

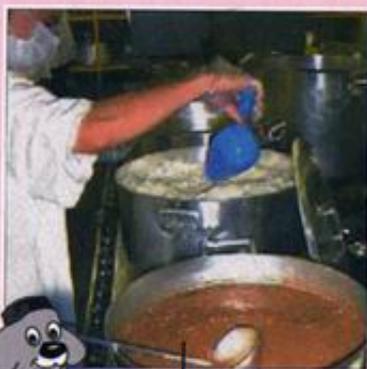
ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



в общественном питании

**Физическая  
и коллоидная химия  
(в общественном питании)**

Учебное пособие



Серия «ПРОФИЛЬ»  
основана в 2005 г.



# Физическая и коллоидная химия (в общественном питании)

Допущено Минобрнауки Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов учреждений среднего профессионального образования



УДК 544(075)  
ББК 24.5:24.6  
Ф50

ФЗ  
№ 436-ФЗ

Издание не подлежит маркировке  
в соответствии с п. 1 ч. 4 ст. 11

Рецензенты:

*Д. В. Мельникова, Б. Т. Репников*

**Ф50**      **Физическая** и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С. В. Горбунцова, Э. А. Муллоярова, Е. С. Оробейко, Е. В. Федоренко. – М.: Альфа-М : ИНФРА-М, 2016. – 270 с.: ил. – (ПРОФИЛЬ).

ISBN 978-5-98281-093-9 (Альфа-М)

ISBN 978-5-16-002769-2 (ИНФРА-М, print)

ISBN 978-5-16-104831-3 (ИНФРА-М, online)

В сжатом изложении даны темы «Агрегатные состояния вещества», «Основы химической термодинамики», «Растворы». Основное внимание уделено знакомству с химической кинетикой, поверхностными явлениями, адсорбцией, дисперсными системами, высокомолекулярными веществами, микрогетерогенными системами, коллоидными поверхностно-активными веществами, что обусловлено их важностью для процессов пищевой промышленности. В качестве примеров приведены описания различных пищевых производств.

Для студентов образовательных учреждений среднего профессионального образования, обучающихся по специальностям 19.02.10 «Технология продукции общественного питания» и 19.02.03 «Технология хлеба, кондитерских и макаронных изделий».

УДК 544(075)

ББК 24.5:24.6

Электронно-  
Библиотечная  
Система  
znanium.com

ISBN 978-5-98281-093-9 (Альфа-М)

ISBN 978-5-16-002769-2 (ИНФРА-М, print)

ISBN 978-5-16-104831-3 (ИНФРА-М, online)

© «Альфа-М»: «ИНФРА-М», 2015

# 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.В. 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 этому 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 разрабатывает и применяет теоретические и экспериментальные методы для изучения законов протекания химических реакций во времени и законов химического равновесия. Трудно назвать область науки и практики, 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, происходящих в аппаратах для переработки пищевых продуктов и в самих продуктах. Физическая химия изучает связь между составом и свойствами веществ.

Химические процессы, протекающие в повседневной жизни, на химическом производстве, в организме человека, сопровождаются различными физическими явлениями: выделяется или поглощается теплота; изменяются цвет, запах, объем; возникает электрический ток и т.д. На химическую реакцию могут оказать влияние и физические факторы — температура, давление, свет, радиация и т.п. Например, электрический ток возникает в гальванических элементах за счет 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, 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 основано определение кислотности, влажности, содержания сахаров, 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 упаривании 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 – подобный). 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 главой физической химии. Со временем коллоидная химия выделилась в самостоятельную науку.

Коллоидная химия – один 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 увеличиваются 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.п.

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.п.

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



## Раздел 1

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



# ГЛАВА 1 АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВ, ЖИДКОСТЕЙ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ

## 1.1. Основные агрегатные состояния

В зависимости от внешних условий (температуры и давления) вещество может находиться в различных состояниях — плазменном, газообразном, жидком, твердом и сверхсжатом. В трех из них — газообразном, жидком и твердом — сохраняется атомно-молекулярный состав вещества, что особенно важно для химических превращений. Эти три состояния называются *агрегатными*. Переход вещества из одного агрегатного состояния в другое, называемый *фазовым переходом*, сопровождается изменением энергии системы — поглощением теплоты при плавлении, испарении и сублимации и выделением теплоты при кристаллизации и конденсации.

Твердое и жидкое состояния называют *конденсированными состояниями* вещества. Переход из твердого состояния в жидкое требует меньше затрат энергии, чем переход из жидкого состояния в газообразное. Соответственно теплота плавления всегда меньше теплоты испарения.

Большинство веществ при определенных температуре и давлении может одновременно находиться в жидком, твердом и парообразном состояниях, например вода—лед—пар. Некоторые вещества, например нафталин, йод, мышьяк при давлении 1 атм, переходят из твердого состояния непосредственно в пар. Крахмал, белки нельзя получить в парообразном состоянии.

Возможность существования вещества при данных условиях в том или ином агрегатном состоянии зависит от строения электронных оболочек составляющих его частиц (атомов, молекул или ионов) и степени их взаимодействия.

*Твердое состояние* вещества характеризуется высокой степенью упорядоченности взаимного расположения частиц. Каждая из них колеблется около некоторого среднего положения, оставаясь жестко связанной со своими соседями и образуя кристаллическую решетку. Этим можно объяснить некоторые свойства твердых тел: все они имеют определенную форму и оказывают значительное сопротивление внешнему механическому воздействию.

*Жидкое состояние вещества.* С повышением температуры амплитуда тепловых колебаний частиц возрастает. Для каждого индивидуального вещества существует определенная температура, при которой энергия тепловых колебаний становится равной энергии связи частиц в твердом теле и они начинают перемещаться относительно друг друга, продолжая совершать при этом колебательные и вращательные движения. Правильная структура нарушается, и вещество плавится, т.е. переходит в жидкое состояние. В отличие от твердого тела жидкость не имеет своей формы, а принимает форму сосуда, в котором она находится в данный момент.

*Газообразное состояние* вещества характеризуется полным отсутствием упорядоченности. Расстояния между атомами и молекулами значительно превышают размеры самих частиц. Они взаимодействуют только когда сталкиваются или достаточно близко подходят друг к другу. Слабое взаимодействие между частицами вещества в газообразном состоянии обуславливает стремление газа к неограниченному расширению.

В *плазменном состоянии* вещество находится при температурах порядка сотен тысяч градусов и выше, представляя собой смесь электронов, ядер и положительно заряженных ионов. В целом плазма электронейтральна, но обладает исключительно высокой проводимостью. Внутри плазмы происходят непрерывные разрежения и сгущения, сопровождающиеся образованием плазмоедов – упорядоченных структур правильной формы. В земных условиях вещество в плазменном состоянии встречается крайне редко (северное сияние, электрическая дуга, молния). В масштабах же Вселенной основная масса вещества находится в виде плазмы.

Установлено, что при давлении в десятки и сотни тысяч атмосфер электроны в атомах переходят с наружных слоев во внутренние. При дальнейшем увеличении внешнего давления электронные оболочки постепенно разрушаются и вещество переходит в

жидко-плазменное состояние (ядра + электронная жидкость). Затем электроны поглощаются ядрами и образуется *нейтронное состояние* материи.

## 1.2. Газообразное состояние

*Идеальный газ* является упрощенной моделью газообразного состояния вещества. Газ состоит из молекул, совершающих поступательное и вращательное движения. Объем самих молекул по сравнению с общим объемом газа в обычных условиях очень мал, в связи с чем при конденсации газа в жидкость его объем резко уменьшается. Плотность и вязкость газа невелики. При достаточном разрежении молекулы газа настолько удалены одна от другой, что можно пренебречь силами их взаимодействия и занимаемой ими частью объема. Свойства идеального газа выражаются установленными эмпирическим путем законами Бойля–Мариотта, Гей-Люссака, Авогадро.

Физическое состояние газов определяется тремя переменными – температурой  $T$ , давлением  $p$  и объемом  $V$ . Для идеальных газов все три величины связаны между собой уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$pV = nRT,$$

где  $n$  – количество молей газа;  $R$  – универсальная газовая постоянная. Уравнение состояния идеального газа выводится путем объединения законов Бойля–Мариотта, Гей-Люссака, Авогадро. Численное значение  $R$  зависит от выбора единиц. Если давление выражено в атмосферах, а объем в литрах, то

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{1 \cdot 22,414}{273,16} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Если давление выражено в дин/см<sup>2</sup>, объем в см<sup>3</sup>, то

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{76 \cdot 13,6 \cdot 981 \cdot 22414}{273,16} = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг} / \text{К} \cdot \text{моль}.$$

Так как  $1 \text{ кал} = 4,18 \cdot 10^7 \text{ эрг}$ , то

$$R = \frac{8,313 \cdot 10^7}{4,18 \cdot 10^7} = 1,987 \text{ (или } \sim 2) \text{ кал} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Выражение  $pV/T$  имеет размерность работы, совершаемой газом при нагревании на  $T$  градусов. Таким образом,  $R$  представляет собой работу расширения 1 моль идеального газа при повышении его температуры на 1 К при постоянном давлении. В международной системе СИ  $R$  выражают только в джоулях:

$$R = 8,313 \cdot 10^3 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{кмоль}).$$

Температуру  $T$  отсчитывают по шкале абсолютных температур (шкала Кельвина) от такого значения, принятого за нуль, по мере приближения к которому энергия хаотического теплового движения молекул также стремится к нулю. При этом сильно проявляются различные квантовые эффекты. При температуре, приближающейся к абсолютному нулю, наблюдается быстрое спадание теплоемкости, у ряда металлов появляется сверхпроводимость, жидкий гелий становится сверхтекучим.

*Реальные газы.* Поскольку все молекулы имеют определенный объем и взаимодействуют друг с другом, реальные газообразные вещества подчиняются законам идеальных газов только в области малых давлений и высоких температур. С повышением давления и понижением температуры начинают проявляться индивидуальные свойства каждого газа, обусловленные электронным строением его молекул.

Свойства реальных газов наглядно описываются уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

где постоянная  $a$  отражает наличие взаимодействия между молекулами, в результате чего давление реального газа оказывается несколько ниже, чем давление той же массы идеального газа; постоянная  $b$  представляет собой суммарный объем молекул. Обе эти постоянные называют константами Ван-дер-Ваальса и находят их экспериментально для каждого газа в отдельности.

Уравнение Ван-дер-Ваальса учитывает не все причины отклонения свойств реальных газов от свойств идеального газа, поэтому его применение ограничено и распространяется лишь на вещества с постоянным составом молекул. Для расчетов свойств реальных газов используют уравнение

$$pV_m / RT = \beta,$$

где  $\beta$  – постоянная, зависящая от природы вещества, называемая *фактором сжимаемости*. Уравнение справедливо только в узкой области изменения давления, температуры и удельного (молярного) объема исследуемого газа. Связано это с тем, что фактор сжимаемости существенно зависит от параметров состояния газа.

### 1.3. Молекулярно-кинетическая теория газов

Об окружающих телах мы судим по их свойствам – температуре, давлению, объему, агрегатному состоянию, массе, цвету, тепло- и электрической проводимости и т.д. Еще в древности ученые допускали, что все перечисленные свойства – это лишь небольшая часть основных свойств тела, связанных с его сущностью, наличие которых можно лишь предполагать или судить о них на основании наблюдений (эксперимента). Так, предполагалось, что все тела состоят из невидимых мельчайших частиц, форма сосуществования которых и объясняет макроскопические свойства тел. Исходя из этого, свойства газов объясняли большим расстоянием между его микрочастицами и, как следствие, их слабым воздействием друг на друга. Напротив, в жидких и твердых телах расстояния между микрочастицами минимальны и, в результате, значительны их воздействия друг на друга.

Форма, объем, масса, электрический заряд и множество других свойств микрочастиц, а также характер взаимодействия между ними называются *микроскопическими свойствами тела*. Между микро- и макроскопическими свойствами существует тесная связь.

Исходя из кинетических представлений о строении материи, Ломоносов еще в 1749 г. развил положения кинетической теории газов, которые можно объединить в следующие два положения:

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

2. Движение частиц идеального газа непрерывно и хаотично, средняя скорость их поступательного движения при  $T = \text{const}$  постоянна, и они равномерно заполняют занимаемый ими объем.

Начинание Ломоносова получило развитие на математической и экспериментальной основе в трудах (1857) основателя теоретической термодинамики немецкого физика Р. Клаузиуса. В 1872 г. они обрели строгую математическую форму в кинетическом уравнении газов, выведенном австрийским физиком Л. Больцманом. В этом уравнении показана связь микро- и макроскопических свойств тела.

**Основное уравнение теории.** Допустим, что в кубе с ребром длиной  $l$  заключено  $N$  частиц идеального газа с  $T = \text{const}$ . Согласно положению 2, приведенному выше, в направлении каждой координаты оси движется  $N/3$  частиц со средней квадратической скоростью  $u$ .

Согласно положению 1, среднее количество движения одной частицы массой  $m$  равно  $mu$ , а изменение количества ее движения в результате столкновения с гранью куба  $mu - (-mu) = 2mu$ . Для повторного столкновения с этой гранью частица должна пройти расстояние, равное  $2l$ , на что потребуется время  $t = 2l/u$ .

Изменение количества движения тела, согласно третьему закону Ньютона, равно импульсу силы, действующей на тело, т.е.  $2mu = fr$ , где  $f$  — сила, с которой грань куба действует на частицу;  $r$  — период, на который приходится одно столкновение, равный времени пробега частицы до противоположной грани и обратно. Отсюда сила воздействия одной частицы на грань куба

$$f = 2mu/r = 2mu \cdot u / 2l = 2mu^2/2l = mu^2/l.$$

Силу воздействия всех частиц газа на рассматриваемую грань куба определим с учетом положения 2:

$$F = Nf/3 = Nmu^2/(3l).$$

Так как давление — это отношение силы, действующей нормально к поверхности, к площади этой поверхности, а площадь поверхности грани куба равна  $l^2$ , то

$$P = FS = Nmu^2/(3l \cdot l^2) = Nmu^2/(3l^3).$$

Но  $l^3$  — это объем куба, следовательно:

$$pV = Nmu^2/3.$$

Полученное выражение указывает на связь микро- и макроскопических свойств идеального газа и называется *основным уравнением кинетической теории идеального газа*.

**Абсолютная шкала температур.** На основании обобщения газовых законов французский ученый Б.П.Э. Клапейрон в 1834 г. получил уравнение объединенного газового закона

$$Pv = r T,$$

где  $P$  – абсолютное давление;  $v$  – удельный объем;  $r$  – постоянная, называемая удельная газовая постоянная (постоянная Клапейрона);  $T$  – температура газа.

Температура характеризует среднюю энергию поступательного движения средней частицы тела, состоящего из неограниченного множества частиц, т.е. является среднестатистическим свойством. Следовательно, о температуре можно говорить как о свойстве тела лишь тогда, когда тело представляет собой неограниченно большое множество частиц, и ни в коем случае нельзя характеризовать температурой малое множество частиц, не говоря уже об отдельной частице.

Так как температура является функцией средней скорости движения средней частицы тела (средней кинетической энергией средней частицы), она может принимать лишь положительные значения от 0 до бесконечности, так как кинетическая энергия всегда положительна ( $E_k > 0$ ). Будучи пропорциональной абсолютному значению средней кинетической энергии средней частицы тела, эта температура получила название *абсолютной*, или *термодинамической*, температуры. За единицу шкалы абсолютной температуры принята единица шкалы Цельсия, так что цена градуса абсолютной температуры совпадает с ценой градуса Цельсия. Различие заключается лишь в том, что шкала абсолютных температур смещена на 273,15 единицы относительно шкалы Цельсия:  $T(K) = t(^{\circ}C) + 273,15$ . Например, нормальная температура кипения воды 100  $^{\circ}C$ , или 373,15 К. Другими словами, абсолютный нуль температуры соответствует  $-273,15^{\circ}C$ ; при этой температуре прекращается поступательное движение частиц тела.

## 1.4. Жидкое состояние

Жидкость по своим свойствам занимает промежуточное положение между газами и твердыми телами. С газами ее сближают такие свойства, как текучесть, отсутствие упругой формы и изотропность (одинаковость свойств по всем направлениям), с твердыми телами – практическая несжимаемость.

По структуре жидкости существенно отличаются от газов: частицы жидкости предельно сближены и в характере их взаимного расположения намечается некоторая упорядоченность, подобная упорядоченности в кристаллических телах. Но порядок в структуре жидкости относителен, он соблюдается лишь на малых расстояниях и не распространяется на отдельные частицы, т.е. для жидкостей характерен «ближний порядок». Он связан с наличием дырок в структуре жидкости, т.е. в местах пустот, где по всем признакам должна быть частица. Именно этим объясняется то, что плотность жидкости меньше плотности соответствующих кристаллических тел (за исключением  $H_2O$ ).

Частицы жидкости и передвигаются не так, как частицы газа: движение их прерывистое, скачкообразное, направленное на заполнение пустот в структуре. С повышением температуры жидкости количество дырок и интенсивность скачкообразного движения частиц возрастают. Этим обусловлено увеличение текучести жидкости при нагревании, а также ее расширение.

Расстояние между частицами жидкости настолько мало, что ее свойства в основном зависят от собственных объемов этих частиц и сил взаимодействия между ними – внутреннего давления. Внутреннее давление жидкостей в  $10^{10}$ – $10^{11}$  раз больше, чем у газов, поэтому жидкости практически несжимаемы и ограничены поверхностью раздела. В газах внутреннее давление очень мало ( $3 \cdot 10^{-2}$  Па/моль), поэтому они легко сжимаются, не образуют поверхностей и неограниченно смешиваются друг с другом.

Жидкости присущи такие характеристики, как плотность, удельный объем, упругость, объемное расширение, капиллярность.

*Плотность* как физическая величина представляет собой массу единичного объема вещества и определяется соотношением

$$\rho = dm/dV,$$

где  $m$  – масса, кг;  $V$  – объем, м<sup>3</sup>. Единицы измерения плотности  $[\rho] = \text{кг/м}^3$ ; ее размерность  $\dim \rho = \text{L}^{-3}\text{M}$ .

*Удельный объем* представляет собой величину, обратную плотности жидкости:

$$v = dV/dm.$$

*Упругость* характеризует степень сжимаемости жидкости.

Тепловой коэффициент *объемного расширения*, или коэффициент температурного расширения, используется для характеристики явления, с которым всегда приходится иметь дело в процессах обработки сырья и приготовления пищи, – расширения жидкости при ее нагревании. Среднее значение коэффициента определяют по формуле

$$g_t = (dV/dt)V,$$

где  $dt$  – прирост температуры, °С. Для воды в интервале температур от 0 до 100 °С  $g_t = 208 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

*Капиллярность* – это свойство жидкости подниматься и опускаться в трубках или каналах малого диаметра на некоторую высоту под действием силы поверхностного натяжения. Это свойство жидкости имеет большое значение в процессах приготовления пищи, особенно в массообменных процессах, при которых жидкость или газ (пар) движется по капиллярам или порам продукта.

**Испарение и конденсация.** Средняя кинетическая энергия молекул жидкости очень мала, и все они не могут преодолеть силы внутреннего давления и распространиться по всей емкости, как, например, молекулы газа. Но, согласно закону Максвелла, в жидкости всегда присутствует некоторое количество молекул с большей энергией («горячие» молекулы), способных преодолеть силы внутреннего давления и покинуть объем жидкости – «вырваться» в пространство над ее поверхностью, т.е. *испариться*. В то же время в паре над поверхностью жидкости присутствуют молекулы с небольшой энергией («холодные» молекулы), которые «захватываются» жидкостью – происходит *конденсация*.

Скорости испарения и конденсации находятся в сложной зависимости от температуры и природы жидкости. Когда температуры пара и жидкости одинаковы, скорости испарения и конденсации равны (состояние термического равновесия). Очевидно, что в этом случае концентрация частиц в паре над жидкостью по-

стоянна во времени. Следовательно, при термическом равновесии в системе жидкость—пар установится постоянное давление пара. Пар, находящийся в термическом равновесии с жидкостью, называется *насыщенным паром*, а его давление называют давлением насыщенного пара. Это — одна из важнейших физико-химических характеристик вещества, имеющая большое практическое значение. Давление насыщенного пара зависит от природы вещества и температуры, но не зависит от массы взятого вещества и присутствия примесей в паре. При повышении температуры давление насыщенного пара увеличивается. В какой-то момент температура может достичь некоего значения, выше которого данное вещество может находиться только в газообразном состоянии. Идею существования такой температуры первым выдвинул Менделеев, назвав ее «температура абсолютного кипения»; впоследствии она была экспериментально обнаружена и названа *критической температурой*.

**Парообразованием** называется переход вещества в газообразное состояние. Для жидкостей различают две формы парообразования — испарение и кипение. При *испарении* пар образуется только на свободной поверхности тела. При выравнивании давления насыщенного пара и внешнего давления скорость испарения становится максимальной, и парообразование переносится во внутренние слои жидкости — наступает кипение. Иными словами, *кипение* — это процесс испарения жидкости, протекающий во всем ее объеме.

*Температурой кипения* называется температура, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению.

*Нормальной температурой кипения* называется температура, при которой вещество кипит при нормальном внешнем давлении (101 325 Па, или 760 мм рт.ст.). Температурная зависимость давления насыщенного пара позволяет судить о температуре кипения вещества при заданном внешнем давлении. Знание зависимости температуры кипения от внешнего давления весьма важно для реализации некоторых технологических процессов. Парообразование сопровождается охлаждением тела, так как оно при испарении теряет более энергоемкие «горячие» молекулы. Для поддержания парообразования необходимо постоянно пополнять тело

такими молекулами, для чего необходим постоянный приток энергии.

Теплота парообразования зависит от природы вещества и температуры процесса. С повышением температуры она уменьшается и по мере приближения температуры к критической стремится к нулю.

*Удельной теплотой парообразования* называется количество энергии, необходимой для изотермического испарения 1 кг вещества. Если рассматривается 1 моль вещества, то теплота парообразования называется *молярной*.

*Нормальной удельной теплотой парообразования* называется количество энергии, необходимой для испарения 1 кг вещества при нормальной температуре кипения.

*Нормальной молярной теплотой парообразования* называется количество энергии, необходимой для испарения 1 моля вещества при нормальной температуре кипения.

Для определения удельной теплоты парообразования  $q_{\text{исп}}$ , Дж/кг, можно пользоваться формулой

$$q_{\text{исп}} = Q / M,$$

где  $Q$  – нормальная теплота парообразования;  $M$  – молярная масса вещества.

**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, закусочные. 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 про-

дукт 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.

### **1.5. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение**

Особое значение для технологических расчетов имеют внутренние, или молекулярные, силы жидкости, которые определяют многие свойства жидкости – поверхностную энергию, поверхностное натяжение, капиллярность и вязкость.

Молекулы тела находятся в различных условиях. Те из них, что расположены во внутренних слоях, под действием сил внутреннего давления со стороны соседних молекул подвержены равномерному притяжению и их равнодействующие равны нулю. На молекулы, расположенные в поверхностном слое, в основном действуют силы притяжения внутренних молекул, а их равнодействующие направлены вовнутрь тела. По-видимому, поверхностные молекулы обладают по сравнению с внутренними молекулами некоторым избытком энергии  $\Delta E = E^* - E$ , который позволяет им противостоять «втягивающему» действию внутренних молекул и удерживаться на поверхности тела.

*Поверхностной энергией* называется избыток энергии молекул поверхности тела. Она зависит от соприкасающейся с телом среды, природы вещества, температуры и площади поверхности соприкосновения.

*Удельной поверхностной энергией или коэффициентом поверхностного натяжения* называется избыточная энергия молекул поверхности площадью 1 м<sup>2</sup>.

Поверхностное натяжение возникает на границе раздела несмешивающихся жидкостей или жидкости и твердого тела. Силы

поверхностного натяжения стремятся как бы сократить поверхность соприкосновения жидкости с окружающей средой.

Так как энергия – это мера работоспособности, коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma$  можно представить как работу  $W$ , которую необходимо совершить для изотермического переноса молекул из внутренних слоев жидкости (тела) с целью создания поверхности площадью  $S$  при условии сохранения неизменным объема жидкости (тела):

$$\sigma = W/S [ \text{Дж/м}^2 = \text{Н}\cdot\text{м/м}^2 = \text{Н/м} ].$$

Данное выражение показывает, что коэффициент поверхностного натяжения равен силе  $F$ , необходимой и достаточной для предотвращения сокращения длины полосы поверхности жидкости шириной  $l$  м:

$$\sigma = F/l,$$

где  $F$  – приложенная сила;  $l$  – ширина полосы поверхности испытуемой жидкости. Рассматриваемое свойство жидкости назвали *поверхностным натяжением*: оно подчеркивает стремление жидкости к сокращению площади поверхности. Силы взаимодействия между молекулами различных жидкостей ( $A$  и  $B$ ) близки, поэтому поверхностное натяжение на границе их соприкосновения невелико. В соответствии с *правилом Антонова* оно равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе со своим паром:

$$\sigma_{A/B} = \sigma_A - \sigma_B.$$

Межмолекулярное взаимодействие играет определенную роль и в явлении *смачивания*. Это явление можно объяснить, рассмотрев такие понятия, как когезия и адгезия.

*Когезия* характеризует взаимное притяжение частиц тела, обусловленное силами межмолекулярного взаимодействия, действующими внутри него, их определяет прочность тел и другие подобные физико-механические свойства. Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях и незначительна в газах.

*Адгезия* характеризует взаимное притяжение частиц различных тел в области их соприкосновения (на поверхности раздела), обусловленное силами межмолекулярного взаимодействия между этими частицами. Адгезией объясняется слипание различных тел,

а также смачивание. Когда силы адгезии велики и приближаются к силам когезии, тела слипаются. При этом жидкость растекается по поверхности твердого тела или другой жидкости тонким слоем – происходит *полное смачивание*. Когда силы адгезии меньше сил когезии, тела не смачиваются: жидкость не растекается по поверхности другого тела, а стремится приобрести сферическую форму – происходит *полное несмачивание*.

Угол  $Q$ , образуемый поверхностью смачиваемого тела и плоскостью, касательной к поверхности капли в точке, расположенной на линии их соприкосновения, называется *краевым углом смачивания*. При полном смачивании он острый и приближается к нулю, а при полном несмачивании он тупой и стремится к  $180^\circ$ . В промежуточных ситуациях его значение лежит между 0 и  $180^\circ$  ( $0^\circ < Q < 180^\circ$ ), т.е. зависит от степени смачивания.

Английский физик Т. Юнг в 1805 г. предложил использовать угол  $Q$  в качестве меры смачивания. При равновесном смачивании угол  $Q$  связан с поверхностными натяжениями жидкости  $\sigma_{\text{ж}}$ , смачиваемого тела  $\sigma_{\text{т}}$ , а также поверхностным натяжением, действующим на границе между ними  $\sigma_{\text{жт}}$ , *уравнением Юнга*:

$$\cos Q = (\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{жт}}) / \sigma_{\text{ж}} = B,$$

где  $B = \cos Q$  называют *критерием смачивания*. Его значение заключено в пределах от 1 до  $-1$  ( $1 > B > -1$ ). При  $B > 0$  жидкость смачивает поверхность и тело называют *лиофильным* («любящим жидкость»). Если  $B < 0$ , жидкость не смачивает поверхность и тело называют *лиофобным* («боящимся жидкости»). Замечено, что поверхность тела смачивают только те жидкости, которые понижают поверхностное натяжение данного тела на границе его с воздухом.

*Растекание* является максимальным случаем смачивания. Как правило, оно происходит в результате взаимодействия (соприкосновения) тел, строение молекул которых похоже. Например, на поверхности воды (тело с полярными молекулами) растекаются органические кислоты, растворы их солей, высшие спирты и другие вещества с полярными молекулами. Растекание возможно и при контакте двух взаимно нерастворимых тел (жидкостей), обладающих значительным различием поверхностных натяжений и достаточно большими силами адгезии, обуславливающими малое поверхностное натяжение на границе между жидкостью и смачи-

ваемым телом. Условием и количественной характеристикой растекания служит *критерий Гаркинса*

$$s = \sigma_T - (\sigma_{ж} + \sigma_{жТ}) > 0,$$

откуда следует, что растекание, как и смачивание, — явление одностороннее: если тело *A* растекается по поверхности тела *B*, то обратное явление произойти не может, т.е. тело *B* не может растекаться по поверхности тела *A*; более того, оно не смачивает тела *A*, а стремится принять на его поверхности сферическую форму. Например, масло растекается по поверхности воды, а вода на поверхности масла и маслопродуктов собирается в шарики.

Поверхностное натяжение измеряют разными способами. Наибольшую известность получили следующие: измерение массы отрывающейся капли; измерение силы, необходимой для отрыва тела от поверхности жидкости; измерение давления, требуемого для продавливания через капилляр пузырька газа или жидкости в испытываемую жидкость; измерение высоты капиллярного поднятия жидкости и др.

Экспериментально установлено, что коэффициент поверхностного натяжения чистых жидкостей при повышении температуры уменьшается и с приближением ее к критической температуре рассматриваемого вещества стремится к нулю. Присутствие примесей также влияет на коэффициент поверхностного натяжения жидкостей. Вещества, присутствие которых в жидкости приводит к уменьшению ее коэффициента поверхностного натяжения, называют *поверхностно-активными веществами* (ПАВ). Например, ПАВ для воды — мыла, белки, спирты, аминокислоты и т.д.

Вещества, присутствие которых в жидкости приводит к увеличению ее коэффициента поверхностного натяжения, называют *поверхностно-неактивными веществами* (ПНАВ). Например, ПНАВ для воды являются многие сульфаты, минеральные кислоты, карбонаты и т.д.

Для повышения смачивания необходимо, чтобы ПАВ уменьшали поверхностное натяжение только одного из соприкасающихся тел и по возможности увеличивали поверхностное натяжение другого из них. Это значит, что ПАВ относительно первого тела должно быть ПНАВ по отношению ко второму из соприкасающихся тел, т.е. избирательным.

Поверхностное натяжение имеет большое значение в пищевой промышленности и общественном питании, где используются такие технологические процессы, как адсорбция, экстракция, ректификация и т.д.

## 1.6. Вязкость жидкостей

Вязкость — одно из важнейших свойств жидкостей. Она характеризует сопротивление текучего тела (жидкости, газа и т.п.), оказываемое при перемещении одних слоев относительно других.

В жидкостях вязкость (внутреннее трение) обусловлена преимущественно внутренним давлением, а в газах — тепловым движением молекул. Вязкость зависит от температуры. Например, у жидкостей с повышением температуры вязкость уменьшается, так как при этом уменьшается внутреннее давление, а у газов — возрастает и при этом усиливается интенсивность перемещения молекул газа из слоя в слой.

*Коэффициент внутреннего трения (коэффициент вязкости)*, характеризующий вязкость, представляет собой силу сопротивления  $F$ , возникающую между слоями текучего тела с поверхностями  $S = 1 \text{ м}^2$ , удаленными друг от друга на расстояние  $\Delta l = 1 \text{ м}$ , при перемещении их относительно друг друга со скоростью  $\Delta v = 1 \text{ м/с}$ :

$$\eta = \frac{F \Delta l}{S \Delta v} \left[ \frac{\text{Н} \cdot \text{м}}{\text{м} \cdot \text{м} / \text{с}} = \frac{\text{Н} \cdot \text{с}}{\text{м}^2} = \text{Па} \cdot \text{с} \right].$$

*Текущество* называется свойство тела, противоположное вязкости, а величина, противоположная коэффициенту вязкости, называется *коэффициентом текущести*:

$$f = 1/\eta \left[ \text{м}^2 / (\text{Н} \cdot \text{с}) = \text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \right].$$

В технологической практике коэффициент вязкости характеризует *динамическую вязкость*.

В процессах и аппаратах пищевой промышленности и общественного питания часто используют другую характеристику вязкости жидкости — так называемый *кинематический коэффициент вязкости*. Он представляет собой отношение внутреннего сопро-

тивления к плотности жидкости. Кинематическая вязкость связана с динамической вязкостью соотношением

$$\mu = \eta/\rho \text{ [м}^2\text{/с]},$$

где  $\rho$  – плотность рассматриваемой жидкости.

Значения динамических и кинематических коэффициентов вязкости для каждой жидкости и каждого газа индивидуальны и зависят от температуры. Как правило, с увеличением температуры коэффициенты вязкости жидкости уменьшаются, а коэффициенты вязкости газов в изобарном процессе возрастают.

Вязкость как физическое свойство жидкостей предопределяет законы движения и влияет в конечном итоге на теплообмен между продуктом и теплопередающими поверхностями.

*Нормальными, ньютоновскими* жидкостями называются все жидкости, сила внутреннего трения  $F_T$ , Н, которых описывается уравнением в соответствии с законом Ньютона:

$$F_T = \eta \Delta S dv/dh,$$

где  $\Delta S$  – площадь поверхностного слоя, на которую рассчитывается сила внутреннего трения, м<sup>2</sup>;  $h$  – линейный размер поперечного сечения потока, м.

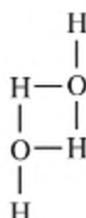
*Аномальными, неньютоновскими* жидкостями называются жидкости и пластично-вязкие тела, сила трения которых не подчиняется закону Ньютона. К ним относятся продукты, с которыми постоянно приходится иметь дело в кулинарном производстве: тесто, мясной фарш, творог, масло, пюре, а также кисели, каши, сметана, сиропы и многие другие.

## 1.7. Строение и свойства воды

Вода является одним из самых распространенных в природе веществ. Она покрывает около  $3/4$  всей земной поверхности, составляя основу океанов, морей, озер, рек, грунтовых вод и болот. Большое количество воды находится также в атмосфере. Растения и живые организмы содержат в своем составе 50–96 % воды.

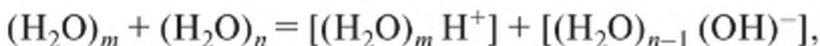
При температуре от 0 до 100 °С и нормальном атмосферном давлении вода находится в жидком состоянии, которое характери-

зуются беспорядочным движением молекул и слабыми связями между ними. Полярные молекулы воды образуют непрочные ассоциаты переменного состава  $(\text{H}_2\text{O})_x$ . Наиболее устойчивыми являются удвоенные молекулы  $(\text{H}_2\text{O})_2$ , удерживаемые друг около друга двумя водородными связями:

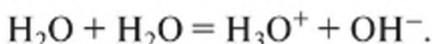


С увеличением температуры степень ассоциации воды снижается.

При взаимодействии ассоциированных молекул происходит обратный процесс ионизации, приводящий к появлению гидратированных ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



или упрощенно



Экспериментально установлено, что при  $22^\circ\text{C}$  из каждых 10 млн молекул воды диссоциирует только одна. Это соответствует концентрации  $10^{-7}$  г-ион/л  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Процесс ионизации происходит с очень большой скоростью. Поэтому между молекулами воды существует непрерывный обмен атомами водорода. Продолжительность пребывания какого-либо фиксированного атома Н в составе данной молекулы обычно не превышает  $10^{-8}$  с.

Вода способна к значительному переохлаждению, т.е. может оставаться в жидком состоянии при температурах много ниже точки плавления. Тщательно очищенную от пыли воду можно переохлаждать до  $-15^\circ\text{C}$  и даже ниже (до  $-20^\circ\text{C}$ ). При температурах ниже  $15^\circ\text{C}$  теплоемкость воды начинает резко увеличиваться, что отражается на структуре жидкости.

Временное изменение свойств воды происходит также в процессе ее тепловой обработки под давлением (при нагревании в автоклавах в течение нескольких часов при  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ). Такая вода имеет повышенную растворяющую способность по отно-

шению к некоторым солям и более высокую электрическую проводимость.

Экспериментально установлено значительное изменение свойств воды после ее протекания в магнитных полях сравнительно невысокой напряженности. Эти изменения носят временный характер и через 10–25 ч полностью исчезают. «Магнитная вода» хуже смачивает твердые поверхности и обладает способностью ускорять процессы кристаллизации растворенных в ней веществ. Теоретическое объяснение этих явлений пока не найдено, тем не менее магнитная обработка воды уже нашла широкое применение для очистки воды от взвешенных частиц, предотвращения образования плотных слоев накипи в паровых котлах и улучшения процесса флотации.

## 1.8. Твердое тело

**Строение.** Вещество, охлажденное до твердого состояния, представляет собой совокупность частиц, обладающих таким малым запасом энергии, что ее недостаточно для скачкообразных, прерывистых перемещений их в объеме тела. По этой причине твердое тело обладает упругой формой и не сжимается. Твердые тела подразделяются на кристаллические и аморфные.

*Кристаллическое тело* характеризуется определенной, фиксированной температурой плавления, при которой происходит скачкообразное изменение агрегатного состояния вещества – переход из твердого состояния в жидкое или, минуя жидкое состояние, непосредственно в газообразное (процесс *сублимации*). Агрегатное состояние изменяется при конденсации паров, кипении жидкостей, замораживании и размораживании, плавлении и отвердевании материала.

У *аморфного тела* изменение агрегатного состояния происходит плавно в широком температурном интервале, поэтому температура плавления является физико-химической характеристикой только кристаллических тел.

Для многих кристаллических тел такие свойства, как прочность на разрыв, эластичность, теплопроводность и электриче-

ская проводимость, светопроницаемость, скорость растворения и т.д., имеют различные значения в зависимости от направления измерения. Это свойство тел называется *анизотропностью*. Свойства аморфных тел однородны во всех направлениях, т.е. они не обладают анизотропностью; эти тела *изотропны*.

Кристаллические и аморфные тела существенно различаются по строению: в кристаллических телах частицы размещены в строгой последовательности — чередуются через определенные интервалы, а в аморфных телах их размещение так же беспорядочно, как в жидкостях. Из-за большого сходства аморфных тел с жидкостями их нередко рассматривают как переохлажденные жидкости, что подтверждается экспериментом. При высокой температуре структура аморфных тел неустойчива, в них самопроизвольно происходят изменения, направленные на установление более устойчивой, кристаллической структуры.

**Кристаллическое состояние.** Каждому веществу в зависимости от его природы соответствует определенная геометрическая форма кристаллической (пространственной) решетки, которая представляет собой совокупность частиц, размещенных в определенной последовательности. Точки пространства, в которых находятся частицы, называют узлами кристаллической решетки.

При образовании кристаллической решетки освобождается количество энергии, равное энергии, необходимой для разрушения кристаллической решетки, и называемое *энергией связи* кристаллической решетки. Энергия связи определяет механические свойства тела, а также температуру и теплоту плавления вещества.

**Типы кристаллических решеток.** В зависимости от природы частиц, из которых построена кристаллическая решетка, и природы сил взаимодействия между ними различают атомные, ионные, металлические и молекулярные кристаллические решетки.

*Кристаллические решетки атомного типа* построены из нейтральных атомов, между которыми возникает ковалентная связь. Это прочный тип связи, ее энергия составляет  $(8-12)10^2$  кДж/моль. Ковалентная связь отличается «направленностью», что сообщает телам, обладающим такой структурой, очень большую твердость, высокую температуру плавления, малые испаряемость и растворимость, низкие теплопроводность и электрическую проводи-

мость. Таковы углерод (алмаз), кремний и некоторые органические вещества.

*Кристаллические решетки ионного типа* построены из чередующихся ионов с противоположными зарядами, связь между которыми осуществляется за счет сил электростатического взаимодействия — кулоновских сил. Хотя энергия связи в решетке этого типа такая же, что и атомного, прочность тел, имеющих данную структуру, значительно ниже, поскольку в них связь «рассеянная», ненаправленная. Поэтому представители кристаллов такого типа хотя и обладают большой прочностью, высокой температурой плавления, малой летучестью, низкими теплопроводностью и электрической проводимостью, но хорошо растворяются в полярных растворителях (неорганические соли и большинство минералов).

*Кристаллические решетки металлического типа* состоят из положительно заряженных ионов — катионов, между которыми размещаются «покинувшие» свои атомы электроны — так называемый электронный газ. Природа связи в этих кристаллах обусловлена электростатическим взаимодействием катионов с электронным газом. Энергия связи в решетке металлического типа намного меньше, чем у ионной и атомной, и составляет 80—120 кДж/моль. Поэтому их представители обладают меньшей твердостью, более низкой температурой плавления и большей летучестью. Наличие свободных электронов в решетках металлического типа обуславливает высокие теплопроводность и электрическую проводимость, а также характерную для металлов пластичность (ковкость). Представителями кристаллов металлического типа являются исключительно металлы.

В *молекулярных кристаллических решетках* присутствуют молекулы, связь между которыми осуществляется силами межмолекулярного взаимодействия, называемыми силами Ван-дер-Ваальса. Силы эти намного слабее сил, рассмотренных выше, и энергия связи в решетке молекулярного типа составляет всего 8—12 кДж/моль. Тела с такой структурой обычно очень мягкие, обладают низкой температурой плавления, высокой летучестью, низкими теплопроводностью и электрической проводимостью, а также хорошей растворимостью, особенно в идентичных растворителях, например диоксиде углерода, аргоне и большинстве органических соединений. Во многих кристаллах молекулярного

типа атомы водорода связаны не с одним, а с двумя атомами электроотрицательного элемента, принадлежащими разным молекулам. Такая связь называется *водородной*. Она присутствует не только в твердых телах, но и в жидкостях и, в частности, характерна для таких веществ, как вода, спирты, амины, галогенводороды. Накладываясь на вандерваальсовы силы, водородная связь значительно увеличивает энергию связи в решетке молекулярного типа — до 40 кДж/моль.

