воды. Остальное количество связанной воды определяет набухание белков с образованием клейковины.

Варка зерновых продуктов и выпекание теста приводит к свертыванию денатурированных белков. В результате уплотняются обводненные белковые гели за счет выпрессовывания значительного количества содержащейся в них влаги. Влага остается в продукте и поглощается клейстеризующимся крахмалом. Белки зерномучных продуктов свертываются при 50-70 С.

Тепловая обработка растительных продуктов приводит к их сильному размягчению. При этом происходит глубокое физико-химическое изменения углеводов и клеточных стенок. Отдельные же клетки скреплены прослойками из протопектина. Пектиновые вещества содержатся и в материале клеточных стенок.

Тепловая обработка мяса приводит к денатурации мышечных белков, которая начинается уже при 30-35С. Мясо полностью прогревается при 60-65С; в это время 90% всех растворимых белков денатурируются и уже не растворяется. Глобулины при наличии солей растворяются лучше, чем без них.

Фибриллярные белки – коллагеновые волокна – свёртывают и сокращают вдвое при температуре около 60С. Куски мяса деформируются, мясной сое вместе с растворенными белками и солями выделяется в окружающую среду. Одновременно с этим нарушается структура коллагеновых волокон, которые превращаются в однородную стекловидную массу. Такие изменения коллагеновых волокон называют свариванием. Сваривание коллагена необратимо. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрыву всех поперечных связей между полипептидными цепями коллагена. Наступает состояние необратимой дезагрегации – превращения коллагена в глютин, хорошо растворимый в горячей воде.

Кости содержат фибриллярный белок – оссеин, близкий по строению к коллагену. При варке костных бульонов часть оссеина переходит в глютин. Растворы с содержанием более 1 % глютина при охлаждении застывают в студни. На этом свойстве основаны приготовления заливных холодных блюд с желатином и варка студней. Характер изменения мышечных белков рыбы такой же, как и мяса. При варке мяса и рыбы уплотняется белковый гель – миофибрилл, что и вызывает уменьшение веса и объема продукта.

Осветление бульонов основано на свертывании белков при тепловой обработке. Введенный в мутный бульон белок яйца коагулирует и образует пористую массу. Последняя имеет большую удельную поверхность, на которой адсорбируются взвешенные или эмульгированные частицы жира, сообщающие бульону мутность. Белки молока входят в состав молока с следующим количеством: казеин - 82%, альбумин - 12% и глобулин – 6% по массе. Выделенный из молока казеин (белковая творожистая масса) в воде не растворим. В молоко входит в виде казеиновокислого кальция. Эта соль в воде растворяется, но сильно набухает, образуя коллоидные растворы. При нагревании в кислой среде казеиновокальциевые соли свертываются, это наблюдается при нагревании молока, имеющего повышенную кислотность. При этом часть кальция отнимается от казеиновокислого кальция молочной кислотой, образовавшейся в молоке. Когда весь кальций будет замещен, казеин выпадает в осадок в виде сгустка. Происходит скисание молока (оно наступает при $pH = 4,6$). Скисание молока используется при изготовлении простокваши и других кисломолочных продуктов. При кипячении молока на поверхности образуется пенка. Это объясняется тем, что в поверхностном слое адсорбируются белки, которые при нагревании коагулируют.

Вопросы для самоподготовки

1. По какому признаку вещества относят к высокомолекулярным соединениям?
2. В чем особенности строения молекул высокомолекулярных соединений?
3. В каких фазовых и физических состояниях могут находиться высокомолекулярные вещества?
4. Приведите примеры высокомолекулярных веществ, входящих в состав пищевых продуктов.
5. Чем отличается высокомолекулярное вещество от низкомолекулярного по характеру взаимодействия с растворителем?
6. Что такое набухание? Какие стадии в нем различают?
7. По каким признакам растворы высокомолекулярных соединений сходны с коллоидными растворами?
8. Как зависят осмотическое давление и вязкость раствора от молекулярной массы растворенного полимера?
9. Чем отличается высаливание высокомолекулярного вещества от коагуляции золью электролитами?
10. Чем отличаются гели от студней?
11. .Что называется студнем?
12. .Какие существуют методы получения студней?

13. Объясните процесс застудневания. Как на этот процесс влияют различные факторы?
14. Расскажите о влиянии концентрации, температуры и времени на процесс набухания.

Раздел 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке.

Тема 3.1 Изменение сырья в пищевых продуктах при хранении.

1. Пищевая порча жиров
 2. Процессы происходящие в растительных продуктах при хранении
 3. Изменение белков при хранении
1. Пищевая порча жиров

Жиры нестойки при хранении, они также наиболее стабильные компоненты пищевого сырья и готовых пищевых продуктов. Нестойкость жиров – следствие особенности их строения, некоторые уже рассмотрены нами. При хранении растительные масла и животные жиры, жиросодержащие продукты (масличные семена, мука, крупа, кондитерские изделия, рыба, мясные продукты) под влиянием кислорода воздуха, света, ферментов и т.д. постепенно меняют свои, присущие им свойства, в первую очередь органолептические. Характер изменений вкуса и запаха зависит от вида жира, особенностей протекающих в нем процессов и связан с преимущественным накоплением в продукте тех или иных химических веществ, имеющих разную природу. Органолептическая оценка этих изменений достаточно субъективна. При дегустации используют термины: прогоркание, осаливание, наличие «металлического», сырного, рыбного привкуса и т.д. Одновременно в жирах накапливаются вредные для организма человека продукты окисления липидов. В результате снижается их пищевая и физиологическая ценность и они могут оказаться непригодными для употребления, т.е. произошла пищевая порча жира, его прогоркание.

Прогоркание жиров и жиросодержащих продуктов – результат сложных химических и биохимических процессов, протекающих в липидном комплексе. В зависимости от характера основного процесса. Протекающего при этом, различают гидролитическое и окислительное прогоркание. Каждый из них может быть разделен на автокаталитическое (неферментативное) и ферментативное (биохимическое) прогоркание.

При **гидролитическом прогоркании** происходит гидролиз жира (триацилглицеринов) с образованием свободных жирных кислот. Химизм этого процесса был рассмотрен ранее. Автокаталитический гидролиз протекает с участием растворенной в жире воды; скорость его при обычных температурах невелика. Ферментативный гидролиз происходит при участии фермента липазы на поверхности соприкосновения жира и воды и возрастает при эмульгировании. При получении жира и во многих других процессах пищевой технологии липазы инактивируются (теряют свою активность), поэтому гидролитическое прогоркание, активно идущее при хранении липосодержащего сырья и некоторых продуктов, не

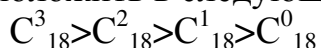
оказывает большого влияния на качество ряда хранящихся жиров и масел. Необходимо также отметить, что приобретение неприятного вкуса и запаха наблюдается при гидролизе жиров, содержащих низко- и среднемолекулярные кислоты (например, кокосово и пальмового масел), которые обладают неприятным запахом и вкусом. Высокомолекулярные кислоты вкуса и запаха не имеют (а именно они содержатся в большинстве масел и жиров) и повышение их содержания не приводит к изменению вкуса масел.

Жиры и масла, особенно содержащие остатки ненасыщенных (линоленовой, линолевой, олеиновой) жирных кислот, окисляются кислородом воздуха. Начальными продуктами окисления являются разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Они получили название первичных продуктов окисления. В результате их сложных превращений образуются вторичные продукты окисления: спирты, альдегиды и кетоны, кислоты с углеродной цепочкой меньшей длины, чем в исходном жире, а также их разнообразные производные. Именно вторичные продукты окисления. Особенно карбонилсодержащие веществ, вызывают появление неприятного вкуса (прогоркания), входящие в их состав летучие соединения обуславливают в то же время ухудшение запаха. Образующиеся продукты могут менять физическое свойство жира, приводить к вспениванию фритюрных масел, способствовать распаду витаминов, оказывать токсическое воздействие на организм человека и вызывать нежелательные процессы в пищеварительном тракте. Этот процесс получил название автокаталитического прогоркания или процесса автоокисления жиров. В основе этого вида прогоркания лежат цепные радикальные процессы. В которых участвуют кислород воздуха и ненасыщенные жирные кислоты или их остатки, содержащиеся в молекулах ацилглицеринов.

Окислительное автокаталитическое прогоркание жиров (растительных масел, лярда и т.д.) является основным процессом, снижающим их качество при хранении, и ему подвержены все пищевые жиры.

На автоокисление влияет состав окисляющего жира, наличие кислорода, воздействие энергии, ускоряющих процесс окисления (катализаторы) и его замедляющих (ингибиторы).

Установлено, что чем выше непредельность остатков жирных кислот (т.е. чем больше ненасыщенных двойных связей они содержат), входящих в состав жира, тем более скорость его окисления. Кислоты по способности к окислению можно расположить в следующий ряд:



Следовательно, природа жирных кислот, которые входят в состав жира, является важнейшим фактором, определяющим его склонность к окислению.

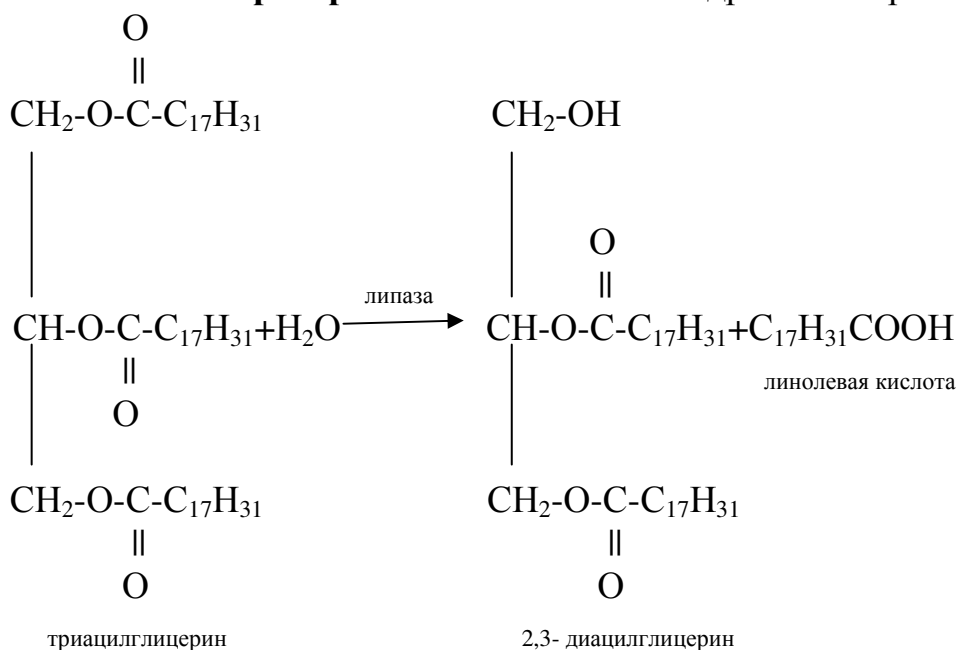
Скорость автоокисления жиров возрастает при увеличении содержания кислорода в окружающей среде (точнее, его парциального давления). На этом основан способ хранения масел и жиров в среде с пониженным содержанием кислорода (например, в среде с повышенным содержанием азота). Окисление жиров ускоряется с повышением температуры хранения и под воздействием световой энергии. Ионы металлов переменной валентности (Cu, Fe, Mn, Ni) могут оказывать как каталитическое, так и ингибирующее действие на процесс автоокисления жиров.

Большое влияние на скорость окисления оказывают антиоксиданты (ингибиторы), в первую очередь антиоксиданты фенольной природы, например, бутилокситолуол. Ингибирующей активностью обладают многие природные вещества, переходящие в масла при извлечении их из масличных семян (токоферолы, госсипол) и образующиеся при этом соединения – меланоидиновые, меланофосфолипиды и др.

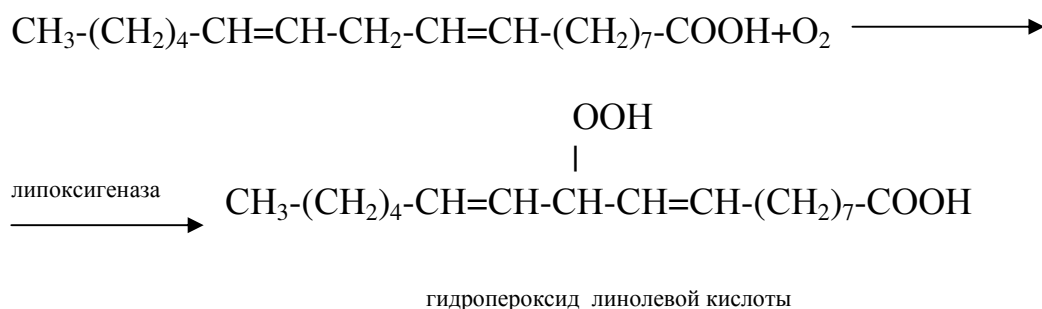
Ферментативное окислительное прогоркание характерно для масличных семян, зерна, продуктов их переработки, а также для пищевых продуктов, на которых развивается нежелательная микрофлора. Оно протекает при участии ферментов липаза и липоксигеназы.

Липаза осуществляет гидролиз триацилглицеринов; липоксигеназа катализирует образование гидропероксидов ненасыщенных жирных кислот (главным образом линолевой и линоленовой).

Ферментативное прогоркание начинается с гидролиза жира липазой:



Образовавшаяся в результате этого линолевая кислота окисляется при участии липоксигеназы:



Гидролиз 2,3-диацилглицерина и окисление гидропероксидов может продолжаться и дальше. Образующиеся вторичные продукты окисления (альдегиды, кетоны и другие соединения) являются, как уже говорилось, причиной ухудшения качества пищевого сырья многих готовых продуктов.

В зависимости от характера пищевого сырья, жиросодержащих пищевых продуктов, вида жиров, масел и условий. При которых они находятся, прогоркание будет проходить по одному из рассмотренных типов. А иногда (например, при хранении круп) может проходить неферментативное и ферментативное прогоркание, взаимно дополняя друг друга.

Окисление липидов не только приводит к ухудшению качества пищевых продуктов и снижению их пищевой активности, но и к большим их потерям. Поэтому необходимо применять меры по предотвращению или замедлению прогоркания жиров и жиросодержащих продуктов пищевого назначения. Жиры и жиросодержащие пищевые продукты обладают неодинаковой устойчивостью при хранении. Это зависит, как уже говорилось, от их жирокислотного состава, характера примесей, наличия и активности антиоксидантов, а также от особенностей технологии их получения. Все это должно определять и условия их упаковки, режима и продолжительности хранения.