Рассмотренные типы кристаллических решеток редко встречаются в чистом виде. Обычно в кристаллах одновременно сосуществуют различные виды связи.

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Приведите доказательство молекулярного строения газа.
2. Перечислите макро- и микроскопические свойства тела. Объясните их 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 микросвойства 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.

# ГЛАВА 2 ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

## 2.1. Содержание и основные понятия термодинамики

Термодинамика изучает законы взаимных превращений различных видов энергии, состояния равновесия и их зависимость от различных факторов, а также возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов.

Термодинамика использует термодинамический метод в решении тех или иных вопросов. Его сущность состоит в обобщении опытных данных в виде трех законов — *начал термодинамики*, которые в дальнейшем применяются к различным вопросам и конкретным условиям без учета детального строения рассматриваемых систем. Термодинамический метод применяют к системам, которые состоят из большого количества отдельных частиц, и он позволяет определить лишь возможности рассматриваемых процессов. С его помощью нельзя вычислить, например, скорость процесса. Несмотря на эти ограничения, термодинамический метод более точен, чем статистический или квантово-механический, так как при его применении не нужны упрощающие предположения, которые приходится вводить в других методах из-за сложности реальных систем.

*Химическая термодинамика* изучает изменения энергии в результате процессов в материальных системах, приводящих к изменению состава и свойств физических тел, из которых построена данная система.

*Термодинамической системой* называют любое тело или совокупность тел, способных обмениваться между собой и с другими телами энергией и веществом. Остальная часть пространства со всем, что в ней находится, называется *окружающей средой* (или просто *средой*).

По величине термодинамические системы могут быть самыми разнообразными: меньше булавочной головки и больше Солнеч-

ной системы. Иными словами, система должна содержать достаточно большое количество частиц (атомов, молекул, электронов), чтобы к ней были применимы такие понятия термодинамики, как «теплота», «температура», «давление» и т.п.

*Неизолированной* (или *незамкнутой*) называется термодинамическая система, если она может получать или отдавать теплоту в окружающую среду и производить работу, а среда – совершать работу над системой.

*Изолированной* (или *замкнутой*) называют систему, которая не обменивается с другими системами веществом и энергией. Изменение давления внутри такой системы не влияет на окружающую среду, и среда не может произвести работу над системой.

*Однородной* называют систему, если во всей системе все ее свойства одинаковы.

*Гомогенной* называют систему, между частями которой нет поверхностей раздела. Некоторые свойства такой системы могут плавно изменяться при переходе от одной точки к другой.

*Гетерогенной* называют систему, состоящую из различных по свойствам частей, разграниченных поверхностями раздела.

*Фазой* называют совокупность одинаковых гомогенных частей гетерогенной системы, ограниченных поверхностями раздела.

*Компонентами системы* называют наименьшее число составных частей системы, с помощью которых можно выразить состав любой ее фазы.

*Термодинамические параметры* характеризуют состояние термодинамической системы (*независимые переменные*).

*Параметр состояния* характеризует какое-либо свойство системы и не зависит от способа достижения данного состояния. Например, давление, объем и температура являются параметрами газа. Объем характеризует свойство протяженности в пространстве, но не зависит от того, каким способом достигнуто данное состояние. При определенных условиях объем 1 моля газа будет один и тот же. Следовательно, изменение любого параметра состояния в каком-либо процессе не зависит от вида процесса (его пути) и определяется лишь конечным и начальным состояниями данной системы.

*Функции состояния* обладают аналогичным свойством; к ним относится ряд величин, зависящих от параметров системы. Функция состояния тоже не зависит от способа достижения определенного состояния системы.

Под *термодинамическим процессом* понимают всякое изменение состояния системы, сопровождающееся изменением хотя бы одного параметра состояния. Процессы классифицируют по самым разным признакам:

- ◇ в зависимости от того, какая из величин — температура, давление или объем — поддерживается постоянной, различают *изотермический, изобарный и изохорный* процессы;
- ◇ в зависимости от того, происходит в процессе выделение или поглощение теплоты, различают *экзотермический и эндотермический* процессы;
- ◇ в зависимости от того, протекает процесс самостоятельно и приводит к выделению энергии в виде теплоты или работы или требует внешних воздействий и поступления энергии к данной системе от окружающих тел, различают *самопроизвольные и вынужденные* процессы.

Кроме того, в термодинамических системах могут проходить равновесные и обратимые процессы.

*Равновесным* называют процесс, проходящий через непрерывный ряд состояний равновесия, т.е. таких состояний, которые принимает система после окончания всех самопроизвольных процессов и которые длительно сохраняются во времени и не обусловлены протеканием какого-либо внешнего процесса.

*Обратимый* термодинамический процесс — это процесс, который может быть проведен в обратном направлении без того, чтобы в системе и окружающей среде остались какие-либо изменения.

Понятия равновесного и обратимого процессов являются абстракциями. Реальные процессы тем более подходят под это определение, чем с большим основанием этот процесс можно назвать равновесным. В дальнейшем будем считать равновесный и обратимый процессы совпадающими.

## 2.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия

Первое начало термодинамики выражает закон сохранения и превращения энергии применительно к термодинамическим процессам. Этот закон выполняется во всех явлениях

природы и подтверждается во всех отраслях человеческой жизнедеятельности. Ни одно из его следствий не противоречит опыту. Закон сохранения и превращения энергии вполне согласуется с философским положением о неумираемости движения.

Более того, формы движения материи могут изменяться, чему соответствует изменение и видов энергии. Переходы энергии могут быть самыми разнообразными. В зависимости от характера движения частиц, участвующих в передаче энергии, выделяют две группы: в том случае, когда энергия передается путем хаотического движения частиц тела, будем говорить о передаче *теплоты*; если же энергия передается путем согласованного, упорядоченного движения таких частиц, будем считать, что совершается *работа*.

*Количество теплоты* является мерой энергии, переданной путем беспорядочного движения частиц системы.

Мерой энергии, переданной путем упорядоченного движения таких частиц, является *работа*.

*Внутренняя энергия* термодинамической системы равна сумме кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих данную систему (без учета кинетической и потенциальной энергии системы в целом). Если система представляет собой твердое тело, то внутренняя энергия этого тела включает энергию молекул, атомов, электронов, составляющих данное тело, но не содержит кинетической энергии всего тела, связанной с движением этого тела как целого.

Приведенные понятия опираются на представления о молекулярной структуре вещества, что соответствует современному пониманию. Однако эти определения не являются термодинамическими, так как классическая термодинамика не использует сведений о строении вещества, а базируется на формальных понятиях теплоты, работы и внутренней энергии.

Рассмотрим термодинамическую систему с внутренней энергией  $U$ . Простейшая термодинамическая система представляет собой сосуд (рис. 2.1), в который помещен газ, закрытый поршнем. При подводе к сосуду теплоты  $Q$  газ нагревается, внутренняя энергия  $U$  увеличивается и газ расширяется. Значит, совершается работа  $A$ .

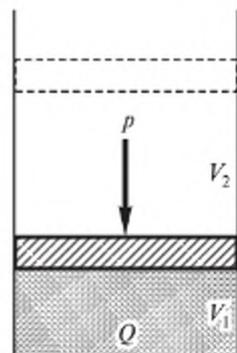


Рис. 2.1. Термодинамическая система

Будем считать теплоту  $Q$  и работу  $A$  положительными, если теплота подводится к данной системе от окружающих тел, а работа совершается системой против внешних сил. В этом случае первый закон термодинамики имеет следующую формулировку: *подведенная к системе теплота  $Q$  идет на увеличение внутренней энергии системы  $\Delta U$  и на совершение внешней работы  $A$ .*

Соответствующие величины будем считать отрицательными при переходе теплоты от системы к окружающим телам или при совершении внешними силами работы над системой.

Для конечного изменения состояния системы первый закон термодинамики выражается уравнением

$$Q = \Delta U + A.$$

Здесь  $Q$  – теплота, подведенная к системе или отведенная от системы;  $\Delta U = U_2 - U_1$  – изменение внутренней энергии, где  $U_1$  и  $U_2$  – внутренняя энергия системы в начале и в конце процесса.

Отсюда следует термодинамическое определение внутренней энергии. *Внутренней энергией* называется величина, приращение которой в каком-либо процессе равно сумме теплоты, сообщенной системе, и работы, совершенной над ней.

Внутренняя энергия является функцией состояния, так как состояние системы характеризуется заданными параметрами и потому определяется средними энергиями ее частиц, следовательно, и их суммой, т.е. внутренней энергией. Справедливость данного заключения вытекает из первого закона термодинамики, в соответствии с которым в круговом процессе, когда система возвращается в первоначальное состояние, сообщенная системе теплота и совершаемая ею работа должны быть равны. Иными словами, при совершении кругового процесса внутренняя энергия принимает первоначальное значение, т.е. определяется состоянием системы и является функцией состояния.

Первый закон термодинамики имеет несколько формулировок, которые выражают одну и ту же суть – неуничтожимость и эквивалентность энергии при взаимных переходах различных ее видов друг в друга:

- ◇ если в каком-либо процессе энергия определенного вида исчезает, то взамен появляется энергия другого вида в эквивалентном количестве;

- ◇ полный запас энергии изолированной системы постоянен;
- ◇ вечный двигатель первого рода невозможен, т.е. невозможна такая периодически действующая машина, которая давала бы работу в количестве большем, чем количество сообщенной извне энергии.

Для процессов, где изменение, претерпеваемое системой, бесконечно мало в случае, когда совершается только работа расширения, уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$\delta Q = dU + pdV,$$

где  $\delta Q$  – бесконечно малое количество теплоты (элементарная теплота), поглощаемое системой;  $dU$  – бесконечно малое приращение внутренней энергии системы;  $p$  – давление;  $dV$  – бесконечно малый объем (элементарный объем).

Для процесса, идущего при постоянном давлении ( $p = \text{const}$ ) т.е. изобарного процесса, интегрируя уравнение первого закона, получаем:

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

Для изобарных процессов используют понятие энтальпии  $H$ . Из предыдущего выражения получаем:

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

Из уравнения видно, что теплота, поглощаемая при постоянном давлении, равна приросту энтальпии  $\Delta H$  и не зависит от пути процесса. Тогда

$$dH = dU + pdV.$$

Значит, энтальпию можно определить как *тепловой эффект* (с соответствующим знаком) процесса, идущего при постоянном давлении.

Обнаружить существенное различие между величинами внутренней энергии и энтальпии можно только в газообразных системах. В системах, в состав которых входят твердые или жидкие вещества, величины  $U$  и  $H$  имеют практически одинаковые значения. Если в ходе процесса внутренняя энергия и энтальпия возрастают,  $\Delta U$  и  $\Delta H$  принято считать положительными.

Изменение энтальпии  $\Delta H$  химической реакции определяют как разность изменения энтальпий продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \Delta H_{\text{продуктов}} - \Delta H_{\text{исх. в-в}}$$

Если тепловой эффект реакции отрицателен, изменение энтальпии считается положительным, т.е. реакция *эндотермическая*. Если в ходе процесса тепловая энергия выделяется (реакция *экзотермическая*), то изменение энтальпии отрицательно. Значит, тепловой эффект и изменение энтальпии имеют противоположные знаки:

$$\Delta H = -Q_p.$$

Для изучения процессов, протекающих при постоянном объеме системы (*изохорных процессов*), используют внутреннюю энергию  $U$ :

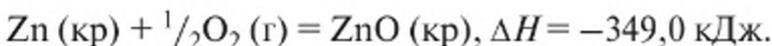
$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1.$$

### 2.3. Термохимия. Основные законы термохимии

*Термохимия* изучает тепловые эффекты химических реакций, в частности экспериментальное определение тепловых эффектов, их сопоставление и систематику, установление закономерностей, позволяющих определять тепловые эффекты для процессов, экспериментальное определение которых невозможно. Термохимия имеет как теоретическое, так и практическое значение. С помощью теплот реакций можно получить сведения об энергии химических связей, следовательно, их прочности. Значения тепловых эффектов необходимы для расчетов химических равновесий при конструировании химической аппаратуры, в технологической практике.

В термохимии часто пользуются термохимическими уравнениями, т.е. уравнениями химической реакции, в которых указан тепловой эффект, так как тепловой эффект зависит от агрегатного состояния и кристаллической модификации реагирующих веществ. В уравнении экзотермической реакции, идущей с выделением теплоты, указывается положительный тепловой эффект ( $+Q$  кДж). В уравнении эндотермической реакции, идущей с поглощением тепловой энергии, указывается отрицательный тепловой эффект ( $-Q$  кДж). Кроме того, в термохимических уравнениях указывают

агрегатное состояние реагирующих веществ (кр – кристаллическое, г – газовое, ж – жидкое), например:



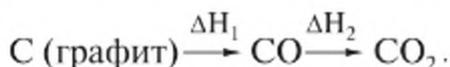
В результате химической реакции выделяется или поглощается тепловая энергия: процесс сопровождается перестройкой энергетических уровней атомов или молекул веществ, участвующих в ней, и веществ, образующихся в ходе реакции.

Тепловые эффекты химических реакций связаны с изменением внутренней энергии системы при переходе от исходного вещества к продуктам реакции.

*Первый закон термохимии* (А.Л. Лавуазье и П. Лаплас, 1780–1784) гласит: тепловой эффект образования данного соединения в точности равен, но обратен по знаку тепловому эффекту его разложения. Из закона Лавуазье–Лапласа следует невозможность построить вечный двигатель первого рода, использующий энергию химических реакций.

*Второй закон термохимии* (Г.И. Гесс, 1840): тепловой эффект химической реакции не зависит от характера и последовательности отдельных ее стадий и определяется только начальными и конечными продуктами реакции и их физическим состоянием (при  $p = \text{const}$  или при  $V = \text{const}$ ). Гесс первый принял во внимание физическое состояние реагирующих веществ, так как теплоты изменения агрегатных состояний веществ накладываются на тепловой эффект реакции, увеличивая или уменьшая его.

Пр и м е р. Образование углекислого газа  $\text{CO}_2$ :



Этот процесс состоит из двух стадий: первая – образование  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (полупродукты); вторая – сгорание  $\text{CO}$  до образования  $\text{CO}_2$  (конечные продукты). Тепловой эффект реакции равен сумме тепловых эффектов отдельных стадий, т.е.  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ . Из закона Гесса следует, что теплота образования вещества не зависит от способа его получения.

*Следствие закона Гесса:* стандартный тепловой эффект реакции равен сумме стандартных теплот образования продуктов ре-

акции за вычетом суммы стандартных теплот образования исходных веществ:

$$\Delta H^0_{298}(\text{реакции}) = \sum \Delta H^0_{298}(\text{продуктов}) - \sum \Delta H^0_{298}(\text{исх. в-в}).$$

Стандартным называется тепловой эффект реакции, протекающий при стандартных давлении 1,013 Па (760 мм рт. ст. = 1 атм) и температуре 298,15 К (25 °С). При этом вещества находятся в стандартном состоянии, т.е. наиболее устойчивом состоянии чистых жидких или кристаллических веществ при давлении  $P$ , а газы считаются идеальными.

Закон Гесса позволяет рассчитывать теплоты образования нестабильных соединений и тепловые эффекты реакций, которые нельзя осуществить экспериментально. Например, невозможно определить тепловой эффект реакции горения графита до оксида СО, так как при этом всегда образуется то или иное количество СО<sub>2</sub>. Однако тепловой эффект этой реакции может быть найден по экспериментально определенным теплотам сгорания графита до СО<sub>2</sub> и сгорания СО до СО<sub>2</sub>:



По закону Гесса,  $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ , откуда  $\Delta H_2 = \Delta H - \Delta H_1 = -393,5 - (-283,0) = -110,5 \text{ кДж/моль}$ .

Значения теплот образования сводятся в специальные таблицы стандартных значений энтальпий, так как большинство процессов протекает при постоянном давлении. В таблицы внесены теплоты образования веществ даже в таких случаях, когда реально вещества в стандартных условиях существовать не могут. Например, при условии 1 атм и 25 °С водяной пар не существует, а в таблицах содержится соответствующая теплота образования. Это связано с возможностью представления данной реакции как проходящей через любую, даже воображаемую, стадию, что удобно для расчетов.

## 2.4. Теплоты образования, разложения и сгорания химических соединений

*Теплотой образования* называют теплоту, которая поглощается или выделяется при образовании химического соединения количеством вещества 1 моль из простых веществ при заданных условиях.

*Теплота разложения* — теплота, которая поглощается или выделяется при разложении химического соединения количеством вещества 1 моль на простые вещества. Согласно закону *Лавуазье—Лапласа*, теплота разложения сложного вещества равна теплоте его образования из простых веществ, что является частным случаем закона сохранения энергии.

*Теплотой сгорания* называют теплоту, которая выделяется при сгорании 1 моля вещества до образования  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и других продуктов, которые специально указываются.

Тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и суммы теплот сгорания продуктов реакции.

С помощью закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты таких реакций, которые в действительности не происходят, но интересны в теоретическом отношении. Для этого используют *метод циклов* — также одно из следствий закона Гесса. В этом случае мысленно составляют какие-либо циклы, включающие в себя как известные процессы, так и неизвестные. Затем сумму теплот цикла приравнивают к нулю.

**Пример 2.1.** Определим атомную теплоту образования, т.е. тепловой эффект реакции образования 1 моля данного соединения из отдельных атомов газообразной воды. Представим процесс образования воды из молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  состоящим из стадий образования атомов водорода и атомов кислорода, а затем из них — молекул газообразной воды.

Суммируем тепловые эффекты при полном обходе цикла и приравняем их к нулю:

$$\Delta H_1 - \Delta H_{\text{ат}} - \Delta H_2 = 0,$$

где  $\Delta H_1$  — теплота образования воды из простых веществ;  $\Delta H_2$  — сумма теплот диссоциации водорода и кислорода на атомы. Искомая атомная теплота образования воды

$$\Delta H_{\text{ат}} = \Delta H_1 - \Delta H_2.$$

Если эти величины известны, то можно определить атомную теплоту образования воды. Считая, что в молекуле все связи однопипны, найдем энергию отдельной химической связи, разделив атомную теплоту образования на число связей. Так, энергия связи O–H равна  $\frac{1}{2} \Delta H_{\text{ат}}$  воды.

Энергии связей могут использоваться для нахождения тепловых эффектов реакций.

**Пример 2.2.** Определим тепловой эффект реакции образования 1 моль кристаллического хлорида натрия из свободных (газообразных) одноатомных ионов (энергия кристаллической решетки NaCl). Процесс образования кристаллического вещества из одноатомных ионов может идти сразу либо проходить через стадии образования сначала нейтральных атомов, а затем молекул. В результате получается замкнутый цикл. Для нахождения энергии кристаллической решетки  $E_{\text{NaCl}}$  нужно приравнять к нулю сумму тепловых эффектов при полном обходе цикла с учетом направлений отдельных процессов, входящих в цикл. Получаем:

$$E_{\text{NaCl}} = \Delta H_f(\text{NaCl}) - \Delta H_{\text{исп}}(\text{Na}) - \frac{1}{2} \Delta H_{\text{дисс}}(\text{Cl}_2) - \Delta H_{\text{ион}}(\text{Na}) - \Delta H_{\text{ион}}(\text{Cl}).$$

## 2.5. Теплоемкость

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

*Среднюю теплоемкость* можно рассчитать, если известна теплота  $q$ , которая изменяет температуру системы на  $\Delta T = T_2 - T_1$ :

$$C_{\text{ср}} = q / \Delta T.$$

*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

$$C_{\text{м}} = C_{\text{уд}} M,$$

где  $M$  – молекулярная масса.

Теплоемкость не является функцией состояния системы, а зависит от характера процесса. Табличные значения теплоемкостей также 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. Чаще используются формулы вида

$$C_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2;$$

$$C_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3;$$

$$C_{p,i} = a_i + b_i T + c'_i / T^2,$$

где  $a_i, b_i, c_i, c'_i, d_i$  – числовые 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 также 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 ткани . . . . .	1,68
Мышечная ткань . . . . .	3,48
Жировая ткань (содержащая 20–30% воды) . . . . .	2,97
Плотная кость . . . . .	1,25
Пористая кость . . . . .	2,97
Жирное мясо . . . . .	2,97

Теплоемкость мяса (без костей) может быть определена в зависимости от содержания в нем воды, 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 теплотока 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/(м<sup>2</sup>·К); жировой ткани – около 5,8 Вт/(м<sup>2</sup>·К); нежирного мяса – около 2,0 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Теплоемкость мяса рыбы при температурах от 0 до 30 °С 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 0 °С – уменьшается. Чем больше объемная масса продукта, тем выше коэффициенты температуро- и теплопроводности.

Зависимость между объемной массой и указанными выше коэффициентами для измельченного рыбного фарша, фарша в брикетах и котлетной массы дана в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Продукт	Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент при $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	
		температуро- провод- ности, м <sup>2</sup> /с	теплопровод- ности, Вт/(м·К)
Измельченный фарш	940	197	0,58
Фарш в брикетах	980	200	0,62
Котлетная масса	1020	222	0,72

## 2.6. Второе начало термодинамики

Разность энтальпий данного процесса, данной конкретной реакции еще не определяет возможности ее протекания в данных конкретных физических условиях. Изменение химической энергии зависит от условий, поэтому развитие химических реакций, как и всех остальных процессов (например, тепловых), определяется *вторым законом термодинамики*.

*Второй закон термодинамики*, так же как и первый, является постулатом и формулируется на основе обобщения большого числа опытных фактов. Первый и второй законы термодинамики различаются по степени общности. Область приложения второго закона более ограничена — он применим лишь для систем, состоящих из достаточно большого числа частиц.

Второй закон термодинамики устанавливает возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов. На его основе можно говорить о неуничтожимости энергии для тех или иных процессов. Но нельзя сказать, могут ли эти процессы протекать в определенных условиях. При реализации соответствующих процессов переход энергии из одной формы в другую осуществляется в эквивалентном количестве. Между тем зная направление процессов, в том числе химических реакций, можно прогнозировать направление процесса, не прибегая к дополнительному опыту, и определить, как нужно изменить условия, чтобы направить процесс нужным образом.

Как известно, в ходе самопроизвольного процесса система приближается к состоянию равновесия, из которого она не может

выйти самопроизвольно. Чтобы вывести систему из этого состояния, необходимо оказать на нее внешнее воздействие. Только в таком случае возможен процесс, удаляющий систему от состояния равновесия. Это процесс несамопроизвольный (вынужденный). Наблюдения над различными природными процессами показывают, что несамопроизвольные процессы не могут протекать сами по себе, они обязательно сопровождаются другими процессами, носящими самопроизвольный характер.

Например, процесс падения гири на землю самопроизволен. Стоит только создать подходящие условия, допустим, разрезать нить, на которой подвешена гиря, и она упадет. Однако, чтобы поднять гирю с земли и установить ее в первоначальное положение, необходим дополнительный самопроизвольный процесс. Таким процессом может служить падение более тяжелой гири, соединенной с первой посредством нити и блока: когда тяжелая гиря опускается, более легкая будет подниматься. Поднять гирю можно также с помощью расширения сжатого газа, распрямления деформированной пружины, энергии взрыва, выделяющейся в результате самопроизвольного протекания химических реакций во взрывчатом веществе, и т.п. В определенных неизменных условиях всякий самопроизвольный процесс ведет лишь к равновесию; в этих же условиях самопроизвольный обратный процесс невозможен. При изменении условий некоторые процессы изменяют направление своего самопроизвольного протекания.

Так, плавление льда при температуре выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  протекает самопроизвольно, а при понижении температуры ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  самопроизвольным будет процесс затвердевания переохлажденной воды.

Важными процессами являются взаимопревращения теплоты и работы, причем работа и теплота неравноценны, что может быть пояснено с позиций молекулярно-кинетической теории. В случае превращения работы в теплоту происходит преобразование согласованного, направленного движения мельчайших частиц системы в беспорядочное, хаотическое движение. Если происходит превращение теплоты в работу, хаотическое движение должно перейти в направленное. Естественно, что возникновение порядка из беспорядка затруднено.

Например, если ударять молотком по массивной свинцовой плите, то можно обнаружить, что он при этом нагревается, т.е. механическая работа переходит в теплоту. Этот процесс самопроиз-

волен: направленное движение молекул, совершающих в составе молотка одинаковое поступательное движение, переходит в более интенсивное беспорядочное движение этих молекул, выражающееся в повышении температуры. Обратный процесс можно только представить. Он должен заключаться в подсакивании лежащего молотка за счет нагревания. Конечно, такой процесс никогда не происходит. Можно нагреть молоток хоть до белого каления, но теплота в работу не перейдет и молоток останется неподвижным, т.е. хаотическое движение молекул молотка не заменится их направленным движением, когда они все одновременно станут перемещаться вверх. В классической термодинамике подобные опытные факты обобщены в виде второго закона термодинамики. Еще раз подчеркнем, что доказательства здесь не требуется: термодинамика только использует и обобщает опыт, не объясняя его.

Исторически сложилось несколько формулировок второго закона термодинамики. Все они выражают одно и то же содержание, подмечая существование самопроизвольных и несамопроизвольных процессов и различие между ними. Остановимся на двух качественных формулировках второго закона:

- ◇ теплота не может сама собой переходить от менее нагретого тела к более нагретому;
- ◇ невозможен вечный двигатель второго рода, т.е. невозможна такая периодически действующая машина, которая позволяла бы получать работу только за счет охлаждения источника теплоты.

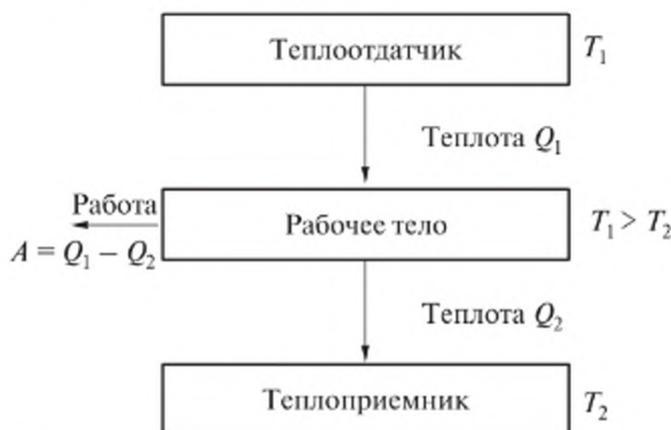
Эти формулировки тесно связаны друг с другом и вытекают одна из другой: в обеих формулировках содержатся указания на невозможность самопроизвольного протекания определенных процессов. Здесь имеется в виду, что эти процессы не являются совершенно невозможными. Они наблюдаются в действительности, и даже очень часто, но не могут протекать самопроизвольно, без компенсации. Например, при работе домашних холодильников теплота переходит от менее нагретого тела к более нагретому, но процесс протекает не самопроизвольно, а с затратой энергии электрического тока.

Согласно второму закону термодинамики, теплота может переходить в работу только при наличии разности температур и не целиком, а с определенным термическим коэффициентом полезного действия  $\eta$ :

$$\eta = \frac{A}{Q} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где  $A$  – работа, полученная за счет перехода теплоты от тела с высокой температурой  $T_1$  к телу с низкой температурой  $T_2$ ;  $Q_1$  – теплота, взятая у нагретого тела с температурой  $T_1$ ;  $Q_2$  – теплота, отданная холодному телу с температурой  $T_2$ .

Переход теплоты и выделенная работа по второму закону термодинамики представлены на рис. 2.2.



Р и с. 2.2. Схема тепловой машины по второму закону термодинамики

## 2.7. Термодинамические факторы, определяющие направление процессов. Термодинамические потенциалы

При ответе на вопросы о направлении самопроизвольных процессов, о возможности таких процессов и пределе их протекания используют два метода.

*Метод факторов интенсивности* состоит в том, что термодинамические величины, характеризующие свойства термодинамической системы, разделяют на две группы:

- ◇ интенсивные величины (факторы интенсивности), которые не зависят от количества вещества или массы системы, а при соприкосновении систем имеют тенденцию к выравниванию (давление, температура, электрический потенциал и т.п.);

- ◇ экстенсивные величины (факторы емкости), пропорциональные количеству вещества или массе, которые при этом суммируются (объем, масса, количество электричества).

Самопроизвольные процессы могут протекать в направлении выравнивания определенного фактора интенсивности. При равновесии этот фактор интенсивности имеет одинаковое значение во всех частях системы.

Так, диффузия газов протекает в направлении от больших давлений к меньшим и до тех пор, пока давления не сравняются; процесс теплопередачи идет самопроизвольно в направлении от тела с более высокой температурой к телу с меньшей температурой до тех пор, пока температуры не сравняются; электрический ток протекает от участков с более высоким электрическим потенциалом к участкам, потенциал которых ниже, а условием отсутствия электрического тока является постоянство электрического потенциала вдоль всего проводника.

Метод факторов интенсивности ограничен. При его использовании для определения направления процессов и равновесия необходимо сравнивать значения какого-либо фактора интенсивности в различных частях системы. Неодинаковость значений этой величины указывает на неоднородность системы. Для однородных систем метод факторов интенсивности неприменим.

*Метод термодинамических функций* заключается в том, что для конкретных условий существования термодинамической системы подбирается вполне определенная термодинамическая функция так, что ходу самопроизвольного процесса соответствует изменение выбранной функции в сторону увеличения или уменьшения, а достижению состояния равновесия — ее максимальное либо минимальное значение.

Самопроизвольный процесс может протекать лишь в сторону достижения соответствующей термодинамической функции экстремального значения. При равновесии системы эта функция принимает свое экстремальное значение.

Возможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется двумя факторами: стремлением системы к понижению внутренней энергии за счет экзотермической реакции ( $-\Delta H$ ) и стремлением системы к увеличению неупорядоченности в расположении частиц за счет теплового движения, мерой которой является функция состояния  $S$ , называемая энтропией.

Энтропия представляет собой функцию параметров состояния (давление, объем, температура) и может оценить направление процесса в системе, стремящейся к равновесию, так как для идеального газа или равновесного процесса ее изменение равно нулю:  $\Delta S = 0$ . В случае обратимого процесса энтропия стремится к максимальному значению.

Если  $\Delta H$  незначительно зависит от температуры, то энтропия с повышением температуры существенно возрастает.

Так как энтропия является функцией состояния, ее изменение зависит от начального и конечного состояний системы в каком-либо процессе, но не зависит от характера процесса. Процесс может быть обратимым или нет – все равно изменение энтропии в случае определенных начальных и конечных состояний остается неизменным. Это позволяет подсчитывать изменение энтропии в ходе любого процесса, заменяя его хотя бы воображаемым обратимым процессом, но с такими же исходным и конечным состояниями. Изменение энтропии при этом будет одинаковым.

Энтропия правильно образованного кристалла чистого вещества при температуре абсолютного нуля  $S_0$  равна нулю. Зная это, можно произвести расчет абсолютной энтропии. Действительно, если за начальное состояние принять состояние чистого кристаллического вещества при температуре, равной абсолютному нулю, то выражение

$$\Delta S = S - S_0$$

обращается просто в  $S$ .

## 2.8. Действие закона термодинамики в общественном питании

Основу технологических процессов пищевых производств составляют законы сохранения энергии и массы.

В соответствии с общим законом сохранения энергии количество энергии, введенной в процесс (приход), равно количеству выделенной энергии (расход). Согласно этому закону, энергетический баланс (на примере теплового баланса) имеет следующее уравнение:

$$Q_{\text{п}} = Q_{\text{р}} + Q_{\text{пот}},$$

где  $Q_{\text{п}}$  – подводимое количество теплоты, Дж;  $Q_{\text{р}}$  – количество теплоты, расходуемой на нагрев продукта, Дж;  $Q_{\text{пот}}$  – количество потерь теплоты, Дж. Это уравнение справедливо для процессов, протекающих в установившемся режиме и без выделения или поглощения теплоты, за счет химических реакций.

В соответствии с законом сохранения массы масса поступающих на проведение процесса веществ равна массе веществ, получаемых в результате проведения процесса, и их потерь. Основное уравнение материального баланса имеет вид

$$G_{\text{п}} = G_{\text{пол}} + G_{\text{пот}},$$

где  $G_{\text{п}}$  – масса поступающих на проведение процесса веществ, кг;  $G_{\text{пол}}$  – масса веществ, получаемых в результате проведения процесса, кг;  $G_{\text{пот}}$  – масса потерянных при проведении процесса веществ, кг.

Теплота, необходимая для проведения процесса, расходуется на увеличение энтальпии системы, которое сопровождается повышением ее температуры. Для процессов, происходящих в изобарных условиях (давление постоянно) и протекающих без изменения агрегатного состояния, справедливо уравнение

$$dH = dQ = c dt,$$

где  $dH$  – приращение энтальпии системы, Дж/кг;  $dQ$  – подводимая к единице массы системы теплота, Дж/кг;  $c$  – удельная теплоемкость системы, Дж/(кг·К);  $dt$  – приращение температуры системы, °С.

**В общественном питании** при определении энергетических затрат, расхода пара, воды, хладоагентов используют тепловые балансы. Они позволяют установить коэффициент полезного действия (кпд) теплообменных аппаратов.

В основе теплового баланса лежит закон сохранения энергии и сохранения массы вещества. В общем виде тепловой баланс может быть представлен следующим уравнением:

$$Q_{\text{и}} = Q_{\text{п}} + Q_{\text{т}} + Q_{\text{а}} + Q_{\text{о}},$$

где  $Q_{\text{и}}$  – количество теплоты, передаваемой от ее источника, Дж;  $Q_{\text{п}}$  – количество теплоты, необходимой для нагрева продукта и доведения его до готовности, Дж;  $Q_{\text{т}}$  – количество теплоты, переданной теплоносителю, Дж;  $Q_{\text{а}}$  – количество теплоты, восприня-

той аппаратом, Дж;  $Q_0$  – количество теплоты, потерянной в окружающую среду, Дж.

Количество теплоты  $Q$ , воспринимаемой любым телом, в изобарном процессе зависит от массы тела  $G$  и приращения его энтальпии  $\Delta H$ , Дж/кг:

$$Q = G \Delta H.$$

В свою очередь энтальпия, или теплосодержание тел, которые не изменяют при теплообмене своего агрегатного состояния, при постоянном давлении равна произведению теплоемкости тела на его температуру:

$$H = ct.$$

Количество теплоты для нагрева и доведения продукта до готовности определяют по формуле

$$Q_{\Pi} = Q_{\Pi} + Q_{\Gamma} = G_{\Pi} (H_{\text{к}} + H_{\text{н}}) + D_{\text{в}} r = G_{\Pi} (c_{\text{к}} t_{\text{к}} - c_{\text{н}} t_{\text{н}}) + D_{\text{в}} r,$$

где  $Q_{\Pi}$  – количество теплоты, необходимой для нагрева продукта, Дж;  $Q_{\Gamma}$  – количество теплоты, необходимой для доведения его до готовности, Дж;  $G_{\Pi}$  – масса продукта, кг;  $H_{\text{к}}$ ,  $H_{\text{н}}$  – соответственно конечная и начальная энтальпия продукта, Дж/кг;  $D_{\text{в}}$  – количество образовавшегося (вторичного) пара, кг;  $r$  – теплота парообразования, Дж/кг;  $c_{\text{к}}$ ,  $c_{\text{н}}$  – соответственно конечное и начальное значения удельной теплоемкости продукта, Дж/(кг·К);  $t_{\text{к}}$ ,  $t_{\text{н}}$  – соответственно конечная и начальная температуры продукта, °С. Если кипения не происходит, множитель  $c_{\text{к}} t_{\text{к}} - c_{\text{н}} t_{\text{н}}$  в формуле равен нулю.

В общественном питании период нагрева среды, в которой находится продукт, до конечной температуры или до температуры готовности продукта называют *периодом разогрева*. Он проходит как неустановившийся период тепловой обработки. Период доведения продукта до кулинарной готовности при неизменной температуре среды, в которой он находится, называют *периодом установившегося теплообмена*; этот период не является стационарным, так как температура продукта продолжает изменяться.

Количество теплоты, необходимой для нагрева теплоносителя, определяют по формуле

$$Q_{\Gamma} = G_{\Gamma} (c_{\text{т.к}} t_{\text{т.к}} - c_{\text{т.н}} t_{\text{т.н}}),$$

где  $G_{\Gamma}$  – масса теплоносителя, кг;  $c_{\text{т.к}}$ ,  $c_{\text{т.н}}$  – соответственно конечное и начальное значения удельной теплоемкости теплоносителя,

Дж/(кг·К);  $t_{т.к}$ ,  $t_{т.н}$  – соответственно конечная и начальная температуры теплоносителя, °С.

Аналогичный вид имеет формула для определения количества теплоты, необходимой для нагрева аппарата. В ней только используются показатели массы, теплоемкости и температуры самого аппарата. Потери в окружающую среду определяют по формуле

$$Q_0 = aS\Delta t\tau,$$

где  $Q_0$  – количество теплоты, потерянной в окружающую среду, Дж;  $a$  – коэффициент теплоотдачи от аппарата к окружающей среде, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  – поверхность аппарата, м<sup>2</sup>;  $\Delta t$  – средняя разность температур между аппаратом и окружающей средой, °С;  $\tau$  – продолжительность теплообмена, с.

Теплоту, затрачиваемую на нагрев продукта и доведение его до кулинарной готовности, можно считать полезной.

Если в качестве теплоносителя используется пар, то уравнение теплового баланса будет иметь вид

$$G_{п}c_{п}t_{п} + D_{г}H_{г} = G_{к}c_{к}t_{к} + D_{к}c_{к.к}t_{к.к},$$

где  $D_{г}$  – количество греющего пара, кг;  $H_{г}$  – энтальпия греющего пара, Дж/кг;  $D_{к}$  – количество конденсата, кг ( $D_{к} = D_{г}$ );  $c_{к.к}$  – конечная удельная теплоемкость конденсата, Дж/(кг·К);  $t_{к.к}$  – конечная температура конденсата, °С.

При жарке жир непосредственно контактирует с греющей поверхностью и поверхностью продукта, подвергаемого жарке, выполняя роль теплоносителя. Плавление жиров как теплообменный процесс, происходящий с изменением агрегатного состояния, осложняется тем, что большинство из них не имеет определенной постоянной температуры плавления и затвердевания, так как в состав жиров входят различные легкоплавкие и тугоплавкие жирные кислоты. При этом процесс плавления жиров длительный, поскольку они имеют очень низкие тепло- и температуропроводность.

Количество теплоты  $Q$ , Дж, необходимой для плавления жира, можно определить по формуле

$$Q = G_{ж}(q_{пл.ж} + c_{ж}t_{ж}),$$

где  $G_{ж}$  – количество жира, кг;  $q_{пл.ж}$  – удельная теплота плавления жира, Дж/кг;  $c_{ж}$  – удельная теплоемкость расплавленного жира, Дж/(кг·К);  $t_{ж}$  – температура расплавленного жира, °С.

## 2.9. 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 изменения 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 изменением 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

$$dQ = K \Delta t S d\tau,$$

где  $K$  – коэффициент теплопередачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\Delta t$  – разность температур между нагреваемой средой и греющим агентом, или

температурный напор, °С;  $S$  – площадь поверхности теплообмена, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – продолжительность теплообмена, с.

Основное уравнение теплопередачи не может применяться лишь при 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 счет целенаправленного проведения различного рода физико-химических процессов (химические реакции с поглощением или выделением теплоты, взаимодействие жидкостей и газов с твердыми или жидкими телами, сжатие или расширение газов, испарение жидкостей и т.д.). В качестве теплоносителей служат 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.

**Виды теплообмена.** Наука о теплопередаче различает три способа распространения теплоты – теплопроводность, конвекцию и тепловое излучение, которые протекают во многих случаях одновременно и совместно или один из них сопутствует другому. Абстрактно можно рассмотреть их отдельно.

*Передача теплоты теплопроводностью* обеспечивается за счет беспорядочного (теплового) движения микрочастиц, которые при этом непосредственно соприкасаются друг с другом. В твердых телах теплопроводность является основным видом переноса теплоты и осуществляется в результате колебаний атомов в кристаллических решетках или перемещения свободных электронов в ме-

таллах. В газах и жидкостях теплопроводность существует за счет движения молекул. В чистом виде она наблюдается только при отсутствии конвекции.

Во многих случаях при расчетах теплообменных аппаратов пренебрегают теплопроводностью газов и жидкостей. Для изучения процессов теплопередачи в тепловых аппаратах, применяемых в общественном питании, наибольшее значение имеет перенос теплоты через стенки, перегородки, разделяющие теплообменные среды, а также через изоляционные материалы. При этом температурное поле можно рассматривать как одномерное, поскольку толщина стенок и изоляции в большинстве случаев значительно меньше, чем их высота и длина.

*Передача теплоты конвекцией* имеет место между поверхностью твердого тела и окружающей средой за счет перемещения, перемешивания макрочастиц в объеме газа или жидкости. Конвекция возможна только в газах или жидкости, и ей всегда сопутствует теплопроводность. Конвекцию подразделяют на свободную, или естественную, и вынужденную. При свободной конвекции перемещение частиц обусловлено исключительно разностью плотностей газа или жидкости в различных точках занимаемого ими объема. Вынужденная конвекция возникает при принудительном перемещении жидкости или газа, создаваемом насосами, компрессорами, мешалками.

Коэффициент теплоотдачи показывает количество теплоты, отданной или воспринятой  $1 \text{ м}^2$  поверхности за  $1 \text{ с}$  при разности температур  $1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

*Тепловое излучение, или лучистый теплообмен*, представляет собой перенос теплоты электромагнитными волнами различной длины. При тепловом излучении происходит превращение тепловой энергии в лучистую и лучистой в тепловую. Этот способ переноса теплоты возможен между твердыми, жидкими и газообразными телами. Длина волн теплового излучения лежит в невидимой (инфракрасной) части спектра в пределах  $0,8\text{--}800 \text{ мкм}$ . Тепловое излучение имеет ту же природу, что и световое излучение, и подчиняется общим законам физики. В однородном пространстве оно распространяется прямолинейно. Попадая на тело, оно частично им поглощается, частично отражается и частично проходит сквозь тело без изменений.

**Теплофизические закономерности процессов варки и жарки.** Для общественного питания основными тепловыми процессами являются варка и жарка. В основе их лежит воздействие теплоты на продукт. При варке и жарке происходят диффузионные, экстрактивные, сорбционные, коагуляционные процессы, а также процессы влагопереноса и растворения.

*Сущность процесса варки* заключается в тепловой обработке продуктов в кипящей жидкости или в атмосфере водяного пара с целью доведения продукта до кулинарной готовности. Процесс варки в жидкости принято разбивать на два этапа. *Первый этап* заключается в нагревании жидкости до температуры кипения и носит стационарный характер. *Второй этап*, условно называемый стационарным, заключается в нагреве продукта до требуемой температуры.

Одним из определяющих параметров, характеризующих эффективность процесса, является его скорость или его продолжительность протекания. Продолжительность процесса зависит в основном от удельной поверхности варочного аппарата (емкости). При одинаковых объемах варочных емкостей максимальная длительность нагревания жидкости до температуры кипения будет у тех из них, у которых диаметр равен рабочей высоте или превышает ее. Продолжительность процесса нагрева жидкости до температуры кипения без учета тепловых потерь можно представить уравнением

$$\tau = Gc(t_k - t_n)/(KS\Delta t_{cp}),$$

где  $G$  – количество жидкости, кг;  $c$  – удельная теплоемкость жидкости, Дж/(кг·К);  $t_k$  и  $t_n$  – соответственно температура кипения и начальная температура жидкости, °С;  $S$  – рабочая поверхность варочного аппарата, м<sup>2</sup>.

Сокращения продолжительности нагревания можно достигнуть за счет увеличения коэффициента теплопередачи  $K$  и средней разности температур  $\Delta t_{cp}$ . Максимально возможную разность температур целесообразно поддерживать на первом этапе варки. Нагрев продукта до требуемой температуры (второй этап) зависит от ряда факторов. При передаче теплоты от жидкости к продукту в процессе варки основное значение имеет свободная (естественная) конвекция. Немаловажную роль играют свойства теплоносителя и условия его подвода, свойства самого продукта – теплоем-

кость, теплопроводность, структура, размер, форма и т.д. Так же, как при нагреве жидкости в варочной емкости, важна удельная поверхность продукта. При заданном объеме продукта его удельная поверхность тем больше, чем ближе его форма пластине. Наименьшая удельная поверхность, т.е. наихудшие условия для нагрева продукта, создаются в том случае, если куски имеют форму куба.

Согласно теории нестационарного теплообмена, продолжительность нагрева продукта, воспринимающего теплоту от окружающей его среды (теплоносителя), выражается функциональной зависимостью

$$Fo = f(Bi),$$

где  $Fo$  – критерий Фурье;  $Bi$  – критерий Био.

Если заменить критерий  $Fo$  на величины, в него входящие, то можно записать:

$$\tau = f(Bi; l^2/a),$$

где  $l$  – линейный размер продукта, м;  $a$  – коэффициент температуропроводности продукта,  $m^2$ .

Критерий Био имеет вид

$$Bi = al/g,$$

где  $a$  – коэффициент теплоотдачи от жидкости к продукту,  $Вт/(m^2 \cdot K)$ ;  $g$  – коэффициент теплопроводности продукта,  $Вт/(m \cdot K)$ .

Соблюдая ряд неперемных условий процесса варки, можно сократить потери питательных веществ, в том числе и витаминов. К таким условиям относятся: обеспечение быстрого прогрева жидкости до момента закипания; варка продукта при спокойном (умеренном) кипении без выкипания жидкости (за исключением варки в вакууме). Кроме того, продолжительность варки не должна превышать времени, которое требуется для доведения продукта до кулинарной готовности.

*Жарка* – процесс приготовления продукта, когда кулинарная готовность продукта характеризуется наличием специфической корочки. По теплообменным процессам жарка бывает двух видов. **Первый вид** – жарка проходит на открытой греющей поверхности путем контакта продукта с этой поверхностью (с использованием жира как промежуточной среды и без него).

Второй вид жарки осуществляется без непосредственного контакта продукта с греющей поверхностью. Жарка проходит при контакте с теплоносителем (греющей средой), в качестве которого может быть использован расплавленный жир (фритюр) или воздух (выпекание). Как теплофизический процесс жарка в жире аналогична варке в жидкости, а жарка в атмосфере воздуха не имеет принципиальных отличий от варки в атмосфере перегретого пара.

При наличии общих черт между варкой и некоторыми видами жарки существует одно принципиальное различие. Оно заключается в том, что при варке практически не происходит кипения воды в продукте, а при жарке оно неизбежно, так как имеет место существенный температурный перепад между теплоносителем или греющей поверхностью и температурой кипения. Такого температурного перепада при других видах варки нет, за исключением варки в атмосфере перегретого пара.

Процесс жарки более сложный, чем процесс варки. При варке весь продукт, как правило, находится в жидкости или в атмосфере пара, имеющих практически одинаковую температуру во всех слоях. При жарке нагрев производится либо с одной стороны продукта (жарка путем контакта продукта с греющей поверхностью), либо со всех сторон, но в среде, часто имеющей разную температуру в разных слоях (жарка во фритюре и в жарочных шкафах).

При тепловых расчетах для всех случаев жарки без учета потерь можно исходить из уравнения теплового баланса

$$Gc(t_k - t_n)\tau + DH = KS\Delta t_{cp}\tau,$$

где  $G$  – масса продукта, кг;  $c$  – удельная теплоемкость продукта, Дж/(кг·К);  $t_k$  и  $t_n$  – соответственно конечная и начальная температуры продукта, °С;  $D$  – количество испарившейся влаги, кг;  $H$  – энтальпия пара, образовавшегося при жарке, Дж/кг;  $K$  – коэффициент теплопередачи от греющей поверхности или греющей среды к продукту, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $S$  – поверхность нагрева, м<sup>2</sup>;  $\Delta t_{cp}$  – средняя температура между греющей средой и продуктом, °С;  $\tau$  – продолжительность процесса, с.

*Процессы охлаждения, замораживания и размораживания* имеют большое значение для предприятий общественного питания. За счет охлаждения и замораживания расширяется ассортимент быстрозамороженных блюд и кулинарных изделий, которые при температуре 0–4 °С можно хранить 3–7 суток без снижения их пи-

шевой ценности. В процессах охлаждения и замораживания используют хладоносители (охлаждающие агенты, хладоагенты) – жидкие или газообразные среды, имеющие низкую температуру. Во всех процессах охлаждения теплота от продукта переходит к хладоносителю. В качестве хладоносителей в общественном питании используют чаще всего воздух, воду, хладон, растворы NaCl или CaCl<sub>2</sub>, льдосоляную смесь и т.д. При охлаждении продукции до 0 °С не наблюдается изменения ее агрегатного состояния. При температуре ниже 0 °С происходит замораживание влаги, т.е. имеет место теплообменный процесс с изменением агрегатного состояния продукта. В связи с этим теплообменные процессы при замораживании проходят в два этапа: на первом этапе продукт охлаждается до криоскопической температуры, на втором этапе влага в продукте превращается в лед.

Для составления теплового (энергетического) баланса при охлаждении и замораживании продуктов пренебрегают тепловыми потерями и потерями продукта, так как они весьма незначительны.

Тепловой баланс при охлаждении продукта за счет применения льда будет иметь вид

$$G_{\text{п}} c_{\text{п}} (t_{\text{н.п}} - t_{\text{к.п}}) = G_{\text{л}} (q_{\text{л}} + c_{\text{в}} t_{\text{к.в}}),$$

где  $G_{\text{п}}$  – масса продукта, кг;  $c_{\text{п}}$  – удельная теплоемкость продукта, Дж/(кг·К);  $t_{\text{н.п}}$  и  $t_{\text{к.п}}$  – начальная и конечная температуры продукта, °С;  $G_{\text{л}}$  – масса льда, кг;  $q_{\text{л}}$  – теплота фазового превращения (теплота плавления льда), Дж/кг;  $c_{\text{в}}$  – удельная теплоемкость воды, образовавшейся при плавлении льда, Дж/(кг·К);  $t_{\text{к.в}}$  – конечная температура этой воды, °С.

Тепловой баланс при замораживании продукта можно представить в виде уравнения

$$Q_{\text{о.п}} + Q_3 + Q_{\text{о.з}} = Q_{\text{х}},$$

где  $Q_{\text{о.п}}$  – количество теплоты, отдаваемой продуктом при охлаждении от начальной до его криоскопической температуры, Дж;  $Q_3$  – количество теплоты, отдаваемой продуктом при фазовом превращении (замораживании) воды (образование льда), Дж;  $Q_{\text{о.з}}$  – количество теплоты, отдаваемой продуктом при его охлаждении после замораживания, Дж;  $Q_{\text{х}}$  – количество теплоты, воспринятой хладоносителем, Дж; во всех случаях  $Q_3 > Q_{\text{о.з}}$ .

Рассматривая процессы охлаждения и замораживания твердых продуктов с общих позиций теории теплодинамики, можно провести аналогию между охлаждением и варкой, между замораживанием и жаркой. Различие заключается в основном в направлении теплового потока. При варке и жарке тепловой поток направлен от периферии к центру продукта, при охлаждении и замораживании наоборот. При варке перенос теплоты от теплоносителя к продукту внутри него осуществляется конвекцией и теплопроводностью, при охлаждении – то же самое, но в обратном направлении – от продукта к окружающей среде. В связи с этим коэффициент теплопередачи при охлаждении твердого продукта имеет вид:

$$K = 1/(d/\gamma + 1/a),$$

где  $d$  – толщина продукта, м;  $\gamma$  – теплопроводность продукта, Вт/(м·К);  $a$  – коэффициент теплоотдачи от продукта к хладоносителю, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Эффективность процессов охлаждения и замораживания, так же как варки и жарки, зависит от размеров и формы продукта. Они в значительной мере влияют на продолжительность замораживания, которая в свою очередь обуславливает качество замороженных продуктов. Сократить продолжительность замораживания продуктов можно путем понижения температуры окружающей среды: чем ниже эта температура, тем меньше происходит химических изменений в продукте, тем меньше потери его питательной и пищевой ценности.

В общественном питании процесс размораживания продукции является одним из основных, так как значительная часть сырья и полуфабрикатов поступает на предприятия в замороженном виде. Процесс размораживания продукта проходит с изменением его агрегатного состояния – лед переходит в воду. Процесс теплообмена в этом случае складывается из двух стадий: теплота подводится к замороженному продукту, а затем переносится за счет теплопроводности от периферии продукта к его центру. На границе раздела теплоносителя и продукта образуется слой, в котором лед перешел в воду. Этот слой по мере нагрева продукта увеличивается от периферии к центру. Перенос теплоты при размораживании, как и при всех других теплообменных процессах, в значительной мере определяется коэффициентом теплопередачи

$$K = 1 / (1/a + \sigma_p/\gamma_p + \sigma_3/\gamma_3),$$

где  $a$  – коэффициент теплоотдачи от греющей среды к продукту, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\sigma_p, \sigma_3$  – соответственно толщина размороженного и замороженного слоев продукта, м;  $\gamma_p, \gamma_3$  – соответственно коэффициент теплопроводности размороженного и замороженного слоев продукта, Вт/(м·К).

Количество теплоты, переданное от теплоносителя к размораживаемому продукту, расходуется на плавление льда и на нагрев продукта до требуемой температуры. Следовательно, можно записать уравнение

$$KS\Delta t_{\text{ср}}\tau = G_{\text{л}}q_{\text{л}} + G_{\text{п}}(t_{\text{к.п}} - t_{\text{н.п}}),$$

где  $S$  – поверхность контакта продукта с теплоносителем, м<sup>2</sup>;  $\Delta t_{\text{ср}}$  – средняя разность температур между продуктом и теплоносителем, °С;  $\tau$  – продолжительность процесса;  $G_{\text{л}}$  – количество расплавленного льда, кг;  $q_{\text{л}}$  – теплота плавления льда, Дж/кг;  $G_{\text{п}}$  – количество размораживаемого продукта, кг;  $t_{\text{к.п}}$  и  $t_{\text{н.п}}$  – конечная и начальная температуры продукта, °С.

Данные для расчета  $a$ ,  $\gamma$  и  $K$  определяются экспериментально. Значения этих величин колеблются в широких пределах в зависимости от вида, свойств, размеров и формы продуктов.

Размораживание продуктов по возможности должно проходить быстро. Установлено, что при быстром размораживании правильно замороженный продукт в значительной мере сохраняет свойства, присущие ему до замораживания, сокращаются потери его массы. Практикой установлено, что размораживание таких продуктов, как мясо, рыба, творог, следует осуществлять при температуре окружающей среды 15–25 °С.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

### *Теоретические вопросы*

1. Чем ограничивается применение термодинамического метода?
2. Приведите примеры термодинамических систем, имеющих различную окружающую среду.
3. Приведите примеры гомо- и гетерогенных систем, где бы вода играла роль а) среды; б) фазы.
4. Какие признаки имеет экзотермическая реакция? Приведите примеры.

- Какие виды энергии не учитываются при определении внутренней энергии термодинамической системы?
- Какое значение принимает внутренняя энергия в случае кругового процесса и почему?
- Почему при участии в реакции тел в различных агрегатных состояниях изменением объема твердых и жидких тел можно пренебречь?
- Для чего нужны значения теплот химических реакций?
- При каком соотношении энтальпий системы в исходном  $H_{\text{исх}}$  и конечном  $H_{\text{кон}}$  состоянии их разность имеет: а) положительное значение, б) отрицательное значение?
- Зависит ли изменение энтальпии системы от температуры?
- В чем заключается неравноценность теплоты и работы?
- Почему при данных условиях самопроизвольно могут протекать только процессы, приводящие к равновесию?

#### Задачи

- В стандартных условиях (25 °С, 1 атм) теплота сгорания щавелевой кислоты до воды (ж) и углекислого газа (г) равна 252 кДж/моль; теплота сгорания графита до оксида углерода (IV) (г) равна 395 кДж/моль; теплота сгорания газообразного водорода до воды (ж) равна 286 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования щавелевой кислоты.

О т в е т: -824 кДж/моль.

- Определите тепловой эффект реакции  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (корунд) +  $3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (кр) +  $\Delta H^0_x$   
при 298 К и нормальном давлении.

О т в е т: -537,4 кДж.

# ГЛАВА 3 РАСТВОРЫ

## 3.1. Общая характеристика растворов. Концентрация растворов. Вода как растворитель

*Раствором* называют находящуюся в состоянии равновесия гомогенную систему переменного состава из двух и более компонентов. Из-за непостоянства состава у растворов и неприменимости к ним основных химических законов растворы приближаются к механическим смесям. С химическими соединениями их роднят однородность, довольно значительные объемные и энергетические эффекты, сопровождающие процесс растворения многих веществ.

Первые обширные работы по изучению растворов провел М.В. Ломоносов, который также наметил программу исследования растворов, сохранившую свою актуальность и до настоящего времени.

Молекула воды образуется из двух атомов водорода и атома кислорода. Угол между связями составляет  $104,5^\circ$ . В результате асимметрии в распределении электронов вокруг атома кислорода центр отрицательного электрического заряда (неподеленной пары) электронного облака не совпадает с центром положительного заряда атома кислорода. Это приводит к появлению большого электрического дипольного момента молекулы воды, определяющего ее полярные свойства и хорошую растворимость полярных веществ в воде и низкую растворимость неполярных.

В зависимости от сродства к воде функциональные группы растворимых частиц подразделяются на следующие:

- ◇ гидрофильные (притягивающие воду), легко сольватируемые водой (гидроксильная  $-\text{OH}$ , аминогруппа  $-\text{NH}_2$ , тиольная  $-\text{SH}$ , карбоксильная  $-\text{COOH}$ );

- ◇ гидрофобные (отталкивающие воду), к которым относятся углеводородные радикалы:  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n -$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5 -$ ;
- ◇ дифильные, к которым относят такие вещества, как аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, молекулы которых содержат как гидрофильные, так и гидрофобные группы.

При растворении дифильных веществ происходит изменение структуры воды в результате взаимодействия с этими группами. Степень упорядочения молекул воды, расположенных близко к гидрофобным группам, увеличивается, и контакт молекул воды с гидрофобными группами сводится к минимуму. Гидрофобные группы, ассоциируясь, выталкивают молекулы воды из области своего расположения. В глобулярных белках (альбумине, глобулине) уменьшение контакта гидрофобных групп с молекулами воды осуществляется в результате сворачивания полипептидных цепей в более компактные структуры. При этом значительная часть гидрофобных групп оказывается внутри глобулы, а гидрофильные группы – снаружи.

По агрегатному состоянию растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Например, смеси газов (воздух) являются газообразными растворами; растворы солей в воде – жидкими; сплавы золота с медью, никеля с медью – твердыми.

Любой раствор состоит из растворенных веществ и растворителя. Растворителем обычно считают тот компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы (твердое вещество) растворителем считается вода. Многие химические процессы протекают лишь при условии, что участвующие в них вещества находятся в растворенном состоянии.

*Растворами низкомолекулярных соединений* называют растворы веществ с молекулярной массой меньше 5000 г/моль.

*Растворами высокомолекулярных соединений* называют растворы веществ с молекулярной массой больше 5000 г/моль.

По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворы низкомолекулярных соединений подразделяют на два класса:

- ◇ растворы электролитов – растворы диссоциирующих на ионы веществ – солей, кислот, оснований, амфолитов ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Электрическая проводимость растворов электролитов выше, чем растворителя;

- ◇ растворы неэлектролитов – растворы веществ, практически не диссоциирующих в воде, например растворы сахарозы, глюкозы. Электрическая проводимость растворов неэлектролитов практически такая же, как у растворителя.

Растворы низкомолекулярных соединений – электролитов и неэлектролитов – в отличие от коллоидных растворов называют *истинными*. Истинные растворы характеризуются гомогенностью состава и отсутствием поверхности раздела между растворенными веществами и растворителями. Размер растворенных частиц – ионов и молекул –  $10^{-9}$  м.

Большинство высокомолекулярных соединений – полимеры, макромолекулы которых состоят из большого количества повторяющихся групп – мономерных звеньев, соединенных между собой химическими связями. Растворы высокомолекулярных соединений, в состав которых входит большое количество функциональных групп, способных к ионизации, называют *растворами полиэлектролитов*. К полиэлектролитам относятся поликислоты (полиадениловая кислота и др.), полиоснования (полилизин), полиамфолиты (белки, нуклеиновые кислоты). Свойства растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений существенно различаются.

Природа процесса растворения сложна. Образование растворов всегда связано с теми или иными физическими процессами.

*Диффузия* – самопроизвольное распределение частиц одного вещества между частицами другого – определяет скорость растворения в отсутствие перемешивания. Благодаря диффузии частицы удаляются с поверхности растворяемого вещества и равномерно распределяются по всему объему растворителя.

Однако нельзя лишь физическими процессами объяснить неодинаковую растворимость веществ в различных растворителях. Растворение сопровождается образованием химических связей частиц растворяемого вещества и растворителя. Этот процесс называется *сольватацией*, а в частном случае, когда растворителем выступает вода, – *гидратацией*. В зависимости от природы растворенного вещества сольваты (гидраты) могут образоваться в результате физических взаимодействий: ион-дипольного взаимодействия (при растворении веществ с ионным типом связи); диполь-дипольного взаимодействия (при растворении органических веществ).

Химическое взаимодействие частиц в растворе может осуществляться за счет донорно-акцепторного взаимодействия: ионы растворенного вещества являются акцепторами электронов, а растворители (вода, аммиак) – донорами электронов. При этом образуются аквакомплексы. Растворение спирта в воде приводит к образованию водородных связей.

*Теплотой растворения* называют теплоту, выделяемую или поглощаемую при растворении 1 моля вещества.

Доказательствами химического взаимодействия растворенного вещества с растворителем и изменения химической природы компонентов раствора при его образовании служат тепловые эффекты и изменение окраски, сопровождающие растворение. Например, растворение в воде безводной меди сульфата белого цвета приводит к появлению интенсивной голубой окраски. Таким образом, в соответствии с современными представлениями растворение – физико-химический процесс, в котором играют роль как физические, так и химические взаимодействия.

**Концентрация раствора.** При внесении растворяемого вещества в растворитель процесс растворения идет самопроизвольно, и раствор остается *ненасыщенным*, т.е. в раствор может переходить еще некоторое количество вещества. Когда раствор становится *насыщенным*, то в такой системе неопределенно долго могут сосуществовать без каких-либо изменений раствор и избыток растворяемого вещества. Равновесное состояние может быть нарушено только в результате изменения температуры, давления или введения других веществ. В *перенасыщенном* растворе концентрация вещества выше, чем в насыщенном (при данных температуре и давлении); его можно приготовить осторожным и медленным охлаждением насыщенного при высокой температуре раствора соли слабой кислоты (тиосульфатов и ацетатов щелочных металлов). Перенасыщенный раствор представляет собой систему, находящуюся в кажущемся равновесии. Встряхивание или внесение в него кристаллов того же вещества, которое находится в растворе, или другого, например изоморфного с ним, вызывает кристаллизацию, происходит выделение избытка растворенного вещества, и раствор становится насыщенным.

*Растворимость* данного вещества равна его концентрации в насыщенном растворе (это свойство наиболее изучено). Для раз-

личных веществ она колеблется в значительных пределах. Абсолютно нерастворимых веществ не существует (например, серебро и золото незначительно растворимы в воде). Если ввести в систему, состоящую из двух несмешивающихся жидкостей, растворимое в них вещество, то оно распределится между этими жидкостями так, что при данных температуре и давлении отношение его концентрации в этих растворителях останется неизменным (независимо от общей массы распределенного вещества). Это отражает закон распределения:

$$C_1/C_2 = K,$$

где  $K$  – константа равновесия, которая в данном случае называется *коэффициентом распределения*.

На законе распределения основана экстракция – процесс извлечения вещества из раствора в слой другой, не смешивающейся с раствором жидкости (экстрагента).

Растворимость определяется тремя факторами – природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями (температурой, давлением и др.). Вследствие сложности взаимодействия частиц в растворе до настоящего времени не разработана теория, с помощью которой можно предсказывать и вычислять растворимость. Более или менее проста закономерность, выражающая зависимость свойств раствора от концентрации в тех случаях, когда раствор разбавленный. В разбавленных растворах молекулы или ионы растворенного вещества отделены друг от друга настолько большим количеством молекул растворителя, что взаимодействие между ними выражено весьма слабо и природа частиц растворенного вещества не оказывает заметного влияния на свойства раствора. Этим объясняется тот факт, что некоторые свойства разбавленных растворов определяются только концентрацией раствора, т.е. числом частиц в единице объема.

*Концентрацией раствора* называется количество (масса или объем) растворенного вещества, содержащееся в определенном количестве (массе или объеме) раствора или растворителя. Ее выражают различными способами. В химии наиболее часто применяют следующие способы:

- ◇ массовая доля растворенного вещества  $\omega$  выражается через отношение массы растворенного вещества к массе раствора (в долях единицы):

$$\omega(A) = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)},$$

где  $m(A)$  и  $m(B)$  – массы веществ  $A$  и  $B$  соответственно, г;

- ◇ процентная концентрация по массе – это отношение массы растворенного вещества к массе всего раствора, умноженное на 100%. Если раствор состоит из веществ  $A$  и  $B$ , то процентная концентрация данного раствора рассчитывается по формуле:

$$\omega\%(A) = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} 100\%.$$

Например, 5%-ный раствор гидроксида натрия содержит 5 г щелочи в 100 г раствора или, что то же самое, 5 г гидроксида натрия растворено в  $100 - 5 = 95$  г воды;

- ◇ молярная концентрация, или молярность, выражается количеством молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Например, раствор, в 1 л которого содержится 1 моль растворенного вещества, называется молярным. Если в 1 л раствора содержится 0,1 моля вещества, то он называется децимолярным, содержащий 0,01 моля вещества – сантимольным, 0,001 моля вещества – миллимолярным. Размерность молярной концентрации – моль/л. Молярность раствора обычно обозначается буквой  $M$ . Например, 1  $M$  NaOH – молярный раствор гидроксида натрия, 1 л такого раствора содержит 40 г щелочи; 0,01  $M$  NaOH – сантимольный раствор, 1 л его содержит 0,01 моля, т.е. 0,4 г щелочи;
- ◇ моляльная концентрация, или моляльность, – это число молей растворенного вещества, содержащееся в 1 кг растворителя. Например, одномоляльный водный раствор серной кислоты состоит из 98 г кислоты и 1 кг воды. Если в 1 кг воды растворено 0,5 моля вещества, то такой раствор называют полумоляльным. Размерность моляльной концентрации – моль/кг. Моляльность обозначается буквой  $m$ ;
- ◇ нормальная концентрация, или нормальность, выражается числом эквивалентов вещества (эkv), содержащихся в 1 л раствора. Раствор, в 1 л которого содержится один эквивалент растворенного вещества, называется *нормальным*. Если в 1 л раствора содержится 0,1 экv вещества, то он называется децинормальным, 0,01 экv – сантинормальным, 0,001 экv – миллинормальным. Нормальность обычно обозначается буквой  $n$ . Так, 1  $n$ .  $H_2SO_4$  – нормальный рас-

твор серной кислоты: 1 л такого раствора содержит 1 экв, т.е. 49 г  $H_2SO_4$ ; 0,01н. NaOH – сантинормальный раствор гидроксида натрия, 1 л его содержит 0,01 экв, т.е.  $40/100 = 0,4$  г NaOH, и т.д.

При растворении некоторых веществ имеет место *контракция* – сжатие объема системы: объем раствора получается несколько меньше суммы объемов растворяемого вещества и растворителя. Так, при смешивании 48 объемов воды с 52 объемами этилового спирта при температуре 293 К вместо 100 объемов смеси получается только 96,3. Это объясняется взаимодействием спирта и воды с образованием гидратов, а также взаимоуплотнением их молекул в пространстве.

**Вода – уникальный растворитель**, она хорошо растворяет вещества с ионной связью (соли, основные оксиды, щелочи), с полярной связью (кислотные оксиды, полярные органические соединения, такие, как сахара, альдегиды, кетоны, спирты, неорганические и органические кислоты). Такое свойство воды связано в значительной мере с ее высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon = 78,5$ ). Поскольку силы притяжения между ионами, согласно закону Кулона, меняются обратно пропорционально величине  $\epsilon$ , притяжение между ионами уменьшается почти в 80 раз при растворении ионных соединений в воде. Растворимость в воде объясняется склонностью молекул воды к образованию полярных связей с полярными функциональными группами веществ, например с гидроксидными группами спиртов и сахаров или с атомом кислорода карбонильной группы альдегидов и кетонов. Вследствие высокой полярности вода вызывает гидролиз веществ. Для воды характерно наличие ассоциатов – групп молекул, соединенных водородными связями.

Важны и другие аномальные свойства воды: высокое поверхностное натяжение, низкая вязкость, высокие температуры плавления и кипения, более высокая плотность в жидком состоянии, чем в твердом.

**В общественном питании** процессы растворения в производстве кулинарной продукции играют как вспомогательную роль, так и основную. Например, приготовление сахарных сиропов, рассолов является 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 содержание воды в продуктах, ее физиологическую роль в клетках, влияние на сохранность продуктов, характер связи с материалом, а также иметь представление о формировании кристаллов льда при замораживании. Пищевые продукты, за исключением жиров, являются 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 второй форме связи влага удерживается молекулярным силовым полем или осмотически (влага набухания). 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 набухания обычно перемещается внутри продукта и удаляется из него через стенки клеток путем диффузии.

### **3.2. Растворимость газов в жидкостях**

Газы способны растворяться в жидкостях, но не безгранично, а до некоторого предела, соответствующего образованию насыщенного раствора. После достижения состояния на-

сыщения устанавливается динамическое равновесие между раствором и находящимся над ним газом. Это равновесие характеризуется тем, что в единицу времени число молекул газа, входящих в жидкость через ее поверхность, равно числу молекул газа, выходящих из жидкости.

*Концентрация насыщенного раствора газов* — количественное выражение его растворимости в данной жидкости. На растворимость газов в жидкости оказывают влияние природа газов и жидкости, температура, давление.

Газы, молекулы которых имеют неполярную связь, лучше растворяются в неполярных растворителях (толуоле, диэтиловом эфире). И наоборот, в полярных растворителях (воде, этиловом спирте) лучше растворяются газы с полярным типом связи.

*Принцип Ле Шателье* используется для оценки влияния температуры на растворимость: характер влияния температуры определяется соответственно знаком теплового и объемного эффектов процесса растворения  $\Delta H_p$  и  $\Delta V_p$ , а степень влияния — абсолютным значением этих эффектов. Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты (вследствие сольватации их молекул). Согласно принципу Ле Шателье, растворимость газов понижается при повышении температуры и увеличивается при охлаждении.

*Закон Генри* (1803) выражает зависимость растворимости газов от давления: растворимость данного газа в жидкости пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C = Kp,$$

где  $C$  — концентрация газа в жидкости;  $K$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа;  $p$  — давление газа над раствором.

Следствия из закона Генри:

- ◇ поскольку давление газа  $p$  пропорционально его концентрации в газовой фазе  $C_r$ , то  $C_{ж} = C_r K'$ . Отношение концентрации газа, растворенного в жидкости, к концентрации его над раствором при постоянной температуре есть величина постоянная, отсюда

$$\frac{C_{ж}}{C_r} = K';$$

- ◇ объем растворенного газа не зависит от внешнего давления, поскольку при увеличении давления в одинаковое число раз возрастают концентрации растворенного газа и газа над раствором.

Таким образом, растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению. Понижение парциального давления приводит к уменьшению растворимости газа. Закон Генри справедлив только для разбавленных растворов и при малых давлениях, т.е. когда применимы законы идеальных газов. Газы, вступающие при растворении во взаимодействие с растворителями (хлороводород, аммиак, сернистый газ и др.), закону Генри не подчиняются.

При растворении смеси растворимость каждого ее компонента пропорциональна его парциальному давлению, т.е. закон Генри справедлив для каждой составной части газовой смеси. При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума. Это обусловлено тем, что изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа при очень высоких давлениях становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

Применительно к процессу растворения газов при небольших давлениях закон Генри можно сформулировать так: объем газа, растворяющегося при данной температуре в определенном количестве растворителя, не зависит от давления газа (это непосредственно следует из закона Бойля—Мариотта).

### 3.3. Взаимная растворимость жидкостей

В зависимости от природы жидкостей, составляющих систему, различают:

- ◇ системы, состоящие из смешивающихся друг с другом в любых отношениях жидкостей, при этом образуется совершенно однородный раствор (вода и этиловый спирт, вода и уксусная эссенция);
- ◇ системы, в состав которых входят жидкости, обладающие ограниченной растворимостью друг в друге (вода и анилин, вода и эфир);
- ◇ системы из практически нерастворимых друг в друге жидкостей (вода и бензин, вода и ртуть).

В качестве примера рассмотрим систему анилин—вода с ограниченной растворимостью. Если в пробирку налить немного анилина, прибавить эквивалентное количество воды и энергично встряхнуть до получения эмульсии, а затем оставить на несколько минут для отстаивания, то в пробирке образуются два слоя: свер-

ху — насыщенный раствор анилина в воде, снизу — насыщенный раствор воды в анилине (напомним, что насыщенным является такой раствор, в котором не происходит дальнейшего растворения).

При повышении температуры взаимная растворимость обычно увеличивается, что может привести к неограниченному взаимному растворению компонентов друг в друге. Температура, при которой ограниченная растворимость переходит в неограниченную, называется *критической температурой растворения*.

Взаимную растворимость можно иллюстрировать с помощью таблицы или диаграмм — *кривых расслоения*. Она также в значительной степени зависит от присутствия третьего компонента, который может оказывать существенное влияние на критическую температуру растворения. Например, анилин может неограниченно смешиваться с водой при всех температурах, если в системе присутствует достаточное количество йодида лития. Объясняется это тем, что данная соль в одинаковой мере хорошо растворима и в воде, и в анилине. Если третий компонент хорошо растворим только в одной из жидкостей, взаимная растворимость обеих жидкостей в присутствии этого компонента уменьшается, а следовательно, повышается критическая температура растворения. Например, критическая температура растворения системы фенол—вода может быть увеличена на 30 °С при добавлении 3%-ного хлорида калия. Иногда введение третьего компонента позволяет перевести однородный раствор в двухфазный. Например, для того чтобы выделить этиловый спирт из его водного раствора, достаточно добавить кристаллический поташ (карбонат калия) и энергично встряхнуть. После отстаивания раствор разделяется на два несмешивающихся слоя: первый состоит из почти безводного спирта, второй — из водного раствора соли.

### **3.4. Растворимость твердых веществ в жидкостях**

Твердые вещества, как и газы, характеризуются ограниченной растворимостью в жидкостях. При растворении твердого тела в жидкости протекают одновременно два противоположно направленных процесса:

- ◇ отрыв частиц с поверхности кристаллов растворяемого вещества и переход их в раствор (этот отрыв является результатом взаимодействия растворяемого вещества с растворителем);
- ◇ оседание частиц растворенного вещества на поверхности кристаллов и уход их из раствора.

В начале растворения скорость первого процесса больше, чем второго, но по мере увеличения концентрации частиц в растворе скорость их оседания на поверхности кристаллов также увеличивается, пока не станет равной скорости отрыва частиц. С этого момента раствор становится насыщенным.

Насыщенный раствор твердого вещества находится в состоянии динамического равновесия с кристаллами данного вещества. Указанное равновесие характеризуется тем, что скорость отрыва частиц с поверхности кристаллов равна скорости их обратного оседания. При постоянных условиях равновесие в насыщенном растворе остается неизменным: концентрация раствора и количество вещества в осадке остаются постоянными. При удалении частиц растворителя из насыщенного раствора (например, в результате испарения) происходит переход определенного количества вещества из раствора в осадок. Прибавление растворителя к насыщенному раствору вызовет, наоборот, переход некоторого количества вещества из осадка в раствор. Если при этом постоянна температура, то концентрация раствора остается постоянной, изменяется только количество вещества в осадке. Концентрация насыщенного раствора является количественным выражением растворимости вещества при данных условиях.

На растворимость твердых веществ в жидкостях влияют главным образом природа растворяемого вещества, природа растворителя, температура.

Известные правила оценки растворимости веществ носят качественный характер (они не обладают универсальностью и имеют ряд исключений) и заключаются в следующем: полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо растворяют неполярные. И наоборот, в неполярных растворителях легко растворить вещества с неполярной связью, а вещества с полярной связью не будут растворяться. Если же один компонент системы полярен, а второй имеет неполярную связь, то растворимость незначительна. С повышением температуры растворимость твердых веществ в жидкостях, как правило, увеличивается.

При растворении твердых веществ в жидкостях во многих случаях образуются пересыщенные растворы, например:

- ◇ в результате реакции между растворенными веществами с образованием малорастворимого соединения;
- ◇ при охлаждении раствора, насыщенного при более высокой температуре, до более низкой температуры.

Изменением растворимости температурой часто пользуются для очистки веществ путем перекристаллизации. Так, при остывании горячего насыщенного раствора какой-либо соли, загрязненной посторонними примесями, значительная часть соли выделится в осадок, а загрязняющие примеси останутся в растворе, поскольку последний даже на холоде не будет насыщенным раствором по отношению к этим примесям.

**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) особый 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» объясняется 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  $D_m$ ,  $m^2/s$ , градиенту концентрации  $C$ , площади по-

верхности, перпендикулярной направлению потока вещества, и времени  $\tau$ :

$$dM = -D_m (dC/dx) dS d\tau.$$

В процессах варки и жарки различаются направления распространения температуры и концентрации диффундируемого вещества. Температурный 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 *термодиффузии*. При термодиффузии процесс массообмена может быть несколько затруднен вследствие противоположных направлений движения, например, влаги и паров при 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.

### 3.5. Диффузия и осмос в растворах

В газовых и жидкостных системах частицы распределяются равномерно по всему объему. Например, если к концентрированному раствору сахара осторожно прилить чистую воду, то молекулы сахара, совершая хаотические движения за счет тепловой энергии, через некоторое время равномерно распределятся по всему объему жидкости. Одновременно молекулы воды проникают в раствор сахара, разбавляя его. Оба процесса идут самопроизвольно и до тех пор, пока не произойдет полного выравнивания концентрации сахара во всем объеме раствора.

*Диффузией* называется самопроизвольный процесс переноса вещества, в результате которого устанавливается равновесное распределение концентраций вследствие беспорядочного теплового движения молекул, атомов, ионов в газах, жидкостях или твердых телах. Скорость диффузии в газах наибольшая, а в твердых телах — наименьшая.

Как правило, диффузия частиц совершается из области большей концентрации в область меньшей концентрации, т.е. число частиц растворенного вещества, проходящих в единицу времени в сторону меньшей концентрации, больше, чем проходящих в обратном направлении.

Диффузия может быть выражена количественно через скорость диффузии, которую определяют как количество растворенного вещества  $m$ , проходящего в единицу времени  $t$  через площадь сечения  $S$ :

$$\frac{m}{t} = - \frac{RT}{N_0} \frac{S}{6\pi\eta r} \frac{\Delta C}{\Delta x},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – термодинамическая температура;  $N_0$  – постоянная Авогадро;  $\pi$  – осмотическое давление;  $\eta$  – вязкость растворителя;  $r$  – радиус диффундирующих частиц;  $\Delta C$  – изменение молярной концентрации в сосуде (градиент концентрации);  $\Delta x$  – расстояние между точками, в которых измерена концентрация.

Из уравнения видно, что скорость диффузии возрастает при повышении температуры и градиента концентрации и уменьшается при увеличении вязкости среды и радиуса диффундирующих частиц. Следовательно, вещества с большей молекулярной массой  $M$  будут иметь сравнительно малые коэффициенты диффузии  $D$ , численно равные количеству вещества, диффундирующего за единицу времени через  $1 \text{ м}^2$  поверхности раздела при градиенте концентрации, равном единице.

Диффузия также возможна, если на границе раствора и чистого растворителя (или двух растворов различной концентрации) поместить полупроницаемую перегородку – мембрану, которая свободно пропускает молекулы растворителя, но не пропускает молекулы растворенного вещества. Растворитель будет проникать в раствор, увеличивая его объем и понижая концентрацию. То же произойдет, если разделить полупроницаемой мембраной два раствора разных концентраций: растворитель будет перемещаться из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией.

*Осмозом* называется односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану в

раствор или из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией.

*Осмотическим давлением* называется гидростатическое избыточное давление, создаваемое раствором, препятствующее диффузии растворителя через полупроницаемую перегородку в раствор.

Изучение осмотического давления разбавленных растворов показало, что оно не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально молярной концентрации растворенного вещества  $C$  и абсолютной температуре  $T$ , причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной универсальной газовой постоянной  $R$ . Таким образом,

$$p_{\text{осм}} = CRT \text{ или } p_{\text{осм}}V = nRT$$

(во второй формуле концентрация  $C$  выражена числом молей  $n$  растворенного вещества в единице объема  $V$  раствора).

Второе уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа, что позволило голландскому физикохимику Я. Вант-Гоффу (1887) прийти к выводу, что осмотическое давление раствора равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало тот же объем, который занимает раствор (*закон Вант-Гоффа*).

Осмотические явления широко распространены в природе. В технике для очистки сточных вод и опреснения морской воды используют обратный осмос, происходящий при приложении к раствору давления, превышающего осмотическое. Тогда через полупроницаемую перегородку «выдавливается» чистый растворитель.