2. Процессы происходящие в растительных продуктах при хранении

Многие овощи и фрукты для приобретения высоких органолептических свойств должны вылежаться. Так, зимние сорта яблок, айвы, хурмы достигают наивысшего качества только после определенного периода хранения. При созревании плодов при дыхании происходит распад сахаров, однако небольшая часть сахаров распадается путем внутриклеточного брожения с выделением теплоты по схеме: $C_6H_{12}O_6 - 2C_2H_5OH + 2CO_2 + 28 \text{ ккал}$. При этом спирт образуется путем восстановления ацетальдегида.

При хранении фруктов обнаружены заметные количества этанола и ацетальдегида. Но избыток этанола приводит к разрушению плодов и ягод. При хранении происходят также окислительные разрушения органических кислот, в первую очередь яблочной, до CO_2 и H_2O . В результате общая кислотность падает и вкус овощей и фруктов становится «невыраженным».

Несколько более сложные превращения углеводов наблюдаются у картофеля. При хранении картофеля происходит ферментативный распад крахмала. Образующаяся в результате распада крахмала глюкоза расходуется на дыхание. Если по каким-либо причинам система дыхания нарушена или ослаблена, например подмораживанием до низких отрицательных температур, то глюкоза накапливается и картофель «сладит».

3. Изменение белков при хранении

При хранении охлажденного и мороженого мяса происходит ряд важных процессов (созревание мяса). В начале хранения «жесткость» мяса увеличивается, затем она восстанавливается и мясо становится мягким. Остальные процессы при созревании мяса связаны с гликолизом – превращением гликогена в молочную кислоту, денатурацией и протеолизом – частичным распадом в основном саркоплазмных белков до пептидов и аминокислот. Эти процессы начинают протекать при $0^\circ C$ и усиливаются при повышении температуры, что приводит к размягчению ткани и улучшению органолептических свойств мяса. В настоящее время доказано, что процессы гликолиза и протеолиза носят ферментативный характер (белки соединительных тканей не подвергаются протеолизу).

При длительном хранении мяса происходит окисление липидов, увеличивается перекисное число жиров. При взаимодействии углеводов с образовавшимися аминокислотами может происходить карбониламинная реакция (реакция Майяра) с образованием меланоидов – соединений коричневого цвета, обладающих горьким вкусом и неусвояемых организмом.

При созревании мяса несколько уменьшается водоудерживающая способность и выделяется небольшое количество сока.

При хранении рыбы происходит такой физический процесс, как механическое разрушение структуры ткани кристаллами льда, образующимися при замерзании воды (при глубоком охлаждении). Повреждение структуры рыбы стимулирует окислительные и гидролитические реакции и влияет на ферментативные процессы в рыбе. При хранении рыбы протекают и химические процессы – уменьшение ферментативной активности тканей, распад гликогена, денатурация и протеолиз белков, гидролиз и окисление липидов. При длительном хранении рыбы гликоген распадается практически весь.

Основной процесс, происходящий при хранении рыбы, - денатурация белков. При этом нарушается упорядоченная трехмерная структура, что сопровождается разрывом нековалентных связей, которые фиксируют упорядоченность нативной молекулы, и изменением некоторых свойств белка (уменьшается растворимость в солевых растворах), в том числе заметным снижением водоудерживающей способности.

Тема 3.2 Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии.

Изменения, происходящие с сырьем и пищевыми продуктами при обработке

- 1. Превращения липидов при производстве продуктов питания**
- 2. Тепловое воздействие на белки пищевых продуктов**
- 3. Химические процессы, происходящие в растительных продуктах при тепловой обработке**

1. Превращения липидов при производстве продуктов питания

При получении пищевых продуктов как в промышленности, так и в домашних условиях липиды исходного сырья (зерно, мясо и молоко, жиры и масла, плоды и овощи и др.) претерпевают разнообразные превращения. Значительные изменения происходят в липидном комплексе хранящихся продуктов. Все это существенно сказывается на их составе, а следовательно, на пищевой и биологической эффективности готовых пищевых продуктов.

Главные направления этих превращений были уже рассмотрены: гидролиз липидов, окислительное и биохимическое прогоркание. Но в пищевом сырье, полу- и готовых продуктах они могут протекать одновременно в виде параллельно идущих и связанных между собой превращений. Глубина и интенсивность этих процессов зависит от химического состава липидов, температуры, наличие сопутствующих и добавляемых веществ, например антиоксидантов. Влажности, активности ферментов, присутствия микроорганизмов, контакта с кислородом воздуха, способа упаковки и многих других факторов. Уже это говорит о многообразии, сложности и противоречивости данных процессов. Так, в

растительных маслах, содержащих значительное количество ненасыщенных жирных кислот, протекающих главным образом процессы автоокисления кислородом воздуха. Благодаря низкой влажности, отсутствию минеральных веществ они не поражаются микроорганизмами и могут храниться длительное время. Лучшими условиями их сохранности в специальных базах-резервуарах являются: температура 4-6°C, относительная влажность воздуха 75%. В быту их следует хранить в темной стеклянной таре. Животные жиры (говяжий, свиной, бараний) по своему жирнокислотному составу (незначительное содержание высоконепредельных жирных кислот) должны были бы обладать высокой устойчивостью при хранении. Но они практически не содержат природных антиоксидантов и поэтому нестойки при хранении. Наименее устойчивыми являются сливочное масло и маргарины. Высокая влажность, наличие белковых и минеральных веществ способствует развитию микрофлоры, а следовательно, в них интенсивно развиваются процессы биохимического прогоркания.

Одним из основных факторов, обеспечивающих сохранность сливочного масла и маргарина, являются температура хранения и отсутствие света. При хранении пшеничной муки идут процессы гидролитического и окислительного прогоркания липидов, а образующиеся продукты взаимодействуют с белками, влияя на ее хлебопекарное достоинство. При выпечке хлеба интенсивно идут процессы взаимодействия липидов с белками. В соответствующих разделах все эти вопросы будут рассмотрены подробнее.

2. Тепловое воздействие на белки пищевых продуктов

На предприятиях общественного питания одним из наиболее распространенных процессов является тепловая обработка продуктов. В зависимости от характера и цели технологического процесса тепловая обработка должна обеспечивать поддержание температуры продукта на определенном уровне, нагревание холодного или охлаждение горячего продукта, замораживание продукта. Все эти процессы связаны с передачей теплоты обрабатываемому продукту (веществу) или с отнятием от него теплоты, т.е. с теплообменом.

Тепловая обработка пищевых продуктов животного и растительного происхождения вызывает глубокие физико-химические изменения входящих в них белков. Иногда чрезмерное нагревание приводит к понижению усвояемости белков, например белка куриного яйца.

Процессы при тепловой обработке мяса и рыбы. Мясные продукты перед употреблением подвергаются тепловой обработке, поскольку при этом происходит размягчение продукта. Соединительные ткани, придающие «жесткость», частично желатинизируются и в результате увеличивается усвояемость продукта.

В процессе тепловой обработки мясных продуктов при 60-70°C начинается денатурация белков. В первую очередь разрушается третичная структура миофибриллярных и саркоплазматических белков с выделением свободной воды. При некоторых условиях эта вода может затем внедриться во вторичную структуру соединительной ткани (коллагена и эластина) и образовать желатиноподобные соединения. Происходит частичный гидролиз мышечных белков с образованием растворимых в воде продуктов, в том числе пептидов и аминокислот. Общее количество данных продуктов может достигать 10 % исходного белка. При варке

эти азотистые вещества переходят в бульон, где участвуют в образовании пенки, при жарении остается на жарочной поверхности вместе с сырьем.

Тепловая обработка приводит к частичному разрушению белково-липидных комплексов в мышечной ткани и жировых клеток – в жировой. Особенно подвергается разрушению триглицеридная часть липидного комплекса, а фосфолипиды и другие липоидные соединения, входящие в структуру клетки, разрушаются в меньшей степени. Образующиеся продукты распада липидного комплекса мясных продуктов выделяются вместе с соком. Эти продукты (до 25 % общего количества) при варке переходят в бульон. При дальнейшей варке происходит частичный гидролиз триглицеридов до глицерина и жирных кислот. Жирные кислоты плохо растворяются в воде и вместе с продуктами распада мышечных белков участвуют в образовании пенки. Высокомолекулярные жирные кислоты обладают неприятным «салистым» привкусом, поэтому пенку удаляют.

Важнейшей технологической операцией, позволяющей использовать рыбу в питании, является тепловая обработка. Основные процессы, происходящие при этом, такие же, как и при обработке мяса. Однако из-за меньшего количества соединительных тканей (всего 1-4 %) рыба требует менее продолжительной тепловой обработки. Сваривание коллагена рыб начинается при температуре 40°C. Вследствие его высокой способности поглощать воду изделия из рыбы теряют меньше массы, чем мясные изделия.

Процессы, происходящие при созревании соленой рыбы, имеют некоторые особенности. Соль ускоряет денатурацию и протеолиз белков, окислительный распад липидов, но тормозит гидролиз липидов. В качестве примера рассмотрим гидролитический распад с образованием свободных жирных кислот. Так, при увеличении концентрации соли происходит подавление активности липолитических ферментов и замедляется образование свободных жирных кислот. При хранении соленой сельди увеличиваются перекисные числа (по йоду) и альдегидное число, что свидетельствует об окислительных превращениях липидного комплекса рыбы. Продукты окисления липидов (главным образом карбонильные соединения) взаимодействуют с продуктами гидролитического распада белка, образуя новые ароматические и вкусовые компоненты, придающие мясу рыбы высокоценные органолептические свойства. В отличие от хранения мороженой рыбы продукты окисления липидов при хранении соленой рыбы имеют положительную роль.

Химические процессы, происходящие в растительных продуктах при тепловой обработке

Растительные продукты (овощи, фрукты, картофель и т.д.) содержат значительное количество пектинов. При тепловой обработке разрушается вторичная структура пектина и частично высвобождается вода. Этот процесс начинается при температуре выше 60°C и затем ускоряется примерно в 2 раза каждые 10°C повышения температуры. В результате в готовом продукте механическая прочность уменьшается более чем в 10 раз. Например, механическая прочность при сжатии сырого картофеля составляет $13 \cdot 10^5$ Па, вареного – $0,5 \cdot 10^5$ Па, свеклы – соответственно $29,9 \cdot 10^5$ и $2,9 \cdot 10^5$ па.

Механическая прочность растительных продуктов зависит от содержания в них воды. Чем меньше в продукте свободной воды, тем больше его прочность при

других равных условиях. (Сублимированные продукты не содержат свободной воды и обладают высокой механической прочностью, которая снижается при гидратации). Выделение воды при разрушении протопектина также способствует размягчению продукта.

При варке овощей происходит не только термический распад вторичной структуры пектина, но и насыщение клеток водой (внедрение воды в белки, пектины, крахмал). При этом особое значение имеет гелеобразование крахмала и низкомолекулярного пектина, которые при температуре 60-80°C внутри продукта становятся частично растворимыми в воде. Хотя крахмал остается в плазме клетки, а пектин – в межклеточном пространстве, крахмал и пектин извлекаются не только с поверхностных разрушенных клеток, но и из внутренних слоев. Одновременно при варке экстрагируется ряд растворимых веществ (сахаров, аминокислот, органических кислот, минеральных веществ и витаминов) из слоев продукта, соприкасающихся с водой. В целом при варке происходит абсолютная потеря воды, которая зависит от природы продукта (например, при варке картофеля теряется 2-6 % воды. Капусты – 7-9 %, что объясняется разрушением вторичной структуры пектинов).

Длительность варки зависит от температуры и размеров продукта. Мелкие кусочки прогреваются до 70-80°C во всем объеме быстрее крупных, но при этом увеличивается извлечение водорастворимых веществ. Варка неочищенных продуктов (свеклы, моркови, картофеля) не отражается на длительности, но приводит к заметному уменьшению потерь пищевых питательных веществ, так как плотный поверхностный слой (эпидермис, перидерма) препятствуют экстрагированию. При варке на пару потери пищевых веществ меньше, чем при варке в воде, так как экстрагирование идет только с самых поверхностных слоев.

При жарке овощей происходит в основном термический распад вторичной структуры пектинов с образованием растворимых пектинов и воды. Крахмальные зерна и низкомолекулярный пектин начинают реагировать с водой и частично переходят в гелеобразное состояние. Однако если вода из продукта при жарке испаряется достаточно интенсивно, гель высыхает и продукт снова становится твердым, его механическая прочность увеличивается в несколько раз.

Нередко жарку проводят в большом количестве жира (во фритюре). Температура масла (среды) значительно выше, чем при обычной варке, и размягчение происходит быстрее.

Изменения, происходящие с углеводами, витаминами, ферментами при обработке пищевого сырья .

- 1.Изменения углеводов пищевых продуктов
2. Изменение витаминов ,минеральных веществ ,ферментов

Это в первую очередь кислотный и ферментативный гидролиз ди- и полисахаридов, сбраживание моносахаридов, меланоидинообразование и карамелизация.

Физико-химические и биохимические изменения, происходящие с углеводами в процессе технологической обработки продуктов, существенно влияют на качество готовых изделий.

В процессе технологической обработки пищевых продуктов сахара могут подвергаться кислотному и ферментативному **гидролизу**, а также глубоким изменениям, связанным с образованием окрашенных веществ (карамелей и меланоидинов).

При нагревании дисахариды под действием кислот или в присутствии ферментов гидролизуются до моносахаридов. Сахароза в водных растворах под влиянием кислот присоединяет молекулу воды и расщепляется на равные количества глюкозы и фруктозы. Полученная смесь глюкозы и фруктозы вращает плоскость поляризации не вправо, как сахароза, а влево. Такое преобразование правовращающей сахарозы в левовращающую смесь моносахаридов называется инверсией, а смесь глюкозы и фруктозы – инвертным сахаром. Последний имеет более сладкий вкус, чем сахароза. Инвертный сахар образуется, например, при варке киселей, компотов, запекании яблок с сахаром.

Степень инверсии сахарозы зависит от продолжительности тепловой обработки, а также вида и концентрации содержащейся в продукте кислоты.

Карамелизация. Нагревание сахаров при температурах, превышающих 100°C, в слабокислой и нейтральной средах приводит к образованию сложной смеси продуктов, свойства и состав которой изменяются в зависимости от степени воздействия среды, вида и концентрации сахара, условий нагревания и т. д.

Нагревание глюкозы в слабокислой и нейтральной средах вызывает дегидратацию сахара с выделением одной или двух молекул воды. Ангидриды сахаров могут соединяться друг с другом или с неизменным сахаром и образовывать так называемые продукты реверсии (конденсации). Под продуктами реверсии, образующимися при разложении сахаров, понимают соединения с большим числом глюкозных единиц в молекуле, чем у исходного сахара.