Если приготовить препарат дрожжевой культуры в дистиллированной воде, то в результате осмоса произойдет набухание дрожжевых клеток, вследствие чего изменится их внешний вид — они станут упругими и эластичными. В случае, когда количество поглощенной клеткой воды избыточно, это может привести к разрыву ее оболочки и гибели клетки.

В пищевых продуктах осмотически удерживаемая вода перемещается преимущественно в виде жидкости (диффузионный перенос); потенциалом ее переноса служит осмотическое давление.

### 3.6. Давление насыщенного пара над растворами

Давление насыщенного пара жидкости при данной температуре — величина постоянная. Испарение является эндотермическим процессом, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, повышение температуры сдвигает равновесие в сторону дальнейшего парообразования, т.е. при повышении температуры давление насыщенного пара увеличивается.

Опытным путем доказано, что давление насыщенного пара над жидкостью при постоянной температуре понижается, если в ней растворить некоторое количество другого вещества. Это объясняется межмолекулярным взаимодействием молекул растворенного вещества и растворителя: при добавлении к растворителю небольшого количества какого-либо вещества уменьшается концентрация растворителя в единице объема, а следовательно, количество молекул растворителя, покидающих поверхность раствора в единицу времени. Поэтому давление пара над раствором всегда меньше, чем над чистым растворителем, и понижение давления пара тем больше, чем больше концентрация растворенного вещества в растворе.

Французский физик Ф.М. Рауль (1887) установил, что относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества в растворе (*первый закон Рауля*):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{n + n_0},$$

где  $p_0$ ,  $p$  — давление насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором соответственно;  $n_0$ ,  $n$  — число молей растворителя и растворенного вещества соответственно. Для сильно разбавленных растворов  $n$  намного меньше  $n_0$  и им можно пренебречь.

Относительное понижение давления пара для данного раствора не зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры. Оно зависит лишь от концентрации раствора.

Строго подчиняются закону Рауля идеальные растворы. По мере повышения концентрации в большинстве растворов возникает отклонение от идеального состояния, особенно в растворах солей, кислот и оснований.

### **3.7. Температуры кристаллизации и кипения разбавленных растворов**

Известно, что растворы замерзают при более низкой температуре, а начинают кипеть при более высокой, чем температуры замерзания и кипения чистого растворителя. Измерения показали, что понижение температуры замерзания разбавленного раствора, как и повышение температуры его кипения, зависит только от концентрации раствора, но не зависит от природы растворенного вещества.

Температура кипения раствора находится в прямой зависимости от давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества. Жидкость закипает при той же температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным атмосферному давлению. Например, дистиллированная вода при атмосферном давлении замерзает при температуре 273,16 К и кипит при 373,16 К. Достаточно приготовить раствор какого-либо вещества, и давление паров воды понизится. Значит, чтобы раствор закипел, необходимо нагревание выше 373,16 К, потому что только при более высокой температуре давление пара станет равным атмосферному. Чем больше концентрация растворенного вещества, тем при более высокой температуре закипает раствор.

С понижением давления над раствором связана более низкая температура отвердевания раствора, чем чистого растворителя (при температуре отвердевания давление пара над жидкостью становится равным давлению пара над твердой фазой). Температура отвердевания раствора фиксируется по выделению из него первого кристалла твердой фазы – кристаллического растворителя (выделение в виде кристаллов даже малого количества растворителя приведет к уменьшению мольной доли растворителя в растворе). Термин «отвердевание» имеет смысл «начала замерзания». Замерзание означа-

ет полное затвердевание раствора, которое достигается при гораздо более низкой температуре, чем начало замерзания.

Так как для разбавленных растворов понижение давления пара растворителя пропорционально концентрации, то и повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания разбавленных растворов пропорциональны концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = Em; \Delta T_{\text{отв}} = Km.$$

Здесь (в отличие от закона Рауля) концентрацию указывают через моляльность  $m$ ; коэффициент пропорциональности  $E$  называется *эбуллиоскопической* постоянной: она характерна для данного растворителя и показывает, на сколько градусов повышается температура кипения при растворении 1 моля неэлектролита в 1 кг растворителя; коэффициент пропорциональности  $K$  называется *криоскопической* постоянной: она характеризует данный растворитель, показывая понижение температуры отвердевания, происходящее при растворении 1 моля вещества (неэлектролита) в 1 кг этого растворителя.

Повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания растворов неэлектролитов описывает *второй закон Рауля*, согласно которому понижение температуры отвердевания или повышение температуры кипения растворов пропорционально его моляльной концентрации. Постоянные  $E$  и  $K$  не зависят от природы растворенного вещества, а характеризуют лишь растворитель.

**Влияние процесса замораживания на свойства пищевых продуктов.** Биологические многокомпонентные системы, такие, как молоко (или кровь), замерзают при температуре ниже  $0^\circ\text{C}$ . Для нормального коровьего молока температура замерзания находится в пределах от  $-0,54$  до  $-0,58^\circ\text{C}$ . Отклонение от этой температуры означает, что молоко имеет примеси воды, т.е. разбавлено.

Клетки нативной мышечной ткани продукта и межмышечное пространство заполнено жидкостью, в которой в различном коллоидном состоянии находятся белки, минеральные и другие вещества.

При замораживании из воды, содержащейся в мышечных волокнах и межмышечном пространстве, образуется лед, который имеет больший объем, чем вода. Поэтому лед вызывает деструкцию и другие изменения мышечной ткани (рыбы, мяса и т.п.).

При температуре от 0,5 до  $-5$  °С образуется максимальное число кристаллов льда, однако при этом не вся вода замерзает; при  $-18$  °С замерзает 75 % воды; полностью раствор замерзает при  $-56$  °С. Размер кристаллов льда и место их образования зависят от скорости замораживания. При быстром замораживании кристаллы образуются в основном внутри клеток, с уменьшением скорости процесса – в межклеточных пространствах. При этом волокна обезвоживаются и между ними возникают полости.

Размеры кристаллов льда обратно пропорциональны скорости замораживания. При медленном замораживании образуется относительно небольшое число кристаллов, однако они имеют крупные размеры (ширина  $5 \cdot 10^{-4}$  см и длина  $1 \cdot 10^{-2}$  см) и значительно повреждают мышечную ткань. При быстром замораживании, наоборот, образуется очень много мелких кристаллов (шириной  $5 \cdot 10^{-6}$  см и длиной  $1 \cdot 10^{-4}$  см), которые в меньшей степени повреждают мышечную ткань.

С увеличением продолжительности замораживания в продуктах возрастают структурные изменения. При продолжительности замораживания сверх 5 мин сарколемма (клеточная плазма) повреждается, и кристаллы льда образуются сначала внутри волокон, а затем снаружи. При незначительном повреждении сарколеммы мышцы можно размораживать без потери сока. При этом вода, образовавшаяся при таянии льда, полностью поглощается белками.

В промышленных условиях скорость замораживания гораздо ниже той, которая приводит к внутриклеточному образованию льда. При такой скорости кристаллы льда появляются сначала снаружи волокон, поскольку внеклеточное осмотическое давление меньше внутриклеточного. При внеклеточном образовании льда ионная сила незамороженной внутриклеточной жидкости увеличивается и вода осмотически удаляется из переохлажденной внутренней части мышечных клеток. Выделившаяся вода замерзает на имеющиеся кристаллы льда и увеличивает их, в результате чего волокна деформируются и разрушаются. Более того, при высокой ионной силе денатурируется некоторая часть мышечных белков, чем независимо от перемещения воды можно объяснить потерю мышечными белками влагоудерживающей способности и неспособность волокон после оттаивания поглощать воду, удаленную при замораживании.

### 3.8. Процесс экстракции

*Экстракция* представляет собой извлечение одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел с помощью избирательных растворителей – экстрагентов. Экстракция из твердых тел играет большую роль в производстве сахара, растительных масел, в витаминном производстве и т.д. Экстракция из жидкостей находит применение при производстве молочной кислоты и других пищевых кислот из ферментированных растворов.

При экстракции из твердого тела существуют две фазы – жидкая и твердая. При экстракции из жидкости обе фазы жидкие. Экстракция возможна только при условии тесного контакта фаз между собой.

Процесс экстракции происходит в результате непрерывного движения молекул растворителя и растворенного вещества. Чем выше температура, тем интенсивнее это движение и тем меньше времени требуется на выравнивание концентрации во всех точках объема, занимаемого раствором. Поэтому процесс экстракции стремятся вести при возможно более высокой температуре, которая в общем случае лимитируется технологическими соображениями.

Извлечение жидкостью из пористого тела веществ, растворенных в жидкости, которая заполняет поры, определяется двумя взаимосвязанными процессами. Один из них обеспечивает подвод вещества из глубинных слоев сырья к поверхности, второй – переход этого вещества с поверхности материала в поток экстрагирующей жидкости. Интенсивность перехода вещества с поверхности частицы в поток обусловлена разностью концентраций вещества на поверхности частицы и в потоке жидкости.

По закону сохранения массы количество вещества должно быть равно тому количеству, которое подводится к единице площади тела в единицу времени в результате происходящего внутри тела диффузионного процесса. Концентрация экстрагирующей жидкости изменяется в связи с тем, что пористое тело будет отдавать экстрагирующей жидкости извлекаемое вещество.

**В общественном питании** процесс экстракции используется для извлечения ценных веществ, входящих в состав сложного твердо-

го 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 измельчить, при этом увеличивается удельная (отнесенная к единице массы сырья) активная поверхность.

Процесс экстракции – основа использования различных пряностей, добавляемых при варке и жарке мясных, рыбных, овощных продуктов, при изготовлении соусов и приправ. Вкусовые и ароматические вещества из пряностей экстрагируют в бульон или отвар.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

### *Теоретические вопросы*

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. Чем объясняется возможность повышения и уменьшения растворимости твердых веществ с ростом температуры?
7. Как изменится концентрация насыщенного раствора при добавлении некоторого количества растворителя при постоянной температуре?
8. Как влияет полярность веществ на их взаимную растворимость?
9. В результате какого процесса происходит засахаривание варенья?
10. Опишите осмотические процессы, происходящие при заваривании пакетированного чая.
11. Что такое процесс экстракции? Какую роль он играет в общественном питании? Приведите пример.
12. Как можно понизить давление насыщенного пара?
13. Как влияет увеличение концентрации раствора на давление насыщенного пара?
14. Чем объясняется тот факт, что повышение температуры кипения и понижение температуры отвердевания раствора не зависят от природы вещества?
15. Благодаря чему происходит очищение воды при многократных циклах ее замораживания и размораживания?

#### *Задачи*

1. При  $25\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $100\text{ кПа}$  в  $1\text{ м}^3$  воды можно растворить  $0,12\text{ м}^3$  газообразного азота. Сколько азота можно будет растворить в  $2\text{ м}^3$  воды при той же температуре, но с увеличением давления на  $10\text{ кПа}$ ? ( $M(\text{N}_2) = 28\text{ кг/кмоль}$ ).  
О т в е т:  $0,3\text{ кг}$  азота.
2. Водный раствор замерзает при  $271,5\text{ К}$ . Рассчитайте температуру кипения такого раствора, если криоскопическая и эбуллиоскопическая постоянные для воды равны соответственно  $1,86$  и  $0,513$ .  
О т в е т:  $100,414\text{ }^\circ\text{C}$ .

# ГЛАВА 4 ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

## 4.1. Скорость и константа скорости химической реакции

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций, зависимость такой скорости от различных факторов, а также пути протекания реакций. В частности, кинетика изучает влияние на скорость реакции таких факторов, как состояние реагирующих веществ и их концентрация, присутствие посторонних веществ, размер и форма емкости, в которой находятся реагирующие вещества, температура, воздействие различных излучений. Знание кинетики необходимо при разработке химической аппаратуры, для интенсификации и автоматизации промышленных процессов. Кинетика занимается изучением механизма химических процессов и разработкой теории процессов. Так как вопросы химической кинетики тесно связаны с вопросами кинетики ряда физических процессов, химические процессы часто комбинируются с физическими процессами растворения, адсорбции и др.

**Скорость химической реакции** рассматривается как отношение изменения молярной концентрации реагирующих веществ в единицу времени к единице объема (в гомогенных системах). При определении скорости химической реакции для гетерогенных систем в расчет принимается единица площади раздела фаз, так как реакция протекает на границе между фазами, а не во всем объеме системы. Чтобы определить скорость химической реакции, необходимо знать, как изменилась концентрация одного из реагирующих веществ в единицу времени. Например, в промежуток времени  $\Delta t$  концентрация реагирующих веществ уменьшилась с  $C_1$  до  $C_2$ :

$$\Delta C = C_1 - C_2.$$

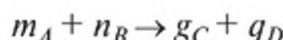
Тогда средняя скорость процесса за данный промежуток времени равна

$$\bar{v}_{\text{жр}} = \pm \frac{\Delta I}{\Delta t}.$$

Однако средняя скорость не отражает истинной скорости в каждый момент времени, поэтому принято рассматривать отношение бесконечно малого изменения концентрации  $dC$  за бесконечно малый отрезок времени  $dt$ :

$$v = \pm \frac{dC}{dt}.$$

По закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна концентрации реагирующего вещества в данный момент времени. Так, для элементарной реакции



имеем:

$$v = k C_A^m C_B^n,$$

где  $k$  – константа скорости (удельная скорость).

**Константа скорости** химической реакции:

- ◇ численно равна скорости данной реакции в случае равенства единице концентраций всех исходных веществ;
- ◇ зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, кроме концентрации реагирующих веществ и времени;
- ◇ является определенной величиной и может характеризовать данную реакцию, если эта реакция протекает при постоянной температуре и постоянстве других условий; в отличие от этого скорость реакции в качестве ее характеристики непригодна, так как она постоянно изменяется в ходе большинства реакций.

Заметим, что кинетическая формулировка закона действующих масс отличается от термодинамической: в нее входит скорость, а не константа равновесия реакции. Согласно принципу формальной кинетики, в случае сложной реакции, состоящей из нескольких отдельных стадий, эти стадии протекают независимо друг от друга, причем скорость каждой никак не влияет на скорость остальных. Как закон действующих масс, так и принцип независимого протекания отдельных стадий не являются абсолют-

ными, а их безусловное использование в формальной кинетике указывает на ее ограниченность.

## 4.2. Влияние температуры на скорость химической реакции

Опытным путем доказано, что повышение температуры приводит к возрастанию скорости химической реакции. Из основного уравнения химической кинетики (закон действующих масс  $v = kC_A C_B$ ) следует, что влияние температуры сказывается только на изменении константы скорости химической реакции  $k$ . С возрастанием температуры увеличивается константа  $k$ , следовательно, и скорость реакции возрастает.

Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в 2–4 раза.

*Температурным коэффициентом реакции* называется отношение

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

где  $k_T$  – константа скорости при данной температуре;  $k_{T+10\text{ К}}$  – константа скорости той же реакции при повышении температуры на 10 К. Температурный коэффициент составляет 2–4. Тогда, например, если  $\tau = 2$ , то при повышении температуры на 100 К скорость реакции увеличится в 1024 раза:

$$\frac{k_{T+10\text{ К}}}{k_T} = 2^{10} = 1024.$$

Следовательно, увеличение температуры в арифметической прогрессии влечет за собой увеличение скорости химической реакции в геометрической прогрессии. По правилу Вант-Гоффа, для каждой реакции температурный коэффициент  $\gamma$  есть величина постоянная. Но в действительности температурный коэффициент зависит от температуры процесса. Поэтому данное правило справедливо только для тех реакций, которые протекают в сравнительно узком интервале температур.

С. Аррениус (1889) установил более точную зависимость константы скорости химической реакции от температуры:

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

где  $k$  – константа скорости реакции;  $A$  и  $B$  – постоянные, характерные для данной реакции;  $T$  – термодинамическая температура.

Коэффициенты  $A$  и  $B$  в уравнении Аррениуса могут быть определены решением системы двух уравнений для двух температур. Величина  $A$  характеризует энергию активации  $E$  химического процесса. Рост скорости химической реакции с повышением температуры объясняется тем, что при этом увеличивается не только средняя кинетическая энергия молекул, но и одновременно резко возрастает доля активных молекул, которые обладают запасом энергии выше среднего значения, что позволяет им вступать в химическое взаимодействие.

### **4.3. Кинетика процессов выпечки и сушки пищевых продуктов в общественном питании**

#### **Кинетика процесса выпечки хлебобулочных изделий.**

Основным движущим фактором процесса выпечки является прогрев теста – влажного коллоидного капиллярно-пористого материала. Механизм выпечки обусловлен характером переноса теплоты и влаги внутри материала (хлеба). Перемещение влаги в коллоидных капиллярно-пористых материалах обусловлено наличием в них градиента потенциала переноса.

Академик А.В. Лыков применил к процессу переноса вещества методы и системы понятий, известные для явлений переноса тепла, и тем самым обосновал общую термодинамику процесса.

Прогрев мучных изделий в кондитерских пекарских печах, происходящий в условиях лучистого и конвективного теплообмена, вначале вызывает миграцию влаги в материале в направлении теплового потока, т.е. внутрь образца (явление термовлагопроводности), затем начинается интенсивное испарение влаги при перемещении поверхности (зоны) испарения внутрь материала. Эти процессы в свою очередь влияют на прогрев теста-хлеба или хлебобулочных изделий. Как показывают экспериментальные и

аналитические исследования, процесс выпечки состоит из двух периодов.

**Первый период** – период переменного (возрастающего) объема и увеличивающейся скорости влагоотдачи. В поверхностном слое образца создается значительный температурный градиент (до 140 К/см), и образование корки происходит в определенной мере за счет термовлагопроводности. При этом поток влаги, направленный внутрь образца, переносит также некоторое количество теплоты. За счет неизотермического термоградиентного массопереноса величина эквивалентного коэффициента теплопроводности увеличивается на 14–17 %.

Наряду с этим в первом периоде протекают коллоидные процессы, имеющие эндотермический характер, в результате которых влага в тесте-мякише связывается клейстеризующимся крахмалом.

**Второй период** – период постоянного объема и постоянной скорости влагоотдачи (при постоянном режиме пекарной камеры). При этом образование корки происходит путем углубления зоны испарения, влажность внутренней части образца (мякиша) почти не изменяется, а испарение протекает главным образом в зоне, расположенной на границе корки и мякиша, из которой влага перемещается в виде пара. В какой-то мере испарение протекает в корке, из которой часть особо прочно адсорбционно-связанной влаги удаляется после продвижения зоны испарения внутрь. Прочная связь влаги в мякише-корке и удаление ее в виде пара характерны для процесса выпечки, при котором увеличивается способность коллоидов связывать влагу.

В конце процесса выпечки объем хлеба может несколько уменьшиться за счет усадки поверхностных (обезвоженных) слоев.

**Сушка** представляет собой тепловой процесс, обеспечивающий обезвоживание различных продуктов. Процесс сушки осуществляется за счет подвода теплоты к высушиваемому продукту, в результате чего происходит испарение влаги. В общественном питании сушке подвергают твердые, пастообразные и жидкие продукты (мясо, хлеб, яйца, бульоны, молоко и т.д.). Сушку сырья применяют с целью получения нового продукта, имеющего более широкую область использования, например производство сухого молока и различных молочно-растительных продуктов.

Химическая связь влаги с веществом представляет собой молекулярную связь молекул вещества с молекулами воды. Химически связанную влагу невозможно удалить путем сушки из вещества. Для этого применяют прокаливание продукта или воздействуют на него специальными химическими веществами.

Физико-химическая связь влаги с материалом бывает трех видов:

- ◇ при адсорбционной связи влага удерживается на внутренней поверхности капилляров и пор продуктов;
- ◇ при осмотической связи удерживаемая влага (вода) связана с продуктом за счет сил осмотического давления;
- ◇ при структурной связи влага удерживается внутри клеток растительного и животного происхождения.

Рассмотренные виды влаги характерны для твердых веществ. Многие жидкости также подвергаются сушке, суспензии и эмульсии.

Равновесная влажность материала является одной из характеристик процесса сушки; ее сущность рассмотрим на следующем примере. Если какой-нибудь влажный продукт поместить в изолированную емкость с влажным воздухом, то в результате взаимодействия продукта с воздухом либо часть влаги и продукта перейдет в воздух, либо продукт поглотит часть влаги из воздуха. После такого взаимодействия установится состояние равновесия между продуктом и влажным воздухом. Очевидно, что равновесная влажность зависит от парциального давления водяного пара (например, в изолированной емкости) при заданной температуре. Таким образом, в зависимости от параметров воздуха, который используют в качестве сушильного агента, продукт можно высушить только до равновесной влажности, определяемой относительной влажностью воздуха.

Количество удаляемой из продукта влаги определяется как разность между влажностью исходного продукта и его равновесной влажностью при заданных условиях сушки. Влажность исходного продукта выражают в процентах и определяют по формуле

$$W = \frac{G_{\text{в}}}{G_{\text{п}}} 100\% ,$$

где  $G_{\text{в}}$  – масса влаги, кг;  $G_{\text{п}}$  – масса продукта, кг.

**Кинетика процесса сушки.** При сушке влага перемещается от центра к периферии. Подобное перемещение, или миграция, влаги представляет собой диффузионный процесс, движущей силой которого является разность концентрации влаги. Количество мигрирующей влаги под действием разности ее концентраций можно рассчитать по уравнению

$$W_B = -K_B (dC/dn) S \tau,$$

где  $K_B$  – коэффициент влагопроводности,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $dC/dn$  – градиент концентрации влаги в продукте,  $\text{кг}/\text{м}^4$ ;  $S$  – поверхность контакта продукта с источником теплоты,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – продолжительность процесса, с.

Миграция влаги внутри продукта происходит также под действием температурного градиента. Уравнение, с помощью которого можно определить количество влаги, перемещаемой за счет действия этого фактора, имеет следующий вид:

$$W_I = -K_I (dt/dn) S \tau,$$

где  $K_I$  – коэффициент термовлагопроводности,  $\text{кг}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ;  $dt/dn$  – градиент температур,  $\text{К}/\text{м}$ . При этом влага под тепловым воздействием перемещается в направлении теплового потока. Это означает, что при нагреве продукта с поверхности влага под действием температурного градиента перемещается от периферии к центру. Таким образом, суммарная масса перемещаемой влаги при наличии разности ее концентраций и температурного градиента определяется как

$$W_{\text{об}} = W_B + W_I,$$

где  $W_{\text{об}}$  – общее количество диффундируемой влаги.

Для того чтобы уменьшить эффект термовлагопроводности, продукт при сушке необходимо по возможности измельчить.

Процесс сушки продукта состоит из трех этапов: перемещения влаги внутри высушиваемого объекта по направлению к его поверхности; парообразования; перемещения пара от поверхности материала в окружающую среду. Наглядно представить кинетику процесса сушки и скорость его протекания позволяют кривые сушки (рис. 4.1) и скорости сушки (рис. 4.2). Для их построения используют экспериментальные и аналитические данные. На этих

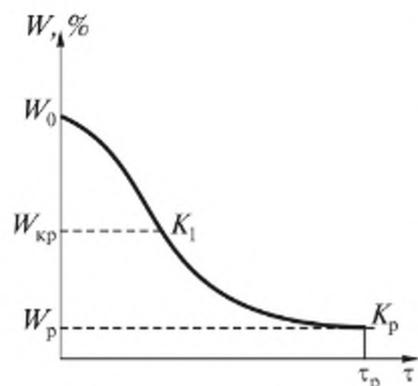


Рис. 4.1. Кривая сушки

кривых выделяют два основных периода сушки, которые имеют несколько другой смысл, чем этапы сушки.

В начале процесса ведется подогрев продукта и удаляется лишь незначительная часть влаги.

Период постоянной скорости сушки (см. рис. 4.1) характеризуется удалением свободной влаги; при этом давление пара над материалом равно давлению пара чистой

жидкости, испаряющейся при тех же условиях. Количество влаги, поступающей из внутренних слоев, полностью преобразуется в пар и удаляется с поверхности материала.

Период сушки наступает при достижении точки  $K_1$ , показывающей критическую влажность. Этот период называют периодом падающей скорости сушки. Форма кривой сушки зависит от вида связи влаги с продуктом, структуры материала, т.е. от условий перемещения (миграции) влаги внутри продукта.

Заканчивается второй период в критической точке  $K_p$ , соответствующей равновесной влажности материала  $W_p$ . В этот период сушки к поверхности продукта поступает меньше влаги, чем могло бы с нее испариться.

На основании кривых сушки можно построить кривые скорости сушки (рис. 4.2), представляющие собой график зависимости ординат – скорости сушки  $dW/d\tau$  от содержания влаги в продукте.

На рис. 4.2 вертикальная прямая представляет собой период прогрева продукта, а горизонтальная соответствует постоянной скорости сушки. От точки  $K_1$ , которая отражает критическую влажность материала, начинается участок падающей скорости. Точка  $A$  обозначает скорость сушки, равную нулю. Влажность продуктов при этом достигает равновесного значения ( $W_p$ ).



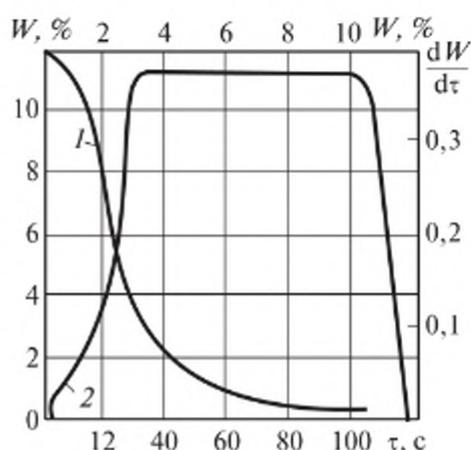
Рис. 4.2. Кривая скорости сушки

Периоды постоянной и падающей скоростей сушки принципиально различаются. Период постоянной скорости сушки зависит от внешней диффузии, т.е. от удаления влаги с поверхности продукта. Скорость внутренней диффузии в этот период не определяет интенсивности сушки, так как влага из центральных слоев к поверхности продукта поступает в большом количестве и эффективность сушки в этот период зависит от количества теплоты, подведенной к продукту. Ее должно быть достаточно, чтобы испарить и отвести всю влагу с его поверхности.

Период падающей скорости сушки более сложный, так как во время его протекания интенсивность сушки определяется внутренней диффузией связанной в продукте влаги. Существенное влияние на процесс сушки оказывают свойства, состав, размеры и форма высушиваемого продукта, а также количество теплоты, подведенной к продукту, которое, однако, менее значимо, чем в период постоянной скорости сушки.

Кинетику процессов пассерования муки, ее сушки и скорость их протекания отражает рис. 4.3, где представлены кривые изменения влажности муки и скорости процесса, полученные экспериментальным путем в Харьковском институте общественного питания.

Из рисунка видно, что кривая изменения влажности муки идентична кривой сушки, а скорость процесса пассерования описывается той же кривой, что и скорость сушки.



Р и с. 4.3. Кривые пассерования муки:

- 1 — кривая изменения влажности;  
2 — кривая скорости пассерования

#### 4.4. Энергия активации

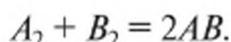
Скорость каждой химической реакции определяется числом активных столкновений, т.е. столкновений, заканчивающихся химическим взаимодействием, при котором образуется

новое вещество. Число столкновений пропорционально концентрациям реагирующих веществ, и очевидно, не все они заканчиваются химическим взаимодействием.

Согласно *теории активации Аррениуса*, в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции, причем неактивные частицы станут активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию — *активировать*. Один из способов активации — повышение температуры; при этом число активных частиц существенно возрастает, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции.

*Энергией активации*  $E_a$  называется энергия, которую надо сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные. Ее определяют опытным путем и обычно выражают в кДж/моль.

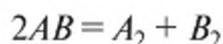
Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ и служит характеристикой каждой реакции. Эти представления поясняются на примере реакции в общем виде



Чтобы реагирующие вещества  $A_2$  и  $B_2$  образовали продукт реакции  $AB$ , они должны преодолеть энергетический барьер  $C$ . На это затрачивается энергия активации  $E_a$ , т.е. энергия системы возрастает.

При этом в ходе реакции из частиц реагирующих веществ образуется промежуточная неустойчивая группировка, называемая переходным состоянием или активированным комплексом (в точке  $C$ ), последующий распад которого приводит к образованию конечного продукта  $AB$ .

Если при распаде активированного комплекса выделяется больше энергии, чем необходимо для активации частиц, то реакция экзотермическая. Например, при разложении вещества  $AB$  и образовании веществ  $A_2$  и  $B_2$



процесс протекает также через образование активированного комплекса  $A_2B_2$ , однако энергия активации больше, чем для прямого процесса, на величину теплового эффекта реакции  $\Delta H$ .

Для протекания эндотермических реакций требуется подвод энергии извне. Разность энергии конечного состояния системы  $H_k$  и начального  $H_n$  равна тепловому эффекту реакции

$$\Delta H = H_k - H_n.$$

Скорость реакции непосредственно зависит от значения энергии активации: если она мала, то за определенное время протекания реакции энергетический барьер преодолевает большое число частиц и скорость реакции будет высокой, но если энергия активации велика, то реакция идет медленно. При взаимодействии ионов энергия активации очень мала и ионные реакции протекают с очень большой скоростью (практически мгновенно).

## 4.5. Фотохимические реакции

*Фотохимическими* принято называть химические реакции, протекающие под воздействием света. Например, смесь газообразных водорода и фтора на свету взрывается, аммиак разлагается на водород и азот. В фотографии используют свойство бромида серебра разлагаться под воздействием света. Из курса биологии известен процесс фотосинтеза, в результате которого в зеленых частях растений из оксида углерода и воды образуются углеводы, а в качестве побочного продукта образуется кислород.

Все фотохимические процессы подчиняются закону Гроттуса (1818): *химическое превращение вещества может быть вызвано тем светом, который этим веществом поглощается*. Лучи, отраженные веществом, а также прошедшие сквозь него, не вызывают никаких химических превращений. Количество вещества, прореагировавшего под действием поглощенного света, зависит от мощности светового потока и от времени, в течение которого вещество было им облучено.

*Мощность светового потока* — это количество энергии, которую переносит световой поток через определенную площадь сечения в единицу времени, она выражается в Дж/с. Количественно фотохимический процесс выражается уравнением

$$m = K\omega t,$$

где  $m$  – масса прореагировавшего вещества;  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от природы происходящей фотохимической реакции, численно равный массе прореагировавшего вещества, которая приходится на единицу поглощенной световой энергии;  $\omega$  – мощность поглощенного веществом света;  $t$  – время освещения.

Это уравнение справедливо только для так называемых первичных фотохимических процессов. Для большинства процессов фотохимическая реакция является неким толчком, после которого течение реакции уже не зависит от действия света. Поэтому общая масса прореагировавшего вещества может оказаться значительно большей, чем следует из уравнения.

Из курса физики известно, что свет представляет собой одновременно и волну, и частицу. Явления дифракции и интерференции доказывают его волновую природу, а природу света как частицы можно наблюдать при фотоэффекте (отрыве электронов от поверхности вещества под воздействием света).

Луч света представляет собой электромагнитное излучение с определенной длиной волны  $\lambda$ , частотой колебаний  $\nu$ , массой и энергией фотона  $\varepsilon$ , которое возникает в атоме при переходе электронов с более удаленных от ядра орбиталей на орбитали, расположенные ближе к ядру. Этот переход сопровождается уменьшением энергии, т.е. излучением, а энергия, потерянная атомом, – энергия электромагнитных колебаний. Испускание или поглощение энергии происходит дробно, частями – *квантами (фотонами)*. Энергию фотона  $\varepsilon$  можно рассчитать по формуле

$$\varepsilon = h\nu,$$

где  $\varepsilon$  – энергия фотона;  $h$  – постоянная Планка, которая равна  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж/с;  $\nu$  – частота колебаний.

Кванты света – фотоны – являются материальными частицами, которые переносят энергию света. Каждому фотону соответствуют определенные длина и частота волны, которые связаны между собой соотношением

$$\nu = c/\lambda,$$

где  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с – скорость света.

При попадании световой частицы в атом фотон полностью передает ему свою энергию. Иногда запаса энергии фотона бывает

достаточно, чтобы расколоть молекулу вещества на отдельные атомы. Это может привести к перегруппированию атомов и образованию нового соединения.

*Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна* устанавливает зависимость между количеством лучистой энергии, поглощенной данным веществом, и количеством фотохимически прореагировавших атомов или молекул: число атомов или молекул, подвергшихся первичному фотохимическому превращению, равно числу поглощенных ими квантов света. Для оценки применимости закона Эйнштейна к данной реакции необходимо воспользоваться понятием о квантовом выходе реакции.

*Квантовым выходом реакции* называется отношение числа молекул или атомов, прореагировавших в результате совокупности всех предшествующих реакций, к числу поглощенных квантов (фотонов)

$$\gamma = \frac{\text{Число прореагировавших молекул}}{\text{Число поглощенных фотонов}}.$$

Не для всех реакций квантовый выход равен единице, поскольку за собственно фотохимической реакцией следуют так называемые темновые реакции, в результате которых на один поглощенный фотон приходится в конечном итоге не одна, а несколько молекул продукта реакции. Например, в реакции синтеза хлороводорода из простых веществ на один поглощенный фотон приходится до 100 тыс. прореагировавших молекул, что объясняется протеканием цепной реакции. Известны также фотохимические реакции с квантовым выходом меньше единицы, что объясняется поглощением фотонов посторонними веществами, обратимостью химической реакции, передачей энергии в процессе взаимных столкновений.

Иногда фотохимические процессы идут без поглощения излучения, что противоречит закону Гроттуса. Исследования показали, что для осуществления таких реакций необходимо ввести специальные вещества — *сенсibilизаторы*, которые поглощают световую энергию. Известный всем хлорофилл является сенсibilизатором фотохимических реакций образования органических веществ в зеленых растениях.

**В общественном питании** солнечный свет может оказать 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 привкус.

## 4.6. Цепные реакции

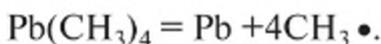
*Цепными реакциями* называются реакции, которые протекают с участием свободных атомов, радикалов или иных активных частиц, исчезающих и вновь возникающих в отдельных элементарных актах, и состоят из большого числа повторяющихся стадий. Прохождение цепных реакций связано со следующими закономерностями:

- ◇ скорость цепных реакций зависит от размера, формы и материала сосуда, в котором находится реакционная смесь;
- ◇ на скорость реакции влияют добавки посторонних веществ;
- ◇ скорость процесса резко увеличивается в определенном интервале давлений.

В настоящее время экспериментально доказано участие радикалов и иных активных частиц в цепных реакциях. *Радикал* — это активная частица (атом или группа атомов) с неспаренным электроном. Такие частицы существуют недолго. Обладая высокой активностью, они легко вступают во взаимодействие с устойчивыми молекулами и переводят их в активное состояние, образуя *активный центр*. Количество активных центров в процессе реакции может возрастать за счет энергии, выделяемой в ходе реакции. Активированные молекулы претерпевают дальнейшие превращения, в результате которых вновь возникают активные частицы. Первичная реакция, начатая одной активной частицей, может вызвать ряд превращений. Высокая реакционная способность активных частиц объясняется наличием неспаренных электронов и кратных связей. Цепная реакция продолжается до тех пор, пока вещество не прореагирует полностью или пока активные частицы не исчезнут по каким-либо причинам.

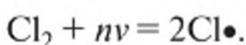
Существование свободных радикалов можно обнаружить такими методами, как спектроскопия, электронный парамагнит-

ный резонанс, химический метод и т.д. Например, существование метильных радикалов было доказано методом металлических зеркал. Пары тетраметилсвинца пропускали через стеклянную трубку, один участок которой нагревался. Проходя этот участок, тетраметилсвинец разлагался, и на внутренней поверхности трубки появлялось «свинцовое зеркало». Если трубку нагревали перед первым участком, то на новом месте образовывалось новое «зеркало», а старое постепенно исчезало. Это объясняется тем, что при нагревании тетраметилсвинца образуются металлический свинец и метильные радикалы:



Если расстояние между обоими участками трубки не слишком велико, то метильные радикалы не успевают рекомбинировать и реагируют со свинцом следующего зеркала, вновь образуя тетраметилсвинец.

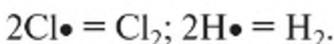
Типичным примером цепной реакции служит реакция синтеза хлороводорода из газообразных хлора и водорода при интенсивном освещении. Эта реакция начинается через некоторое время после начала освещения и продолжается после его прекращения. В. Нернст предложил следующий механизм этой реакции. Сначала взаимодействуют фотоны с молекулами хлора, что приводит к образованию свободных радикалов — атомарного хлора:



Реакции, в результате которых возникают первичные активные частицы, называют *зарождением цепи*. Затем следуют последовательные превращения исходных веществ в конечные продукты, протекающие с участием свободных радикалов и многократно повторяющиеся:

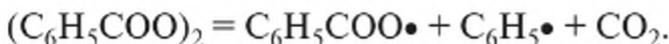


В результате столкновения активных частиц (свободных радикалов) происходит обрыв цепной реакции:



Активные частицы могут образовываться под действием света, вследствие термической диссоциации, электрического разряда, поглощения рентгеновского излучения. Начало цепной реакции

может быть обеспечено добавлением к реакционной смеси *инициаторов* – малоустойчивых веществ, легко распадающихся с образованием радикалов. Например, зарождению цепи способствует пероксид бензоила, распадающийся по реакции



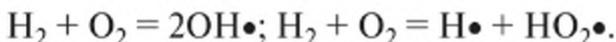
Такую же роль играет введение в реакционную смесь свободных атомов. Например, начало реакции синтеза хлороводорода может быть обеспечено не только освещением, но и добавлением паров натрия, в результате чего происходит «разложение» молекулярного хлора с образованием атомарного хлора по схеме



Использование *катализаторов* также приводит к возникновению цепных реакций. Так, необходимый для развития цепной реакции атомарный водород может быть образован из молекулярного водорода на поверхности катализатора из губчатой платины:



В некоторых случаях цепная реакция развивается за счет активных частиц, возникающих при прямом взаимодействии молекул реагентов. Например, в смеси водорода и кислорода есть небольшая вероятность следующих реакций:



*Реакции обрыва цепи* чрезвычайно редко осуществляются путем двойных столкновений активных частиц. Дело в том, что образовавшаяся после такого столкновения молекула обладает повышенной энергией и может опять распасться на активные частицы. Чтобы этого не произошло, избыток энергии должен быть передан третьей частице, роль которой играет молекула примеси или стенка сосуда. По этой причине скорость протекания цепных реакций существенно зависит от объема и формы сосуда, в котором находятся реагирующие вещества, а также весьма чувствительна к примесям.

*Ингибиторами* называются вещества, по тем или иным причинам понижающие скорость цепных реакций. Примеси могут понижать скорость цепных реакций не только вследствие увеличения числа тройных столкновений по реакции типа  $2\text{H}\bullet + \text{M} = \text{H}_2 + \text{M}$ ,

но и за счет образования менее активных промежуточных соединений с активными частицами, которые затем легко теряют активность. Примером служит реакция синтеза хлороводорода, в которой в качестве ингибитора может выступать кислород из исходной смеси.

**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 окончании скорость окисления жира резко возрастает, что приводит к накоплению гидроксикислот, низкомолекулярных кислот, ангидридов кислот, альдегидов и т.д. Некоторые из них летучие и обладают неприятным запахом.

#### 4.7. Радиационная химия и радиационно-химические реакции

*Радиационная химия* — это область химии, охватывающая химические процессы, вызываемые действием ионизирующих излучений на вещество. Ионизирующей способностью обладают как электромагнитные излучения (рентгеновские лучи,  $\gamma$ -лучи, коротковолновое излучение оптических частот), так и быстрые заряженные частицы (электроны, протоны,  $\alpha$ -частицы, осколки тяжелых ядер и др.), энергия которых превышает ионизационный потенциал атомов или молекул (обычно составляя 10–15 эВ). Возникновение химических реакций под действием ионизирующих излучений обусловлено их способностью ионизировать и возбуждать молекулы вещества.

Установлено, что, проходя через вещество,  $\gamma$ -квант или быстрые частицы ( $\alpha$ -частицы, электроны, протоны и др.) выбивают электроны из молекул, т.е. вызывают их ионизацию или возбуждение, если порция передаваемой им энергии меньше энергии ионизации. В результате на пути быстрой частицы возникает большое количество частиц: заряженные — ионы, ионы-радикалы; нейтральные — атомы, радикалы. Выбитые из молекул электроны, обладающие меньшей энергией («вторичные» электроны), разлетаясь в стороны, в свою очередь производят аналогичное дей-

ствие, только на более коротком расстоянии (соответствующем их энергии).

Процессы, происходящие в облучаемой среде, можно разделить на три основные стадии.

На первичной стадии (физической) происходят столкновения быстрой заряженной частицы с молекулами среды. В результате кинетическая энергия частицы передается молекулам, что приводит к изменению их энергетического состояния. На этой стадии энергия, передаваемая среде, рассредоточивается по различным молекулярным (атомным) уровням. Вследствие этого возникает большое число «активированных» молекул, находящихся в различных состояниях возбуждения. Данная стадия проходит в очень короткие отрезки времени:  $10^{-15} - 10^{-12}$  с.