Последующее тепловое воздействие вызывает выделение третьей молекулы воды с образованием оксиметилфурфурола, который при дальнейшем нагревании может распадаться с разрушением углеводного скелета и образованием муравьиной и левулиновой кислот или образовывать конденсированные (окрашенные) соединения.

По мере нагревания сухой сахарозы отщепляется все больше молекул воды, в результате чего образуется большое количество продуктов разложения, в том числе производных фурфурола, альдегидов, акролеина, двуокиси углерода, смеси ангидридов.

При отщеплении от молекул сахарозы двух молекул воды образуется карамелан ($C_{12}H_{18}O_9$) – вещество светло – соломенного цвета, растворяющееся в холодной воде. При отщеплении от трех молекул сахарозы восьми молекул воды карамелен ($C_{36}H_{50}O_{25}$), имеющий ярко – коричневый цвет с рубиновым оттенком. Карамелен растворяется в холодной и кипящей воде. Более сильное обезвоживание нагреваемой массы приводит к образованию темно – коричневого вещества – карамелина ($C_{24}H_{30}O_{15}$), которое растворяется только в кипящей воде. При

длительном нагревании образуются гуминовые вещества, растворимые только в щелочах.

Продукты карамелизации сахарозы являются смесью веществ различной степени полимеризации, поэтому деление их на карамелан, карамелен, карамелин условное; все эти вещества можно получить одновременно.

Меланоидинообразование. При взаимодействии альдегидных групп альдосахаров с аминокруппами белков, аминокислот образуются различные карбонильные соединения и темноокрашенные продукты — меланоидины.

Сравнительно простую структуру имеют другие вещества, образующиеся в процессе покоричневения — пиразины, среди которых преобладают короткоцепочечные соединения.

Продукты реакции меланоидинообразования оказывают различное влияние на органолептические свойства готовых изделий: заметно улучшают качество жареного и тушеного мяса, котлет, но ухудшают вкус, цвет и запах бульонных кубиков, мясных экстрактов и других концентратов.

Продукты реакции Майяра обуславливают аромат сыра, свежесдобитого хлеба, обжаренных орехов. Образование тех или иных ароматических веществ зависит от природы аминокислот, вступающих в реакцию с сахарами, а также от стадии реакции. Каждая аминокислота может образовывать несколько веществ, участвующих в формировании аромата пищевых продуктов.

Следствием меланоидинообразования являются нежелательные потемнение и изменение аромата и вкуса в процессе нагревания плодовых соков, джемов, желе, сухих фруктов и овощей, что обуславливает увеличение содержания альдегидов и потери некоторых аминокислот и сахаров.

Процесс меланоидинообразования, с одной стороны, снижает пищевую ценность готового продукта вследствие потери ценных пищевых веществ, с другой стороны, улучшает органолептические показатели кулинарных изделий.

2. Жирорастворимые витамины (А, D, E, К) при тепловой обработке сохраняются хорошо. Так, пассерование моркови не снижает ее витаминной ценности, наоборот, растворенный в жирах каротин легче превращается в витамин А. Такая устойчивость каротина позволяет длительное время хранить пассерованные овощи в жирах, хотя при длительном хранении витамины частично разрушаются за счет воздействия на них кислорода воздуха.

Водорастворимые витамины группы В устойчивы при нагревании в кислой среде, а в щелочной и нейтральной среде разрушаются на 20-30%, частично они переходят в отвар. Самые большие потери тиамина и пиридоксина имеют место при комбинированном нагреве (тушении и др.). Высокая сохранность с кратковременной тепловой обработкой и незначительным количеством вытекающего сока. Наиболее устойчив к нагреванию витамин РР.

Сильнее всего при тепловой обработке разрушается витамин С за счет окисления его кислородом воздуха, этому способствуют следующие факторы:

- варка продуктов при открытой крышке;
- закладка продуктов в холодную воду;
- увеличение сроков тепловой обработки и длительное хранение пищи в горячем состоянии на мармите;

- увеличение поверхности контакта продукта с кислородом (измельчение, протирание).

Кислая среда способствует сохранению витамина С. При варке он частично переходит в отвар. При жаренье картофеля во фритюре витамин С разрушается меньше, чем при жаренье основным способом.

Например при варке мясо теряет часть водорастворимых витаминов.

Процесс варки не вызывает значительного разрушения витаминов мяса. Наиболее характерные для мяса витамины В1 (тиамин, аневрин), В2 (рибофлавин), РР (никотиновая кислота) и пантотеновая кислота устойчивы к действию температуры 75—100°С.

Потери витаминов при технологической обработке табл.

Таблица

Обработка	Потери витаминов, %					
	В1	В2	В6	РР	Пантотеновой кислоты	Фолиевой кислоты
Посол	15-20	Незначительные	-	-	-	35
Копчение	-	Незначительные	-	Незначительные	-	-
Варка сосисок	13-35	6-16	50	Незначительные	-	-
Жаренье	30-57	до 10	30-35	до 10	10-30	30-92
Варка мяса в домашних условиях	50-70	0-20	50-70	3-27	15-50	95

Кратковременная жарка в масле сопровождается наименьшими потерями витаминов.

Минеральные вещества.

Применение методов кулинарной обработки пищевых продуктов, приводящих к потере минеральных веществ, например: при удалении отваров овощей и фруктов, размораживании мяса, рыбы в горячей воде. При такой обработке теряются растворимые соли, содержащие ценные минеральные вещества. Максимальные потери (25-60%) минеральных веществ (калия, натрия, фосфора, железа, меди, цинка и др.) происходят при варке в большом количестве воды за счет перехода их в отвар. Вот почему отвары из экологически чистых овощей используют для приготовления первых блюд и соусов. При варке мясо теряет часть минеральных солей;

Ферменты

В процессе нагревания протекают также физико-химические изменения инактивация ферментов.

Вопросы для самоконтроля

1. В чем сущность гидролитического превращения белков, углеводов, липидов?
2. Когда происходит окислительная порча жира?
3. Какие виды брожения протекают в пищевых продуктах при хранении.
4. Какие изменения происходят с белками, углеводами, липидами при технологической обработке пищевых продуктов.
5. Как влияет технологическая обработка пищи на пищевую ценность продуктов.

Тема 3.3. Источники загрязнения пищевых продуктов

- 1) Природные токсиканты
- 2) Пестициды
- 3) Токсичные элементы
- 4) Радиоактивные загрязнения
- 5) Микотоксины
- 6) Канцерогенные вещества

В пищевых продуктах наряду с полезными веществами часто содержатся микрокомпоненты, которые в определенном количестве могут оказать отрицательное действие на организм человека. Это природные токсиканты и загрязнители – токсичные вещества, поступающие в пищу из окружающей среды, при нарушении различных технологических процессов производства, хранения пищевого сырья и продуктов питания.

1. Природные токсиканты Природные токсиканты – это вещества, содержащиеся в микроколичестве в нативном пищевом сырье и продуктах или образующиеся в процессе ферментации, маринования и других видов консервирования некоторых скоропортящихся продуктов. К природным токсикантам относятся биогенные амины, некоторые алкалоиды, цианогенные гликозиды и кумарины. Наиболее распространенные и опасные **биогенные амины** – это серотонин, тирамин, гистамин, менее – путресцин, кадаверин, спермидин. Эти соединения, особенно гистамин, обладают сосудорасширяющим действием, и поэтому содержание их в пищевых продуктах в значительном количестве может оказать отрицательное влияние на здоровье человека. Больше, чем в других продуктах, серотонин содержится в томатах, сливе и шоколаде; тирамин и гистамин – в ферментированных продуктах (сыре), маринованных рыбных продуктах, в рыбных консервах, вяленой рыбе. Причем количество путресцина, кадаверина и спермидина увеличивается при хранении различных рыбных консервов. К **алкалоидам** относятся кофеин, теобромин, теофиллин, содержащиеся в зернах кофе, листьях чая, напитках кока-кола, пепси-кола. Эти вещества обладают возбуждающим действием на нервную систему человека и при избыточном употреблении могут оказать отрицательное влияние на здоровье человека. При хранении на свету в картофеле и овощах образуются стероидные алкалоиды (соланин и чаконин), способные вызвать отравление организма при концентрации около 500 мг/кг продукта. **Цианогенные гликозиды**, из которых наиболее распространен амигдалин, содержатся в косточках миндаля, персиков, сливы,

абрикосов. При ферментативном или кислотном гидролизе амигдалина выделяется синильная кислота, вызывающая поражение нервной системы. При варке варенья, джема, компотов из косточковых плодов не происходит образования синильной кислоты, при приготовлении различных настоек и наливок с использованием косточковых плодов возможно образование этой кислоты, особенно при нарушении технологии данного процесса. **Кумарины** относятся к мономерным фенольным соединениям, обнаружены в листовых овощах, и в настоящее время они мало изучены.

Загрязнители Под загрязнителями или токсикантами окружающей среды понимают такие вредные вещества, которые распространяются в окружающей нас среде далеко за пределы своего первоначального местонахождения и в связи с этим оказывают вредное воздействие на животных, растения, а в ряде случаев и на человека. В последние десятилетия во многих странах проблема охраны здоровья населения в связи с возможностью поступления в организм с пищей химических загрязнителей из окружающей среды становится все более острой.

К загрязнителям, поступающим из окружающей среды, относятся ядовитые отходы промышленности, транспорта и домашнего хозяйства, попадающие через воздух, воду и почву в продукты питания. Чаще всего это продукты сгорания, токсичные элементы и другие химические вещества. Наиболее значительную группу загрязнителей представляют собой сельскохозяйственные ядохимикаты, пестициды и удобрения. К загрязнителям относятся компоненты упаковочных материалов. Они представлены в виде загрязнений от металлической тары, от пропитанной бумаги и дерева, а также в виде вспомогательных синтетических веществ, добавляемых в пластмассы и полимерные материалы для придания им желаемых свойств. К загрязнителям пищевых продуктов относятся также бактериальные токсины и микотоксины – продукты жизнедеятельности плесеней, многие из которых идентифицированы и отнесены к чужеродным веществам. Для пищевых продуктов, а следовательно, и для человека наибольшую опасность представляют пестициды, соли тяжелых металлов (токсичные элементы), микотоксины, нитраты, нитриты и нитрозамины, радиоактивные загрязнения

2. Пестициды

Пестициды – это химические вещества, применяющиеся для уничтожения микроорганизмов (фунгициды), сорняков (гербициды) и насекомых (инсектициды), вредоносных или нежелательных с точки зрения экономики или здравоохранения. Практически все продукты растениеводства в процессе роста или хранения подвергаются действию химических веществ (пестициды, минеральные удобрения, продукты загрязнения атмосферы). Современное промышленное животноводство также использует разнообразные химические вещества (пестициды, стимуляторы роста, кормовые добавки, гормональные препараты, консерванты и другие). Применение пестицидов во всем мире увеличивается, так как они сохраняют урожай, снижают потери от микроорганизмов и сельскохозяйственных вредителей, уничтожают сорняки. В то же время возникает ряд проблем и негативных моментов, связанных с отравлением людей, животных, растений, загрязнением окружающей среды, особенно водного и воздушного бассейнов земли, нарушением равновесия в экологической системе между отдельными видами и различными представителями

растительного и животного мира. Пестициды могут попадать в организм человека с пищей, из почвы, воды и воздуха. Велико влияние пестицидов на экологическую систему, многие пестициды способны разрушать природные ферменты, необходимые для жизни растений, животных и полезных насекомых. Эффективное применение различных химических веществ и особенно пестицидов в сельском хозяйстве, исключающее попадание их в определенном количестве в окружающую среду и продукты питания, – одна из главных проблем химизации сельского хозяйства, а также органов здравоохранения. Большинство современных пестицидов относится к малотоксичным и малостойким соединениям. К моменту зрелости и сбора урожая в продуктах растениеводства либо вовсе не обнаруживаются пестициды, либо их количество настолько мало, что не может оказать через пищу вредного влияния на организм человека. Только при грубом нарушении правил пользования пестицидами (увеличении доз, кратности и сроков обработки) в пищевых продуктах могут остаться пестициды в количестве, превышающем ПДК. Однако и при правильном использовании пестициды могут оказать отрицательное влияние на качество продуктов. Это в первую очередь относится к "системным пестицидам" внутрирастительного действия, которые проникают внутрь растений, попадают в их организм и ткани. В настоящее время выпускается и применяется в сельском хозяйстве большое количество пестицидов различной химической структуры. Все пестициды, используемые в растениеводстве и животноводстве, делятся на следующие группы:

1. Хлорорганические химические вещества; применяются как инсектициды (гексахлорциклогексан – ГХЦГ, кельтан, каптан, полихлоркамфен, сульфен) для обработки картофеля, овощных, ягодных и зерновых культур.

2. Фосфорорганические химические вещества, применяемые как инсектициды (карбофос, хлорофос, тетраметилтиурамид сульфид, метатион, дурбан и другие).

3. Производные карбаминовой, тиокарбаминовой и дитиокарбаминовой кислот; применяются как фунгициды (бенлат, поликарбацин, цинеб), гербициды (бетанол, ронит), инсектициды (севин, карбат, карбендазин).

4. Хлорпроизводные фенолоксикислот; используются как гербициды (кротилин, дипал, карнокс, бутирал, бексон, метаксон) для обработки зерновых культур и картофеля.

5. Производные симитриазина; применяются как гербициды (приматол, метазин, мезоранил, мезурон, зенкор, прометрин, сульфазин) для обработки овощей, картофеля, ягодных, бобовых и цитрусовых культур.

6. Нитро- и хлорпроизводные фенола; используются как инсектициды (динофен, динобуто, крезанит и другие), гербициды (каратан, аратан, динокап, мороцид и другие); как инсектицид, фунгицид и гербицид применяется нитрафен для яблонь, груш, ягодных культур, винограда.

7. Производные мочевины; применяются как гербициды (арезин, вензар, диурон, линурон, монурон и другие) и фунгициды (карпен, церкобан, метилтиофан и другие) для картофеля, овощей, яблонь, груш и пшеницы.

8. Медьсодержащие соединения; используются как фунгициды (сульфат меди, оксихлорид меди, бордоская жидкость и другие) для многих плодовых, ягодных и овощных культур. Более опасны для окружающей среды и человека

хлорорганические соединения, менее – фосфорорганические, так как они быстрее разлагаются и их остатки в продуктах обнаруживаются в 4–5 раз реже, чем хлорорганические.

Установлено, что под влиянием химических веществ возможно изменение качества продуктов, которое может иметь как положительную, так и отрицательную направленность. Качество продуктов в результате применения химических веществ может повышаться за счет улучшения минерального состава, уничтожения микроорганизмов, накопления ценных веществ. Однако под влиянием пестицидов, способных проникать в растения, происходят физиолого-биохимические изменения, приводящие к изменению и ухудшению качества продуктов. Так, ухудшаются органолептические показатели за счет остаточного количества пестицидов (появляются посторонний запах и вкус); изменяется химический состав и биологическая ценность (уменьшается количество витаминов, β -каротина, углеводов, аминокислот); образуются новые химические соединения, являющиеся метаболитами пестицидов. Некоторые промежуточные продукты распада пестицидов представляют собой стойкие соединения, которые могут сохраняться после сбора урожая. Сохранение остатков пестицидов в овощах и плодах представляет особую опасность, так как они часто используются в пищу в сыром виде и, следовательно, термического разложения пестицидов не происходит. Овощи в большей мере накапливают пестициды, чем плоды. Морковь, томаты и огурцы обладают высокой способностью накапливать пестициды, из которых чаще всего встречается севин. Многие пестициды хорошо растворяются в жирах и могут накапливаться в продуктах животноводства, в частности, молоке, яйцах, сметане, масле и т.п. В последние годы в связи с запрещением хлорорганических пестицидов, улучшением санитарного контроля, использованием малостойких пестицидов их содержание в пищевых продуктах выше предельно- допустимых концентраций (ПДК) практически не обнаруживается. В настоящее время в нормативной документации на качество пищевых продуктов и в сертификатах соответствия указывается ПДК для пестицидов

3.Токсичные элементы

К основным токсичным элементам относятся: ртуть, свинец, кадмий, олово, медь, цинк, мышьяк, хром. **Ртуть** – токсичный элемент кумулятивного действия принадлежит к числу рассеянных в природе микроэлементов, легко образует большое число органических и неорганических соединений, подавляющее большинство которых ядовито. Наиболее ядовиты органические соединения ртути. Ртуть в металлической или связанной форме вместе с отходами химических предприятий попадает в сточные воды или в воздух, а затем в воду. Этот элемент попадает в воду также при вымывании почв дождевой водой. Всего в мире ежегодно производится около 9000 т ртути, из них примерно 5000 т впоследствии попадает в реки, озера, океаны. В большинстве пищевых продуктов содержится очень мало ртути (менее 0,01 мг/кг – следы). Больше ее обнаружено в орехах, какао-бобах и в 127 шоколаде (до 0,1 мг/кг). Ртуть накапливается в почках животных и в рыбах хищниках, особенно в тунце (до 0,7 мг/кг). Из всего количества ртути, которое поступает в организм человека с пищей, примерно половина приходится на продукты животного происхождения и одна треть – на растительную пищу.

Наиболее опасны в наземных и водных пищевых цепях и для организма человека метилртуть и другие алкильные соединения. Именно они применяются в качестве фунгицидов (например, для обработки зерновых культур), при производстве бумажной массы, служат катализаторами при синтезе пластмасс и в большом количестве с отходами производства попадают в окружающую среду. Метилртуть представляет собой высокотоксичное жирорастворимое и устойчивое к воздействию внешних факторов соединение. Значительное количество этого вещества накапливается в воде при преобразовании ртути под действием микроорганизмов, обитающих в водных бассейнах. Частое употребление в пищу рыбы даже при относительно низкой концентрации в ней метилртути приводит к отложению ртути в волосах (до 50 мг/кг). Если накапливается в волосах около 300 мг/кг, то это опасно для жизни. Метилртуть оказывает вредное влияние на координацию движения, поражает головной мозг, ухудшает зрение. **Свинец** относится к наиболее изученным ядам высокой токсичности. В большинстве продуктов животного и растительного происхождения его содержится мало (не более 0,5–1,0 мг/кг). Чаще всего этот элемент обнаруживается в хищных рыбах, ракообразных и моллюсках. В основном повышенное содержание свинца наблюдается в консервах, помещенных в жестяную тару. Большое загрязнение окружающей среды, пищевых продуктов и человека связано со сгоранием этилированного бензина. Тетраэтилсвинец, добавляемый в бензин для повышения октанового числа в количестве 0,1%, летуч и более токсичен, чем сам свинец. В настоящее время практически все пищевые продукты, вода и другие объекты окружающей среды загрязнены свинцом, и тенденция к загрязнению со временем возрастает. Больше всего свинец накапливают листовые овощи, причем 95% свинца поглощается из воздуха и 5% – из почвы. По данным ФАО-ВОЗ, среднее количество свинца, попадающего в организм с нормальными пищевыми продуктами, составляет 230–250 мкг в день; из воздуха – 90 мкг в день. Свинец, подобно другим солям тяжелых металлов, включается в различные клеточные ферменты, в результате чего эти ферменты не могут выполнять предназначенные им в растительной, животной клетках или в организме человека функции. Токсичное действие свинца связывают с тем, что ионы свинца образуют с сульфгидрильными группами ферментов устойчивые меркаптиды. Свинец влияет на биосинтез нуклеиновых кислот, протеинов гемоглобина и различных гормонов. Свинцовое отравление сопровождается поражением головного мозга, расстройством нервной системы и ухудшением зрения. ПДК свинца для пищевых продуктов составляет от 0,1 до 1,0 мг/кг, ПСП для человека 0,05 мг на один килограмм массы тела. **Кадмий** один из самых опасных токсикантов (токсичнее свинца). В природной среде он встречается в очень малом количестве. Но в последние 30–40 лет кадмий нашел широкое техническое применение: например, при нанесении гальванических покрытий (кадмирование неблагородных металлов), для получения красителей, в качестве стабилизатора для пластмасс (например, поливинилхлорид), в электрических батареях. При этом много кадмия с промышленными отходами попадает в воздух и воду. Так, в Балтийское море поступает примерно 200 т кадмия, в том числе 45% – из воздуха. А во всем мире в окружающую среду выбрасывается примерно 5000 т кадмия. Больше всего кадмия накапливается в растительных продуктах. Он легко переходит из почвы в растения,

70% кадмия поглощается из почвы, 30% – из воздуха. Кадмий накапливается в грибах, почках животных, в какао-порошке. Кадмий опасен в любой форме – доза 30–40 мг может быть смертельной. Он плохо выводится из организма и вызывает хронические заболевания, поражает почки, нервную систему, приводит к костным заболеваниям, нарушает функции легких. Предполагается, что он обладает канцерогенным действием. ПДК кадмия для пищевых продуктов составляет от 0,01 до 0,1 мг/кг. **Мышьяк.** Источником загрязнения окружающей среды и, как следствие, продуктов питания и человека могут быть дымовые выбросы в виде мышьяковистого ангидрида медеплавильных заводов, электростанций, работающих на буром угле, при переработке некоторых руд. В ряде стран для ускорения роста цыплят, свиней и кроликов используют корм с добавлением солей мышьяковистой кислоты. Установлено, что при правильном вскармливании в мышечной ткани мышьяк не обнаруживается, но в печени может накапливаться. Человек принимает с пищей 1,5–2,0 мг мышьяка. В продуктах питания содержится мышьяка до 0,3 мг/кг, больше всего его обнаружено в дрожжах (до 17 мг/кг) и в морских моллюсках (до 120 мг/кг). Комитет ФАО-ВОЗ установил суточное поступление мышьяка 0,05 мг на один килограмм массы тела человека. **Хром.** Металлический хром безвреден, так как не растворим. Соединения трехвалентного хрома не токсичны, а шестивалентного – сильно ядовиты. Хромированные изделия устойчивы к коррозии и не могут быть источником загрязнения. Наиболее опасны краски, содержащие хром, катализаторы и другие хромсодержащие соединения. Поглощение хрома человеком очень мало. Организм содержит около 0,02–0,04 мг хрома на один килограмм массы тела. Кумуляция хрома в организме человека не обнаружена, выделение его происходит через почки. **Олово** считается естественным компонентом пищевых продуктов низкой токсичности. Физиологическое значение не изучено. Органические соединения олова токсичны, применяются как фунгициды в сельском хозяйстве. Главным источником загрязнения пищевых продуктов являются луженые консервные банки из белой жести. Содержание олова в консервах составляет 20–175 мг/кг при соблюдении сроков хранения, в противном случае количество его в продуктах увеличивается в десятки раз. Содержание в натуральных продуктах олова мало, до 4 мг/кг. До настоящего времени накопления олова в тканях и органах человека не наблюдалось. Безопасная ежедневная доза для человека неизвестна. ПДК по олову устанавливается только в консервах: для взрослых – до 200 мг/кг и для детей – до 100 мг/кг. **Медь.** Медь принадлежит к микроэлементам, необходимым для жизнедеятельности человека. Как недостаток, так и избыток меди вызывает нарушение обменных процессов в организме. Основными источниками загрязнения пищевых продуктов являются изделия из меди, применяемые в пищевой промышленности (котлы, трубопроводы, аппаратура и другие), а также медьсодержащие пестициды. Медь катализирует окисление жиров и аскорбиновой кислоты, ее присутствие может отрицательно повлиять на пищевую ценность и вкус продуктов питания. Естественное содержание меди в продуктах составляет 0,4–5,0 мг/кг, допустимые концентрации ее в продуктах 0,5–50 мг/кг в зависимости от вида. Общее количество меди в организме человека составляет примерно 100–150 мг, а ПСП – 0,5 мг на один килограмм массы тела. **Цинк.** Цинк принадлежит к малотоксичным элементам. Источником загрязнения

пищевых продуктов является оцинкованная посуда, ее неправильное использование, особенно для кислых продуктов. В продуктах питания основная часть цинка представлена металлом естественного происхождения и содержится его примерно до 100 мг/кг. Высоким содержанием цинка отличается желатин (до 2000 мг/кг), зерновые культуры и особенно пшеница, некоторые фрукты и яичный желток до 45 мг/кг)..

4. Радиоактивные загрязнения Радиация – это один из наиболее распространенных источников загрязнения пищевых продуктов. В настоящее время увеличилась доза радиации в окружающей среде (авария на Чернобыльской атомной станции 1986 г.), а следовательно, и в пищевых продуктах]. Ядерные испытания, проводимые в различных странах, являются одной из причин радиоактивного загрязнения окружающей среды и пищевых продуктов. Естественная радиоактивность изменяется и, скорее, подвергается постоянному снижению в результате превращения радиоактивных элементов в нерадиоактивные в соответствии с периодом полураспада. Радиоактивные осадки (локальные или всемирные) опасны с точки зрения содержания радиоактивных изотопов с длительным периодом полураспада, как, например, стронций-90 (89 лет) и цезий-137 (30 лет). Другие изотопы, например, йод-131 (8 дней) и стронций-89 (55 дней) менее опасны. Однако они могут создавать состояние опасности, вызванной локальным осаждением в районе взрыва. Одним из важных показателей радиоактивности окружающей среды в случае локального осадка и при аварийном положении является изотоп йод-131. Он легко усваивается, хорошо растворяется в воде и в жидкостях организма. Содержание изотопа йод-131 в молоке характеризует зараженность окружающей среды. Содержание стронция-90 и цезия-137 играет ту же роль при постоянном контроле радиоактивного загрязнения. Расщепление атомных ядер радиоактивных элементов сопровождается излучением α , β и γ -лучей. β -лучи – это высокоскоростные электроны; α -лучи – коротковолновые рентгеновские лучи. Энергия квантов радиоактивных излучений очень высока, в связи с чем они химически и биологически очень активны. При этом α -лучи менее активны, чем β - и γ -лучи. Характерной особенностью радиоактивных излучений является их способность вызывать ионизацию атомов и молекул, сопровождающуюся разрушением молекулярных структур. Эффект действия ионизирующих излучений (радиации) на организм зависит от поглощенной дозы облучения. Очень малые дозы активируют некоторые жизненные процессы микроорганизмов, воздействуя на их ферментные системы; с повышением дозы облучения обмен веществ значительно нарушается, наблюдаются различные патологические изменения в клетках (лучевая болезнь), которые могут привести к их отмиранию. При дозе ниже смертельной может восстановиться нормальная жизнедеятельность облученных клеток. Губительное действие радиоактивных излучений обусловлено многими факторами. Они вызывают радиолиз воды в клетках и субстрате. При этом образуются свободные радикалы, атомарный водород, перекиси. Эти вещества, обладая высокой химической активностью, вступают во взаимодействие с другими веществами – возникает большое количество реакций, не свойственных нормально функционирующему организму. В результате наступают необратимые нарушения обмена веществ, разрушаются

ферменты, изменяются внутриклеточные структуры. пищевых продуктов и его воздействия на человека Годовая радиоактивная нагрузка в пище человека не должна превышать 700 нанокюри. Органы здравоохранения учитывают особенности радиоактивных изотопов: период полураспада, вид излучения, метаболизм (скорость поглощения и удаления, способность накопления в организме), защитные и обеззараживающие вещества.

5. Микотоксины

Микотоксины – это ядовитые продукты обмена веществ плесеней, развивающихся на пищевых продуктах. Из плесеней, поражающих пищевые продукты, примерно 75% способны выделять токсичные вещества, отравляющие при определенных концентрациях организм человека и животного. Микотоксины делятся на высоко-, средне- и малотоксичные. К высокотоксичным относятся: афлатоксины, охратоксины, патулин, спородесмин, лютеосцерин, фузариогенин, рубратоксин, мальторицин, нидулотоксин и другие; к среднетоксичным: глиотоксин, цитринин, аспергиловая кислота и ее производные, пенициллиновая кислота, α -нитропропионовая кислота, роридин, иридиоскирин, ругулозин и другие; к малотоксичным: гризеофурен, койевая кислота, щавелевая кислота, фузариновая кислота, фумагилин, трихотексия и триходермин, микофеноловая кислота, виридин, хетамин, фузидиновая кислота, геодин, кроточин и другие. Широко распространены и наиболее опасными являются афлатоксины, охратоксины, патулин и лютеосцирин .