Вторая стадия. В созданном возбужденном состоянии молекулы нестабильны и либо происходит их распад, либо они вступают во взаимодействие с окружающими молекулами. В результате образуются ионы, атомы и радикалы, т.е. промежуточные частицы радиационно-химических реакций. Эта (вторая) стадия продолжается  $10^{-13} - 10^{-11}$  с.

На третьей стадии (химической) образовавшиеся активные частицы взаимодействуют с окружающими молекулами или друг с другом. На этой стадии образуются конечные продукты радиационно-химической реакции. Длительность стадии зависит от активности промежуточных частиц и свойств среды и может составлять  $10^{-11} - 10^{-6}$  с.

Кроме того, реакции возбужденных молекул играют существенную роль в радиационно-химических процессах. Для их протекания также весьма значима передача энергии возбуждения в облучаемой среде, приводящая к дезактивации возбужденных молекул и рассеянию энергии. Такие процессы изучает фотохимия, которая тем самым тесно связана с радиационной химией.

Протекание радиационно-химических реакций зависит от агрегатного состояния вещества. Обычно в газовой фазе эти реакции происходят с большим выходом, чем в конденсированных фазах (жидкой и твердой). Это обусловлено главным образом более быстрым рассеянием энергии в конденсированной среде. Если эти реакции обратимы, т.е. могут происходить как в прямом на-

правлении, так и в обратном, то с течением времени скорости реакций в обоих направлениях сравниваются и устанавливается стационарное состояние, при котором отсутствуют видимые химические изменения в облучаемой среде. Поглощенная веществом энергия излучения обычно не полностью используется для осуществления химического процесса. Значительная ее часть рассеивается и постепенно переходит в теплоту. Эффективность химического действия излучений характеризуют *радиационно-химическим выходом  $G$* , который определяется как число превратившихся (или образовавшихся) молекул вещества на 100 эВ поглощенной средой энергии. Для обычных реакций величина  $G$  лежит в пределах от 1 до 20 молекул.

Радиационно-химические реакции имеют самый разнообразный характер. Простейшие из них происходят в воздушной среде под действием космических излучений или излучений радиоактивных элементов; при этом, например, из кислорода образуется озон, азот вступает в реакцию с кислородом и образуются различные оксиды азота, углекислый газ разлагается с образованием оксида углерода. В других случаях химические соединения разлагаются на простые вещества: вода — на водород и кислород, аммиак — на водород и азот, пероксид водорода — на кислород и воду и т.п. Способность ионизирующих излучений вызывать химические реакции при сравнительно низких температурах позволяет осуществлять ряд практически важных процессов, например при окислении углеводородов кислородом воздуха образуются вещества, входящие в состав смазочных масел, моющих средств.

Для осуществления радиационно-химических процессов применяются различные источники ионизирующих излучений. Одним из наиболее распространенных является радиоактивный кобальт, излучающий  $\gamma$ -лучи с энергией свыше 1 МэВ. Ускорители электронов получили широкое применение благодаря высокой интенсивности излучения и возможности управления ими. Разработаны также способы непосредственного использования излучений ядерных реакторов для осуществления радиационно-химических процессов.

#### 4.8. Общие сведения о катализе

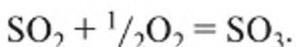
*Катализаторы* — вещества, изменяющие скорость химических реакций при их введении в реакционную смесь. *Каталитическими* называют химические реакции, протекающие при участии катализаторов.

Одни катализаторы увеличивают скорость процесса — происходит положительный катализ (или просто катализ), например окисление аммиака до азотной кислоты в присутствии платинового катализатора. Отрицательный катализ замедляет химический процесс; например, присутствие этилового спирта уменьшает скорость взаимодействия раствора сульфита натрия с кислородом воздуха. Такой катализ принято называть *ингибированием*, а отрицательные катализаторы, снижающие скорость реакции и отличающиеся по механизму от катализаторов, — *ингибиторами*.

*Каталитическая активность* катализаторов определяется изменением скорости реакции, вызываемым катализатором, который в ходе реакции не расходуется и не входит в состав конечных продуктов. Действие положительных катализаторов сводится к уменьшению энергии активации реакции. При этом образуется активированный комплекс с более низким уровнем энергии и скорость реакции существенно возрастает. Механизм действия катализаторов обычно объясняют образованием промежуточных соединений с одним из реагирующих веществ. Так, если медленно протекающую реакцию  $A + B = AB$  вести в присутствии катализатора *kat*, последний вступает в химическое взаимодействие с одним из исходных веществ, образуя непрочные промежуточные соединения: *Akat* или *Bkat*. Реакция протекает быстро, так как энергия активации этого процесса мала. Затем промежуточные соединения взаимодействуют друг с другом, при этом катализатор высвобождается:



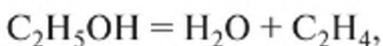
Энергия активации этого процесса также мала, поэтому реакция протекает с достаточной скоростью. Например, окисление оксида серы (IV) в оксид серы (VI) ведут в присутствии катализатора — оксида азота (II):



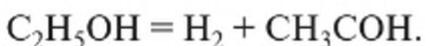
Эта реакция протекает медленно. Но при введении катализатора образуется промежуточное соединение  $\text{NO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{NO}_2$  и далее  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$ .

Поверхность катализатора неоднородна. На ней имеются так называемые *активные центры*, на которых главным образом и протекают каталитические реакции. Реагирующие вещества адсорбируются на этих центрах, в результате чего на поверхности катализатора увеличивается их концентрация, что приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабевают связи между атомами и они становятся более реакционно-способными. В этом случае скорость увеличивается за счет снижения энергии активации, так как образуются промежуточные поверхностные соединения.

Действие катализаторов избирательно, поэтому, применяя разные катализаторы, можно получить из одного и того же вещества разные продукты. Например, в присутствии катализатора оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $300^\circ\text{C}$  из этилового спирта получают воду и этилен



а при той же температуре, но в присутствии раздробленной меди из этилового спирта образуются водород и уксусный альдегид



Опыт показывает, что для каждой реакции имеется свой оптимальный катализатор.

*Каталитическими ядами* называют вещества, снижающие или полностью уничтожающие активность твердого катализатора. Например, платиновые катализаторы особенно чувствительны к цианистым соединениям, соединениям мышьяка, ртути, свинца. В производственных условиях реагирующие вещества подвергаются очистке от каталитических ядов, а уже отравленные катализаторы регенерируют.

*Промоторами* или *активаторами* называются вещества, которые усиливают действие катализаторов в данной реакции, хотя сами катализаторами не являются (например, платиновые катализаторы промотируют добавками железа, алюминия и др.).

Роль катализаторов в химическом производстве исключительно велика. Получение серной кислоты, синтез аммиака, получение из твердого угля жидкого топлива, переработка нефти и природного газа, получение искусственного каучука, пластмасс – далеко не полный перечень важнейших производств, где применяются катализаторы.

Особую роль играют биологические катализаторы – *ферменты*. При их участии протекают сложные химические процессы в растительных и животных организмах.

**В пищевой промышленности** катализаторы применяют при гидрогенизации жиров и масел – процессе целенаправленного изменения жирнокислотного, а следовательно, и ацилглицеринового состава путем присоединения водорода в присутствии катализатора к остаткам ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав ацилглицеринов. В результате меняются состав и свойства последних. Образующиеся продукты (саломассы) обладают повышенными по сравнению с исходными продуктами температурой плавления, твердостью, стойкостью к окислению. Одновременно с главным процессом – насыщением водородом двойных связей – происходят побочные: миграция двойных связей в остатках жирных кислот вдоль углеродной цепи, трансизомеризация, частичная переэтерификация, что приводит к образованию ряда нежелательных в питании веществ. Гидрирование двойных связей в остатках жирных кислот, входящих в молекулы ацилглицеринов, происходит ступенчато – ненасыщенные остатки жирных кислот последовательно превращаются в менее ненасыщенные. Избирательность гидрирования объясняется большей скоростью гидрирования более ненасыщенных жирных кислот (линолевой по сравнению с олеиновой). Природа катализатора и температура гидрирования существенно влияют на этот процесс.

#### 4.9. Гомогенный и гетерогенный катализ

Каталитические реакции подразделяются на реакции гомогенного и гетерогенного катализа.

При *гомогенном* катализе реагирующие вещества и катализатор образуют однофазную систему – газовую или жидкую, между

катализатором и реагирующими веществами отсутствует поверхность раздела. Например, в жидкой фазе протекает каталитическая реакция гидролиза растворимых углеводов в присутствии кислоты. В газообразной фазе проходит окисление угарного газа в углекислый газ, где катализатором служат пары воды. Для гомогенного катализа установлено, что скорость химической реакции пропорциональна концентрации катализатора. Данный вид катализа часто обусловлен наличием катионов водорода или анионов гидроксогрупп. В ходе химического превращения образуются непрочные сочетания ионов и молекул, возникающие под действием ион-дипольных сил. Это сопровождается поляризацией молекул, как следствие, повышается их реакционная способность. Особенно важны процессы гомогенного катализа в жизнедеятельности организмов, в том числе человека, потому что они влияют на переработку продуктов питания в вещества, необходимые для развития и нормального функционирования организма.

При *гетерогенном* катализе реагирующие вещества и катализатор образуют систему из разных фаз, и между катализатором и реагирующими веществами существует поверхность раздела. Обычно катализатор — твердое вещество, а реагирующие вещества — газы или жидкости. В качестве примеров можно назвать реакции окисления аммиака (газообразная фаза) в присутствии платины (твердая фаза) или разложения пероксида водорода (жидкая фаза) в присутствии угля или оксида марганца (IV) (твердая фаза). Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора. Гетерогенные каталитические процессы принято называть *контактными*, а твердые катализаторы — *контактными веществами*.

Активность твердого катализатора зависит и от свойств его поверхности (площади, химического состава, строения и состояния). Например, гладкая платиновая пластинка не катализирует реакцию разложения пероксида водорода, а если поверхность пластинки шероховатая, скорость реакции возрастает. Порошок платины значительно ускоряет процесс разложения. Если же к раствору пероксида водорода добавить раздробленную платину в виде коллоидного раствора, то реакция пройдет практически мгновенно — в виде взрыва.

Большинство гетерогенных реакций проходят несколько последовательных стадий:

- ◇ сближение молекул реагирующих веществ;
- ◇ ориентация молекул на активных центрах катализатора;
- ◇ адсорбция молекул реагирующих веществ и деформация связей в молекуле;
- ◇ химическое превращение адсорбированных и активизированных молекул;
- ◇ десорбция продуктов реакции;
- ◇ удаление продуктов десорбции с поверхности катализатора.

При гетерогенном катализе снижается энергия активации реагирующей системы за счет энергии адсорбции и повышается концентрация реагирующего вещества (или обоих веществ) на границе раздела. В результате скорость химической реакции возрастает. В некоторых случаях роль катализатора могут играть стенки реакционного сосуда; так, реакция водорода с кислородом в стеклянном сосуде идет при температуре 623 К, а в платиновом — при более низкой (288–293 К).

Применение катализа при производстве продуктов имеет огромное экономическое значение, так как позволяет ускорить процесс в сотни и тысячи раз.

#### 4.10. Ферментативный катализ

подавляющее большинство химических превращений в живых организмах протекает с участием биологических катализаторов — *ферментов*. Этим объясняется легкость прохождения этих реакций. Ферментативный катализ имеет существенные отличия от химического катализа.

Биологические катализаторы в тысячи раз превосходят по активности химические катализаторы. Например, самый лучший из неорганических катализаторов — атомарная платина — уступает ферменту каталазе по активности (в пересчете на один активный центр) в тысячи раз. О скоростях химических превращений в присутствии ферментов можно судить по следующему примеру: 1 моль фермента сахарозы за 1 с способен расщепить 1000 молей свекольного сахара. Минимальные количества ферментов способны расщеплять колоссальные количества реагирующих веществ. Например, 1 г кристаллов пепсина расщепляет 50 кг коагу-

лированного яичного белка, а 1 г кристаллического ренина свертывает 72 т молока. Фермент пероксидаза, который ускоряет окисление субстрата за счет пероксида водорода, проявляет свою активность при разбавлении в воде в соотношении 1: 500 000 000.

Заметим, что название фермента складывается из названия субстрата, на который он действует, и окончания «аза». Так, ферменты протеазы расщепляют белки (протеины), амилазы — крахмал, липазы — жиры (липиды).

*Каталитическую активность* фермента характеризуют *молекулярной активностью*, под которой понимают число молекул данного субстрата или эквивалентов затронутых групп, превращаемых за 1 мин одной молекулой фермента при оптимальной концентрации субстрата.

*Специфичность (избирательность)* и заключается в том, что является еще одним отличием ферментативного катализа от химического. Определенный фермент действует лишь на строго определенную реакцию или группу реакций, протекающих в организме. Подсчитано, что в человеческом организме одновременно функционирует около 1000 различных ферментов, которые ассоциируются в сложные ферментативные системы, призванные обеспечивать для живой клетки ряд строго последовательных и согласованных между собой реакций. Если бы ферменты не обладали столь высокой специфичностью, это спровоцировало бы быстрый распад всех веществ и гибель организма в целом.

Специфичность ферментов принято подразделять на два типа:

- ◇ абсолютная специфичность — действие каждого фермента на вещество строго определенного состава. Например, процесс гидролиза мочевины катализирует только фермент уреазы, фермент пепсин действует только на белки, каталаза воздействует на пероксид водорода;
- ◇ стереохимическая специфичность — действие только на определенные стереоизомеры органических веществ. Например, фермент  $\alpha$ -глюкозида действует только на  $\alpha$ -глюкозиды, а  $\beta$ -глюкозида — только на  $\beta$ -глюкозиды.

*Механизмы действия* ферментов неорганического катализатора существенно различаются: если неорганический катализатор в ходе реакции не расходуется, то фермент постепенно *инактивируется* — утрачивает свою активность и разрушается.

По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты имеют значительно более сложное строение: каждый фермент содержит белок, которым и обусловлена высокая специфичность биологических катализаторов. По строению ферменты подразделяются на два класса:

- ◇ однокомпонентные — биологические катализаторы, состоящие только из белковых тел, обладающих каталитическими свойствами. Роль активных групп здесь выполняют активные центры — химические группы, входящие в состав белковой молекулы. На сегодняшний день в кристаллическом виде получено более 100 однокомпонентных ферментов;
- ◇ двухкомпонентные — ферменты, которые состоят из белковой части (ферона, или апофермента) и небелковой (простетической группы). Соединение активной группы с белком приводит к огромному возрастанию ее каталитической активности. Исследования показали, что прочность связи между фероном и агоном у разных ферментов различна. Например, расщепление пировиноградной кислоты на уксусный альдегид проходит в присутствии двухкомпонентного фермента пируватдекарбоксилазы.

*Особенностью процесса работы ферментов* является то, что они действуют в значительно более узком температурном диапазоне. Для растительных ферментов оптимальной является температура в пределах 313–333 К, для животных ферментов — 313–323 К. Если температура выходит за эти пределы, активность биологического катализатора резко уменьшается. А при температуре 343–353 К происходит необратимое разрушение (денатурация) белка.

В отличие от неорганических катализаторов ферменты проявляют свою активность в строго определенном диапазоне значений рН среды, потому что изменяется состояние ионизации самого фермента, субстрата, а также фермент-субстратного комплекса.

Ферменты имеют большую молекулярную массу: от 10 000 до 1 000 000. Молекула фермента может состоять только из белковой частицы, построенной из одной или нескольких полипептидных цепей, образующих сложные комплексы, или небелковой части — последняя получила название *кофактора*. Кофакторы имеют небольшую молекулярную массу и являются активной группой фермента. Ими могут быть производные нуклеотидов или ионы металлов. Одни и те же кофакторы могут быть прочно связаны с белком или образовывать легко диссоциирующие комплексы.

Одни и те же кофакторы входят в состав молекул разных ферментов.

**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 отделения мяса от костей, увеличения 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-дифенолоксидаза катализирует процесс образования темного пигмента на его поверхности.

## ВОПРОСЫ 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. Как химическая посуда может повлиять на скорость химической реакции?
12. Сравните активность биологических и неорганических катализаторов.
13. Чем характеризуется каталитическая активность фермента?
14. Объясните принцип избирательности ферментативного катализа.
15. В чем заключаются сходства и различия однокомпонентных и двухкомпонентных ферментов?

# ГЛАВА 5 ЭЛЕКТРОХИМИЯ

## 5.1. Предмет электрохимии

*Электрохимией* называют раздел химии, изучающий закономерности химических превращений при взаимодействии электрического поля с веществом и электрических явлений при химических реакциях. Электрохимия устанавливает механизмы процессов и явлений, протекающих на границе фаз с участием заряженных частиц, в том числе электрических явлений в живых организмах.

Широкое применение в медико-биологических исследованиях нашли такие электрохимические методы анализа, как кондуктометрия, потенциометрия, полярография.

Электрохимические процессы – большая область физико-химических явлений, из которых наиболее интересны и важны: возникновение разности потенциалов и получение электрической энергии за счет химических реакций, возникновение химических реакций под действием электрического тока (электролиз). Эти процессы имеют общую природу и нашли широкое применение в современной технике: это гальванические элементы, аккумуляторы, получение различных металлов (золото, медь, никель и т.д.), обработка, полировка и резка металлов, гальванопластика. Электрохимические процессы не всегда служат на пользу человеку, иногда они наносят большой вред, например вызывая коррозию. Коррозия разрушает металлические изделия и конструкции. Чтобы умело бороться с нежелательными явлениями, их тоже надо изучать и уметь регулировать.

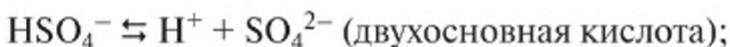
## 5.2. Свойства растворов электролитов

В 1887 г. С. Аррениус высказал предположение, что в растворах кислот, оснований и солей должны содержаться

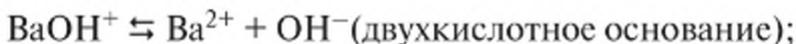
мелкие частицы, на которые распадаются растворенные вещества, так как общее число частиц в растворе возрастает.

Водные растворы солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью – они проводят электрический ток. В то же время безводные твердые соли и основания, а также безводные кислоты тока не проводят; почти не проводит тока и чистая вода. Следовательно, при растворении в воде подобные вещества подвергаются глубоким изменениям, которые обуславливают электрическую проводимость получаемых растворов. Данные процессы называются *диссоциацией*, а вещества, распадающиеся в растворах и расплавах на ионы, – *электролитами*. Рассмотренные положения легли в основу *теории электролитической диссоциации* и позволили определить кислоты, основания и соли:

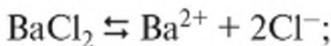
- ◇ кислота – это электролит, при диссоциации которого образуются только катионы водорода:



- ◇ основание – это электролит, который в растворе диссоциирует с образованием гидроксид-иона:



- ◇ соль – это электролит, при диссоциации которого в растворах образуются катионы металлов и анионы кислотных остатков:



Основные положения теории электролитической диссоциации Аррениуса заключается в следующем:

- ◇ при растворении в воде электролиты распадаются (диссоциируют) на положительно и отрицательно заряженные ионы;
- ◇ положительно заряженные ионы называются катионами, например ионы водорода  $\text{H}^+$ , металлов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ион аммония  $\text{NH}_4^+$ ;

- ◇ отрицательно заряженные ионы называются анионами, например ионы кислотных остатков ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), гидроксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ).

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями (*уравнениями диссоциации*). Например, диссоциацию хлорида натрия можно представить уравнением



Механизм распада электролита на ионы, идущий при растворении или расплавлении вещества, зависит от типа связи в веществе. Наиболее типичны два случая:

- ◇ вещества с ионной связью (соли) — имеют кристаллическую решетку, состоящую из катионов и анионов. Молекула воды представляет собой диполь. Когда кристалл соли попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды — *ион-дипольное* взаимодействие. При этом происходит электростатическое притяжение разноименно заряженных частиц. Так слой за слоем разрушается кристаллическая решетка соли;
- ◇ в веществах с ковалентной полярной связью под действием воды происходит *диполь-дипольное* взаимодействие, которое вызывает расхождение исходной молекулы веществ, деление ее на два полюса (поляризация молекулы). Распад полярной молекулы на ионы обусловлен теми же причинами, что и для веществ с ионной связью. Перешедшие в раствор ионы с молекулами воды образуют гидрат-ионы.

Данная теория позволила объяснить многие стороны поведения кислот и оснований, процесс реакции нейтрализации. На основании констант диссоциации электролиты разделили на сильные и слабые. Электролиты дают повышение значений тех величин, которые зависят от числа частиц растворенного вещества в данном объеме раствора (осмотическое давление, давление насыщенного пара раствора, изменение температур кипения и замерзания). Отношение экспериментально найденных значений этих величин для растворов электролитов по отношению к теоретическим, т.е. вычисленным для растворов неэлектролитов той же концентрации, называется *изотоническим коэффициентом  $i$* .

Формулы, выражающие законы Вант-Гоффа и Рауля, становятся применимыми к растворам электролитов после введения в них изотонического коэффициента, так как в этом случае учитывается фактическое число частиц в растворе, увеличенное за счет полной или частичной диссоциации молекул растворенного вещества на положительные и отрицательные ионы.

Необходимыми условиями, определяющими возможность процесса электролитической диссоциации, являются наличие в растворяемом веществе ионных или полярных связей, а также достаточная полярность самого растворителя, которая оценивается значением *диэлектрической проницаемости*  $\epsilon$ . Количественная оценка процесса электролитической диссоциации дается двумя величинами – степенью диссоциации  $\alpha$  и константой диссоциации  $K_d$ .

*Степенью электролитической диссоциации* называется отношение числа молекул электролита, продиссоциировавших на ионы, к общему числу молекул растворенного в воде электролита:

$$\alpha = x/n \text{ или } \alpha = (x/n)100 \%,$$

где  $x$  – число молекул (или молей) электролита, распавшихся в растворе на отдельные ионы;  $n$  – общее число молекул (или молей), содержащихся в растворенном электролите.

Так как  $x$  может колебаться от нуля у неэлектролитов до  $n$  у сильных электролитов в очень разбавленных растворах, соответственно  $\alpha$  в растворах электролитов лежит в пределах  $0 < \alpha < 1$ . Степень электролитической диссоциации зависит от трех факторов: природы электролита (типа химической связи), концентрации электролита и температуры. При одной и той же температуре и концентрации растворов степень электролитической диссоциации будет определяться главным образом типом химической связи в электролите. При рассмотрении влияния природы растворителя на электролитическую диссоциацию следует учитывать химическую природу взаимодействия растворяемого вещества и растворителя.

Условились разделить электролиты на сильные, слабые и средней силы. При описанных условиях (одномолярные растворы при комнатной температуре) степень электролитической диссоциации сильных электролитов превышает 30 %, а слабых – не более 3 %.

*Сильными электролитами* являются соли и щелочи — соединения с ионным характером связи, а также серная, азотная, соляная кислоты, обладающие ковалентной сильно полярной связью.

К числу *слабых электролитов* относятся угольная, сероводородная, кремниевая кислоты, органические кислоты.

*Электролитами средней силы* являются фосфорная, сернистая кислоты, многие малорастворимые основания.

Тот факт, что степень электролитической диссоциации зависит от концентрации, затрудняет использование этой величины при сравнении многих, поскольку не всегда можно располагать растворами одной, выбранной концентрации.

Зависимость степени диссоциации  $\alpha$  от концентрации  $c$  может быть выражена следующим образом:  $\alpha \sim 1/c$ , т.е. степень диссоциации увеличивается с разбавлением.

Степень электролитической диссоциации связана с изотоническим коэффициентом уравнением

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1},$$

где  $n$  — число ионов, на которые распадается молекула электролита.

*Константа диссоциации* является более удобной характеристикой электролита, так как она не зависит от концентрации раствора.

Например, для системы  $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{H}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7 \cdot 10^{-10}.$$

Закон разбавления Оствальда связывает константу диссоциации, молярную концентрацию и степень диссоциации:

$$K_{\Gamma} = \frac{ж\alpha}{1-\alpha}.$$

### 5.3. Электрическая проводимость растворов электролитов

Изучение природы носителей электрического тока показало, что существуют проводники двух типов — первого и

второго рода. В проводниках первого рода носителями электричества являются электроны; к ним относятся металлы. К проводникам второго рода (ионным проводникам) относятся растворы и расплавы электролитов. Электрическая проводимость в растворах и расплавах электролитов определяется существованием противоположно заряженных ионов:

- ◇ *катионов* – положительно заряженных ионов (катионы металлов, катион водорода и катион аммония), которые перемещаются к отрицательно заряженному электроду – катоду;
- ◇ *анионов* – отрицательно заряженных ионов (анионы кислотных остатков и гидроксогруппы  $\text{OH}^-$ ), которые перемещаются к положительно заряженному электроду – аноду.

Согласно закону, установленному немецким физиком Г. Омом, сила тока  $I$ , А, в проводнике обратно пропорциональна его сопротивлению  $R$ , Ом:

$$I = \frac{\Delta\varphi}{R},$$

где  $\Delta\varphi$  – разность потенциалов, В.

*Электрической проводимостью* называется величина, характеризующая способность вещества проводить электрический ток. Если сопротивление проводника  $R$ , электрическая проводимость этого проводника  $\alpha = 1/R$ . Единицы СИ электрической проводимости – сименс (См) или  $\text{Ом}^{-1}$ . Сопротивление однородного проводника пропорционально его длине и обратно пропорционально площади его поперечного сечения:

$$R = \rho \frac{l}{s},$$

где  $l$  – длина проводника, м;  $s$  – площадь поперечного сечения проводника,  $\text{м}^2$ ;  $\rho$  – удельное сопротивление материала проводника, Ом·м.

*Удельной электрической проводимостью*  $\alpha$ ,  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ , называется величина, определяемая как обратное значение удельного сопротивления проводника:

$$\alpha = \frac{1}{\rho}.$$

Удельная электрическая проводимость – физическая характеристика материала проводника – численно равна проводимости вещества, заключенного в объеме между двумя электродами, отстоящими друг от друга на расстоянии  $l = 1$  м и площадью  $s = 1$  м<sup>2</sup>. Из двух уравнений следует:

$$x = \frac{l}{R s},$$

где  $s$  – площадь электродов, м<sup>2</sup>;  $l$  – расстояние между электродами, м;  $R$  – сопротивление вещества между электродами, Ом.

Электрическая проводимость раствора одного и того же вещества зависит от концентрации вещества в растворе. Поэтому для сравнения способности различных электролитов проводить электрический ток вместо удельной используется *молярная электрическая проводимость* – величина, измеряемая электрической проводимостью объема раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и заключенного между электродами, отстоящими друг от друга на расстояние 1 м. Численно молярная электрическая проводимость равна:

$$\lambda_V = \frac{x}{1000 c}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1},$$

где  $c$  – концентрация эквивалента вещества, моль/л.

Для выяснения взаимосвязи молярной электрической проводимости с удельной можно представить себе сосуд с квадратным основанием площадью  $s = 1$  м<sup>2</sup>. Две противоположные стенки, служащие электродами, изготовлены из платины, а две другие – из стекла. Если налить в сосуд 1 м<sup>3</sup> раствора электролита, электрическая проводимость такого объема раствора будет равна  $x$ . При добавлении в сосуд новых порций того же раствора общая проводимость возрастает пропорционально высоте уровня жидкости и становится равной  $\lambda_V$ , когда заполнится раствором в объеме  $V_m$ , содержащем 1 моль эквивалента электролита:

$$\lambda_V = \frac{x V_m}{1000},$$

где  $V_m$  – разведение раствора, численно равное его объему в литрах, в котором содержится 1 моль эквивалента электролита:  $V_m = 1/c$ . У растворов сильных электролитов электрическая проводи-

мость зависит от концентрации, так как с ростом разбавления, с одной стороны, уменьшается число ионов в единице объема раствора, с другой – возрастает их скорость за счет ослабления торможения ионами противоположного знака.

У растворов как слабых, так и сильных электролитов (проводники второго рода) электрическая проводимость при повышении температуры возрастает из-за ослабления межионного взаимодействия.

Электрический ток в растворах электролитов переносится и катионами, и анионами, движущимися в противоположных направлениях. При малых концентрациях (больших разведениях) катионы и анионы перемещаются независимо и предельную удельную электрическую проводимость раствора можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$\kappa_{\infty} = \kappa_a + \kappa_k,$$

где  $\kappa_a$  и  $\kappa_k$  – удельные электрические проводимости, определяемые соответственно анионами и катионами при бесконечном разбавлении.

Из предыдущих уравнений получаем соотношение для расчета предельной молярной электрической проводимости раствора электролита:

$$\lambda_{\infty} = \frac{\kappa_{\infty}}{1000c} = \frac{\kappa_a}{1000c} + \frac{\kappa_k}{1000c}.$$

Обозначив  $\frac{\kappa_a}{1000c} = l_a$ ;  $\frac{\kappa_k}{1000c} = l_k$ , получим математическое выражение закона Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = l_a + l_k,$$

где  $l_a$  и  $l_k$  – величины, определяющие вклад анионов и катионов в предельную молярную электрическую проводимость электролита и называемые *предельными молярными подвижностями анионов и катионов* соответственно.

Закон Кольрауша гласит: предельная молярная электрическая проводимость  $\lambda_{\infty}$  раствора электролита равна сумме молярных подвижностей анионов  $l_a$  и катионов  $l_k$ , входящих в состав этого электролита.

Ниже приводятся молярные подвижности некоторых ионов в водных растворах при бесконечном разведении:

Ион	$l \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2/\text{моль}$	Ион	$l \cdot 10^4, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ м}^2/\text{моль}$
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	198,3
$\text{Li}^+$	36,6	$\text{F}^-$	55,4
$\text{Na}^+$	50,1	$\text{Cl}^-$	76,3
$\text{K}^+$	73,5	$\text{Br}^-$	78,1
$\text{Rb}^+$	77,8	$\text{I}^-$	78,8
$\text{Ag}^+$	61,9	$\text{CN}^-$	78,0
$\text{NH}_4^+$	73,5	$\text{NO}_3^-$	71,4
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	44,9		

Используя приведенные данные, можно рассчитать предельные молярные электрические проводимости растворов электролитов, состоящих из этих ионов.

## 5.4. Кондуктометрия

*Кондуктометрия* — это совокупность физико-химических методов исследования различных систем, основанных на измерении их электрической проводимости; эти методы являются одними из наиболее точных для измерения констант диссоциации физиологически важных электролитов, изоэлектрических точек аминокислот, пептидов и белков.

Аналитическая кондуктометрия включает:

- ◇ прямые методы, применяющиеся в тех случаях, когда концентрация определяемого вещества в растворе линейно связана с электрической проводимостью раствора, а концентрации других компонентов постоянны;
- ◇ косвенные методы, сочетающиеся с другими физико-химическими методами анализа, основанными, например, на измерении pH, вязкости, плотности. Эти методы позволяют определить концентрацию газов в реакционной смеси, если в результате реакции изменяется электрическая проводимость смеси;
- ◇ метод хронокондуктометрического титрования, использующийся для определения общего содержания и состояния электролитов в

различных биологических объектах — плазме и сыворотке крови, желудочном соке, моче, тканевой жидкости, а также в водах минеральных источников и в продуктах питания.

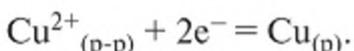
В кондуктометрии постоянного тока применяют *кондуктометрические ячейки* — стеклянные сосуды с вмонтированными в них платиновыми электродами, погружаемые в исследуемую среду (контактные ячейки); таким образом исследуют только разбавленные растворы во избежание погрешности в результате электролиза или поляризации электродов.

В кондуктометрии переменного тока также используют контактные ячейки, но исследуют растворы в более широких пределах концентраций. В процессе протекающих в растворе химических реакций возможно изменение электрической проводимости раствора, так как ионы с определенной подвижностью выбывают из раствора, переходя в состав малодиссоциированных или труднорастворимых соединений; на их место в раствор вводятся ионы с иной подвижностью. Если в процессе реакции подвижные ионы заменяются менее подвижными, проводимость раствора уменьшается. Например, постепенное добавление щелочи к сильной кислоте приводит к уменьшению проводимости за счет замены подвижных катионов водорода на менее подвижные катионы металла. В точке нейтрализации проводимость раствора достигает минимума, дальнейшее же добавление щелочи снова ее повышает. Очевидно, что количество щелочи, соответствующее минимуму проводимости, нейтрализует взятое количество кислоты. Это дает возможность рассчитать концентрацию кислоты в данном растворе.

*Кондуктометрическим титрованием* называют определение концентрации электролита методом измерения электрической проводимости раствора в процессе титрования. Этот метод применим в физических и физико-химических исследованиях строения чистых веществ и растворов, в химической кинетике (например, для определения констант скорости реакций, констант диссоциации и ассоциации электролитов, основности кислот, коэффициента диффузии ионов, растворимости малорастворимых солей, кинетики растворения).

**Электродные процессы.** Если опустить медную пластинку в воду или раствор соли меди, тогда положительно заряженные ионы ме-

ди  $\text{Cu}^{2+}$ , находящиеся на поверхности металла, на границе с водой, начнут переходить в воду, а медная пластинка приобретет отрицательный заряд за счет избытка электронов. Между отрицательно заряженной пластинкой и катионами меди в растворе возникает электростатическое притяжение. Оно препятствует дальнейшему переходу катионов меди в раствор, следовательно, процесс растворения металла прекращается. Одновременно в системе проходит обратный процесс: катионы меди из раствора, приближаясь к отрицательно заряженной пластинке, компенсируют свой положительный заряд и переходят в нейтральное состояние. С течением времени устанавливается динамическое равновесие, характеризующееся равными скоростями перехода ионов из металла в раствор и из раствора на поверхности пластинки:



При контакте металла с раствором его соли две соприкасающиеся фазы приобретают противоположные заряды, т.е. на поверхности раздела фаз образуется *двойной электрический слой*. Возникновение разности потенциалов на границе металл–раствор (вода или раствор соли металла) обусловлено протеканием на ней электрохимического превращения – *электродного процесса*. Эти реакции характеризуются переносом заряда и вещества через границу раздела фаз твердое вещество–жидкость. Систему, состоящую из электролита (в виде раствора или расплава) и электрического проводника, погруженного в него, называют *электродом*. Состояние равновесия электродного процесса определяется *электродным потенциалом*  $E$ , который представляет собой разность потенциалов на границе металл–электролит. Потенциал электрода, измеренный при стандартных условиях (температура 298 К, давление 101 325 Па, активность ионов равна единице), называется *стандартным электродным потенциалом*  $E_c$ .

## 5.5. Осмотическая теория Нернста

В 1889 г. В. Нернст предложил теорию возникновения электродвижущих сил в системах соприкасающихся

проводников, которую называют *осмотической теорией элемента*.

Нернст исходил из положения, что металлы растворимы, так как все вещества растворяются. Металлы поставляют в раствор не атомы, а катионы. Электроны остаются в массе металла, значит, металл приобретает отрицательный заряд. Следовательно, между металлом и катионами возникает электростатическое притяжение. Сила, заставляющая переходить атомы металла в раствор в виде ионов, названа *электролитической упругостью растворения*.

Если приготовить растворы солей разных металлов так, чтобы концентрации (следовательно, и парциальные осмотические давления  $p$  катионов) были одинаковы, и опустить в эти растворы электроды из соответствующих металлов, то не все металлы окажутся заряженными отрицательно по отношению к жидкостям.

Вследствие равенства парциальных осмотических давлений катионов во всех растворах из них на единицу поверхности каждого металла осаждается одинаковое количество катионов, но из-за различия упругостей растворения разных металлов с них уходят неодинаковые количества катионов, в каждом случае они пропорциональны упругости растворения  $P$  данного металла. Здесь возможны три основных случая:

- ♦ если  $p < P$  ( $p - P < 0$ ), то из металла уходит больше катионов, чем осаждается на поверхности из раствора соли. Металл приобретает отрицательный заряд, меньший, чем в чистой воде;
- ♦ если  $p = P$  ( $p - P = 0$ ), то из раствора на единицу поверхности металла осаждается столько же катионов, сколько их вышло в двойной электрический слой, при этом разность потенциалов между жидкостью и металлом равна нулю;
- ♦ если  $p > P$  ( $p - P > 0$ ), то на единицу поверхности металла осаждается катионов больше, чем сам металл может посылать их в двойной слой: металл получает положительный заряд.

При  $P \neq p$  потенциал одного и того же металла по отношению к раствору электролита в зависимости от концентрации и парциального осмотического давления катионов в растворе может принимать различные значения.

*Нормальным потенциалом*  $E_0$  называется потенциал электрода при концентрации ионов металла, равной единице.

Таким образом, возникает необходимость в определении величины нормального потенциала в вольтах.

## 5.6. Потенциометрия

*Потенциометрией* называют совокупность физико-химических методов исследования, в основе которых лежит измерение электродвижущей силы (ЭДС) цепей, составленных из индикаторного электрода и электрода сравнения. Поскольку потенциал индикаторного электрода зависит от активности (или концентрации) исследуемого иона в растворе, измерения ЭДС позволяют определить количество соответствующих ионов. Различают прямые и косвенные потенциометрические методы.

В *прямых потенциометрических методах* источником информации для определения активности или концентрации ионов является числовое значение потенциала индикаторного электрода. Успешное потенциометрическое определение возможно только при использовании индикаторного электрода, соответствующего целям исследования. Для измерения концентрации катионов многих металлов вполне пригодными считаются пластинки из того же металла. Например, для определения активности катионов меди  $a(\text{Cu}^{2+})$  можно взять медную пластинку, для определения активности катионов серебра  $a(\text{Ag}^+)$  – серебряную. Этот прием нельзя использовать, если металлы вступают в химическое взаимодействие с водой, образуют пленки или дают невоспроизводимые потенциалы вследствие непостоянства кристаллической структуры (щелочные, щелочноземельные металлы, железо, хром, вольфрам и др.). В таких случаях применяют ионоселективные электроды. В прямых потенциометрических методах предварительно калибруют индикаторный электрод или строят градуировочный график. Для этого перед измерениями в анализируемом растворе аналогичные измерения проводят для серии стандартных растворов (с известными концентрациями).

В качестве индикаторного электрода для потенциометрического определения рН можно использовать любой электрод, по-

тенциал которого зависит от активности ионов водорода. Чаще всего для этих целей применяют стеклянный электрод, реже хингидронный и водородный.

*Косвенные потенциометрические методы* используют для определения точки эквивалентности в титрометрическом анализе (потенциометрическое титрование). С этой целью строят кривую титрования – график зависимости ЭДС измерительной цепи от объема прилитого титранта. Затем проецируют точку перегиба кривой титрования на ось абсцисс. Более точно искомое значение можно определить по графику изменения приращения потенциала на единицу добавляемого объема титранта  $\Delta\varphi / \Delta V$  в зависимости от общего объема  $V$  прилитого титранта. Потенциометрическое титрование имеет ряд преимуществ перед титрованием с визуальной индикацией точки эквивалентности, в частности возможность титрования мутных и окрашенных биологических жидкостей, легкость автоматизации анализа. Однако область применения этого метода ограничена количеством эффективных индикаторных электродов и обратимых систем.

## 5.7. Вольтамперометрия

*Вольтамперометрия* – физико-химический метод анализа; был предложен в 1922 г. чешским ученым Я. Гейровским. В основе метода лежит получение автоматически записываемых вольт-амперных кривых (полярограмм). Полярограммы выражают зависимость тока от напряжения в цепи, состоящей из исследуемого раствора и двух погруженных в него электродов – поляризующегося и неполяризующегося. Вещества в растворе могут окисляться или восстанавливаться на поляризующемся электроде, в качестве которого обычно используют капельный ртутный электрод. Вторым, вспомогательным электродом служит практически неполяризующийся ртутный электрод с большой поверхностью.

Вольтамперометрия с применением ртутного капельного электрода называется *полярографией*. Вольт-амперные кривые (полярограммы) получают с помощью приборов, называемых по-

лярографами. Вольтамперометрия обладает большой чувствительностью и дает возможность определять весьма малые концентрации вещества в растворе (до 0,0001 %). Для выполнения анализа достаточно 3–5 мл такого раствора. Проведение анализа на авторегистрирующих полярографах занимает 10 мин.

### **5.8. Окисление пищевых жиросодержащих продуктов**

В общественном питании и пищевой технологии большую роль играет группа окислительно-восстановительных ферментов – оксидоредуктазы (180–200 ферментов). Оксидоредуктазы катализируют окисление или восстановление различных химических веществ. Так, относящийся к этому классу фермент алкогольдегидрогеназа катализирует восстановление уксусного альдегида в этиловый спирт и играет большую роль в процессе спиртового брожения. Фермент липоксигеназа окисляет кислородом воздуха ненасыщенные жирные кислоты и их сложные эфиры. Его действие является одной из причин прогоркания муки, крупы. Он участвует в разрушении каратиноидов при сушке и хранении продуктов растительного происхождения.