Афлатоксины. Источником афлатоксинов являются плесневые грибы *Aspergillus flavus* и *Aspergillus parasiticus*. Эти грибы широко распространены в окружающей среде, особенно их много обитает в почве. Они являются основными возбудителями инфекционных заболеваний многих овощных, плодовых и зерновых культур. Афлатоксины, как и все другие микотоксины, попадают в пищевые продукты из следующих источников: – из видимо загнившего сырья; – из сырья без видимой плесени; – из растительных продуктов, в которых присутствие плесени не доказано; – из продуктов животного происхождения, в которых наличие афлатоксинов обусловлено характером корма; – из продуктов ферментации. В явном виде заплесневелое сырье не применяется в пищу. Однако его скармливают животным, а затем афлатоксины через мясопродукты попадают в пищу. Такой продукт выбрасывается целиком, иногда удаляют очаги поражения; но метаболиты чаще всего проникают в продукт глубже, чем мицелий плесневого гриба, поэтому удаление очага плесени не гарантирует отсутствия токсинов. Способность к проникновению зависит в большой степени от пищевого продукта, во влажных и водянистых средах она больше, чем в сухих или бедных влагой. Особой осторожности с точки зрения гигиены требуют те продукты, которые производятся из заплесневелого сырья, так как в таких случаях потребитель не обнаруживает налета плесени, а микотоксины весьма устойчивы к применяемым при переработке температурам, кислотам или восстановителям. К сырью без видимой плесени относятся плоды, на которых между семядолями может появиться плесень. Например, в скорлупе орехов, косточковых плодах, ядрах персиковых и абрикосовых косточек, миндале, каштанах может находиться незамеченная плесень, чаще *A. parasiticus*. Афлатоксины оказывают как острое, так и хроническое

воздействие на большинство видов животных, а также на организм человека. В первую очередь поражается печень. Поэтому в настоящее время в нормативных документах на качество многих пищевых продуктов указывается предельно-допустимая концентрация афлатоксинов, определяемых методом газожидкостной хроматографии.

Охратоксины выделяются в основном грибом *Aspergillus ochraceus*. Выделены три химически родственных токсических метаболита – охратоксины А, В и С. Охратоксин А является производным кумарина, продуцируется не только *As.ochraceus*, но и другими грибами, например, *Penicillium veridicatum*, *P.variabile*, *P.commune*, *P.cyclospium*. Охратоксин А отличается высокой острой токсичностью в малых дозах, устойчив к температуре. Охратоксины могут поступать в организм человека не только с пищей, но и проникать через кожу и в дыхательные пути. Охратоксины, и особенно охратоксин А, обнаруживаются в заплесневелых пшенице, ячмене, овсе, сырых кофейных зернах. **Патулин** – ядовитый продукт обмена ряда плесневых грибов рода *Penicillium*, встречающихся на фруктах, фруктовых изделиях и на другой плодоовощной продукции. Основными продуцентами патулина является гриб *Penicillium expansum* – возбудитель "коричневой гнили" в яблоках, грушах, айве, абрикосах, персиках и томатах; *P.urticae* – гриб, развивающийся на многих плодовых культурах и вызывающий гниение; *Byssochlamis nivea* – термоустойчивый гриб, выделенный из фруктовых соков. Патулин обладает мутагенным и канцерогенным действием и поэтому в нормативной документации на многие пищевые продукты указывается ПДК. Лютеосцерин выделяется грибом *Penicillium islandicum*, поражающим рис и рисопродукты. Этот гриб является обычным представителем почвенной микрофлоры во всем мире. Он образует желтый пигмент, названный лютеосцеринном. Химически он относится к группе оксиантрахинонов. Лютеосцерин – высокотоксичное соединение, вызывающее серьезные поражения печени и почек.

б.Канцерогенные вещества Полициклические ароматические углеводороды относятся к самой большой группе известных канцерогенов, из которых наиболее распространены: бензапирен, фенантрен, 20-метилхолантрен, флурантрен, 9,10-диметилбензантрацен. Эти соединения являются составной частью сажи и смога, образующихся в результате пиролиза органических соединений. Источником загрязнения окружающей среды, особенно воды, и пищевых продуктов могут быть отработанные газы двигателей внутреннего сгорания, сажа, смолы, промышленные сточные воды. Кроме того, полуциклические ароматические углеводороды образуются при термической обработке пищевых продуктов (обжаривании, копчении, выпечке). **Бензапирен** – один из наиболее распространенных углеводородов – попадает в организм человека с такими пищевыми продуктами, в которых существование канцерогенов до настоящего времени не предполагалось. Он обнаружен в хлебе, овощах, фруктах, маргарине, растительных маслах, обжаренном кофе, копченостях и в мясных продуктах, поджаренных на древесном угле, зерне, высушенном с использованием бурого угля. Образование канцерогенных углеводородов можно снизить путем правильно проведенной термической обработки продуктов питания. Однако даже при традиционном методе копчения с дымом в колбасу, мясо и рыбу попадает в среднем 0,5–10 мкг

бензапирена на один килограмм продукта. В подгоревшей корке хлеба содержание бензапирена повышается до 0,5 мкг/кг, в подгоревшем бисквите – до 0,75 мкг/кг. Овощи и фрукты, выращенные в непосредственной близости от предприятий, вырабатывающих смолу и сажу, очень сильно загрязнены. Но при мытье до 20% углеводов удаляется с поверхности плодов и овощей, некоторая часть этих соединений обнаруживается внутри плодов. Другими источниками экзогенного загрязнения продуктов питания могут быть упаковочные материалы, например пакеты, покрытые парафином. Содержание бензапирена в пищевых продуктах колеблется в широких пределах: от 0,73 мкг/кг (мука) до 90 мкг/кг (овощи, выращенные вблизи промышленных предприятий). **Нитрозамины** – это вещества, характеризующиеся наличием нитрозогруппы, соединенной с атомом азота. Это сильнейшие химические канцерогены, и образуются они в результате взаимодействия нитритов с вторичными и третичными аминами. $R_1 R_1 NH + HONO \longrightarrow N-NO + H_2 O$ $R_2 R_2$ Причиной нежелательного повышения содержания нитратов и нитритов в плодах и овощах может быть применение избыточных доз азотных удобрений, некоторых гербицидов, например 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты, а также недостаток молибдена в почвах. Это создает благоприятные условия для образования нитрозаминов. Нитраты и нитриты во многих странах добавляют в мясо, колбасу, рыбу и сыры в качестве консерванта и для сохранения естественной окраски мясопродуктов. В организме человека нитраты восстанавливаются до нитритов с участием ферментов нитрат- и нитритредуктазы, выделяемых микрофлорой желудка. Образовавшиеся нитриты могут взаимодействовать с вторичными и третичными аминами, попадающими в организм человека с пищевыми продуктами, например, с овощами, фруктовыми соками, а также с лекарственными препаратами и из окружающей среды. При этом образуются канцерогенные нитрозамины, синтез которых можно замедлить путем добавления аскорбиновой, изо-аскорбиновой кислот или их натриевых солей. Для предотвращения образования нитрозаминов регламентируется ПДК для нитратов и нитритов во многих пищевых продуктах. Следовательно, пища современного человека представляет собой не только комплекс многих тысяч веществ, каждое из которых обладает определенной биологической активностью, не только источник энергии, пластических веществ и ряда других эссенциальных факторов. Пища в то же время может быть источником контаминантов (пестицидов, солей тяжелых металлов, радионуклидов, микотоксинов и многих других ксенобиотиков), отрицательно влияющих на здоровье человека. Таким образом, современные представления о химическом составе пищевых продуктов, биохимических и физико-химических процессах, протекающих в продовольственном сырье и продуктах при их переработке и хранении, об основах теории адекватного питания и биохимии пищеварения помогут студентам-технологам сформировать научный подход к проблеме, связанной с технологией производства высококачественных экологически безопасных продуктов, с заданными химическим составом, биологической и энергетической ценностью.

Вопросы для самоконтроля

1. Какие источники загрязнения пищевых продуктов вы знаете?
2. Как избежать их попадание в продукты?

Лабораторные работы.

Лабораторная работа

Тема 2.1 Молекулярно-кинетическая теория агрегатного состояния вещества

Наименование работы: Определение поверхностного натяжения и вязкости жидкости.

Цель: Изучить методику и получить навыки определения поверхностного натяжения жидкости методом счета капель, научиться измерять относительную вязкость жидкости с помощью капиллярного вискозиметра.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: сталагмометр или пипетка на 1 – 2 мл, штатив с лапкой, три стакана на 100мл, молоко и дистиллированная вода. вискозиметр, секундомер, 1% р-р желатина, золь гидрата окиси железа, молоко.

Сущность метода

Принцип метода счета капель заключается в определении массы капли, вытекающей из капилляра в момент ее отрыва.

Отрыв капли наступает тогда, когда масса ее будет на ничтожно малую величину превышать силу поверхностного натяжения. Практически можно считать, что в момент отрыва капли масса ее уравновешивается поверхностным натяжением. Тогда задача опыта сводится к определению массы капли.

Если объем вытекающей жидкости равен V , то число капель в этом объеме равно h , плотность жидкости d , ускорение свободного падения g , то масса одной капли вычисляется по формуле: $a = \frac{V \cdot d \cdot g}{h}$

Поверхностное натяжение равно $2\pi r\delta$, где r -радиус капилляра, δ - поверхностное натяжение. Следовательно: $\frac{V \cdot d \cdot g}{h} = 2 \pi r\delta$

$2\pi r$ для данного прибора величина постоянная, обозначим ее через K

$$\frac{V \cdot d \cdot g}{h} = K\delta$$

$$\text{Откуда } \delta = \frac{V \cdot d \cdot g}{h \cdot K} \quad (1)$$

Для воды, вытекающей из того же капилляра и в таком же объеме

$$\delta_0 = \frac{V \cdot d_0 \cdot g}{h_0 \cdot K} \quad (2)$$

где d_0 – плотность воды,

h_0 – число капель воды

Разделив уравнение (1) на уравнение (2), получим $\frac{\delta}{\delta} = \frac{d \cdot h_0}{d_0 \cdot h}$

Откуда поверхностное натяжение исследуемой жидкости равно

$$\delta = \delta_0 \frac{d \cdot h_0}{d_0 \cdot h} \text{ (дин/см)}$$

Ход работы.

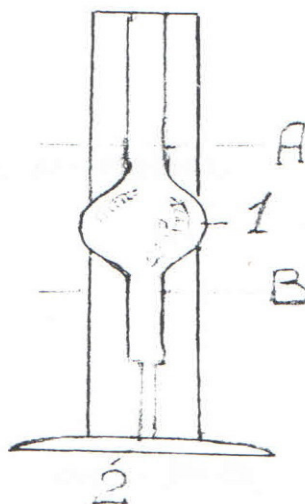
Опыт №1. Определение поверхностного натяжения жидкости методом счета капель.

Поверхностное натяжение измеряется с помощью сталагмометра (рис), который состоит из трубки, имеющей расширение 1 выше и ниже расширения находится начальные и конечные метки А и В. Через капиллярное отверстие в широкой горизонтальной отшлифованной поверхности жидкость вытекает в виде капель.

Во время работы сталагмометр укрепляют в штативе в вертикальном положении и засасывают жидкость так, чтобы она стояла выше верхней метки (при этом в трубке не должно быть пузырьков воздуха) затем дают жидкости вытекать из капилляра. Когда уровень жидкости точно совпадает с верхней меткой, начинают счет капель. Прекращают счет капель тогда, когда уровень жидкости дойдет до нижней метки.

Опыт повторяют 3 раза и берут среднюю величину из проведенных отсчетов (расхождение между отдельными измерениями должно быть не менее 2 капель)

Указанным методом определяют число капель воды, образующихся при истечении из объема, а затем – число капель исследуемых растворов из этого же объема.



Сталагмометр

Поверхностное натяжение вычисляется по формуле:

$$\delta = \delta_0 \frac{h_0 d}{d_0 h}$$

δ - при $t \pm 20\text{C} = 72,59$ дин/см

А,В – метки, 1 – расширение, 2- отверстие капилляра

Отчет о работе.

Сделать расчеты для значений поверхностного натяжения исследованных растворов.

Данные отчета заносят в таблицу:

Жидкость	Количество капель жидкости			
	1	2	3	среднее
вода дистиллированная				
исследуемая жидкость				

Опыт №2. Определение вязкости жидкости с помощью капиллярного вискозиметра.

Сущность метода

Вязкость жидкости является следствием внутреннего трения между отдельными слоями жидкости, движущимися с разными скоростями. Относительную вязкость можно определить по времени протекания одинаковых объемов испытуемой стандартной жидкости через капилляр с одинаковой длиной и радиусом. За стандартную жидкость обычно принимают воду. Определяемая таким образом вязкость называется относительной вязкостью по воде или просто относительной вязкостью. Вязкость обозначается буквой η и определяется по формуле:

$$\eta = \eta_b \frac{dt}{d_b t_b} \text{ (г/см} \cdot \text{сек)} - \text{пуаз}$$

где d – плотность испытуемой жидкости,

t – время истечения испытуемой жидкости,

d_b – плотность воды,

t_b – время истечения воды,

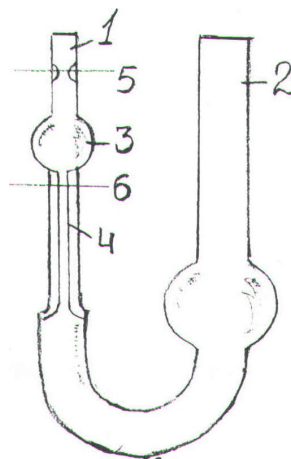
η_b – коэффициент вязкости воды ($\eta_b=1$)

Прибором для измерения относительной вязкости служит капиллярный вискозиметр (рис.2), который представляет собой две сообщающиеся стеклянные трубки 1 и 2.

Трубка 1 имеет расширение 3, переходящее в капилляр 4, через трубку 2 исследуемая жидкость под влиянием собственной силы тяжести в трубку 1. Выше и ниже расширения 3 на трубке имеются метки А и В. Объем расширенной части трубки обычно равен 2-3 мл.

Ход работы.

В вискозиметр наливают пипеткой несколько мл жидкости в трубку 2 и засасывают ее вверх по узкой трубке точно до метки 5. Время необходимое для понижения уровня жидкости от метки 5 до метки 6 измеряют секундомером. Опыт повторяют 3 раза и берут средний результат.



Т.о. находят время истечения исследуемой жидкости и по формуле 1 определяют относительную вязкость ее.

Капиллярный вискозиметр(рис.2) – должен быть укреплен в штативе вертикально.

1-2 – сообщающиеся сосуды,

3 – расширение,

4 – капиллярная трубка,

5-6 – метки.

Отчет о работе.

Зарисовать вискозиметр и вычислить относительную вязкость исследуемой жидкости.

Контрольные вопросы

1. От каких факторов зависит вязкость жидкостей?
2. Можно ли при помощи капиллярного вискозиметра измерить абсолютное значение вязкости?
3. Что называют текучестью жидкостей?
4. Какое применение находит измерение вязкости в пищевой промышленности?
5. В каких единицах измеряют поверхностное натяжение?
6. Как называется прибор для определения поверхностного натяжения жидкости?
7. На чем основан принцип определения поверхностного натяжения жидкости?

Лабораторная работа

Тема: 2.3 Растворы.

Наименование работы Определение буферности и буферной емкости молока.

Цель: Научиться определять буферность и буферную емкость молока.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: коническая колба для титрования, бюретка на 25 мл или пипетка на 10 мл, штатив, молоко, 0,1Н NaOH, 0,1% раствор фенолфталеина, 0,1% метилоранж, 0,1Н HCl.

Ход работы

Опыт №1. Определение буферности и буферной емкости молока по щелочи.

К 10 мл молока в небольшой конической колбе прибавить 3 капли фенолфталеина. Молоко титруют раствором NaOH (с=0,1Н) из бюретки до слабо розового окрашивания, и замечают объем щелочи, пошедший на титрование. Так делают 3 раза и определяют средний объем.

Затем определяют буферность молока по щелочи:

$$K_{щ} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 10$$

10-из расчета на 100мл молока.

Величина рН молока сдвигается щелочью со средней величины 6,8 до 8,2 т.е. на 1,4

Буферная емкость молока по щелочи будет равна:

$$B_{щ} = \frac{K_{щ}}{1,4 \cdot 10}$$

Где $K_{щ}$ – буферность молока по щелочи.

10 коэффициент перевода раствора щелочи с $C = 0,1Н$ в $C = 1Н$

Отчет о работе:

1. Рассчитать буферность и буферную емкость молока по щелочи.
2. Данные заносим в таблицу:

№	Раствор щелочи		Буферность $K_{щ}$	Буферная емкость
	C_{NaOH}	V_{NaOH}		

Опыт №2. Определение буферности и буферной емкости молока по кислоте

К 10 мл молока добавляют 3 капли метилоранжа. Молоко титрует HCl (с=0,1Н) до слабо розового окрашивания – замечают объем кислоты. Так делают 3 раза и определяют средний объем.

Определяем буферность молока по кислоте:

$$K_k = C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 10$$

При титровании кислотой величина рН с 6,8 сдвигается до 4,7 т.е. на 2,1

Буферная емкость молока по кислоте будет равна:

$$B_k = \frac{K_k}{2,1 \cdot 10}$$

K_k – буферность по кислоте

Отчет о работе:

1. Рассчитать буферность и буферную емкость молока по кислоте.
2. Данные заносим в таблицу:

Раствор кислоты		Буферность K_k	Буферная емкость
C_{HCl}	V_{HCl}		

Контрольные вопросы

1. В чем отличие растворов электролитов от растворов не электролитов?

2. Какие буферные растворы вы знаете?
3. В чем сущность действия буферных растворов?
4. Чем отличается запись K_d для слабых и сильных электролитов?

Лабораторная работа

Тема 2.4 Химическая кинетика. Катализ.

Наименование работы: Определение зависимости скорости реакции от различных факторов.

Цель: Исследовать зависимость скорости химической реакции от концентрации и температуры.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: секундомер, химический стакан на 200-250мл, мензурка, термометр, штатив для пробирок, раствор тиосульфата натрия Na_1M , $2M$ раствор серной кислоты, дистиллированная вода.

Ход работы

Опыт №1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Задание:

- 1) приготовить 3 раствора $Na_2S_2O_3$ различной концентрации;
- 2) провести реакцию взаимодействия серной кислоты с приготовленными растворами $Na_2S_2O_3$.

1) Реакция протекает по уравнению:



Предварительно проделать качественный опыт, для этого в пробирку внести 5-10 капель $Na_2S_2O_3$ + 3-5 капель раствора H_2SO_4 . Наблюдаем появление слабой опалесценции и дальнейшее помутнение раствора от выпавшей свободной серы.

Приготовьте 3 раствора $Na_2S_2O_3$ различной концентрации: для этого в три сухих пробирки внести

1) 4 капли $Na_2S_2O_3$ + 8 капель H_2O

2) 8 капель $Na_2S_2O_3$ + 4 капли H_2O

3) 12 капель $Na_2S_2O_3$ + 2 капли H_2O

1) и 2) пробирки встряхивают, т.к. в одинаковых объемах полученных растворов будет содержаться различное число молей $Na_2S_2O_3$. Концентрацию $Na_2S_2O_3$ в пробирке

№1 условно обозначаем C моль

№2 условно обозначаем $2C$ моль

№3 условно обозначаем $3C$ моль

Включить секундомер. В пробирку №1 добавим 1 каплю H_2SO_4 . По секундомеру измерить время от добавления кислоты до появления в растворе заметной опалесценции. Также добавить по 1 капле кислоты в пробирки №2, №3, отмечая время.

Отчет о работе:

1. Данные опыта занести в таблицу:

№	Число	Число	Число	Общий	Концен	Время	Скорость
---	-------	-------	-------	-------	--------	-------	----------

п/ п	капель $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	капель H_2O	капель H_2SO_4	объем раствора	трация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	течения реакции t	течения реакции 1/t
---------	---	--------------------------------	-----------------------------------	-------------------	---	-------------------------	---------------------------

2. На основе полученных данных строят график зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ: на оси абсцисс откладывают концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, на оси ординат – соответствующую им скорость.

Опыт №2. Зависимость скорости реакции от температуры.

Задание:

- 1) Приготовить 3 стакана воды с различной T, отличающихся друг от друга на 1С.
- 2) Провести реакцию взаимодействия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с H_2SO_4 при различных T.

Ход работы

В стакан с водой опускают пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и измеряют T воды в стакане. Пробирку с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ выдерживают 1-2 минуты после чего добавляют 1 каплю H_2SO_4 . Отмечают через сколько секунд появится муть. Далее в стакан добавляют горячей воды, чтобы T повысилась на 10°C и повторяют опыт.

Отчет о работе

1. Данные заносят в таблицу:

№п/п	Температура $T^\circ\text{C}$	Время до появления мути t	Скорость реакции 1/t
------	----------------------------------	---------------------------------	-------------------------

2. На основании этих данных делают вывод о зависимости скорости химической реакции от температуры.

Контрольные вопросы

1. Что называется скоростью реакции, и какие факторы влияют на ее величину?
2. Как читается закон действия масс?
3. Каковы основные закономерности катализа?
4. Какие виды катализаторов вы знаете?
5. Каковы особенности ферментативного катализа и его значение?

Лабораторная работа

Тема: 2.5 Поверхностные явления

Наименование работы Адсорбция уксусной кислоты активным углем

Цель: Наблюдать адсорбцию на границе жидкой и твердой фаз, а также построить изотерму адсорбции.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: весы, колбы, бюретки на 25 – 50 мл, воронки, пипетки на 50 и 10 мл, активированный уголь, фильтровальная бумага, 0,1N, 0,2N, 0,5N растворы уксусной кислоты, 0,1N. раствор NaOH.

Теоретическая часть

Адсорбцией называется процесс концентрирования вещества на поверхности раздела фаз. Этот процесс является самопроизвольным и сопровождается уменьшением свободной энергии.

Вещество, способное концентрировать на своей поверхности другое вещество называется **адсорбентом**.

Вещество, которое скапливается на поверхности адсорбента, называется **адсорбтивом**.

Явление адсорбции применяется для очистки газов и жидкости. При адсорбции следует выбирать адсорбент, который бы имел противоположную полярность с растворителем. Например, если нужно избавиться от примесей в воде, то нужно брать не полярный адсорбент – уголь. Зависимость между концентрацией адсорбата и количеством адсорбированного вещества выражается графически при помощи изотермы адсорбции.

Ход работы

Опыт №1 Определение адсорбции уксусной кислоты активированным углем

В три чистые пронумерованные колбы вносят по одному грамму взвешенного на весах угольного порошка. Отмеряют пипеткой и вносят в колбы по 50 мл уксусной кислоты следующих концентраций: в первую – 0,1Н, во вторую – 0,2Н., в третью – 0,5Н

Колбы закрывают пробками и взбалтывают содержимое в течение 20 мин. После этого отфильтровывают растворы в отдельные пронумерованные колбочки. Количество адсорбированной кислоты углем можно узнать, проанализировав количество уксусной кислоты, оставшейся в фильтрате.

Для этого берут по 10 мл каждого фильтрата в отдельные колбочки, добавляют по капле фенолфталеина оттитровывают 0,1Н раствором едкого натра. Титровать нужно до появления бледно розовой окраски раствора в колбе с уксусной кислотой. Записывают количество израсходованного 0,1Н раствора едкого натра, на титрование в первом, во втором и третьем случаях. Нормальность уксусной кислоты рассчитывается по формуле:

$$C_k \cdot V_k = C_{щ} \cdot V_{щ}$$

Где, C_k – нормальность кислоты;

V_k – объем раствора уксусной кислоты;

$C_{щ}$ – нормальность щелочи;

$V_{щ}$ – объем израсходованного раствора щелочи;

Рассчитывают нормальность раствора уксусной кислоты после адсорбции в первой, во второй и третьей колбочке.

На основании данных расчета можно определить количество адсорбированной уксусной кислоты во всех трех случаях.

Количество кислоты, поглощенное 1 гр. угля из 50 мл ее раствора определяется по формуле:

$$X = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 50}{1000} \text{ моль/г}$$

где, C_0 – концентрация уксусной кислоты;

C_p – концентрация кислоты после адсорбции;

Отчет о работе

Используя данные опыта, построить кривую адсорбции, откладывая на оси абсцисс значение C_p , а на оси ординат количество адсорбированной кислоты на 1 гр. адсорбента.

Сделать вывод о зависимости адсорбции от концентрации растворенных веществ.

Контрольные вопросы.

1. Что такое адсорбция и абсорбция?
2. Какое строение имеют дифильные молекулы?
3. Какие вещества называются ПАВ и ПИВ?

Лабораторная работа

Тема: 2.6 Коллоидные системы

Наименование работы Получение коллоидных систем различными способами.

Цель: Изучить основные методы получения коллоидных систем.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: треножник, асбестированная сетка, колба на 150мл, пипетка, 2% раствор $FeCl_3$, дистиллированная вода, фарфоровая ступка, технические весы, крахмал, желатин, стакан на 200мл, мерная колба на 100мл, белок куриного яйца, мерная колба на 50мл, 0,1N раствор CH_3COONa , порошок казеина.

Теоретическая часть

Коллоидные растворы могут быть получены двумя противоположными методами:

1. *Раздробление крупных частиц на более мелкие.*
2. *Путем агрегации молекул или ионов в более крупные частицы.*

Методы получения коллоидов, основанные на раздроблении, называются диспергированием.

Методы, связанные с агрегацией в более крупные частицы называются конденсацией.

Получение коллоидных растворов (золей) путем диспергирования осуществляется механическим измельчением твердого вещества в ступке или при помощи коллоидной мельницы в присутствии стабилизатора, а также **пептизацией**.

Пептизацией называется процесс получения золей из студней или рыхлых осадков при действии на них некоторых веществ, способных хорошо адсорбироваться на поверхности коллоидных частиц и таким путем сообщать им способность перехода в золь.

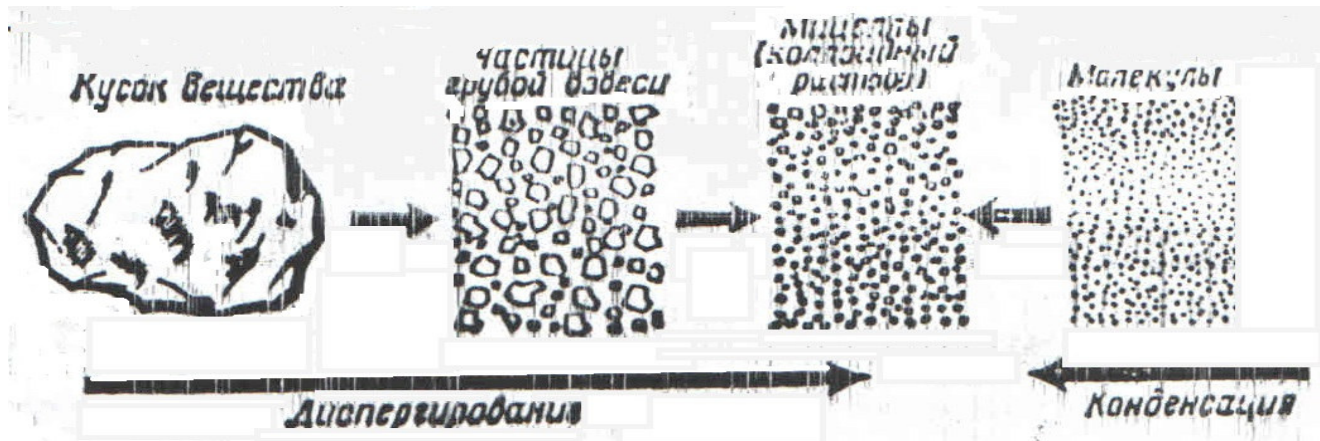
К методам конденсации относятся следующие способы получения коллоидных систем:

4. *Собственно конденсация молекул испаряющегося вещества, соединяющихся в мелкие частицы.*

5. Такое изменение среды, при котором вещество из растворимого становится нерастворимым.

6. Химические реакции в растворе, при которых образуется труднорастворимое вещество.

Получение коллоидных растворов (схема)

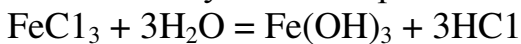


Ход работы

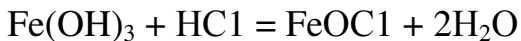
Метод конденсации

Опыт №1. Получение золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ посредством гидролиза.

Реакция получения гидроксида железа (III) идет по схеме:



Поверхностные молекулы агрегата $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вступают в химическое соединение с HCl :



Молекулы FeOCl , подвергаясь диссоциации, образуют ионы $\text{FeO}^+ + \text{Cl}^-$.

Руководствуясь правилом С.М. Липатова, заключающемся в том, что на поверхности коллоидных частиц адсорбируются ионы, близкие по своей природе к составу ядра, схематически можно изобразить строение частиц золя гидроксида железа (III) следующим образом:



100мл дистиллированной воды нагревают до кипения. Затем в кипящую воду по каплям добавляют 5-10мл 2% раствора FeCl_3 . Получают коллоидный раствор гидроксида железа (III) интенсивно красно-коричневого цвета.

Опыт №2. Золь крахмала.

0,5г крахмала тщательно растирают в фарфоровой ступке, переносят в фарфоровую чашку и перемешивают с 10мл дистиллированной воды, после чего добавляют еще 90мл воды. Затем при постоянном перемешивании доводят полученную смесь крахмала в воде до кипения. После нескольких вскипаний получается 0,5% опалесцирующий золь крахмала.

Опыт №3. Золь желатина.