Жиры и масла, особенно содержащие остатки ненасыщенных жирных кислот (линоленовой, линолевой, олеиновой), также окисляются кислородом воздуха. Начальными продуктами окисления выступают разнообразные по строению пероксиды и гидропероксиды. Именно вторичные продукты окисления, особенно карбонилсодержащие вещества, вызывают появление неприятного привкуса (прогоркание).

Образующиеся продукты могут менять физическое свойство жира, приводить к вспениванию фритюрных масел, способствовать распаду витаминов. Этот процесс получил название окислительного автокаталитического прогоркания или процесса автоокисления жиров. В его основе лежат цепные радикальные процессы, в которых участвуют кислород воздуха и ненасыщенные жирные кислоты или их остатки, содержащиеся в молекулах ацилглицеринов. Окислительное автокаталитическое прогорка-

ние жиров является основной причиной, снижающей их качество при хранении. На автоокисление влияют состав окисляющего жира, наличие кислорода, воздействие энергии веществ, ускоряющих процесс окисления. Например, 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 на процесс автоокисления жиров как каталитическое, так и ингибирующее действие. Большое влияние на скорость окисления оказывают антиоксиданты (ингибиторы), в частности бутилоксилол.

Ферментативное окислительное прогоркание характерно для масличных семян, зерна, продуктов их переработки, а также пищевых продуктов. При нагревании жира без продукта окисление его усиливается, так как в обжариваемых продуктах содержатся вещества, задерживающие процессы окисления (естественные ингибиторы окисления).

При хранении на воздухе сырого очищенного или нарезанного картофеля происходит его потемнение. Это обусловливается окислением веществ фенольного характера, в частности тирозина, при участии фермента о-дифеноксидазы. Из тирозина образуется черный пигмент меланин. Один из способов предохранения сырого очищенного картофеля от потемнения заключается в обработке картофеля сернистым ангидридом (сульфитация).

Каталитическое действие на окислительные процессы оказывает металл оборудования (чугун действует активнее, чем нержавеющая сталь), который используют на предприятиях общественного питания.

Окисление жиров не только приводит к ухудшению качества пищевых продуктов и снижению их пищевой ценности, но и к большим их потерям. Поэтому необходимо применять меры по предотвращению или замедлению прогоркания жиров и жиросодержащих продуктов пищевого назначения.

## 5.9. Электрофизические методы обработки пищевых продуктов

Внедрение на предприятиях общественного питания электрофизических и электрохимических методов обработки пищевых продуктов способствует выпуску качественной продукции при безотходной переработке сырья, высокой производительности и безопасности труда.

Энергию сверхвысокоочастотного (СВЧ) переменного электромагнитного поля начали применять в общественном питании с 1960 г. Нагрев, осуществляемый таким путем, получил разные названия: ВЧ-нагрев, СВЧ-нагрев, диэлектрический, микроволновый, объемный, безградиентный, холодный.

*Диэлектрический* нагрев используют для тепловой обработки диэлектриков, т.е. продуктов, не пропускающих или плохо пропускающих электрический ток.

*Микроволновый* нагрев – это когда длина волны СВЧ-поля составляет  $10^{-3}$ – $10^{-1}$  м.

При *объемном* нагреве с использованием СВЧ-поля нагревается одновременно весь объем продукта.

*Безградиентный* нагрев – когда при объемном нагреве отсутствует градиент температуры.

При *холодном* СВЧ-нагреве повышается только температура продукта, а установка, камера аппарата остаются холодными.

В общественном питании применяют электрические токи ВЧ дециметрового диапазона с частотой 10–100 МГц, СВЧ с частотой 433, 915 и 2450 МГц.

Среди способов обработки продуктов в условиях, приближенных к варке, интерес представляют электроконтактный нагрев токами высокой частоты (ВЧ) и сверхвысокоочастотный (СВЧ) нагрев.

При *электроконтактном способе* (ВЧ-нагрев) электрический ток (промышленный или повышенной частоты) пропускают через пищевые продукты, которые, обладая электрическим сопротивлением, нагреваются.

Тепловая обработка рыбы, мяса, связанная с воздействием на них электрического тока, требует знания электрических свойств продуктов. В частности, свежая и соленая рыба по своим электри-

ческим свойствам приближается к проводникам, так как обладает сравнительно малым удельным сопротивлением (несколько сотен Ом·см). Удельное сопротивление мороженой рыбы в тысячи раз больше, чем свежей или соленой, и по своим электрическим свойствам она приближается к диэлектрикам. Электрическая проводимость мяса зависит от содержания жира и температуры. Так, проводимость жировой ткани при температурах от 0 до 100 °С колеблется от 0,1–0,4 до 2,6–5,0 Ом·см<sup>-1</sup>·10<sup>-3</sup>, мяса – от 3,0 до 19 Ом·см<sup>-1</sup>·10<sup>-3</sup>.

При анализе *СВЧ-нагрева* пищевых продуктов используется такой показатель, как глубина проникновения электромагнитного поля в продукты, который позволяет обоснованно рассчитать размеры и форму обрабатываемых продуктов в зависимости от условий их технологического процесса и основных параметров СВЧ-поля. При размораживании пищевых продуктов в СВЧ-поле влага, образованная из кристаллов льда, распределяется в них так же, как и в незамороженных. Экспериментально установлено, что наибольшая неравномерность распределения влаги наблюдается при размораживании продукта в интервале температур от –5 до 0 °С. Это объясняется тем, что соли и другие растворимые вещества, которые содержат кристаллы льда, при этой температуре растворяются и в виде раствора выходят из продукта. Для предотвращения потерь солей и растворимых питательных веществ необходимо быстро нагреть продукт от –5 до 0 °С и выше. СВЧ позволяет это осуществить.

В процессе размораживания в СВЧ-поле наблюдается так называемый краевой эффект. Он заключается в том, что нагрев поверхности продукта происходит значительно быстрее, чем его центральных слоев. Это объясняется различным поглощением СВЧ-энергии оттаявшими и замороженными слоями продукта. Такое же явление наблюдается при размораживании кулинарных изделий с соусом. Соус обладает большим коэффициентом поглощения и быстрее размораживается. Для предотвращения нежелательных последствий резкого оттаивания отдельных слоев и компонентов продукта применяют обдув холодным воздухом и перфорированные перегородки.

В общественном питании для обработки пищевых продуктов применяют *электростатическое поле*. Суть работы установок для обработки продуктов этим методом заключается в том, что в них за счет наличия электродов создается электростатическое поле,

обуславливающее направленное движение компонентов, которые участвуют в процессе.

В электростатическом поле осуществляют копчение мясных и рыбных продуктов. Эффективно его применение при панировке мяса, рыбы.

## 5.10. Электродиализные процессы

*Электродиализ* (электромебранный процесс) – процесс удаления ионов солей через мембраны под действием постоянного электрического поля. При этом ионы солей, удаляемых из различных пищевых жидкостей, концентрируются в водном солевом растворе. Применение электродиализа, связанное с пищевыми продуктами, стало возможным только после того, как появились ионитные селективные мембраны, позволяющие избирательно (селективно) пропускать через себя ионы, имеющие один знак заряда, и препятствовать прохождению противоположно заряженных ионов. По роду селективности мембраны подразделяют на катионитовые (проницаемые для катионов и препятствующие прохождению анионов), анионитовые (проницаемые для анионов и препятствующие прохождению катионов) и нейтральные, т.е. неселективные (одинаково проницаемые как для катионов, так и для анионов). Через катионитовые мембраны электрический ток переносится главным образом катионами, а через анионитовые мембраны – анионами.

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

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Почему одни вещества диссоциируют на ионы, а другие нет?
2. За счет чего происходит процесс сольватации ионов электролитов в растворах?

3. Как температура влияет на степень диссоциации электролитов?
4. В чем заключаются основные положения электролитической диссоциации Аррениуса?
5. От каких факторов зависит электрическая проводимость раствора?
6. Приведите математическое выражение закона Кольрауша. В чем заключается его физический смысл?
7. Как происходит окисление в пищевых жиросодержащих продуктах?
8. Объясните суть процесса обработки продуктов в электростатическом поле и процесса с использованием электролиза.

## ГЛАВА 6 АДСОРБЦИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

### 6.1. Сорбционные процессы и их виды

*Сорбцией* называется процесс самопроизвольного поглощения газов, паров или растворенных веществ поверхностью твердых тел или жидкостью. При этом чем выше степень дисперсности данного тела, тем большее количество частиц другого тела оно поглотит своей поверхностью.

*Сорбентом* называется вещество, которое поглощает, а *сорбтивом* – вещество, которое поглощается.

*Десорбцией* называется процесс, обратный сорбции.

Сорбционные процессы в зависимости от глубины проникновения частицы сорбтива в сорбент делятся на: *адсорбцию* – поверхностную сорбцию и *абсорбцию* – объемную сорбцию.

В зависимости от характера взаимодействия частиц сорбента и сорбтива сорбция бывает *физическая*, когда взаимодействие проявляется ван-дер-ваальсовыми силами, и *хемосорбция*, при которой происходит химическое взаимодействие. Особое положение занимает такой сорбционный процесс, как капиллярная конденсация.

Сущность его заключается в том, что здесь происходит не только поглощение газов и паров твердым сорбентом, например активированным углем, но и их конденсация в порах.

*Абсорбция* – это сорбция газа за счет его проникновения (диффузии) в массу сорбента.

**В общественном питании** абсорбцию применяют для насыщения соков, напитков, воды углекислым газом. К адсорбции иногда прибегают для уменьшения влажности воздуха в складских помещениях, хранилищах.

## 6.2. Адсорбция

Разнообразные явления, возникающие на границах раздела веществ различных агрегатных состояний, происходят вследствие особого энергетического состояния пограничных поверхностей. Любая поверхность вне зависимости от агрегатного состояния разделяемых ею веществ располагает некоторым запасом свободной энергии. Как и любая система, обладающая запасом свободной энергии, поверхность раздела веществ стремится к самопроизвольному уменьшению этой энергии и служит прямо или косвенно причиной многочисленных физических явлений, в том числе адсорбции.

*Адсорбция* — это самопроизвольное повышение концентрации вещества у поверхности раздела двух фаз в гетерогенной системе, сопровождающееся уменьшением свободной межфазной энергии.

Рассмотрим пример адсорбции какого-либо газа твердым адсорбентом. Пусть в сосуд с адсорбентом введено  $n_0$  молей газа, а через некоторое время в нем останется  $n$  молей газа. Разность  $n_0 - n$  и есть число адсорбированных молей газа. О насыщенности поверхности адсорбента, о наступлении адсорбционного равновесия свидетельствует равенство скорости адсорбции  $u_1$  и скорости десорбции  $u_2$ :

$$u_1 = u_2.$$

*Удельной адсорбцией* называется число молей поглощенного вещества на  $1 \text{ см}^2$  поверхности адсорбента:

$$\Gamma = (n_0 - n) / s - x / s,$$

где  $\Gamma$  — удельная адсорбция, моль/ $\text{см}^2$ .

Так как практически поверхность адсорбента измерить трудно, то адсорбцию выражают в молях на 1 г адсорбента:

$$A = x / m.$$

Связь между обоими выражениями удельной адсорбции следующая:

$$A = \Gamma s_0,$$

где  $s_0$  — поверхность 1 г адсорбента,  $\text{см}^2$ .

### 6.3. Поверхностная активность

Растворенные вещества могут повышать, понижать и практически не влиять на поверхностное натяжение жидкостей. *Поверхностной активностью* называется способность растворенных веществ изменять поверхностное натяжение растворителя.

Мерой поверхностной активности выступает первая производная поверхностного натяжения по концентрации, взятая со знаком минус:

$$g = -\frac{d\sigma}{dc}$$

В узких интервалах концентраций производная может быть изменена отношением конечных изменений:

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

Поверхностное натяжение на границе раздела жидкость—жидкость зависит от природы соприкасающихся фаз. Оно тем больше, чем меньше силы молекулярного взаимодействия между разнородными молекулами. Температура раствора и концентрация растворенных веществ оказывают такое же влияние на поверхностное натяжение на границе раздела жидкость—жидкость, как и в случае границы раздела жидкость—газ. Давление практически не влияет на эту величину.

Поверхностное натяжение играет значительную роль в таких явлениях, как деление клеток, изменение проницаемости клеточных мембран и др.

**Поверхностно-активные и поверхностно-неактивные вещества.** При растворении в данной жидкости какого-либо вещества наблюдают следующие случаи:

1. Растворенное вещество понижает поверхностное натяжение растворителя ( $\sigma_{p-p} < \sigma_0$ ). Такие вещества получили название *поверхностно-активных* (ПАВ): для них  $g > 0$ . По отношению к воде поверхностно-активными веществами являются многие органические соединения, например спирты и кислоты алифатического ряда, сложные эфиры, белки и др.

2. Растворенное вещество незначительно повышает поверхностное натяжение растворителя ( $\sigma_{p-p} > \sigma_0$ ). Такие вещества называют *поверхностно-инактивными* (ПИВ): для них  $g < 0$ . По отношению к воде ПИВ являются неорганические кислоты, основания, соли и органические соединения – глицерин,  $\alpha$ -аминокислоты и др.
3. Растворенное вещество практически не изменяет поверхностного натяжения растворителя ( $\sigma_{p-p} = \sigma_0$ ). Такие вещества называют *поверхностно-неактивными* (ПНАВ). По отношению к воде это сахароза и ряд других.

Вещество обладает способностью понижать поверхностное натяжение растворителя, если его молекулы состоят из неполярной (гидрофильной) углеводородной части («хвост») и полярной гидрофильной группы («голова»). Такие вещества называют *дифильными*. К полярным относятся группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}-\text{O}-$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{C}-\text{N}-\text{O}$ ,  $-\text{SO}_3$  и др.

С ростом концентрации ПАВ поверхностная активность понижается. Она имеет наибольшее значение в области малых концентраций и наименьшее значение в области больших концентраций. Поверхностная активность зависит от природы ПАВ. Как и все вещества, ПАВ в зависимости от способности к диссоциации делят на электролиты (ионогенные ПАВ) и неэлектролиты (неионогенные ПАВ). Ионогенные ПАВ подразделяют на катионактивные, анионактивные и амфотерные.

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) и ультрамикрогетерогенные коллоидные системы.

Под действием молекулярных сил сцепления капельки эмульсий 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 черствения, снижают клейкость макаронных изделий, повышают пластические свойства маргарина. Производные моноглицеридов используют в хлебопечении, кондитерском производстве и производстве мороженого.

#### **6.4. Адсорбция на границе твердое тело–газ**

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбционного процесса, поскольку такая система состоит всего из двух компонентов. На явление адсорбции веществ из раствора впервые обратил внимание в 1785 г. русский химик и фармацевт Т.Е. Ловиц. В XX в. явление адсорбции подробно исследовали И. Лэнгмюр и др., а в СССР – Н.А. Шилов, М.М. Дубинин, А.В. Киселев и другие ученые.

Разработано несколько теорий физической адсорбции, из которых особый интерес представляет теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра (1915). При построении своей теории Лэнг-

мюр опирался на представления об адсорбционных силах, которые впервые были высказаны русским ученым Л.Г. Гурвичем. Основные положения теории Лэнгмюра:

- ◇ адсорбция вызывается валентными силами, или силами остаточной химической валентности;
- ◇ адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Такими центрами являются углубления и выступы, имеющиеся на любой, даже самой гладкой поверхности. Действие таких центров сводится к высокой насыщенности их силового поля, благодаря чему центры удерживают газовые молекулы. Активность центра тем выше, чем меньше насыщена молекула или атом адсорбента. Активными центрами могут служить и места дефектов кристаллических адсорбентов. В этих местах возникает добавочная поверхностная энергия.

Адсорбционные силы обладают малым радиусом действия, вследствие чего каждый активный центр адсорбирует лишь одну молекулу адсорбтива и на адсорбенте образуется мономолекулярный слой адсорбтива. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами адсорбента в течение короткого времени. В результате флуктуации энергии молекулы отрываются от активного центра, уступая место новой молекуле, и т.п.

*Химическая адсорбция*, или хемосорбция, осуществляемая при помощи химических сил, значительно отличается от физической адсорбции. Так, *физическая адсорбция* — явление обратимое, теплота ее составляет всего 2–8 ккал/моль, в то время как теплота химической адсорбции достигает 200 ккал/моль. С повышением температуры физическая адсорбция уменьшается, а химическая увеличивается, поскольку химическая адсорбция требует значительной энергии активации (10–30 ккал/моль).

Химическая адсорбция обладает специфичностью, как и всякая химическая реакция. С адсорбентом могут взаимодействовать только определенные адсорбтивы, вступающие с ними в химическую реакцию. Химическая адсорбция необратима, поэтому десорбция в этом случае состоит не в простом отрыве адсорбированной молекулы, а в разложении поверхностного химического соединения. Типичным примером хемосорбции является адсорбция кислорода на поверхности угля. При нагревании с поверхности удаляется не кислород, а окислы углерода.

Способность адсорбента к поглощению газов определяется его пористостью и физическим состоянием. Естественно, адсорбенты в аморфном состоянии лучше адсорбируют газы, чем в кристаллическом.

**В пищевых отраслях промышленности** в качестве адсорбентов часто применяют древесный и костяной угли, силикагель, целлюлозную массу, цеолиты и иониты. На практике используют так называемый активированный уголь, получаемый активацией угля-сырца твердых древесных пород. Уголь-сырец подвергают термической обработке для увеличения удельной поверхности при 700–900 °С 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 Н<sub>2</sub>. По мере того как выгорят ненужные углеродистые вещества, активирование прекращают. Уголь как адсорбент применяют при очистке сахарного сиропа, обесцвечивании жидкости, очистке воздуха на промышленных предприятиях. Силикагели, представляющие собой продукты обезвоживания гелей кремниевой кислоты, имеют удельную поверхность от 400 до 800 м<sup>2</sup>/г. Они способны удерживать до 50 % воды к своей массе. Целлюлозная масса имеет меньшую удельную поверхность, чем угли и силикагели, и применяется в качестве адсорбента при осветлении соков и пива.

### 6.5. Адсорбция на границе твердое тело–раствор

*Адсорбентом* (поглотителем) называют твердое тело, на поверхности которого происходит адсорбция, а *адсорбтивом* (или *адсорбатом*) – адсорбирующееся вещество.

Адсорбция твердых веществ адсорбентами является более сложным процессом, чем адсорбция газов твердыми телами, так как она осложнена рядом факторов:

- ◇ присутствием третьего компонента – растворителя, молекулы которого могут конкурировать с молекулами адсорбтива за места на поверхности адсорбента;
- ◇ взаимодействием между молекулами адсорбтива и растворителя;

- ◇ электростатическим взаимодействием между поверхностью адсорбента и ионами адсорбтива, если он является электролитом.

Явление адсорбции из растворов твердыми телами было открыто и изучено в 1785 г. Т.Е. Ловицем. Неэлектролиты и слабые электролиты на поверхности адсорбента адсорбируются из растворов в виде молекул. Такой процесс называется *молекулярной адсорбцией*.

В результате адсорбции концентрация растворенного вещества в растворе уменьшается. Адсорбцию  $a$ , моль·кг<sup>-1</sup>, определяют по разности концентраций исходного и равновесного растворов адсорбтива:

$$a = \frac{(C_0 - C)V}{m},$$

где  $C_0$ ,  $C$  – исходная и равновесная концентрации адсорбтива, моль·л<sup>-1</sup>;  $V$  – объем раствора адсорбтива, из которого происходила адсорбция, л;  $m$  – масса адсорбента, кг.

Адсорбция зависит от природы, концентрации и удельной поверхности адсорбента, температуры, природы растворителя.

Отечественный физикохимик П.А. Ребиндер сформулировал правило выравнивания полярностей: на полярных адсорбентах лучше адсорбируются полярные адсорбтивы из малополярных растворителей; на неполярных адсорбентах – неполярные адсорбенты из полярных растворителей. Для системы адсорбтива–адсорбент влияние природы растворителя на адсорбцию может быть также сформулировано в виде правила: чем лучше в данном растворителе растворяется данный адсорбтив, тем он хуже адсорбируется; чем хуже растворяется – тем лучше из него адсорбируется. Эти правила можно объяснить тем, что процесс адсорбции из растворов определяется не только энергией взаимодействия молекул адсорбтива и активных адсорбционных центров адсорбента, но и энергией взаимодействия молекул растворителя и активных адсорбционных центров.

Адсорбция является экзотермическим процессом, поэтому с повышением температуры она уменьшается. Молекулярно-кинетические представления также подтверждают справедливость подобного заключения. Однако в ряде случаев наблюдают обратную зависимость. В узком температурном интервале при достаточно большом температурном коэффициенте растворимости

адсорбция с ростом температуры может увеличиваться, если при этом растворимость адсорбтива в данном растворителе уменьшается.

С ростом концентрации раствора адсорбция на границе твердое тело—раствор возрастает до некоторого предельного значения.

При адсорбции поверхностно-активных веществ на границе твердое тело—раствор так же, как и на границе раствор—газ, наблюдается различная ориентация молекул адсорбтива. В системе полярный адсорбент—неполярный растворитель молекулы адсорбтива обращены полярной частью («головой») к поверхности адсорбента, а неполярная их часть («хвост») погружена в растворитель. В системе неполярный адсорбент—полярный растворитель, наоборот, неполярная часть молекулы обращена к поверхности адсорбента, а полярная погружена в растворитель.

В системе полярный растворитель—малополярный адсорбент адсорбция ПАВ подчиняется правилу Дюкло—Траубе, согласно которому поверхностная активность вещества одного и того же гомологического ряда возрастает примерно в 3 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую группу  $\text{CH}_2$ .

При адсорбции ПАВ из неполярных растворителей полярными адсорбентами выполняется обращенное правило Дюкло—Траубе: с ростом длины углеводородного радикала адсорбция уменьшается. Обращение правила объясняется тем, что с ростом длины углеводородной цепи растет растворимость ПАВ в неполярных растворителях.

**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 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 кулинар-

ной 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 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, способствует их порче — ускоряются химические и биохимические реакции, повышается температура продукта, в результате чего интенсивно развиваются микроорганизмы.

### 6.6. Гидрофобность и гидрофильность поверхностей

П.А. Ребиндер предложил разделять поверхности твердых адсорбентов на две группы:

- 1) *лиофильные*, которые хорошо смачиваются полярными жидкостями;
- 2) *лиофобные*, которые хорошо смачиваются неполярными органическими жидкостями (поэтому их часто называют олеофильными).

По отношению к воде первые будут *гидрофильными*, а вторые — *гидрофобными*.

При всяком адсорбционном процессе часть энергии выделяется в виде теплоты. Количество теплоты, выделяемое при адсорбции жидкости 1 г порошкообразного адсорбента, называется *теплотой смачивания*. По количеству выделяемой теплоты можно судить об адсорбционной активности адсорбента и характере его смачиваемости.

Способность жидкости смачивать поверхность твердого тела определяется молекулярным взаимодействием между жидкостью и поверхностью смачиваемого тела. Чем больше это притяжение, тем полнее насыщают молекулы жидкости свободные связи, действующие на твердой поверхности. При этом свободная поверхностная энергия на границе жидкость—твердое тело уменьшается.

Основным свойством ПАВ считается их способность адсорбироваться с образованием мономолекулярного слоя. Концентрация их существенно больше, чем их содержание в объеме окружающей среды. Различной концентрацией ПАВ в адсорбционном слое и среде объясняется ряд явлений. Например, действие пахучих веществ определяется не теми ничтожными концентрациями, в которых они вводятся в окружающую среду, а их концентрациями в адсорбционном слое, контактирующем с поверхностью органов обоняния.

Если нужно создать условия, препятствующие взаимодействию жидкости с поверхностью твердого тела, используются гидрофобные покрытия – тончайшие слои некоторых несмачивающихся водой веществ на поверхностях гидрофильных материалов, придающие им гидрофобные свойства.

Пищевые продукты, за исключением жиров, являются гидрофильными структурами, содержащими в качестве основного растворителя воду.

## 6.7. Адсорбция на границе жидкость–газ

Любая система в соответствии со вторым началом термодинамики стремится самопроизвольно перейти в такое состояние, в котором она обладает минимальным запасом энергии Гиббса ( $G_s = \sigma s$ ). Следовательно, они стремятся к минимуму поверхностной энергии Гиббса ( $G_s \rightarrow G_{\min}$ ). Поверхностное натяжение при прочих равных условиях определяется природой вещества. Поэтому система, образованная одним компонентом ( $\sigma = \text{const}$ ), может понизить запас своей поверхностной энергии Гиббса в данных условиях только одним путем – принять форму, при которой поверхность раздела фаз минимальна ( $s \rightarrow s_{\min}$ ). Из разных геометрических форм одинаковой массы данного вещества минимальная поверхность у сферы. Этим, в частности, объясняется сферическая форма падающих капель (например, дождя).

Система, состоящая больше чем из одного компонента, может понизить поверхностную энергию Гиббса не только уменьшением поверхности, но и перераспределением растворенного

вещества между объемом фазы и поверхностным (пограничным) слоем. Теоретически можно представить три случая распределения растворенного вещества между граничным слоем и объемом фазы:

- ◇ концентрация растворенного вещества в поверхностном слое  $C_a$  больше, чем в объеме фазы  $C_v$ ;
- ◇ концентрация растворенного вещества в поверхностном слое меньше, чем в объеме фазы;
- ◇ концентрация растворенного вещества в поверхностном слое такая же, как и в объеме фазы.

Самопроизвольное изменение концентрации растворенного вещества на границе раздела фаз называется *адсорбцией*. Адсорбцию можно вычислить из уравнения

$$F = \frac{(C_a - C_v)V_s}{s},$$

где  $F$  – количество адсорбированного вещества, моль/см<sup>2</sup> или моль/м<sup>2</sup>;  $C_a$  – концентрация в поверхностном слое;  $C_v$  – концентрация в объеме фазы;  $V_s$  – объем поверхностного слоя.

Адсорбция ПАВ положительна ( $F > 0$ ), поскольку  $C_a > C_v$ . Адсорбция ПНАВ отрицательна ( $F < 0$ ), так как  $C_a < C_v$ . Для веществ, не влияющих на величину поверхностного натяжения,  $F = 0$ , здесь  $C_a = C_v$ .

Адсорбция вещества представляет собой обратимый процесс, заканчивающийся установлением адсорбционного равновесия. При равновесии скорость адсорбции равна скорости обратного процесса – десорбции.

Зависимость адсорбции от равновесной концентрации растворенного вещества при постоянной температуре называют *изотермой адсорбции*.

Адсорбцию на границе раздела жидкость–газ непосредственно не измеряют, а вычисляют с помощью уравнения Гиббса, которое выведено на основании второго начала термодинамики:

$$F = -\frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT},$$

где  $c$  – молярная концентрация растворенного вещества, моль/дм<sup>3</sup>;  $R = 8,32$  Дж/(моль · К) – газовая постоянная;  $-\frac{d\sigma}{dc}$  – поверхностная активность.

Таким образом, для нахождения адсорбции необходимо знать поверхностную активность при данных концентрации и температуре. Для веществ одного и того же гомологического ряда адсорбция изменяется в соответствии с правилом Дюкло–Траубе. С ростом температуры адсорбция уменьшается.

Адсорбция на поверхности раздела жидкость–газ характеризуется некоторыми особенностями. Равноценность всех участков жидкой поверхности исключает ориентацию молекул адсорбтива, поэтому молекулы адсорбтива могут свободно перемещаться по поверхности, находясь в тепловом движении. Вследствие этого изменяется поверхностное натяжение жидкости.

Все растворимые вещества по их способности адсорбироваться на границе жидкость–воздух делятся на две группы – поверхностно-активные и поверхностно-инактивные.

*Поверхностно-активные* вещества обладают:

- ◇ поверхностным натяжением, меньшим поверхностного натяжения растворителя, иначе самопроизвольное накопление вещества в поверхностном слое будет термодинамически невыгодно;
- ◇ сравнительно малой растворимостью, так как в противном случае они стремились бы уйти с поверхности в глубь жидкости;
- ◇ способностью резко изменять свойства поверхности адсорбента в результате образования тонких мономолекулярных адсорбционных слоев.

Итак, поверхностно-активные вещества вызывают понижение поверхностного натяжения адсорбента; свойство ПАВ понижать поверхностное натяжение называют *поверхностной активностью*. К носителям поверхностной активности относятся электрически нейтральные молекулы (спирты, карбоновые кислоты, белковые вещества и др.). Поверхностно-активные вещества делятся на три группы – молекулярные, или неионогенные, ионогенные (анион-активные) и ионогенные (катион-активные).

К *поверхностно-инактивным* веществам относятся почти все водные растворы электролитов – кислот, щелочей, солей, т.е. ве-

ществ, диссоциирующих на ионы и более полярных, чем вода. Из уравнения Гиббса следует, что ПАВ накапливаются в поверхностном слое, а поверхностно-инактивные вещества удаляются из него.

### 6.8. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран

Существование минимального значения поверхностного натяжения у растворов ПАВ и предельного значения адсорбции  $F_\infty$  позволили Лэнгмюру высказать предположение об ориентации адсорбированных молекул в поверхностном слое. Молекулы ПАВ состоят из двух частей – полярной (гидрофильной) и неполярной (гидрофобной). При адсорбции полярная группа, обладающая большим сродством к полярной фазе (например, к воде), втягивается в нее, тогда как неполярная группа выталкивается в неполярную фазу.

При малых концентрациях ПАВ углеводородные радикалы «лежат» на поверхности полярной жидкости, а полярные группировки погружены в нее. С увеличением концентрации поверхностно-активного вещества в растворе число молекул в поверхностном слое возрастает. Это приводит в пределе к образованию на граничной поверхности насыщенного мономолекулярного адсорбционного слоя, в котором молекулы ПАВ предельно ориентированы. Этот слой образно называют «молекулярный часток Лэнгмюра». Существование мономолекулярного насыщенного слоя хорошо объясняет постоянство предельной адсорбции  $F_\infty$  у органических веществ одного и того же гомологического ряда.

Используя представления Лэнгмюра о строении поверхностного слоя, можно рассчитать размеры молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое. Предельная адсорбция численно равна избыточному количеству ПАВ, моль, приходящемуся на единицу поверхности раздела. Произведение предельной адсорбции на постоянную Авогадро  $F_\infty N_A$  определяет число молекул, которое занимает  $1 \text{ м}^2$  площади. Из этого следует, что площадь поперечного

сечения молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое можно рассчитать по уравнению

$$s_{\text{мол}} = \frac{1}{F_{\infty} N_A}$$

Произведение предельной адсорбции  $F_{\infty}$  на молярную массу ПАВ  $M$  равно массе ПАВ, приходящейся на единицу поверхности насыщенного адсорбционного слоя:  $m = F_{\infty} M$ . Тогда длина молекулы ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, равная толщине этого слоя, определяется как

$$l = \frac{m}{\rho} = \frac{F_{\infty} M}{\rho},$$

где  $\rho$  – плотность ПАВ, кг/м<sup>3</sup>;  $F_{\infty}$  – предельная адсорбция, моль/м<sup>2</sup>;  $M$  – молярная масса, кг/моль. По определению,  $V = m / c$ ,  $V = sl$ , так как  $s = 1 \text{ м}^2$ , то численно  $V = l$ .

Представления об ориентации молекул ПАВ в насыщенном адсорбционном слое сыграли большую роль в развитии учения о структуре биологических мембран. Так, Ф. Даниэль и Г. Дайсон предложили первую общепринятую модель биологической мембраны: основным элементом мембранных структур клетки является бимолекулярный слой из молекул липидов, полярные группы которых, взаимодействующие с белками, направлены наружу, а неполярные углеводородные радикалы – внутрь. Даниэль и Дайсон полагали, что белки образуют симметричные мононуклеарные слои на внешней и внутренней сторонах липидного бислоя. Позднее было установлено асимметричное распределение белков в клеточных мембранах. Например, интегральные мембранные белки способны взаимодействовать с гидрофобными радикалами и проникать в глубь мембраны. Часть поверхности мембраны свободна от белков, поэтому в настоящее время наиболее принятой является мозаичная модель мембраны. Макромолекулы интегральных белков, пронизывающих мембрану, могут образовывать поры – ионные каналы, которые обладают избирательной проницаемостью для различных ионов.

**В общественном питании** при консервировании – посоле продуктов или насыщении их сахаром вода из микроорганизмов, ко-

торые являются причиной порчи продуктов, проходит через их оболочку в раствор 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 молочной, сахарной отраслях пищевой промышленности, 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.

## 6.9. Процессы десорбции

Десорбционные процессы имеют двойное значение. Они применяются для восстановления поглотительных (сорбционных) свойств абсорбентов и адсорбентов в целях их повторного использования, а также 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.

## 6.10. Ионообменная адсорбция

*Ионный обмен* — обмен ионов между двумя электролитами, который может происходить как в гомогенной, так и в гетерогенной среде, где один из электролитов — твердый ионообменный сорбент.

При обменной адсорбции адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов, одновременно выделяет в раствор эквивалентное количество других ионов того же знака, вытесненных с поверхности. Ионный обмен происходит обратимо и большей частью относится к обратимым процессам.

В качестве ионообменных сорбентов применяют *иониты* — твердые, практически не растворимые в воде и органических растворителях материалы. Иониты бывают минерального и органического происхождения, природные и синтетические. Большая часть ионитов — высокомолекулярные соединения сетчатой и пространственной структуры.

Наиболее распространены искусственные полимерные иониты, или ионообменные смолы, отличающиеся высокой поглощательной способностью, механической прочностью и химической устойчивостью. Ионообменные смолы — аморфные полимеры сетчатой структуры. Присутствие в макромолекулах ионогенных групп придает полимеру гидрофильность. Поскольку цепочки макромолекул полимера в ионитовых смолах «сшиты» друг с другом в пространственную сетку, растворитель вызывает только набухание смолы.

С электрохимической точки зрения всякий ионит представляет собой поливалентный ион с отрицательным или положительным зарядом, окруженный ионами противоположного знака. От обычных адсорбентов иониты отличаются тем, что их поглощательная способность практически не зависит от площади поверхности и целиком определяется активной частью ионита. Последняя представляет собой диссоциированные ионогенные группы, принимающие непосредственное участие в реакциях ионного об-

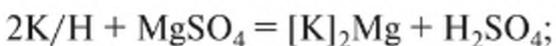
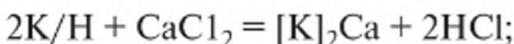
мена. Молекула ионита содержит тысячи атомов, большинство которых взаимно связаны в длинную цепочку, или каркас сетчатого строения. Эта главная часть молекулы есть большой многократно заряженный ион с положительным или отрицательным зарядом. Последний нейтрализуется более мелкими ионами противоположного знака, которые обмениваются местами с ионами в растворе.

Иониты делятся на две группы:

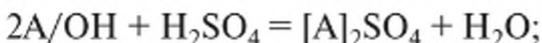
- ◇ катиониты — смолы, получаемые из органических веществ кислотного характера (фенолов), обладающие способностью обменивать содержащиеся в растворе катионы на ионы водорода;
- ◇ аниониты — смолы, получаемые из органических соединений основного характера (анилин), обменивающие различные анионы, содержащиеся в растворе, на гидроксильные ионы.

Способность ионитов вступать в ионный обмен с находящимися в растворе электролитами широко используется в технике. Поглощение ионов из раствора сопровождается строго эквивалентным вытеснением подвижных ионов ионита. Скорость установления ионообменного равновесия определяется степенью ионизации ионита в данной среде и скоростью диффузии ионов в растворе и в зернах поглотителя.

С повышением степени набухания ионита и уменьшением размера зерен скорость установления обменного равновесия увеличивается. В набухающих и сильно ионизированных ионитах процесс замещения всех подвижных ионов длится 2–5 с. Поэтому извлекать ионы из раствора можно динамическим методом, т.е. фильтрацией его через колонну, заполненную зернами ионита. Для извлечения солей из растворов применяют последовательно соединенные фильтры, одни из которых заполнены катионитом, а другие — анионитом. По мере передвижения раствора по колонне с катионитом происходит поглощение катионов солей и вытеснение ионов водорода, например:

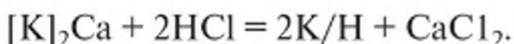


В анионитовой колонне анионы солей вытесняют гидроксильные ионы ионита:

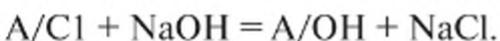


Последовательное применение ионитов этих двух видов позволяет достичь практически полной деминерализации воды без ее дистилляции. Катионит и анионит, взятые в эквивалентных количествах, поглощают соответственно равные количества катионов и анионов из солей, растворенных в воде. В результате выделится эквивалентное количество ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , которые образуют воду.

В качестве регенерирующих растворов для катионитов применяют обычно 3%-, 5%-ные растворы серной или соляной кислоты. Катиониты при этом «заряжаются» ионами водорода:



Для регенерации анионитов применяют 5%-ный раствор  $NaOH$  или  $Na_2CO_3$ :



**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 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 тяже-

лых 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.

### **6.11. Понятие о хроматографическом адсорбционном анализе**

Хроматографический анализ был предложен в 1903 г. 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:

- ◇ абсорбция — поглощение газов, паров, растворенных веществ всем объемом твердой или жидкой фазы;
- ◇ адсорбция — поглощение веществ поверхностью твердого или жидкого сорбента;
- ◇ хемосорбция — поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений;

- ◇ 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.

## **6.12. Взаимодействие макромолекул в растворе**

В водном растворе высокомолекулярных соединений можно наблюдать взаимодействие макромолекул друг с другом. Оно осуществляется по гидрофобным звеньям цепи, не защищенным гидратными оболочками. При этом возникает пространственная молекулярная сетка, или каркас, а раствор полимера приобретает определенные механические свойства – прочность, упругость. Такие растворы принято называть структурированными. Они характеризуются более высокими значениями вязкости, чем неструктурированные той же концентрации. Степень структурирования зависит от концентрации и температуры. Так, повышение концентрации и понижение температуры приводят к более интенсивному взаимодействию макромолекул, в результате чего увеличивается вязкость раствора и он переходит в студнеобразное состояние.

Внешние механические воздействия на структурированную систему (перемешивание, встряхивание) нарушают установившуюся внутреннюю структуру. Механическое воздействие уменьшает вязкость раствора и увеличивает его текучесть. Если оставить такой раствор с нарушенной структурой в покое, то через некоторое время внутренние связи восстановятся. Это можно установить измерением вязкости, которая примет первоначальное значение. Нарушение равновесия в ту или другую сторону при изотермических условиях можно производить неоднократно.

Способность структур после их разрушения, произведенного в результате внешнего механического воздействия, самопроизвольно восстанавливаться во времени называется *тиксотропией*. Системы, подвергающиеся тиксотропии под влиянием механических воздействий, называются *тиксотропными*.

Сущность явления тиксотропии состоит в том, что связи, которые были разрушены вследствие механического воздействия, восстанавливаются в результате соударений частиц, находящихся в броуновском движении. Такое постепенное восстановление структуры с одновременным увеличением ее прочности наблюдается в состоянии как покоя, так и течения. С повышением скорости течения наблюдается разрушение структуры из-за понижения ее вязкости и прочности. Но с переходом от одной скорости течения к другой, пониженной, происходит некоторое восстановление структуры, сопровождающееся увеличением вязкости и прочности системы.

**В общественном питании** применяется явление тиксотропии. Выстаивание шоколадной массы при неизменной температуре помещения не сопровождается разделением твердой и жидкой фаз. Происходит тиксотропное упрочение структуры. Тиксотропные свойства зависят от степени дисперсности твердой фазы: чем тоньше измельчена твердая фаза, тем интенсивнее проявляются тиксотропные свойства. Так, при размере частиц 5 мкм тиксотропия еще проявляется, а более крупные частицы уже оседают.

При добавлении масла какао к компактной шоколадной массе происходят разжижение массы и переход ее в рыхлое состояние. Это объясняется увеличением толщины прослоек дисперсионной среды между частицами, уменьшением площади контакта и возникновением новых тиксотропных связей частиц по активным центрам – углам и ребрам. Тиксотропное упрочение шоколадной массы объясняется легкой разрушаемостью и восстановлением частиц в местах контакта, а также их броуновским движением.

Яблочно-сахарная смесь еще до варки способна к желатинированию с образованием студня. Однако обычное механическое перемешивание разрушает студень. С течением времени благодаря тепловому движению частиц возможно восстановление струк-

туры пространственной сетки. Такая способность студней не влияет на ход дальнейшего студнеобразования после варки яблочно-сахарной массы.

Пространственные сетки, которые возникают из-за беспорядочного сцепления мельчайших частиц дисперсной фазы через тонкие прослойки дисперсионной среды, относятся к коагуляционным структурам. К такой коагуляционной структуре можно причислить и структуру маргарина.

По теории Ребиндера, системы с коагуляционной структурой способны к обратимому восстановлению связей после их механического разрушения. Эти структуры обладают сравнительно низкой прочностью и способны проявить пластично-вязкие свойства, поскольку частицы структуры связаны между собой через тонкие прослойки жидкой среды слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Так, маргарин выходит из шнековой вакуум-месильной машины в разжиженном виде, но после выстаивания он приобретает первоначальную твердость. Таким образом, маргарин способен к тиксотропным изменениям.

Примером тиксотропной системы является тесто. Оно представляет собой равновесную систему гель—золь. При механическом воздействии на тесто происходит сдвиг равновесия справа налево. Достаточно прекратить это воздействие, как равновесие сдвинется в обратном направлении. В результате консистенция теста восстановится. Такое попеременное изменение коагуляционных структур происходит вследствие проявления сил межчастичного взаимодействия среды. Замес теста вызывает равномерное распределение его компонентов. Длительный и интенсивный замес может привести к ослаблению структуры теста. Так как тесто — система тиксотропная, впоследствии можно восстановить его консистенцию.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. В каких явлениях природы наблюдается существование поверхностной энергии?
2. Плоское тело, лежащее на мокрой поверхности, очень трудно оторвать от нее, хотя масса тела может быть и невелика. С чем это связано?
3. Объясните, почему две сложенные вместе мокрые полоски стекла невозможно оторвать друг от друга, а погруженные в воду они разъединяются без труда.

4. Фильтрующая коробка противогАЗа, в которой находится адсорбент, имеет определенный срок действия. Объясните, почему противогАЗ не защищает, если он проработал дольше указанного срока?
5. Чем отличается адсорбция от абсорбции?
6. Какие вещества называются поверхностно-активными?
7. Как изменяется поверхностная активность от длины углеводородной цепи молекулы ПАВ?
8. Какие факторы влияют на адсорбцию газов твердыми адсорбентами?
9. Чем отличается адсорбция паров на пористых адсорбентах от адсорбции газов?
10. Расскажите о явлении тиксотропии и приведите примеры тиксотропных превращений в технологии пищевых производств.
11. Почему при некоторых пищевых отравлениях рекомендуется принимать таблетки активированного угля?
12. На какие группы и по какому признаку разделяют поверхностно-активные вещества?
13. Как зависит поверхностное натяжение растворов коллоидных ПАВ от концентрации?
14. Где в общественном питании используется ионообменная адсорбция?



## Раздел 2

# КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ



## 7.1. Общие сведения

Коллоидные системы широко распространены в природе и с древних времен играют огромную роль. Первые систематические исследования таких систем относятся к середине XIX в. За 150 лет наука о коллоидах сформировалась как самостоятельный раздел физической химии.

В 1845 г. итальянский ученый Ф. Сельми, изучая свойства смесей из воды, серебра хлорида, серы и берлинской лазури, установил, что при определенных условиях образуются гомогенные системы, по внешнему виду похожие на растворы. Однако в отличие от водных растворов натрия хлорида, меди сульфата и других солей эти системы не образуются самопроизвольно. Подобные системы Сельми предложил называть псевдорастворами. Великий английский ученый М. Фарадей, разгадав секрет древних алхимиков – способ «растворения» золота в воде, в 1857 г. открыл отличительный признак псевдорастворов – сильное рассеяние света. Его соотечественник Т. Грэм в 1861 г. установил, что одни вещества обладают большой скоростью диффузии и способностью проходить через растительные и животные мембраны, тогда как другие – малой скоростью диффузии и отсутствием способности проходить через мембраны. Первая группа веществ достаточно легко кристаллизуется, тогда как вторая после удаления растворителя образует клееподобные массы. Первые Грэм назвал кристаллоидами, а вторые – коллоидами. Кристаллоиды образуют истинные растворы, в то время как коллоиды – золи (коллоидные растворы).

Профессор Киевского университета И.Г. Борщов предположил, что следует говорить не об особой группе веществ – коллоидах, а о коллоидном состоянии вещества. Это предположение экспериментально подтвердил профессор Петербургского горного

института П.П. Веймар, который получил коллоидные растворы многих веществ, считавшихся типичными кристаллоидами. В 1903 г. чешский ученый Р. Жигмонди и немецкий ученый Г. Зидентопф сконструировали прибор, названный ими ультрамикроскопом, с помощью которого можно проводить прямые наблюдения за частицами коллоидного раствора. С его помощью удалось определить форму и размеры коллоидных частиц. Ж. Перрен, Т. Сведьберг, В. Оствальд в начале XX в. показали, что свойства коллоидных растворов во многом зависят от размеров коллоидных частиц.

Современная коллоидная химия представляет собой науку, изучающую физико-химические свойства гетерогенных высокодисперсных систем и высокомолекулярных веществ в твердом состоянии и в растворах.

## **7.2. Дисперсные системы, их классификация**

подавляющее большинство вырабатываемых мясной и молочной промышленностью продуктов, а также сырья и полуфабрикатов, готовых кулинарных изделий в общественном питании относятся к дисперсным системам, состоящим из двух фаз и более. Одна фаза (сплошная) – дисперсионная среда, а другая, распределенная в виде отдельных частиц в дисперсионной среде, – дисперсная фаза. Если истинный раствор, получаемый в результате растворения в растворителе растворяемого вещества до молекулярного уровня, и является гомогенной системой, то в дисперсной системе частицы дисперсной фазы состоят не из отдельных молекул, а из конгломератов, которые обладают термодинамическими свойствами фазы.

Очевидно, что основным условием существования дисперсных систем является нерастворимость или малая растворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде. Это затрудняет классификацию дисперсных систем по какому-либо одному признаку, вследствие чего единая классификация дисперсных систем отсутствует. В основу существующих классификаций дисперсных систем положено использование того или иного критерия, отра-

жающего одно свойство дисперсной системы. Наиболее известной является классификация (табл. 7.1), предложенная В. Оствальдом, основанная на различии в агрегатном состоянии дисперсной фазы и дисперсной среды.

Т а б л и ц а 7.1. Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Условное обозначение	Тип системы и примеры
Газообразная	Твердая	Т/Г	Аэрозоли (копильный дым), порошки (сухое молоко, молочные продукты, пищевой альбумин, меланж)
Газообразная	Жидкая	Ж/Г	Аэрозоли-туманы (дисперсия молока в распылительной сушке)
Газообразная	Газообразная	Г/Г	Атмосфера Земли
Жидкая	Твердая	Т/Ж	Золи, суспензии (бульон, расплавленный жир с белковыми частицами, колбасный фарш, сырковая масса, пасты, паштеты)
Жидкая	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии (молоко, жир в воде, сливки, простокваша, яичный желток, сливочное масло)
Жидкая	Газообразная	Г/Ж	Газовые эмульсии, пены (крем, взбитые сливки, взбитый белок, пены в производстве мороженого)
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые суспензии, сплавы (замороженная мышечная ткань мяса)
Твердая	Жидкая	Ж/Т	Твердые эмульсии (замороженное сливочное масло, нативная мышечная ткань, жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах)
Твердая	Газообразная	Г/Т	Пористые тела, твердые пены (сыр, взбитый и коагулированный меланж, кость и т.д.)

Приведенная классификация позволяет охватить практически все дисперсные мясные и молочные продукты, сырье, полуфабрикаты на всех промежуточных стадиях производства, за исключением одной системы типа Г/Г, поскольку газы в обычных условиях образуют гомогенную систему.

Помимо классификации Оствальда известны более простые классификации. Например, Зигмонди предложил в качестве основания классификации использовать лишь агрегатное состояние дисперсионной среды, что позволило восемь возможных классов дисперсных систем свести к трем: с газовой, жидкой и твердой дисперсионной средой. Отмечая тот факт, что большинство продуктов пищевой промышленности (мукомольной, кондитерской и т.д.) характеризуется наличием твердой фазы, Н.Б. Урьев разделяет все дисперсные пищевые продукты на три основных класса: твердая дисперсная фаза – газовая дисперсионная среда, твердая дисперсная фаза – жидкая дисперсионная среда, твердая дисперсная фаза – жидкая и газовая дисперсионные среды.

Кроме классификации по агрегатному состоянию фаз предложены классификации по структуре, межфазному взаимодействию и размеру частиц дисперсной фазы.

*Классификация по структуре* разделяет все дисперсные системы на два класса:

- ◇ свободнодисперсные (суспензии, эмульсии, золи) – дисперсные системы, в которых частицы дисперсной фазы могут перемещаться свободно в дисперсионной среде (майонез);
- ◇ связнодисперсные (капиллярно-пористые тела, концентрированные эмульсии, гели, пасты, студни, пены) – системы, в которых одна из фаз структурно закреплена и не может свободно перемещаться (мусс, самбук, пена пива).

*Классификация по межфазному взаимодействию* основана на сравнительной оценке межмолекулярных сил взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды и может быть использована только для систем с жидкой дисперсионной средой. По интенсивности взаимодействия частиц между фазами на их поверхности раздела дисперсные системы разделяются на лиофильные (греч. *lyo* – растворяю; *phileo* – люблю) и лиофобные (*phobos* – страх, нелюбовь). В случае сильного межмолекулярного взаимодействия фаз дисперсные системы относятся к лиофильным, при слабом взаимодействии – к лиофобным. Дисперсная фаза лиофобных

систем не взаимодействует с дисперсионной средой, а дисперсная фаза лиофильных систем способна растворяться в дисперсионной среде (бульон, паштет, сырковая масса, расплавленный жир с белковыми частицами).

*Классификация дисперсных систем по размеру частиц дисперсной фазы* наиболее распространена. В зависимости от размера частиц все свобододисперсные системы подразделяются на два вида:

- ◇ грубодисперсные — содержат частицы, оседающие в гравитационном поле и не проходящие через бумажные фильтры, видимые в обычный световой микроскоп;
- ◇ высокодисперсные — имеют частицы, невидимые в световой микроскоп, практически не оседающие и не проходящие через бумажные фильтры. Они обнаруживаются с помощью электронного или ультрамикроскопа, задерживаются ультрафильтрами и могут быть отделены с помощью центробежного поля.

Высокодисперсные системы можно разделить на ультрамикрорегетерогенные с частицами размером от  $10^{-7}$  до  $10^{-5}$  см и микрогетерогенные с частицами размером от  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$  см. Частицы с размерами менее  $10^{-7}$  см образуют молекулярные или ионные растворы.

К грубодисперсным системам относят вещества с частицами размером, превышающим  $10^{-3}$  см.

Для связнодисперсных систем классификация по дисперсности основывается на размерах пор веществ. Пористые тела с порами размером до  $2 \cdot 10^{-7}$  см следует отнести к микропористым системам; от  $2 \cdot 10^{-7}$  до  $2 \cdot 10^{-5}$  см — к переходно-пористым; более  $2 \cdot 10^{-5}$  см — к макропористым.

Для ряда дисперсных пищевых продуктов, отличающихся высокой концентрацией дисперсной фазы, при разделении на высокодисперсные и грубодисперсные системы необходимо учитывать структурные особенности продуктов. Высокая концентрация частиц предусматривает большую межфазную поверхность дисперсной системы даже при наличии частиц с большими размерами. Этим обуславливаются значения избыточной межфазной поверхностной энергии Гиббса для таких систем, самопроизвольное возникновение пространственной структурной сетки, образующейся в результате коагуляционных или атомных контактов между частицами. В общем случае диапазон пределов наибольшего размера частиц, который определяет возможность существования высококонцентрированных высокодисперсных систем, колеблет-

ся от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  см. Эти пределы размеров высококонцентрированных дисперсных систем при таком подходе и определяют границу перехода от высокодисперсных систем к грубодисперсным.

В результате экспериментальных исследований мясных и молочных продуктов, относящихся к аэрозолям, порошкам, суспензиям, эмульсиям, пенам, капиллярно-пористым телам, т.е. дисперсным системам, практически полностью отвечающим классификации Оствальда по агрегатному состоянию (за исключением системы типа Г/Г), определены размеры частиц дисперсной фазы этих продуктов, мкм:

Мясной фарш:

жировые клетки . . . . .	120–160
мышечные пучки . . . . .	30–80

Замороженное мясо, кристаллы льда:

при медленном замораживании . . . . .	100–1000
при быстром замораживании . . . . .	–10

Замороженный жир . . . . . 2,0

Желток в слоях:

светлых . . . . .	4–75
желтых . . . . .	25–150

Молоко (жировые шарики):

натуральное . . . . .	2,5
гомогенизированное . . . . .	1,0
для мороженого . . . . .	1,0–1,5
белок . . . . .	$10^{-3}$ – $10^{-1}$
частицы казеина . . . . .	$-300 \cdot 10^{-3}$

Мороженое:

пузырьки воздуха . . . . .	60
кристаллы льда . . . . .	60–80

Масло:

капли влаги . . . . .	1–5
кристаллы жира . . . . .	до 20

Быстрорастворимый яичный порошок . . . . . 15–150

Коптильный дым . . . . . 0,08–0,14

Как следует из представленных данных, большинство дисперсных мясных и молочных продуктов относится к грубодисперсным системам с частицами размерами от 5 до 102 мкм, хотя имеется ряд веществ с коллоидной степенью дисперсности частиц, например белок, казеин, коптильный дым и т.д.

Системы с жидкой дисперсионной средой Г/Ж, Ж/Ж и Т/Ж называют *лиозолями*. Исходя из химической природы жидкой дисперсионной среды, различают гидрозоли, алкозоли, этерозоли,

бензозоли. Дисперсионными средами этих систем являются соответственно вода, спирт, эфир, бензол.

К *высокомолекулярным соединениям* (ВМС) относятся белки, крахмал, клетчатка. Растворы ВМС представляют собой устойчивые молекулярные гомогенные системы. Их характеризует высокая способность частиц к сольватации молекулами растворителя. Таким образом, они отличаются высокой лиофильностью, т.е. сродством частиц к дисперсионной среде. При этом следует отметить, что для размеров многих полярных полимеров и белков сольватация остается главным фактором устойчивости. Однако свойства ВМС определяются преимущественно свойствами длинных цепеобразных частиц-макромолекул, которые обуславливают поведение ВМС и в растворе, и в твердом состоянии: они прочны и способны к значительным высокоэластическим деформациям; их растворы отличаются повышенной вязкостью, могут набухать в жидкостях, образуют волокна и пленки. Все эти свойства характерны только для ВМС.

Размеры макромолекул отдельных ВМС превышают размер коллоидных частиц, чем объясняется их слабая способность к диффузии. Это объединяет данные системы с коллоидно-дисперсными, почему они и изучаются коллоидной химией. Способность к самопроизвольному образованию истинных растворов, т.е. устойчивых гомогенных систем, сближает их и с растворами низкомолекулярных соединений.

### 7.3. Особенности коллоидно-дисперсных систем

Свойства коллоидно-дисперсных систем зависят не столько от размеров частиц, сколько от размеров поверхностей раздела со значительной поверхностной энергией, которая и является причиной малой устойчивости этих систем.

Пусть  $F_{12}$  – суммарная поверхностная энергия на границе двух фаз: 1 – дисперсная фаза; 2 – дисперсионная среда;  $s_{12}$  – суммарная поверхность раздела;  $\sigma_{12}$  – удельная свободная энергия на границе фаз 1 и 2. Тогда  $F_{12} = \sigma_{12} s_{12}$ .

В соответствии с принципом минимума свободной энергии  $F_{12}$  будет стремиться к минимуму за счет уменьшения  $\sigma_{12}$  или  $s_{12}$ .

Стремление к сокращению  $s_{12}$  выражается в самопроизвольном слипании мелких частиц в более крупные, в результате чего уменьшится число частиц и, следовательно, суммарная поверхность. Золь перестанет существовать. Чтобы не допустить разрушения золя, вводят стабилизатор (от лат. *stabilis* – устойчивость), который адсорбируется коллоидными частицами и понижает  $\sigma_{12}$ . При этом золь сохраняет степень дисперсности. Например, при смешивании воды и растительного масла образуется эмульсия, которая быстро расслаивается снова на две фазы – масло и воду. Неустойчивость эмульсии объясняется самопроизвольным уменьшением  $s_{12}$  за счет слипания мелких капелек масла в более крупные. Если ввести в тот же сосуд небольшое количество 2 %-ного раствора мыла и встряхнуть, то образуется стойкая белая эмульсия. Мыло выступит в роли стабилизатора.

Установлено, что частицы зольей состоят из нерастворимого ядра, на поверхности которого адсорбируются ионы стабилизатора.

#### 7.4. Броуновское движение

Тепловое движение частиц в коллоидных и микрогетерогенных системах известно как броуновское; его открыл в 1827 г. английский ботаник Р. Броун при наблюдении под микроскопом водной суспензии цветочной пыльцы. Он обнаружил, что частицы пыльцы совершают беспрестанное хаотическое движение. Предложенные тогда объяснения этого столь загадочного явления оказались несостоятельными.

Позднее выяснилось, что броуновское движение является следствием теплового движения. Справедливость этого предположения подтвердили теоретическими расчетами А. Эйнштейн и М. Смолуховский. В настоящее время установлено, что движение коллоидных частиц вызывается беспорядочными ударами со стороны молекул среды, находящихся в тепловом движении. Если частица достаточно мала, количество ударов, приходящихся с разных сторон, неодинаково и частица получает периодические импульсы, заставляющие ее двигаться в разных направлениях по сложной траектории. С увеличением размера и массы частицы вероятность компенсаций ударов возрастает и инерция частицы

увеличивается. В результате частицы диаметром 5 мкм ( $5 \cdot 10^{-4}$  см) совершают движения, сводимые к колебаниям около некоторого центра. При диаметре частицы, большем 5 мкм, броуновское движение не наблюдается. Итак, броуновское движение — непрекращающееся движение мелких частиц размером до  $5 \cdot 10^{-4}$  см, взвешенных в жидкости или газе, которое вызывается тепловым движением молекул окружающей среды.

*Диффузия* — самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения. Если причиной диффузии в истинных растворах низкомолекулярных соединений является тепловое движение молекул, то в коллоидных системах причиной диффузии дисперсной среды является броуновское движение их частиц. Изучение броуновского движения привело к созданию теории флуктуации.

*Флуктуации* представляют собой самопроизвольные отклонения плотности, концентрации или другого параметра от среднего равновесного значения в достаточно малых объемах системы. Сведберг наблюдал флуктуации при подсчете количества частиц, находящихся в  $1000 \text{ мкм}^3$  золотого золя. Оказалось, что в среднем число частиц составило 1,545, но в отдельные моменты оно падало до 0, а в другие повышалось до 7. Такое несоответствие найденных чисел среднему значению в этом опыте можно объяснить тем, что хаотическое движение частиц приводит к случайному попаданию в выделенный микрообъем то большего, то меньшего количества частиц.

Следовательно, флуктуация представляет собой явление, происхождение которого — тепловое движение. Если диффузия приводит к выравниванию концентраций в макрообъемах, то флуктуация представляет собой самопроизвольное отклонение концентраций от среднего значения в микрообъемах.

## **7.5. Осмотическое давление в дисперсных системах**

Диффузия в истинных растворах низкомолекулярных соединений (НМС) является результатом молекулярного движения, а в коллоидных растворах — броуновского. Для любых

дисперсных систем она подчиняется одним и тем же закономерностям. Эйнштейн установил математическую зависимость коэффициента диффузии  $D$  вещества от радиуса частицы  $r$  и вязкости раствора  $\eta$ :

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r},$$

откуда следует, что коллоидные частицы диффундируют во много раз слабее молекул истинных растворов НМС.

Согласно закону Вант-Гоффа, осмотическое давление зависит только от числа частиц в растворе и не зависит от их природы и размера:

$$p_{\text{осм}} = cRT.$$

Поэтому закон Вант-Гоффа можно применить и для коллоидных растворов. При одинаковой весовой концентрации коллоидных и истинных растворов НМС число частиц в коллоидных растворах будет значительно меньше, чем в растворах НМС. Следовательно, численное значение осмотического давления зольей будет ничтожно по сравнению с давлением растворов НМС. Например, при концентрации  $c = 1\%$  осмотическое давление раствора желатина составляет  $1026,579 \text{ Н/м}^2$ , раствора тростникового сахара  $75860,200 \text{ Н/м}^2$ .

Можно установить зависимость между осмотическим давлением, числом частиц в единице объема  $n$  и средним радиусом частиц  $r$ . Весовое количество диспергированного вещества в единице объема раствора равно  $(4/3)\pi r^3 dn$  (где  $d$  — плотность раствора). Тогда для двух дисперсных систем с одинаковой дисперсионной средой при одинаковой температуре:

$$(4/3)\pi r_1^3 dn_1 = (4/3)\pi r_2^3 dn_2 \text{ и, следовательно, } r_1^3 n_1 = r_2^3 n_2,$$

откуда  $n_1 / n_2 = r_2^3 / r_1^3$ .

Так как  $n_1 / n_2 = p_1 / p_2$  и  $r_2^3 / r_1^3 = D_1^3 / D_2^3$ , то

$$n_1 / n_2 = p_1 / p_2 = r_2^3 / r_1^3 = D_1^3 / D_2^3.$$

Отсюда легко подсчитать, что если размер частицы увеличить, например, в 3 раза, то осмотическое давление уменьшится в 27 раз при той же весовой концентрации. Необходимо подчеркнуть, что при набухании крахмала имеют место осмотические явления; влага проникает в клетки круп за счет осмоса.

## 7.6. Седиментационное равновесие

*Седиментация* (от лат. *sedimentum* – оседание) – это расслоение дисперсных систем под действием силы тяжести с отделением дисперсной фазы в виде осадка. Скорость оседания частиц зависит от их размеров, разности плотностей частиц  $d$  и среды  $d_0$ , а также ее вязкости  $\eta$ . Для шарообразных частиц радиусом  $r$  сила трения при их падении в жидкости составляет  $f = 6\pi r\eta u$ . Эффективная масса частиц, под действием которой происходит оседание, равна  $(4/3)\pi r^3(d - d_0)g$ .

При равенстве этих сил

$$6\pi r\eta u = (4/3)\pi r^3(d - d_0)g$$

достигается постоянная скорость оседания:

$$u = (2/9)r^2(d - d_0)g/\eta.$$

Из этого уравнения следует, что скорость оседания особенно зависит от размера частиц. Так, частицы серебра оседают в воде на 1 см при  $r = 1 \cdot 10^{-2}$  см за 0,05 с; при  $r = 1 \cdot 10^{-4}$  см – за 500 с; при  $r = 1 \cdot 10^{-6}$  см – за 58 суток. Если частицы легче жидкости (в эмульсиях), то  $d - d_0$  имеет отрицательное значение и вместо оседания частиц наблюдается их всплывание.

Способность дисперсных систем к седиментации является показателем их седиментационной устойчивости. Если грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы, то коллоидно-дисперсные системы практически не оседают вследствие броуновского движения, приводящего к равномерному распределению коллоидных частиц по всему объему.

Процессы расслоения применяют тогда, когда требуется выделить тот или иной компонент из какого-то природного или искусственно приготовленного продукта, представляющего собой гетерогенную жидкостную систему. В одних случаях из системы извлекают ценный компонент, в других удаляют нежелательные примеси. Например, для получения масла из молока выделяют жировой компонент в виде сливок; для освобождения молока от механических примесей его подвергают очистке, при которой удаляются частицы разных загрязнений.

В настоящее время разделение эмульсий, суспензий и других дисперсных (гетерогенных) систем осуществляют с помощью двух процессов. Один из них заключается в отделении частиц в поле силы тяжести, другой в разделении гетерогенных систем в поле центробежных сил.

К процессам расслоения в поле силы тяжести относятся процессы отстаивания и осаждения, идентичные по своей физической сути. Различие заключается в том, что при отстаивании дисперсная фаза движется вверх, а при осаждении вниз. Осаждение частиц коллоидных растворов под действием силы тяжести происходит очень медленно. А.В. Думанский (1912) предложил для седиментационного анализа применять центрифугирование. Позже Сведберг сконструировал ультрацентрифугу.

Принцип действия центрифуг заключается в следующем: по патрубку для подачи исходной жидкости последняя попадает в барабан центрифуги. Здесь жидкость образует кольцо, в котором происходит расслоение. В поле центробежных сил дисперсная фаза в зависимости от ее плотности или оседает на стенках центрифуги, или всплывает к центру жидкости. Если частица имеет плотность большую, чем плотность дисперсионной среды, то она оседает, и наоборот.

Осветленная жидкость выбрасывается из барабана центрифуги через ее горловину. В пищевых производствах широко применяется аппарат, называемый жидкостным сепаратором. Этот тип аппарата относится к сверхцентрифугам и предназначен для расслоения тонкодиспергированных гетерогенных систем.

Современные ультрацентрифуги развивают центробежную силу, примерно в 1 млн раз превышающую силу тяжести, и могут давать до 140 000 об/мин. Они снабжены приспособлениями, позволяющими автоматически через определенные промежутки времени производить фотографирование кюветы с золев. При этом регистрируется процесс оседания частиц, определяются концентрация вещества, масса и размер частиц.

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

**ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ**

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

### 8.1. Электрокинетические явления в дисперсных системах

В 1807 г. профессор Московского университета Ф.Ф. Рейсс поставил два опыта. В первом опыте в кусок влажной глины он вставил две стеклянные трубки. В полученные таким образом цилиндры с глиняным дном он насыпал небольшое количество хорошо промытого кварцевого песка, сверху налил воды, опустил туда металлические электроды и затем подвел электрический ток. При этом ученый обнаружил, что в цилиндре с положительным полюсом появилась муть. Оказывается, что под влиянием электрического поля частицы глины проникли через песок к положительно заряженному электроду и образовали там суспензию. В это же время в цилиндре с отрицательным электродом поднялся уровень воды. Этот опыт был повторен с различными коллоидными растворами, и выяснилось, что одни коллоидные частицы перемещаются к положительному электроду, другие — к отрицательному.

*Электрофорезом* называется движение частиц диспергированной фазы под действием электрического поля к противоположно заряженному электроду.

Во втором опыте осуществлялась проверка факта поднятия уровня воды в цилиндре с отрицательно заряженным электродом. В среднюю часть U-образной трубки был помещен тонкий порошок кварца, трубку заполнили водой и подвели электрический ток. Слой кварца играл роль пористой диафрагмы. Через некоторое время уровень воды в колене трубки с отрицательным электродом начал повышаться. Это продолжалось до тех пор, пока разность уровней в обоих коленах не достигла определенной величины. Как и при электрофорезе, данный процесс протекает с постоянной скоростью и масса перенесенной жидкости находится в

прямой зависимости от приложенной разности потенциалов и диэлектрической проницаемости и обратно пропорциональна вязкости среды. Движение жидкости через пористую диафрагму или осаждение мелких частиц под воздействием приложенной внешней ЭДС называется *электроосмосом*.

Электрофорез и электроосмос относятся к электрокинетическим явлениям, связанным с наличием межфазной поверхности, поэтому легче всего проявляются в ультрамикрорегетерогенных коллоидных системах.

С современной точки зрения заряд на коллоидных частицах лиозолей, обнаруживающийся при электрофорезе, определяется присутствием на их поверхности двойного электрического слоя, состоящего из ионов. Возникновение последнего вызвано избирательной адсорбцией из раствора одного из ионов. Для примера рассмотрим схему образования двойного электрического слоя, возникшего на кристаллах AgI, помещенных в разбавленный раствор KI: при этом ионы  $I^-$ , достраивая кристаллическую решетку йодистого серебра, сообщают его частицам отрицательный заряд. Положительно заряженные ионы  $K^+$  в эквивалентном количестве находятся в растворе около межфазной поверхности. Образующаяся коллоидная частица (мицелла) оказывается электрически нейтральной.

Двойной электрический слой может возникнуть и за счет ионизации поверхностных молекул вещества. Так, двойной электрический слой образуется на кристаллах гидрозоля диоксида кремния. Молекулы  $SiO_2$  на поверхности таких кристаллов взаимодействуют с дисперсионной средой, образуя кремниевую кислоту, ионизирующуюся по уравнению



При этом ионы  $SiO_3^{2-}$  остаются на поверхности частицы и определяют ее отрицательный заряд, а ионы  $H^+$  остаются в растворе.

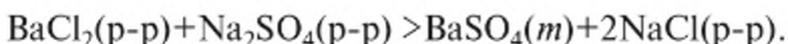
Электрофорез коллоидных систем электролитов имеет некоторое сходство с электролизом электролитов. Так, если дисперсная фаза заряжена отрицательно, то под действием электрического поля коллоидные частицы направляются к аноду, а положительно заряженные ионы — к катоду. При положительном заряде дисперсной фазы коллоидные частицы передвигаются в обратном направлении.

На электрокинетических явлениях основаны различные технологические процессы. С помощью электрофореза можно разделить на отдельные фракции природные белки, растворы высокомолекулярных соединений. Используя электрические свойства коллоидных частиц, можно удалить белки из сахарных сиропов и т.п.

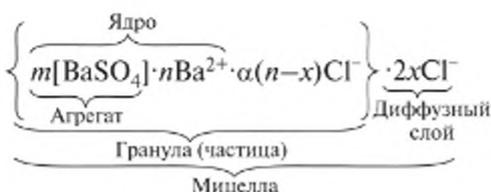
## 8.2. Строение мицелл

Согласно современным представлениям, коллоидные частицы представляют собой образования сложной структуры – мицеллы (от лат. *micella* – крошка, крупинка). Мицелла состоит из электронейтрального агрегата и ионогенной части. Масса коллоидной частицы сосредоточена главным образом в агрегате, который содержит сотни атомов и молекул. Агрегат может иметь как аморфное, так и кристаллическое строение. Ионогенная часть мицеллы делится на адсорбционный и диффузный слои. В результате адсорбции ионов или ионизации поверхностных молекул агрегат приобретает заряд. Ионы, определяющие заряд агрегата, называют *потенциалопределяющими*. Агрегат и потенциалопределяющие ионы образуют ядро. С заряженной поверхностью ядра устойчиво связано некоторое количество ионов противоположного знака – *противоионов*. Потенциалопределяющие ионы и связанные противоионы образуют адсорбционный слой. Остаток противоионов электростатически удерживается силами притяжения вблизи гранулы, образуя диффузный слой. Агрегат вместе с адсорбционным слоем называют гранулой (частицей). Заряд гранулы равен сумме зарядов прочно связанных противоионов и потенциалопределяющих ионов.

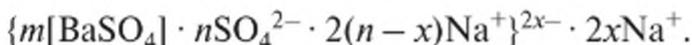
Рассмотрим строение мицелл гидрозоль бария сульфата, который получается в результате реакции между растворами бария хлорида и натрия сульфата (химическая конденсация):



Пусть в избытке взят бария хлорид. Труднорастворимый бария сульфат образует кристаллический агрегат, состоящий из  $m$  молекул  $\text{BaSO}_4$ . На поверхности агрегата адсорбируется  $n$  ионов  $\text{Ba}^+$ . С поверхностью ядра связано  $2(n-x)$  хлорид-ионов  $\text{Cl}^-$ . Остальные противоионы ( $2x$ ) распределяются в диффузном слое:



Строение мицеллы золя бария сульфата, полученного при избытке натрия сульфата, записывается в виде



Знак заряда коллоидных частиц зависит от условий получения коллоидного раствора.

### 8.3. Получение коллоидных систем

Золи по размеру частиц занимают промежуточное место между истинными растворами и микрогетерогенными системами. Поэтому их можно получить сочетанием отдельных молекул или ионов, а также диспергированием грубодисперсных частиц.

Образование коллоидных систем состоит из следующих этапов:

- ♦ получение частиц дисперсной фазы коллоидной дисперсности диспергированием частиц грубой дисперсности;
- ♦ подбор дисперсионной среды, в которой дисперсная фаза нерастворима или очень мало растворима;
- ♦ подбор и введение стабилизатора, обеспечивающего устойчивость коллоидных систем.

По предложению Сведберга, методы получения коллоидных систем делятся на две группы – диспергационные и конденсационные. Особое место занимает метод пептизации, заключающийся в переводе в коллоидный раствор осадков, первичные частицы которых имеют коллоидные размеры.

**Методы диспергирования.** *Диспергированием* называют такое измельчение твердых или жидких тел в данной среде, при котором резко повышается дисперсность и образуется дисперсная система, обладающая значительной удельной межфазной поверх-

ностью. Диспергирование происходит с затратой внешней работы, необходимой для преодоления молекулярных сил диспергируемого вещества. Энергия, затрачиваемая на диспергирование единицы объема, пропорциональна удельной поверхности или дисперсности продукта диспергирования.

Установлено, что на поверхности диспергируемого вещества развиваются микрощели; поглощенные вещества проникают в устья образующихся микрощелей и стремятся раздвинуть каждую микрощель, что способствует диспергированию. Облегчение диспергирования под влиянием адсорбции названо адсорбционным понижением прочности твердых тел (эффект Ребиндера). Вещества, повышающие эффективность диспергирования, называют понизителями прочности твердых тел. Основу адсорбционного понижения прочности твердого тела составляет уменьшение свободной энергии как на внешней поверхности твердого тела, так и на внутренних поверхностях микрощелей. Это и приводит к размягчению твердого тела.

Жидкость, попадая в микрощели, обладает квазиупругими (от лат. *quasi* — якобы) свойствами, образуя пленки толщиной до 1 мкм. Эти пленки производят дополнительное расклинивающее действие.

Методы диспергирования принято делить на четыре вида:

- ◇ механическое диспергирование применяется при изготовлении муки, сахарной пудры, порошка какао и т.п.;
- ◇ электрическое диспергирование основано на явлении, установленном в 1883 г. В. Тихомировым и А. Лидовым, и заключается в сильном диспергировании двух кусков металла, погруженных в жидкость, с образованием между ними вольтовой дуги. При этом образуется исключительно мелкая пыль;
- ◇ термическое диспергирование основано на конденсации паров металла. Метод предложен С.З. Рогинским и А.И. Шальниковым. На его основе разработан производственный способ получения органомол (мол с органической дисперсионной средой) щелочных металлов;
- ◇ химическое диспергирование состоит в превращении геля в золь. В качестве примера можно рассмотреть превращение рыхлого осадка гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в гидрозоль. Для этого на холоде осаждают гидроксид железа, добавляя раствор 2 н.  $\text{FeCl}_3$  (содержащий 10 г соли в 100 мл раствора) в небольшой избыток аммиака

(но не в обратном порядке). Полученный осадок промывают холодной водой 2–3 раза. К промытому гидроксиду добавляют концентрированный раствор 4–8 н.  $\text{FeCl}_3$  и слегка взбалтывают содержимое сосуда. Через некоторое время осадок как бы растворяется и получается жидкость коричневого цвета – гидрозоль гидроксида железа. Если теперь к нагретому раствору  $\text{FeCl}_3$  добавлять небольшими порциями только часть эквивалентного количества аммиака, то получится гидрозоль  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  темно-красного цвета.

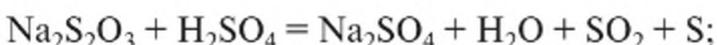
**Метод конденсации** состоит в соединении простых молекул, атомов и ионов с образованием комплексов коллоидной степени дисперсности. При этом уменьшается запас потенциальной энергии самой системы. Следовательно, процесс конденсации протекает самопроизвольно и с энергетической точки зрения он выгоднее метода диспергирования.

Методы конденсации делятся на две группы: физические и химические.

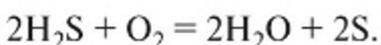
Один из методов *физической конденсации* – метод замены растворителя. Он основан на изменении среды, при переходе в которую растворимое ранее вещество становится нерастворимым или малорастворимым. Так, сера растворяется в этиловом спирте с образованием истинного раствора, а в воде сера нерастворима, поэтому при добавлении воды к спиртовому раствору серы молекулы конденсируются в более крупные агрегаты с образованием устойчивого золя серы.

При *химической конденсации* применяются реакции – окислительно-восстановительные, двойного обмена, гидролиза и т.п. Общая черта всех методов химической конденсации заключается в приготовлении молекулярно-дисперсного пересыщенного раствора, из которого должны быть получены золи. Способ, которым достигается пересыщение, зависит только от вещества, подвергающегося воздействию. Обычно пересыщенный раствор получается в результате химической реакции. Например, золь серы получают:

- ◇ при подкислении натрия тиосульфата



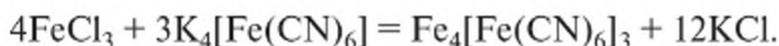
- ◇ при окислении сероводородной воды кислородом воздуха



Золи драгоценных металлов обычно получают восстановлением раствора соответствующей соли фосфором или другими восстановителями. Золь серебра получают восстановлением суспензии оксида серебра водородом.

Процесс восстановления ионов и конденсация металла протекают почти одновременно и представляют сложный процесс возникновения зародышей твердой металлической фазы и их роста. Например, коллоидное серебро можно получить восстановлением оксида серебра декстрином. При этом роль декстрина заключается еще и в удержании роста кристаллов серебра на стадии коллоидной степени дисперсности, в результате чего получается высокостабильный золь серебра. Последний можно выявить по специфической окраске, свойственной вообще всем коллоидным растворам. Так, золь серебра имеет зеленую окраску в отраженном свете и коричнево-красную – в проходящем.

Существенное значение при получении коллоидных систем имеет концентрация растворов реагирующих веществ. Это можно проследить на примере реакции образования берлинской лазури



При быстром смешении эквивалентных количеств концентрированных растворов  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  образуется густой гель берлинской лазури. При взаимодействии растворов этих же солей, но разбавленных в 10 раз, образуется осадок берлинской лазури. Если растворы этих солей разбавить очень сильно и затем смешать, то получится устойчивый золь берлинской лазури.

#### 8.4. Очистка коллоидных растворов

Коллоидные растворы содержат примеси частиц, наличие которых может отрицательно сказываться на свойствах золь, снижая их устойчивость.

Для очистки коллоидных растворов от примесей используют такие методы, как фильтрация, диализ, электродиализ, ультрафильтрация.

*Фильтрация* (от лат. *filtrum* – войлок) основана на способности коллоидных частиц проходить через поры обычных фильтров.

При этом более крупные частицы задерживаются. Фильтрацию используют для очистки коллоидных растворов от примесей грубодисперсных частиц.

При прохождении жидкой системы через фильтрующую (пористую) перегородку возможны три случая:

- ◇ осадок не попадает в поры перегородки. В этом случае процесс называется фильтрованием с образованием осадка;
- ◇ частицы дисперсной системы проникают в поры перегородки и закупоривают поры, не образуя осадка. В этом случае имеет место фильтрование с закупориванием пор;
- ◇ промежуточный вид фильтрования, когда частицы образуют осадок и проникают в поры.

Элементарный процесс фильтрования может происходить только при условии, что имеет место разность давлений жидкости над перегородкой и под ней.

*Диализ* (от греч. dialysis – отделение, разложение) – удаление с помощью мембран низкомолекулярных соединений из коллоидных растворов и растворов ВМС. При этом используют свойство мембран пропускать молекулы и ионы малого размера и задерживать коллоидные частицы и макромолекулы. Жидкость, подвергаемую диализу, отделяют от чистого растворителя соответствующей мембраной. Малые молекулы и ионы диффундируют через мембрану в растворитель и при его достаточно частой замене почти нацело удаляются из диализуемой жидкости.

Проницаемость мембраны для низкомолекулярных веществ обуславливается тем, что малые молекулы и ионы или свободно проходят через капилляры, пронизывающие мембраны, или растворяются в веществе мембраны. В качестве мембран для диализа применяют различные пленки, как естественные – бычий или свиной мочевого пузырь, плавательный пузырь рыб, так и искусственные – из нитроцеллюлозы, ацетилцеллюлозы, целлофана, желатина и других материалов. По видам мембраны делятся на пористые, непористые и жидкие. В общественном питании используют главным образом пористые мембраны. Размер пор таких мембран весьма незначителен – обычно в пределах  $10^{-7}$  –  $10^{-10}$  м.

Искусственные мембраны имеют преимущество по сравнению с естественными, так как их можно изготавливать с различной и

хорошо воспроизводимой проницаемостью. При выборе материала для мембраны часто необходимо учитывать заряд мембраны в том или ином растворителе, который возникает в результате или диссоциации самого вещества мембраны, или избирательной адсорбции на ней ионов, или неравномерного распределения ионов по обе стороны мембраны. Наличие заряда у мембраны иногда может стать причиной коагуляции при диализе коллоидных растворов, частицы которых несут заряд, противоположный по знаку заряду мембраны. Поверхность целлофановых и коллодиевых мембран в воде и водных растворах обычно заряжена отрицательно. Белковые мембраны в среде с рН, меньшим изоэлектрической точки белка, заряжены положительно, а в среде с большим рН — отрицательно.

Разнообразные диализаторы — приборы для проведения диализа — построены по общему принципу: диализируемая жидкость («внутренняя жидкость») находится в сосуде, в котором она отделена мембраной от воды или другого растворителя («внешняя жидкость») мембраной. Скорость диализа возрастает с увеличением площади поверхности мембраны, ее пористости и размера пор, с повышением температуры, интенсивности перемешивания диализируемой жидкости, скорости смены внешней жидкости и уменьшается с ростом толщины мембраны.