0,5г желатина вносят в стакан на 200мл, заливают 50мл дистиллированной воды и оставляют на 6-8 часов для набухания. После набухания добавляют в стакан еще 50мл мл воды и нагревают при температуре 40-50⁰С до полного растворения набухшего желатина. Полученный раствор – золь желатина.

Опыт №4. Золь яичного альбумина.

В мерную колбу на 100мл вносят 10г белка куриного яйца. Заливают белок 40-50мл холодной дистиллированной воды и взбалтывают до полного растворения. Затем доливают колбу воды до метки. Получается золь белка.

Опыт №5. Золь казеина.

В мерную колбу на 50мл наливают 5мл 0,1Н раствора ацетата натрия, 10мл воды и добавляют 0,2г порошка казеина. Затем нагревают до 40-50⁰С, все время взбалтывая. И доводят казеин до растворения. Охлаждают раствор и доливают в колбу дистиллированной воды до метки. Получают слегка опалесцирующий раствор казеина.

Отчет о работе

1. Запишите результаты наблюдений.
2. Повторить тему коллоидные растворы.
3. Нарисовать мицеллу золя гидрата окиси железа.

Контрольные вопросы

1. Что такое дисперсная система?
2. Какие явления называются электрокинетическими?
3. Что такое электроосмос и электрофорез?
4. Что такое коагуляция и каковы ее причины?

Лабораторная работа

Тема: 2.6 Коллоидные системы

Наименование работы Определение порога коагуляции золя гидроксида железа.

Цель: Научится определять порог коагуляции коллоидных систем.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: 10 пробирок, пипетки, золь гидроксида железа, 0,02 Н раствор Na₂SO₄, 0,02 Н раствор Na₃PO₄.

Ход работы.

В пробирку наливают 5мл золя гидроксида железа, а в бюретку – 0,02Н раствора сернокислого натрия. Из бюретки медленно приливают раствор Na₂SO₄ в пробирку с золем гидроксида железа при тщательном перемешивании. Признаком начала коагуляции считается помутнение золя по всему объему раствора.

Затем наливают в пробирку 5мл золя гидроксида железа и повторяют опыт, взяв в качестве коагулирующего электролита 0,02Н раствор фосфата натрия.

Порогом коагуляции называется минимальная концентрация электролита (в миллимолях на 1 л коллоидного раствора), вызывающая явную коагуляцию коллоидного раствора. Она тем меньше, чем выше валентность коагуляционного иона.

Порог коагуляции определяется по формуле:

$$\Psi = \frac{C \cdot V \cdot 1000}{5} \text{ (ммоль/л) } \quad \text{где}$$

C – концентрация электролита, моль/л

V – минимальный объем раствора электролита, при добавлении которого началась явная коагуляция золя.

Относительная коагулирующая способность определяется делением более высокого порога коагуляции на более низкий.

Отчет о работе:

1. Записать наблюдения.
2. Вычислить порог коагуляции золя гидроксида железа.
3. По выше приведенной формуле определяют порог коагуляции, и данные обоих опытов записывают в таблицу:

<i>Электролит</i>	Коагулирующий ион	Порог коагуляции	Относительная коагулирующая способность
-------------------	--------------------------	-------------------------	--

Контрольные вопросы:

1. Почему коагулирующая способность одного иона выше, чем другого?
2. Каково строение мицеллы?
3. Какое явление называется солубилизацией?
4. Что такое Тиксотропия и Синерезис?

Лабораторная работа

Тема 2.7 Микрогетерогенные системы.

Наименование работы: Получение эмульсий, пен и определение типа, обращения фаз.

Цель: Изучить способы получения устойчивых эмульсий и пен, а так же способы их разрушения.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: пробирки, пипетки, колба на 100мл, подсолнечное масло, 10% раствор мыла, изоамиловый спирт, 2% раствор олеиновокислого натрия (мыло), бензол, краситель – судан III, микроскоп.

Ход работы

Опыт №1 Получение эмульсий

В две пробирки наливают по 8-10мл воды и добавляют по 20-30 капель подсолнечного масла. Одну из смесей взбалтывают, получают грубодисперсную эмульсию, которая быстро расслаивается. К смеси в другой пробирке прибавляют около 1мл 10% раствора КОН. Смесь энергично встряхивают и получают стойкую эмульсию масла в водном растворе типа масло-вода.

Полученную эмульсию разливают в 3 пробирки и в каждую из них прибавляют осторожно по каплям 1Н раствор HCl для нейтрализации щелочи.

После этого к нейтральной эмульсии добавляют соли: в 1 – NaCl, во 2 – CaCl₂, в 3 – AlCl₃ происходит разрушение эмульсий.

Опыт №2 Обращение фаз эмульсий

В пробирку наливают по 2мл 2% раствора олеиновокислого натрия (мыло) и 2мл бензола или толуола, плотно закрывают корковой пробкой и встряхивают до получения однородной массы. Для определения типа эмульсии 1мл полученной эмульсии переносят в другую пробирку. Прибавляют на кончике ножа растертый в пыль краситель – судан III (растворимый в масле, но не растворимый в воде), встряхивают пробирку и через некоторое время рассматривают каплю окрашенной эмульсии на предметном стекле с помощью микроскопа: если окрашены капельки (дисперсная фаза), то получается эмульсия типа «масло в воде», если же окрашена дисперсионная среда, а капельки бесцветны, то эмульсия типа «вода в масле»

К остатку эмульсии в 1 пробирке приливают несколько капель 1% раствора CaCl₂, взбалтывают и вновь определяют тип эмульсии, как описано выше. Если произошло неполное обогащение фаз, то прибавляют еще несколько капель раствора CaCl₂.

Опыт №3 Получение пен.

В колбочку наливают 10-15 мл воды и через трубочку продувают воздух. Опыт повторяют, заменив воду раствором мыла, образуется пена. К полученной пене добавляют 1-2 капли изоамилового спирта. Наблюдают, как это влияет на устойчивость пены.

Отчет о работе

1. Отметить какая из 3-х солей вызывает более быстрое и полное расслоение эмульсий, и объяснить причину наблюдаемого явления.
2. Объяснить, почему в чистой воде пена не образуется, а образуется в растворе мыла. Какова роль изоамилового спирта?

Контрольные вопросы

1. Чем отличаются микрогетерогенные системы от коллоидных?
2. Какая система называется суспензией?
3. Понятие эмульсии и их классификация.
4. Какие дисперсные системы называются пенами?
5. В чем состоит сущность действия эмульгаторов?

Лабораторная работа

Тема: 2.8 Растворы высокомолекулярных соединений

Наименование работы Изучение кинетики набухания полимера.

Цель: Проследить, как влияет на скорость желатинирования концентрация золя, а также добавляемый электролит. Исследовать скорость и степень набухания лапши в воде.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: колбы, штативы, пробирки, стаканы, пипетки, 2%, 4%, 8% растворы золя желатина, теххимические весы, водяная баня, 1Н раствор KCl, 1Н

раствор роданистого аммония, 1Н раствор сернокислого калия, желатин, резиновые нити, миллиметровая бумага, бензин, лапша, бюксы, фильтровальная бумага.

Ход работы

Опыт №1. Влияние концентрации золя на скорость образования студня.

В три пробирки наливают по 10 мл, предварительно нагретого до 40⁰С золь желатина следующих концентраций: в первую – 2%, во вторую – 4%, в третью – 8%. Затем погружают все три пробирки в стакан с горячей водой с тем, чтобы в каждой пробирке была одинаковая температура. Пробирки следует держать в стакане с горячей водой 10-12 мин.

В другой стакан наливают холодную водопроводную воду. Вынув пробирки из стакана с горячей водой, погружают их в холодную воду, отмечая время погружения. Осторожно наклоняя пробирки, следят за процессом желатинирования, концом которого считают такой момент, когда поверхность желатина при наклоне пробирки не изменяется (желатин застудневает).

Полученные результаты заносят в таблицу:

Концентрация золя желатина	Время желатинирования
----------------------------	-----------------------

Полученные результаты изображают графически, откладывая на оси абсцисс концентрацию солей, а на оси ординат соответствующие им время желатинирования.

Опыт №2. Влияние электролитов на скорость образования студней.

Взвешивают на технических весах три навески по 0,4 г желатина, помещают их в колбочки и добавляют по 5 мл воды. По истечении 30 мин. Набухания желатина опускают колбочку в кипящую водяную баню до образования растворов. В полученные растворы желатина добавляют по 5 мл следующих веществ: в первую – 1Н КСl, во вторую – 1Н КSCN, в третью – 1Н К₂SO₄. Определяют время застудневания и отмечают, как влияют анионы Cl⁻ SCN⁻ SO₄²⁻ на скорость образования студней.

Опыт №3. Изучение набухания лапши в воде.

Для записи результатов эксперимента заготавливают таблицу

Таблица

Результаты эксперимента

Время набухания, мин.	Вес пустого бюкса, г	Вес бюкса с лапшой, г	Вес лапши, г
0			m0
5			m1
10			m2
15			m3
20			m4
30			m5
45			m6
60			m7

На аналитических весах взвешивают пустой бюкс. Записывают вес пустого бюкса.

Берут 3-4 кусочка лапши, промывают дистиллированной водой, высушивают фильтровальной бумагой, помещают во взвешенный ранее бюкс и взвешивают на аналитических весах. Записывают вес бюкса с лапшой. По разности находят вес лапши до набухания (m_0).

Затем лапшу вынимают из бюкса и помещают в химический стакан емкостью 50 мл, наливают 20-30 мл дистиллированной воды, замечают время и оставляют лапшу набухать на 5 мин.

Через 5 мин. вынимают лапшу, высушивают фильтровальной бумагой и взвешивают как описано выше. Записывают вес бюкса с набухшей лапшой. Находят вес лапши (m_1).

После этого вновь погружают лапшу в дистиллированную воду и производят взвешивание набухшего полимера за 10, 15, 20, 30, 45, 60 минут.

Обработка результатов эксперимента.

По полученным экспериментальным данным определяют скорость набухания и степень набухания, а также их изменение во времени по мере протекания процесса.

Все данные представляют в виде таблиц (табл.1 и 2).

Таблица 1..

Кинетика набухания лапши в воде

Время набухания τ , мин	Вес лапши m , г	Количество поглощенной воды Δm , г	Время набухания $\Delta \tau$, мин	Скорость набухания
0	m_0	-	-	
5	m_1	$m_1 - m_0$	5	
10	m_2	$m_2 - m_1$	5	
15	m_3	$m_3 - m_2$	5	
20	m_4	$m_4 - m_3$	5	
30	m_5	$m_5 - m_4$	10	
45	m_6	$m_6 - m_5$	15	
60	m_7	$m_7 - m_6$	15	

Таблица 2.

Степень набухания лапши в воде

Время набухания τ , мин	Вес желатина m , г	Количество поглощенной воды, г	Степень набухания a , %
0	m_0	-	
5	m_1	$m_1 - m_0$	
10	m_2	$m_2 - m_0$	
15	m_3	$m_3 - m_0$	
20	m_4	$m_4 - m_0$	
30	m_5	$m_5 - m_0$	
45	m_6	$m_6 - m_0$	
60	m_7	$m_7 - m_0$	

Отчет о работе

1. Начертить график зависимости времени застудневания от концентрации золя.
2. Сделать вывод, как влияют анионы электролитов на скорость образования студней.
3. Сделать вывод о кинетики исследованного процесса набухания лапши в воде

Контрольные вопросы:

1. По какому признаку относят вещества к высокомолекулярным соединениям?
2. Чем объясняется существование различных конформаций макромолекул?
3. Как изменяются свойства полимерного вещества при его пластификации и вулканизации?
4. Что такое набухание?
5. Какие виды набухания вы знаете?
6. От чего зависит растворение ВМС?

Лабораторная работа

Тема: 2.8 Растворы высокомолекулярных соединений

Наименование работы Изучение влияния солей и органических веществ на степень набухания полимера

Цель: Научиться определять зависимость степени набухания желатина от электролитов, органических жидкостей.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: пробирки, бюретки, штативы, желатин, 1Н раствор K_2SO_4 , KCl , KI , $KSCN$. резиновые нити, миллиметровая бумага, бензин

Ход работы:

Опыт № 1. Влияние электролитов на степень набухания желатина.

пробирки нумеруем и насыпаем в каждую около 1 мл порошка желатина и устанавливаем в штатив, отмечаем объем порошка желатина и записываем. В каждую из пробирок наливаем по 10 мл растворов электролитов. Через 1 час измеряют увеличение объема при набухании, и вычисляем степень набухания по формуле:

$$\alpha = \frac{V_2}{V_1} * 100\%$$

V_1 – объем исходного полимера

V_2 – объем набухающего полимера

Полученные данные заносим в таблицу:

	Электролиты			
	K_2SO_4	KCl	KI	$KSCN$
Объем исходного полимера				
Объем набухающего полимера				

Степень набухания				
-------------------	--	--	--	--

Опыт 2. Изменение увеличения длины резиновых нитей при набухании в органических жидкостях в зависимости от времени.

Отрезают 2-3 см резиновой нити и помещают в тонкую стеклянную трубочку длиной 12-15 см. Резиновая нить должна находиться в трубке, чтобы оба конца нити могли свободно удлиняться при набухании. Трубку с резиновой нитью помещают в пробирку, сбоку на пробирки наклеивают полосу миллиметровой бумаги, для измерения длины нити, отмечают размеры нити, в пробирку вливают бензин до полного погружения резиновой нити. Через каждые 5 минут, пока не прекратится набухание, отмечают увеличение длины нити. Полученные данные наносят на график, где по оси ординат откладывают длину набухающей нити, а по оси абсцисс – время.

Отчет о работе:

1. Начертить график зависимости удлинения резиновых нитей при набухании в органических жидкостях от времени.
2. Разместить в один ряд анионы по убывающему влиянию их на степень набухания.

Контрольные вопросы:

1. Что такое набухание?
2. Какие виды набухания вы знаете?
3. От чего зависит растворение ВМС?
4. От чего зависит степень набухания желатина?

Лабораторная работа

Тема: 3.1 Изменение сырья в пищевых продуктах при хранении. Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии.

Наименование работы Изучение молочнокислого брожения

Цель: Познакомиться с химизмом молочнокислого брожения, с качественными реакциями на молочную кислоту.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: свежее и кислое молоко 0,1 Н раствор NaOH, 10-% серной кислоты, , 2-% раствор KMnO₄, 0,5% аммиачный раствор AgNO₃., раствор фенолфталеина, дистиллированная вода, колбы на 50 мл, пипетки на 10 мл, фильтровальная бумага, вата,.

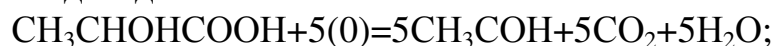
Качественные реакции на молочную кислоту.

Опыт №1. Определение уксусного альдегида

Кислое молоко фильтруют через складчатый фильтр, к 10 мл фильтрата добавляют 1 мл 10-% раствор серной кислоты, нагревают в конической колбе до кипения, затем по каплям прибавляют 2-% раствор (2мл) KMnO₄. В этих условиях происходит окисление молочной кислоты с KMnO₄ до CH₃COH (уксусный альдегид):



Затем покрывают горлышко колбы фильтровальной бумагой, смоченной аммиачным раствором оксида серебра (смачивают бумагу вначале 0,5-% раствором AgNO_3 , затем раствором NH_4OH . Бумага темнеет под влиянием паров уксусного альдегида:



Опыт №2. Определение кислотности молока

В широкодонную колбу объемом 150 мл наливают 40 мл свежего молока, закрывают ватной пробкой и помещают в термостат при температуре 30-35 °С до следующего занятия. В другой порции молока определяют его исходную кислотность. Для этого в коническую колбу на 50 мл наливают 10 мл молока, добавляют 20 мл дистиллированной воды и две-три капли фенолфталеина. Смесь тщательно взбалтывают и титруют 0,1Н раствором едкого натра до слабозимной окраски. Рассчитывают кислотность в градусах Тернера. Градус Тернера (°Т) – условная величина, равная количеству миллиметров 0,1 Н раствора щелочи, израсходованного на нейтрализацию 100 мл молока.

Пример расчета :на титрование 10 мл молока пошло 5 мл 0,1 Н раствора щелочи; рассчитываем количество щелочи, израсходованное на титрование 100 мл молока:

5 мл щелочи – 10 мл молока;

X мл щелочи – 100 мл молока.

Кислотность в градусах Тернера составит:

$$X = 5 \cdot 100 / 10 = 50^\circ\text{T}.$$

Кислотность парного молока колеблется от 10 до 25 °Т.

Предельная кислотность молока колеблется от 110 до 115 °Т.

Отчет о работе

1. Записать уравнения качественных реакций на молочную кислоту.
2. Определить кислотность молока, вычислить количество молочной кислоты в 100 мл молока и увеличение кислотности по мере скисания молока.

Контрольные вопросы .

1. Какие условия необходимы для протекания каждого из видов брожения: спиртового, маслянокислого, молочнокислого, уксуснокислого?
2. Какие микроорганизмы вызывают молочнокислое брожение?
3. Каким способом можно обнаружить молочную кислоту?
4. Что такое брожение?
5. Какие виды брожения вы знаете?
6. В чем состоит химизм молочно-кислого брожения?
7. Какие виды молочно-кислого брожения вы знаете и в чем их отличия?
8. При помощи каких качественных реакций можно определить содержание молочной кислоты в пищевых продуктах?
9. Назовите пищевые продукты где происходит молочно-кислое брожение?

Лабораторная работа

Тема: 3.1 Изменение сырья в пищевых продуктах при хранении. Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии.

Наименование работы Определение аскорбиновой кислоты в сырье и готовых продуктах.

Цель работы: Изучение роли и значения витаминов в питании человека, освоение методов определения витамина С в сырье и готовых продуктах, исследование влияния различных факторов на устойчивость витамина С.

Время: 2 часа

Приборы и реактивы: 2 % раствор соляной кислоты, 1 % раствор йодида калия (КJ), 0,5 % раствор крахмала, 0,001 М раствор иодата калия (КJО₃)

Реактивы для разрушения витамина С: 0,1 % раствор соли мора , 0, 5 % раствор сульфата меди, технические весы, аналитические весы, гомогенизатор, водяная баня, микробюретки, пипетки на 1, 2, 5, 20 см³, мерные колбы вместимостью 100 см³, конические колбы вместимостью 250 см³, стаканы вместимостью 50 и 100 см³. воронки для фильтрования, бумажные фильтры, цилиндры мерные вместимостью 50 см³.

Расход плодово-ягодного сырья 20-50 г на один анализ, напитков 50 см³.

Ход работы

Опыт №1 Определение аскорбиновой кислоты йодометрическим методом.

На технических весах взвешивают 10 г сырья, измельчают в ступке в течение 10 минут, затем количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через складчатый бумажный фильтр. В коническую колбу отбирают 20 см³ фильтрата, добавляют 1 см³ 2 % раствора соляной кислоты, 0,5 см³ 1 % раствора йодистого калия и 2 см³ 0,001 М раствором йодата калия до устойчивого синего окрашивания. Параллельно проводят контрольное титрование, где вместо 20 см³ фильтрата берут такое же количество дистиллированной воды.

1 см³ 0,001 М раствора йодата калия соответствует 0,088 мг аскорбиновой кислоты. Содержание аскорбиновой кислоты рассчитывают по формуле 3.1:

$$X = \frac{(C_3 - C_4) \cdot 0,088 \cdot C_1 \cdot 100}{H \cdot C_2}, \quad (3.1.)$$

где X – содержание аскорбиновой кислоты, мг%;
C₁ – общий объем вытяжки, см³;
C₂ – объем вытяжки, взятый на титрование, см³;
C₃ – объем 0,001м раствора йодата калия, пошедшего на титрование опытного образца, см³;
C₄ – объем 0,001 м раствора йодата калия, пошедший на титрование контрольного образца, см³;
H – масса навески, г.

Опыт №2 Исследование влияния различных факторов на сохранность витамина С.

Исходное сырье, полуфабрикаты или готовую продукцию подвергают действию различных факторов, которые приводят к разрушению витамина С. В исследуемых образцах до и после обработки определяют содержание витамина С.

Варианты проведения опытов:

1. Нагрев исследуемого объекта до температуры 55-65 °С, выдержка при этой температуре 30 минут;
2. Нагрев исследуемого объекта до температуры 100 °С, кипячение 5 минут;
3. Добавление в исследуемый объект ионов железа в виде 2 см³ 0,1 % раствора соли мора;
4. Добавление в исследуемый объект ионов меди в виде 2 см³ 0,5 % раствора сульфата меди.

Полученные результаты сводят в таблице 3.1 и делают вывод о влиянии исследованных способов обработки на сохранность витамина С в исследуемых объектах.

Отчет о работе

1. Результаты исследования сводятся в таблице. По результатам исследования делают вывод о содержании витамина С в исследуемых объектах и сохранности витамина С при использовании различных факторов воздействия на исследуемые объекты.

Таблица

Влияние способов обработки на сохранность витамина С

Вид обработки	Содержание витамина С до обработки, мг %	Содержание витамина С после обработки,	Сохранность витамина С, %
1. Нагрев до 55-65°С			
2. Нагрев до 100° С			
3. Раствор соли Мора			
4 Раствор сульфата меди			

Контрольные вопросы

1. Какие витамины относятся к водорастворимым, жирорастворимым.
2. Какие витамины содержатся в растительном сырье
3. Какие изменения происходят с витаминами при переработке сырья.
4. Приведите пути витаминизации продуктов питания.
5. Какую роль играют витамины в организме человека.
6. Какие факторы воздействия наиболее отрицательно влияют на сохранность витамина С.
7. Какие вещества относятся к витаминоподобным.

Лабораторная работа

Тема 3.2 Превращение основных компонентов продуктов питания в ходе пищевой технологии.

Наименование работы Изучение спиртового брожения.

Цель: познакомиться с химизмом и качественными реакциями спиртового брожения.

Время: 2 часа

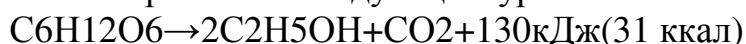
Приборы и реактивы: дрожжи пекарские, 10-% раствор сахарозы, 10-%раствор едкого натра, йод кристаллический, Ва(ОН)2, спиртовки или плитки, колба на 200-250 мл, пробка с газоотводной трубкой, штатив, концентрированная серная кислота, К3Сг2О7 кристаллический.

За час до занятия настоять в колбе дрожжи, 50 мл 10-% раствора сахарозы и около 1 г дрожжей.

Теоретическая часть

Химизм и представители спиртового брожения.

Возбудители спиртового брожения широко распространены в природе – дикие дрожжи. К ним относятся дрожжевые грибы рода *Mycoderma* и *Torula*, плесневые грибы рода *Mucor* и некоторые бактерии. Культурные дрожжи выведены путем длительной селекции из диких дрожжей. К ним относятся: *Saccharomyces cerevisiae* и *S. vini*, *S. ellipsoids*. Эти дрожжи отличаются от диких тем, что способны выдерживать большие концентрации спирта в среде, образуют меньше побочных продуктов брожения, вследствие чего интенсивнее идут процессы брожения. Спиртовое брожение идет в анаэробных условиях, тогда как размножение дрожжей происходит при широком доступе кислорода при оптимальных температурах 30-35 °С. Образующийся спирт вреден для дрожжей, и при накоплении его брожение прекращается. Однако при высокой концентрации сахара в растворе дрожжи могут оставаться живыми в среде, содержащей до 15% спирта. Суммарно процесс брожения выражается следующим уравнением:

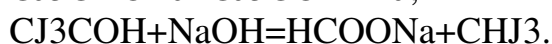


Ход работы

Опыт №1 Качественные реакции на брожение.

1. Реакция с кристаллическим йодом.

К 10 мл бродящей жидкости в пробирку добавить 1-2 мл раствора 10-% щелочи и подогреть на спиртовке, не доводя до кипения (60°C). Затем добавляют несколько кристалликов йода и снова нагревают. В присутствии спирта выпадает желтый осадок йодформа, имеющий характерный запах:



2. Реакция с двухромовокислым калием.

В пробирку с 2-3 мл исследуемой жидкости добавляем кристаллик двухромовокислого калия и несколько капель концентрированной серной кислоты,

смесь нагреваем на спиртовке. Цвет меняется до зеленого вследствие восстановления хрома:



Выделяющийся уксусный альдегид ощутим по запаху.

Опыт №2 Обнаружение углекислого газа.

В колбу емкостью 250 мл наливают 50 мл 10-% раствора сахарозы и около 1 г пекарских дрожжей, предварительно разведенных в 10 мл 10% сахарозы. Колбу закрывают пробкой с изогнутой трубкой, нижний конец которой погружают в пробирку с баритом или с известковой водой. Колбу с бродящей жидкостью помещают в водяную баню на плитке, где поддерживается температура 35-40°C с с периодическим подогреванием. Через несколько минут после установки в пробирку с баритом начинают поступать пузырьки газа, со временем ток их становится равномерным. Баритовая вода начинает интенсивно мутнеть. Следят за выделением пузырьков жидкости.

Отчет о работе.

- 1.Познакомиться с химизмом и морфологией микроорганизмов, приготовить препараты, окрасить, зарисовать.
- 2.Выполнить качественные реакции, записать уравнения реакций.
- 3.Провести измерения размеров клеток дрожжей.
- 4.Заложить опыты на маслянокислое и уксуснокислое брожение

Контрольные вопросы

1. Какие микроорганизмы вызывают спиртовое брожение?
2. Назовите конечные продукты спиртового брожения?
3. Приведите качественные реакции на спиртовое брожение.
4. Назовите пищевые продукты, где происходит спиртовое брожение?
5. Какие сахара называют сбраживаемыми?

Литература

- 1.Ахметов, Б.В. Физическая и коллоидная химия: учеб. / Б.В.Ахметов, Ю.П. Новиченко, В.И. Чапурин. - СПб.: Химия, 1986. -320 с.
- 2.Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия: учеб. / В.В. Белик, К.И. Киенская. – 3-е изд., стереотип. – М.: Академия, 2007. – 288 с. – (Среднее профессиональное образование)
- 3.Глинка, Н.А. Задачи и упражнения по общей химии/ Н.А. Глинка. – Л.: Химия,1985. – 264 с.
- 4.Евстратов, К.И. Физическая и коллоидная химия: учеб. / К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова.- М.: Высшая школа, 1990. – 487 с.
- 5.Жеребцов, Н.А. Биохимия: учеб. / Н.А. Жеребцов, Т.Н. Попова, В.Г. Артюхов. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 2002. – 696 с.

6. Зимон, А.Д. Популярная физическая химия / А.Д. Зимон. – М.: Радэкон, 2000. – 176 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин. – СПб.: Спец.литер., 2008. – 168 с.
8. Лукьянов, А.Б. Физическая и коллоидная химия: учеб. пос. / А.Б. Лукьянов. – М.: Высшая школа, 2007. – 176 с.
9. Методические указания к лабораторным работам по учебной дисциплине Химия / Сост. Н.А. Савелькина. – Брянск: ФГБОУ ВО Брянский ГАУ, 2015. – 94 с.
10. Нечаев, А.П. Пищевая химия / А.П. Нечаев, А.П. Трауберг, С.Е. Кочеткова – СПб.: ГИОРД, 2001. – 575 с.
11. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д. Сумм. – М.: Академия, 2006. – 240 с.
12. Скурихин, И.М. Все о пище с точки зрения химика / И.М. Скурихин – М.: Высшая школа, 2009. – 173 с.
13. Физическая и коллоидная химия в общественном питании: учеб. пособ. для СПО. – М.: Альфа-М; Инфра-М, 2008. – 270 с.: ил.
14. Фурс, И.Н. Технология продукции общественного питания: учеб. пособ. / И.Н. Фурс. – Минск: Новое знание, 2009. – 799 с.: ил.

Интернет ресурсы

1. Химия. Образовательный сайт для школьников и студентов [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://hemi.wallst.ru/> – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
2. Алхимик [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://www.alhimik.ru/> – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
3. Химия. Общероссийский проект «Школа цифрового века» [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://him.1september.ru/>. – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
4. Химия и жизнь. Электронная версия журнала [Электронный ресурс]: сайт // Режим доступа: <http://www.hij.ru/>. – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.
5. Химия [Электронный ресурс] / College.ru: сайт // Режим доступа: <http://www.college.ru/chemistry/> – Дата обращения: 14.04.2015. – Заглавие с экрана.

Учебное издание

Химия

Раздел 2 Физико-химическое состояние и строение пищевого сырья и продуктов

Раздел 3 Химическое превращение основных компонентов пищевого сырья и пищевых продуктов при хранении и переработке

Учебное пособие

Савелькина Н.А.

Редактор Е.Н. Осипова

Подписано к печати 08.09.2015 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага печатная. Усл. п. л. 9,70. Тираж 20 экз. Изд. № 3550.

Издательство Брянского государственного аграрного университета
243365 Брянская обл., Выгоничский район, с. Кокино, Брянский ГАУ