*Электродиализ* позволяет в несколько десятков раз увеличить скорость диализа низкомолекулярных электролитов. С этой целью в диализаторе создают постоянное электрическое поле с падением потенциала 20–250 В/см и выше. *Компенсационный диализ* применяют, когда необходимо освободить коллоидный раствор лишь от части низкомолекулярных примесей. В этом случае в диализаторе растворитель заменяют раствором низкомолекулярных веществ, которые необходимо оставить в коллоидном растворе.

**В общественном питании** электродиализ получает все большее 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. Эти 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 прохождения продукта в колонку подают растворитель (элюат), который вызывает из геля вещества, осевшие в нем при прохождении продукта.

**В общественном питании** гельфильтрацию используют для получения высококачественных белков из жидкостных белково-содержащих систем (сыворотка, молоко, соки из рыб и т.д.).

### 8.5. Оптические и молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

Поведение луча света, встречающего на пути частицы дисперсной фазы, зависит от соотношения длины волны света и размеров частиц. Если размеры частиц больше длины световой волны, то свет отражается от поверхности частиц под определенным углом. Это явление наблюдается, в частности, в таких грубодисперсных системах, как суспензии.

Если размеры частиц меньше длины световой волны, то свет рассеивается. В основе светорассеяния лежит явление дифракции – огибания коллоидных частиц световой волной. Рассеянный свет распространяется от данной частицы во всех направлениях, в то время как отраженный свет распространяется в одном направлении, определяемом углом падения. Чтобы наблюдать светорассеяние, пучок лучей, сконцентрированных с помощью собирательных линз, пропускают через коллоидный раствор, помещенный в сосуд с плоскопараллельными стенками. Рассматривая этот раствор сбоку, можно видеть в нем светящуюся полосу в форме конуса (конус Тиндаля).

Интенсивность свечения конуса, т.е. интенсивность светорассеяния, зависит от ряда факторов. Зависимость выражается формулой Рэлея, выражающей закон светорассеяния:

$$Y = Y_0 k \frac{nv^2}{\lambda^4},$$

где  $Y$ ,  $Y_0$  – интенсивности рассеянного и падающего света;  $k$  – константа, зависящая от разности показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $n$  – число частиц в единице объема, т.е. частичная концентрация золя;  $v$  – объем частицы дисперсной фазы;  $\lambda$  – длина волны падающего света.

Из формулы Рэлея вытекает ряд выводов.

Интенсивность рассеянного света пропорциональна частичной концентрации золя. На этом основано определение концентрации коллоидных растворов с помощью специальных приборов.

Интенсивность светорассеяния при прочих равных условиях пропорциональна квадрату объема частиц. Это значит, что истин-

ные растворы, содержащие частицы очень малого объема, проявляют весьма слабый эффект светорассеяния. Максимум интенсивности рассеянного света наблюдается в коллоидно-дисперсных системах. При дальнейшем увеличении размера частиц светорассеяние уступает место отражению. Таким образом, по наличию или отсутствию конуса Тиндаля судят о том, является данный раствор коллоидным или истинным (эффект Тиндаля).

Интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света. Это значит, что лучи с малой длиной волны рассеиваются значительно интенсивнее длинноволновых лучей. Бесцветные коллоидные растворы при боковом освещении обнаруживают голубоватую окраску именно потому, что они рассеивают преимущественно коротковолновые (голубые и синие) лучи, тогда как длинноволновые лучи (красные и желтые) проходят через раствор, почти не рассеиваясь. Цвет этих лучей можно обнаружить, рассматривая коллоидную систему в проходящем свете: проявляется красноватая окраска. Этим же объясняются такие явления природы, как голубой цвет неба и красный цвет восходящего и заходящего солнца.

Светорассеяние используется также в количественных оптических методах и исследованиях, для определения концентрации золь и размеров коллоидных частиц с помощью специальных оптических приборов – ультрамикроскопов, нефелометров и др.

**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 также установить оптимальные режимы нагрева с минимальными затратами энергии, труда и времени.

## 8.6. Заряд коллоидных частиц

Электрический заряд на границе раздела фаз может возникнуть в результате или избирательной адсорбции одного из ионов растворенного электролита, или диссоциации поверхностных молекул вещества дисперсной фазы. Вследствие этих

процессов на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой.

Первые представления о строении двойного электрического слоя были сформулированы Г. Гельмгольцем (1879), развиты Ж. Гуи (1910), Д. Чепменом (1913) и О. Штерном (1924). Согласно современным представлениям, двойной электрический слой состоит из достаточно прочно связанных с поверхностью дисперсной фазы потенциалопределяющих ионов и эквивалентного количества противоположно заряженных ионов — противоионов, находящихся в дисперсионной среде.

Расположение противоионов в дисперсионной среде определяется двумя противоположными факторами: тепловое движение стремится распределить ионы равномерно по всему объему жидкой фазы, а силы электростатического притяжения стремятся удержать их вблизи поверхности раздела фаз. В результате действия этих двух факторов устанавливается диффузное распределение противоионов с уменьшающейся концентрацией по мере удаления от межфазной поверхности. Кроме того, существует возможность абсорбционного взаимодействия противоионов с поверхностью дисперсной фазы. Вследствие адсорбционного взаимодействия и электростатического притяжения часть противоионов оказывается прочно связанной с поверхностью дисперсной фазы. Потенциалопределяющие ионы вместе со связанными противоионами образуют адсорбционный слой, толщина которого невелика и измеряется несколькими ионными диаметрами. Оставшаяся часть противоионов образует диффузный слой с убывающей концентрацией.

Потенциалопределяющие ионы создают на дисперсной фазе электрический заряд. Противоположный по знаку заряд сосредоточен в дисперсионной среде. Разность потенциалов между дисперсной фазой и дисперсионной средой — *электродинамический потенциал*  $\phi$  определяется свойствами данной дисперсной системы. По мере удаления от межфазной границы  $\phi$  уменьшается.

Движение твердой и жидкой фаз относительно друг друга происходит от границы. Поверхность, по которой происходит перемещение, называется *поверхностью скольжения*. Скачок потенциала на поверхности скольжения тесно связан с электрокинетическими явлениями и называется *электрокинетическим потенциалом*, или *дзета-потенциалом*. Электрокинетический по-

тенциал – часть электродинамического. Его значение определяется толщиной диффузного слоя. При сжатии диффузного слоя, например вследствие увеличения концентрации электролитов в дисперсионной среде, часть противоионов переходит за поверхность скольжения в адсорбционный слой. Электродинамический потенциал при этом не изменяется, а дзета-потенциал уменьшается по абсолютному значению. При наличии многозарядных противоионов с ростом концентрации электролита дзета-потенциал не только уменьшается, но и может изменить знак, т.е. происходит перезарядка коллоидных частиц.

Электрокинетический потенциал зависит от температуры. С одной стороны, с повышением температуры толщина диффузного слоя возрастает, что должно привести к увеличению электрокинетического потенциала. С другой стороны, с ростом температуры адсорбция уменьшается вследствие десорбции потенциалопределяющих ионов. Этот процесс приводит к уменьшению электродинамического потенциала и, следовательно, его составляющей части – электрокинетического дзета-потенциала.

## 8.7. Устойчивость коллоидных систем

Русский ученый-химик Н.П. Песков ввел понятие о двух видах устойчивости коллоидных систем:

- ◇ кинетическая – способность дисперсных частиц удерживаться во взвешенном состоянии под влиянием броуновского движения;
- ◇ агрегативная – способность частиц дисперсной фазы оказывать сопротивление их слипанию и тем удерживать определенную степень дисперсности. Потеря агрегативной устойчивости приводит к взаимному слипанию коллоидных частиц с образованием более крупных агрегатов. Агрегирование завершается седиментацией, т.е. выпадением дисперсной фазы в осадок. Коллоидные растворы обладают агрегативной устойчивостью в течение длительного времени.

Агрегативная устойчивость объясняется влиянием стабилизатора. Так, применение солей-стабилизаторов (натриевые соли лимонной и фосфорной кислот) при производстве сгущенного молока повышает тепловую устойчивость и соответственно коагуля-

цию белков молока. В большинстве случаев стабилизатор имеет ионогенную природу – ионная сфера, адсорбированная поверхностью ядра мицеллы, – и выполняет роль защитного слоя от слипания. Стабильность золя определяется одноименным зарядом мицелл, которые не в состоянии сталкиваться между собой в броуновском движении.

Однако наблюдения и современные теоретические положения свидетельствуют о том, что недостаточно объяснять агрегативную устойчивость мицелл одноименными зарядами. По теории Б.В. Дерягина, сближению и слипанию коллоидных частиц препятствуют гидратные оболочки, образовавшиеся вследствие гидратации ионов диффузного слоя. Эти оболочки обладают упругими свойствами и производят как бы расклинивающее действие, которое препятствует слипанию частиц.

Характерная особенность коллоидных растворов состоит в самопроизвольном изменении размера частиц с течением времени. Это приводит к двум противоположным явлениям:

- ◇ уменьшению размеров частиц – диссолюции, сущность которой состоит в неполном растворении частиц дисперсной фазы (способных вообще к постепенному растворению) при сохранении их общего количества. Это приводит к уменьшению удельной поверхности дисперсной фазы и снижению запаса свободной поверхностной энергии; зато кинетическая устойчивость золя повышается;
- ◇ укрупнению частиц – перекристаллизации, которая сопровождается уменьшением их количества; при этом исчезают мелкие частицы и увеличиваются более крупные. Это явление свойственно полидисперсным системам, взвешенные частицы которых обладают растворимостью в дисперсионной среде.

**В общественном питании** кристаллизацию используют в тех случаях, когда надо очистить сахар, соль, лимонную кислоту и другие растворимые и кристаллизующиеся 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 – размером не более 10 мкм – получают при производстве стуженого молока с сахаром; при боль-

ших кристаллах продукт будет иметь песчанистую консистенцию. Мелкие кристаллы требуется получать при изготовлении помадки из сахарного сиропа, которую часто производят на предприятиях общественного питания.

## 8.8. Коагуляция коллоидных растворов

*Коагуляция* (от лат. coagulation – свертывание) – это укрупнение частиц в коллоидных системах в результате их слипания под действием молекулярных сил сцепления. Процесс коагуляции сопровождается понижением дисперсности и определяется агрегативной неустойчивостью систем. Иногда под коагуляцией понимают окончательную стадию этого процесса – *свертывание*, когда дисперсная фаза выпадает в осадок.

В процессе коагуляции различают две стадии:

- ◇ скрытая коагуляция – когда внешне еще не удается обнаружить происходящих в золе изменений;
- ◇ явная коагуляция – когда наблюдаются явные изменения в золе, выражающиеся в перемене цвета, появлении мути и образовании геля.

Во всяком коллоидном растворе коллоидные частицы заряжены одинаково: все они имеют либо положительный, либо отрицательный заряд. Пока заряд сохраняется, между ними действуют силы взаимного отталкивания, что препятствует их слипанию. При потере электрического заряда коллоидными частицами возникают благоприятные условия для их коагуляции. Совершенно не обязательно, чтобы коагуляция завершалась седиментацией. Начавшийся рост частиц можно приостановить и этим избежать процесса свертывания.

Коллоидные системы могут разрушаться под влиянием действия света, изменения концентрации, нагревания и охлаждения. Самым эффективным фактором является действие электролита. Согласно теории Б.В. Дерягина совместно с Л.Д. Ландау (1945), при прибавлении в золь электролита можно уменьшить заряд частицы до нуля и резко понизить степень гидратации мицеллы в целом. Золь переходит в изоэлектрическое состояние. При столкновениях частиц разрушается адсорбционный слой; ядра, лишённые

его, слипаются между собой. Образующиеся при этом «громоздкие» агрегаты не выдерживают собственной массы и оседают в виде хлопьев. Золь прекращает свое существование и переходит в гель.

При объяснении агрегативной устойчивости и коагуляции коллоидных систем исходят из баланса молекулярных сил притяжения и сил электрического отталкивания. Предел беспрепятственного сближения коллоидных частиц  $10^{-5}$  см. Дальнейшему их сближению препятствуют сольватные оболочки, связанные с ионной атмосферой мицеллы. Энергия, необходимая для преодоления этого препятствия, быстро возрастает и достигает максимума при расстоянии между частицами  $10^{-7}-10^{-8}$  см. Сила притяжения частиц постепенно увеличивается, но ее действие слабее расклинивающего действия тонких сольватных оболочек. Электрическое отталкивание между мицеллами возникает, когда наступает взаимное перекрывание их ионных атмосфер. Это вызывает перераспределение ионов в пространстве и приводит к появлению дополнительных сил взаимного отталкивания мицелл. Если зазоры между мицеллами становятся меньше  $10^{-7}-10^{-8}$  см, то расклинивающее действие быстро достигает нуля. Сила притяжения между мицеллами становится максимальной, и наступает момент коагуляции. Если ввести в такую коллоидную систему электролит, то уменьшится толщина ионной атмосферы и соответственно расклинивающее действие. Это приведет к преобладанию сил притяжения над силами отталкивания, что ускорит процесс коагуляции. Коагулятором в электролите служит ион, который несет электрический заряд, противоположный заряду коллоидной частицы.

**Теории коагуляции.** В 1908 г. ученый-химик из Германии Г. Фрейндлих сформулировал основные положения *адсорбционной теории коагуляции*, согласно которой коагулирующее действие электролита является следствием адсорбции ионов поверхностью агрегата. Поскольку коагулирующие ионы имеют заряд, противоположный потенциалопределяющим ионам, происходит нейтрализация заряда частиц и устойчивость падает. В частности, при взаимодействии коагулирующих и потенциалопределяющих ионов происходит химическая коагуляция и образуется труднорастворимое соединение.

В настоящее время общепринята *физическая теория* коагуляции ДЛФО (по первым буквам фамилий Б.В. Дерягина, Л.Д. Ландау, Э. Фервея и Дж.Т. Овербека). По теории ДЛФО, повышение концентрации электролита в дисперсионной среде приводит к уменьшению толщины диффузного слоя. При достижении пороговой концентрации электролита диффузный слой уменьшается до такой толщины, на которой начинают действовать силы молекулярного притяжения. Вследствие этого происходит потеря агрегативной устойчивости, а затем и кинетической. Физическая теория коагуляции ДЛФО является первой количественной теорией.

## 8.9. Пептизация

*Пептизация* — расщепление агрегатов, образующихся в результате коагуляции дисперсных систем на первичные частицы под действием внешней среды. Пептизация, являющаяся характерным коллоидным процессом, выражается в повышении степени дисперсности и протекает при адсорбционном воздействии дисперсионной среды, содержащей тот или иной пептизатор. Пептизаторами обычно служат электролиты, точнее ионы-пептизаторы. Адсорбционные силы связывают молекулы среды и молекулы или ионы пептизатора с поверхностью частиц, благодаря чему преодолеваются слабые силы взаимного сцепления этих частиц в агрегат. На поверхности частиц образуются адсорбционно-сольватные оболочки, препятствующие сближению частиц, т.е. их коагуляции. Такие оболочки стабилизируют дисперсную систему.

Пептизацию часто называют превращением геля (студня) в золь, т.е. это процесс разжижения системы, обратный коагуляционному структурообразованию. Под влиянием пептизатора и броуновского движения гель переходит во взвешенное состояние. Образованное мицеллярное строение системы приобретает устойчивость вследствие возникновения гидратных оболочек, производящих расклинивающее действие.

Пептизации подвергаются только рыхлые гели или осадки, следовательно, всякое вещество можно диспергировать, но не всякое — пептизировать. Установлено, что активность процесса

пептизации снижается со временем; устаревший осадок трудно поддается пептизации.

**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 жирных кислот адсорбируются на поверхности частиц «грязи», тем самым отрывают их от загрязненной поверхности и переводят в состояние золь — пептизируют; потоком воды и пузырьками пены золь удаляется с предметов.

#### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Какие явления называются электрокинетическими? Приведите примеры их практического использования.
2. Какое строение имеет двойной электрический слой? Чем различаются поверхностный и электрокинетический потенциалы?
3. Опишите строение мицеллы. Какие ее части движутся к электродам при электрофорезе?
4. Что такое коагуляция и какие факторы ее вызывают?
5. Какой ион электролита обладает коагулирующим действием? Как коагулирующая способность связана с зарядом ионов?
6. Есть ли взаимосвязь между порогом коагуляции и коагулирующим действием электролита?
7. Какое состояние золь называется изоэлектрическим?
8. В чем состоит процесс пептизации?
9. По какому признаку дисперсные системы разделяются на свободнодисперсные и связнодисперсные?

# ГЛАВА 9 ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ – ВАЖНЕЙШАЯ СОСТАВНАЯ ЧАСТЬ ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ

## 9.1. Общие сведения

К высокомолекулярным соединениям (ВМС) относится обширный класс веществ, первыми признаками которых являются высокая молекулярная масса (превосходит 10 000 у.е. и нередко достигает нескольких миллионов) и большой размер молекул (размер частиц в растворе составляет  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  см).

Свойства ВМС определяются не только их химическим составом, но также размерами и формой макромолекулы. Механические свойства ВМС представляют собой сочетание свойств твердых тел и жидкостей. Они прочны и способны к значительным высокоэластическим деформациям, набухают в жидкостях и образуют ряд систем, промежуточных между твердым и жидким состояниями. Примерами высокомолекулярных веществ, содержащихся в продуктах, являются белки, крахмал, клетчатка.

## 9.2. Белки, их химическое строение и аминокислотный состав

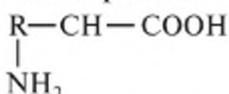
*Белками, или белковыми веществами (протеинами)* называют высокомолекулярные природные полимеры, молекулы которых построены из остатков аминокислот. Число последних значительно колеблется и иногда достигает нескольких тысяч. Каждый белок обладает своей, присущей ему последовательностью расположения аминокислотных остатков.

Белки являются основой биомембран, важнейшей частью клетки и клеточных компонентов. Они играют ключевую роль в

жизни клетки, составляя как бы материальную основу ее химической деятельности. Исключительные свойства белка — самоорганизация структуры, т.е. его способность самопроизвольно создавать определенную, свойственную только данному белку пространственную структуру. По существу вся деятельность организма (развитие, движение, выполнение функций и др.) связана с белковыми веществами. Без белков невозможна жизнь.

Белки — важнейшая составная часть пищи человека и животных, поставщик необходимых аминокислот.

**Аминокислоты** — это гетерофункциональные соединения. В молекуле аминокислоты содержится несколько функциональных (определяющих их свойства) групп: аминогруппа  $-\text{NH}_2$ , карбоксильная группа  $-\text{COOH}$  и радикалы (остатки)  $-\text{R}$ , имеющие различное строение:



По строению белковых цепей (полярности, заряженности) аминокислоты подразделяются на неполярные (гидрофобные), полярные (гидрофильные), но не заряженные, и полярные, имеющие положительный или отрицательный заряд.

В построении белков участвуют  $\alpha$ -аминокислоты, в молекулах которых аминогруппа расположена у соседнего с карбоксильной группой углеродного атома. Как и во многих других ВМС, для белков наиболее важным типом связи служит водородная связь между группой  $>\text{NH}$  одной молекулы и группой  $>\text{CO}$  соседней молекулы, т.е.  $>\text{NH}>\text{CO}$ .

Аминокислоты подразделяют на природные (обнаруженные в живых организмах) и синтетические. Среди природных аминокислот (около 150) выделяют протеиногенные (20 аминокислот), которые входят в состав белков. Из них восемь являются незаменимыми, они синтезируются только растениями и не синтезируются в организме человека. Человек получает их с пищей. К ним относят: валин, лейцин, изолейцин, треонин, метионин, лизин, фенилаланин, триптофан; иногда в их число включают гистидин и аргинин, которые синтезируются в организме ребенка. Если количество этих аминокислот будет недостаточно, нормальное развитие и функционирование организма человека нарушается. Аминогруппа в молекуле кислоты, обладающая основными свой-

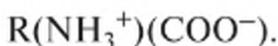
ствами, вступает во взаимодействие с карбоксильной (кислотной) группой, образуя дипольные ионы:



При наличии в молекуле одновременно кислотной и основной групп аминокислоты в водных растворах ведут себя как амфотерные соединения. Поэтому аминокислоты в живом организме и в пищевых системах играют роль буферных веществ, поддерживающих определенную концентрацию водородных ионов.

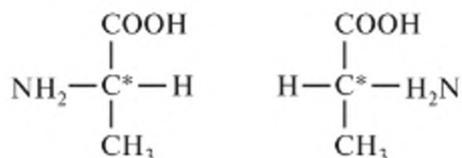
**Строение белков.** Ослабление межмолекулярных сил, способствующее усилению эластических свойств белков, достигается добавкой растворителя или пластификатора-размягчителя. Наличие в белковой молекуле прочной пептидной цепи определяет способность белков к химическим реакциям с самыми разнообразными соединениями — кислотами, щелочами, различными солями и др. Однако реакции протекают без глубоких структурных изменений в самой макромолекуле. Кроме того, белки проявляют коллоидные свойства. Исключительная реакционная способность белковой молекулы объясняется тем, что в ней содержатся разнообразные реакционноспособные атомные группы и радикалы — аминные, карбоксильные, гидроксильные и др.

Белковая молекула включает две полярные группы — основную — $\text{NH}_2$  и кислотную — $\text{COOH}$ , которые сообщают макромолекуле амфотерные свойства. Поэтому строение макромолекулы белка в нейтральном состоянии можно представить в форме амфиона:



Макромолекулы белков имеют спиралевидную конфигурацию с множеством внутримолекулярных химических, ионных и других связей, которая придает молекуле такие механические свойства, как *жесткость и упругость*. *Гибкость и способность* белковых макромолекул скручиваться, а также производить вращательно-колебательные движения объясняются различием знака заряда отдельных участков нитевидной макромолекулы. В нейтральном состоянии белка противоположно заряженные ионы  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{COO}^-$  испытывают сильное притяжение друг к другу и тем самым вызывают укорачивание белковой нити и даже скручивание ее в виде спирали. В кислой и щелочной средах происходит отталкивание отдельных групп и растягивание цепи в целом (раскручивание спирали).

Белки обладают *оптической активностью*, т.е. способны вращать плоскость поляризации света. Это свойство обусловлено оптической активностью входящих в их состав аминокислот, молекулы которых асимметричны, так как содержат углеродные атомы (они получили название асимметричных), связанные с четырьмя различными заместителями, за исключением глицина. Ниже приведены структурные формулы, где асимметричный атом углерода обозначается звездочкой:



*В пространственном строении белков* большое значение имеет характер радикалов (остатков) R в молекулах аминокислот. Неполлярные радикалы аминокислот обычно располагаются внутри макромолекулы белка и обуславливают гидрофобные взаимодействия. Полярные радикалы, содержащие ионогенные (образующие ионы) группы, как правило, находятся на поверхности макромолекулы белка и характеризуют электростатические (ионные) взаимодействия. Полярные неионогенные радикалы (например, содержащие спиртовые —ОН-группы, амидные группы) могут располагаться как на поверхности, так и внутри белковой молекулы. Они участвуют в образовании водородных связей. В молекулах белка α-аминокислоты связаны между собой пептидными —СО—NH—связями, а в отдельных случаях дополнительно и дисульфидными —S—S—связями. Большую роль в создании структуры белков играют ионные (солевые) и водородные связи, а также гидрофобное взаимодействие — особый вид контактов между гидрофобными компонентами молекул белков в водной среде. Все эти связи различной прочности обеспечивают образование сложной, большой молекулы белка. Последовательность соединения аминокислотных остатков в полипептидной цепи получила название *первичной* структуры белка. Спиралевидно свернутая полипептидная цепь, закрепленная в основном водородными связями, представляет собой *вторичную* структуру. Пространственное расположение спирали носит название *третичной* структуры. В ее формировании кроме водородных связей большую роль играют ионное и гидрофобное взаимодействия. В ряде случаев отдельные единицы белка с помо-

щью водородных связей, электростатического взаимодействия разноименно заряженных молекул, ван-дер-ваальсова взаимодействия образуют сложные ансамбли – *четвертичную* структуру белков.

В зависимости от *формы молекул* белки подразделяют на глобулярные и фибриллярные. Глобулярные белки (округлой, эллипсоидной формы) – это соединения, растворимые в воде и слабых солевых растворах с образованием коллоидных систем, например альбумины яичного белка, молока. К фибриллярным белкам (в виде волоконца) относят: миозин – белок мышц, кератин – белок волоса и рога, коллаген и эластин – белки соединительных тканей, кожи и сухожилий. Фибриллярные белки не растворимы в воде.

По степени сложности белки делят на протеины и протеиды.

*Протеины* (простые белки) – запасные, скелетные, отдельные ферментные белки. По растворимости они разделяются на следующие виды:

- ◇ альбумины – белки с небольшой молекулярной массой, хорошо растворимые в воде и в слабых солевых растворах (например, белок яйца – овальбумин);
- ◇ глобулины – растворяются в водных растворах солей. Это очень распространенные белки, входят в состав мышечных волокон, молока, крови, составляют большую часть бобовых, масличных культур. Представителем глобулинов животного происхождения является лактоглобулин молока;
- ◇ проламин – растворяется в 60–80%-ном растворе этилового спирта; это белки семян злаков (пшеницы, ржи, овса, ячменя).

*Протеиды* – сложные белки. К ним относятся:

- ◇ нуклеопротеиды, которые кроме белка включают нуклеиновые кислоты – важнейшие биополимеры;
- ◇ липопротеиды – содержат кроме белка липиды, принимают участие в формировании клейковинных белков;
- ◇ фосфопротеиды (казеин) – белок молока.

### 9.3. Свойства полимеров

Белки – амфотерные электролиты. При определенном рН среды (изоэлектрическая точка) в молекуле белка число положительных зарядов равно числу отрицательных. Это одна

из основных констант белка. Белки в этой точке электронейтральны, а их вязкость и растворимость наименьшая. Способность белков снижать растворимость при достижении электронейтральности их молекул широко используется для выделения их из растворов, например в технологии получения белковых продуктов. Растворы высокополимеров по сравнению с коллоидными растворами низкомолекулярных соединений одинаковой процентной концентрации отличаются прежде всего высокой вязкостью. Вязкость (внутреннее трение) – мера сопротивления среды движению, характеризуемая коэффициентом вязкости  $\eta$ .

Для количественного описания вязкости жидкостей применяется закон Ньютона:

$$F = \eta s \frac{du}{dx},$$

где  $F$  – суммарная сила трения, необходимая для взаимного перемещения двух слоев жидкости;  $s$  – площадь перемещающихся слоев;  $\frac{du}{dx}$  – градиент скорости движения слоев.

Коэффициент вязкости, который обычно называют просто вязкостью, в некоторых жидких системах является величиной, не зависящей от скорости течения; такую вязкость называют нормальной или ньютоновской.

Вязкость коллоидных растворов подчиняется закону Эйнштейна:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\varphi),$$

где  $\eta_0$  – вязкость дисперсионной среды;  $\varphi$  – суммарный объем частиц дисперсной фазы в 1 мл золя (величина, пропорциональная концентрации).

Закон Ньютона приложим только к очень разбавленным растворам высокополимеров, где молекулы между собой не взаимодействуют. С повышением концентрации в этих растворах наблюдается аномалия вязкости: вязкость падает с увеличением скорости течения раствора. П е р в а я п р и ч и н а аномалии – изменение формы макромолекул. Если в неподвижном растворе макромолекулы свернуты в клубки, то при течении жидкости через капилляр клубки распрямляются и превращаются в линейные молекулы, ориентирующиеся вдоль капилляра в направлении течения. Такая

ориентация молекул уменьшает сопротивление движущейся жидкости и вязкость. Вторая причина аномалии вязкости, которая играет заметную роль в более концентрированных растворах высокополимеров, — взаимодействие макромолекул между собой с образованием ассоциатов и отдельных сетчатых структур, повышающих сопротивление течения. При увеличении скорости течения раствора структуры и ассоциаты разрушаются, в связи с чем вязкость уменьшается. Вязкость жидкостей, обусловленную рыхлой структурой и зависящую от градиента скорости течения, называют *структурной вязкостью*. При определенной для каждой системы скорости течения межмолекулярная структура разрушается, после чего система проявляет нормальную вязкость, подчиняющуюся закону Ньютона.

Другое существенное отличие растворов высокополимеров — резкое возрастание вязкости с ростом концентрации раствора, что свидетельствует об отступлении от закона Эйнштейна. Причина этой аномалии заключается в следующем. С одной стороны, свернутые в клубки макромолекулы содержат механически связанный растворитель, что уменьшает количество свободного растворителя и как бы увеличивает концентрацию раствора, а с другой стороны, увеличение концентрации раствора усиливает отмеченное выше структурообразование, в результате чего возникает структурная вязкость.

На вязкость растворов высокополимеров значительно влияют молекулярные вес и форма молекул полимера. С увеличением размеров молекул усиливается и сопротивление течению, что приводит к возрастанию вязкости.

Повышение пластичности полимера при небольшом количестве низкомолекулярных соединений называется *пластификацией полимера*.

**Набухание и растворение высокомолекулярных соединений.** При контакте полимера (высокомолекулярного соединения) и растворителя (низкомолекулярного соединения) происходят набухание, а затем растворение полимера. *Набуханием* называют проникновение растворителя в полимерное вещество, сопровождаемое увеличением его объема и массы. Количественно набухание измеряется степенью набухания, т.е. отношением массы поглощенной низкомолекулярной жидкости к массе полимера до набухания:

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ и } \alpha_V = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где  $m$  — масса набухшего полимера;  $m_0$  — начальная масса до набухания;  $V$  — объем набухания образца;  $V_0$  — начальный объем образца полимера.

Степень набухания зависит от жесткости полимерных цепей. У жестких полимеров с большим числом поперечных связей (сшивок) между цепями степень набухания невелика. Например, желатин характеризуется ограниченным набуханием в холодной воде. Но добавление горячей воды приводит к неограниченному набуханию этого полимера. Жидкая сметана образуется в результате сквашивания сливок. Для получения ее со свойственной ей консистенцией сметану выдерживают определенное время при 5–6 °С. При этом жир затвердевает и кристаллизуется, а белки набухают.

Скорость набухания находится в прямой зависимости от степени измельчения ВМС. Действительно, чем меньше частицы вещества, тем больше поверхность и тем больше молекул низкомолекулярной жидкости проникает в единицу времени в глубь полимера. Это имеет практическое значение при разваривании пищевых продуктов.

Возраст полимера также влияет на скорость и степень набухания. Так, свежие сухари быстрее и полнее набухают, чем полежавшие.

Белки проявляют гидрофильные свойства — связывают воду. При этом они набухают, увеличивается их масса и объем. Набухание белка сопровождается его частичным растворением. При ограниченном набухании концентрированные белковые растворы образуют сложные системы, студни. Студни не текучи, упруги, обладают пластичностью, определенной механической прочностью, способны сохранять свою форму. Клетки и ткани живых организмов в основном представляют собой студнеобразные системы.

*Глобулярные белки* могут полностью гидратироваться, растворяясь в воде (например, белки молока), образуя растворы невысокой концентрации. Повышение температуры усиливает тепловое колебательное движение отдельных остатков аминокислот в цепи. Водородные связи между ними рвутся, происходит перегруппи-

ровка части звеньев в цепи. Такие изменения в строении молекул белков и обуславливают процесс денатурации, вследствие чего изменяются первоначальные свойства белка. В результате перегруппировки полярных групп сильно понижается способность белков связывать полярные молекулы воды и белки теряют способность к набуханию. Перегруппировка атомных групп во многих случаях понижает устойчивость белков по отношению к ферментам, поэтому белки легко подвергаются ферментативному расщеплению. Денатурированные белки лишены способности к растворению. Денатурация – это необратимый процесс, который заканчивается свертыванием белков. При этом водная защитная оболочка на поверхности белковых частиц разрушается. Частицы легко взаимно соединяются и укрупняются.

Белки овощей и фруктов находятся внутри тканевых клеток, заполненных жидкостью, в состав которой входят белковые вещества. Они содержатся и в протоплазме, выстилающей внутреннюю поверхность клеточных оболочек тонким мелкозернистым слоем. Поверхность протоплазмы покрыта кожистым слоем, обладающим свойством полупроницаемой перегородки. Жидкость клеток, т.е. клеточный сок и протоплазма, представляет собой белковые золи. В результате тепловой обработки овощей и фруктов денатурированные белки тканевых клеток свертываются в хлопья.

*Фибриллярные белки* при тепловой обработке продуктов претерпевают своеобразные изменения: тепловое движение полипептидных цепей усиливается, рвутся водородные связи между ними. Вследствие этого наступает распад фибрилл – волокон белка – на отдельные цепи аминокислот и в результате разрыва внутренних связей сокращается длина вытянутых аминокислотных цепей. Белки мяса содержатся в мышечной ткани и состоят из длинных волокон. Мышечное волокно окружено оболочкой – сарколеммой, состоящей из фибриллярных белков. Внутри волокна находятся студнеобразные нити – миофибриллы, состоящие из нескольких глобулярных белков и фибриллярного белка, и жидкость – саркоплазма – водный раствор белков (глобулина и др.) и прочих соединений. Растворенные в саркоплазме белки при тепловой обработке после денатурации свертываются, уплотняются, вытесняя содержащуюся в них жидкость вместе с растворимыми веществами.

**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 — сырая клейковина, 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 также приготовление пищи сводятся в основном к процессам набухания.

Главную роль в набухании играет связанная вода. Так, белки муки при замесе и брожении теста поглощают и удерживают около 200% воды по отношению к их массе. При гидратации полярных групп белковых макромолекул поглощается всего  $\frac{1}{4}$  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 происходят глубокие физико-химические изменения углеводов 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 30–35 °С. Мясо полностью прогревается при 60–65 °С; в это время 90% всех растворимых белков денатурируется и уже не растворяется. Глобулины при наличии солей растворяются лучше, чем без них.

Фибриллярные белки — коллагеновые волокна — свертываются и сокращаются вдвое в длину при температуре около 60 °С. Куски мяса деформируются, мясной сок вместе с растворенными белками и солями выделяется в окружающую среду. Одновременно с этим нарушается структура коллагеновых волокон, которые превращаются в однородную стекловидную массу. Такое изменение 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% глютена при охлаждении застывают в студни. На этом свойстве основаны приготовление 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 и эмульгированные частицы жира, сообщающие бульону мутность.

Белки молока входят в состав молока в следующем количестве: казеин — 82%, альбумин — 12% и глобулин — 6% по массе. Выделенный из молока казеин (белковая творожистая масса) в воде не растворим. В молоко он 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 простокваш и других кисломолочных продуктов.

При кипячении молока на поверхности образуется пенка. Это объясняется тем, что в поверхностном слое адсорбируются белки, которые при нагревании коагулируют.

#### 9.4. Растворы высокомолекулярных соединений

Растворы ВМС имеют коллоидную дисперсность; отличаются лиофобностью, что выражается в слабом взаимодействии вещества дисперсной фазы с дисперсионной средой; характеризуются ультрамикрорегетерогенностью, определяющей многообразные поверхностные явления на границе раздела фаз; требуют обязательного наличия стабилизатора для создания агрегативной устойчивости; обладают слабо выраженными молекулярно-кинетическими свойствами, слабой диффузией, очень малым осмотическим давлением, термодинамической неустойчивостью, вызванной значительным избытком поверхностной свободной энергии; в качестве коллоидной частицы имеют мицеллу с «ядерным» строением; отличаются высокой чувствительностью к внешним воздействиям — коагуляции, и характеризуются старением.

Процесс растворения ВМС происходит самопроизвольно, вследствие чего эти растворы называются *истинными*. Способность ВМС к образованию истинных растворов обуславливается их высокой лиофильностью по отношению к воде и органическим растворителям.

Растворы ВМС представляют собой молекулярно-дисперсные системы. Растворенное вещество в них содержится в виде отдельных длинных гибких макромолекул цепочечного строения. Растворы ВМС — это гомогенные, однофазные системы; как и растворы НМС, они способны сохранять свою молярную концентрацию и агрегативную устойчивость неопределенно долгое время.

Все процессы в растворах ВМС, связанные с изменением температуры, концентрации и давления, совершаются обратимо. Если, например, коагуляция в коллоидных растворах — процесс необратимый, то в растворах ВМС он обратим. Однако эти растворы имеют некоторое сходство с коллоидными растворами: ги-

гантский размер молекул, их своеобразное тепловое движение, подобное броуновскому, отсутствие способности к диализу, слабо выраженные молекулярно-кинетические свойства.

Высокомолекулярные соединения могут давать не только истинные растворы, но и типичные золи, если дисперсная фаза лиофобна по отношению к дисперсионной среде. Так, можно получить типичные золи желатин–спирт, нитроцеллюлоза–вода. Вообще растворы ВМС совмещают в себе свойства как истинных растворов НМС, так и коллоидных растворов, поэтому их выделяют в особый класс и называют *квазиколлоидными системами*.

**Механизм растворения высокомолекулярных соединений.** Диффузия огромных макромолекул исключительно мала. Поэтому состояние равновесия при смешении полимера с низкомолекулярным растворителем достигается не скоро, т.е. образование раствора полимера является длительным процессом.

Подвижные молекулы низкомолекулярного растворителя быстро заполняют пространства между звеньями цепи полимера. Упругие и расклинивающие свойства образовавшихся прослоек раздвигают не только отдельные звенья, но и цепи макромолекул в целом. Происходит процесс набухания. *Набухание полимера* – изменение массы и объема полимера при его контакте с низкомолекулярными жидкими или газообразными соединениями – обусловлено поглощением их полимером. Набухание и последующее растворение как две стадии смешения ВМС с растворителем резко отличаются одна от другой. Набухание возникает вследствие резкого различия скоростей диффузии малых молекул низкомолекулярного растворителя и огромных макромолекул ВМС. И лишь через продолжительное время, когда пространственное разделение цепных молекул становится значительным, теряется их прочность, они отрываются друг от друга и очень медленно проникают в объем растворителя.

**Теплота и давление набухания.** Тепловой эффект процесса набухания полимера называют *теплотой набухания*. Различают два вида теплоты набухания:

- ◇ интегральная – количество теплоты, которое выделяется при набухании 1 г сухого вещества до заданной концентрации студня или до полного насыщения;

- ◇ дифференциальная — количество теплоты, которое выделяется при поглощении сухим полимером 1 г жидкости. По выделяющейся теплоте набухания судят о лиофильности полимера.

Изменение объема набухшего полимера может характеризовать массу поглощенной жидкости. Если набухание вести в сосуде, т.е. в условиях, ограничивающих увеличение объема, то возникает значительное давление на стенки сосуда — давление набухания. Физическая природа набухания аналогична явлению осмоса. Давление набухания можно рассматривать как осмотическое давление в насыщенном растворе ВМС, а набухший полимер представляет собой как бы осмотическую ячейку, куда проникают молекулы низкомолекулярной жидкости. Измерения показали, что давление набухания весьма велико — достигает десятков и сотен атмосфер.

**Роль воды при набухании.** В набухшем полимере различают два вида воды: связанную, или гидратационную, и свободную, или капиллярную. Особый теоретический и практический интерес представляет связанная вода, количество которой в полимере зависит от его гидрофильности. Чем выше гидрофильные свойства полимера, тем больше связанной воды он содержит. Например, содержание связанной воды в желатине в 2 раза превышает массу сухого вещества.

Экспериментально установлено, что связанная вода значительно отличается от свободной, которая в набухшем полимере играет роль среды. Если молекулы свободной воды движутся хаотически, то молекулы связанной воды обладают определенной упорядоченностью. По этому свойству связанная вода напоминает твердое тело и имеет большую плотность, чем свободная вода. Исследования А. Раковского (1931) показали, что плотность связанной воды на поверхности набухшего крахмала составляет 1,28–2,45 %. Диэлектрическая проницаемость связанной воды равна 2,2 %, что свидетельствует о ее слабой способности растворять электролиты и полярные неэлектролиты. Исходя из данных плотности можно сказать, что связанная вода менее подвижна, чем обычная. Благодаря этому она сообщает белковым студням способность сохранять свою форму. Связанная вода при температуре ниже 0 °С не замерзает, в то время как свободная вода превращается в лед. Особый вид старения наблюдается в процессе черст-

вения свежего хлеба. Установлено, что в свежей пшеничной муке связанной воды содержится 44% общего количества воды. В тесте количество ее достигает 53%, а в свежее испеченном хлебе – 83%. После выдержки хлеба в течение 5 суток связанной воды в нем остается 67%, т.е. происходит процесс черствения хлеба, или потеря связанной воды.

## 9.5. Некоторые свойства растворов ВМС

*Термодинамическая устойчивость.* Линейные полимеры могут образовывать с низкомолекулярной жидкостью истинный раствор при смешении. Истинный раствор ВМС – термодинамически устойчивая гомогенная равновесная система, образующаяся самопроизвольно при контакте полимера с низкомолекулярной жидкостью при наличии сродства между ними. В этом и состоит основное отличие их от лиофобных коллоидных систем.

Растворение полимеров и достижение равновесия в растворах ВМС происходят медленно вследствие большого размера макромолекул полимеров. В растворах полимеров невозможно быстрое изменение взаимного расположения длинных цепных, иногда перепутанных, макромолекул. Наличие молекул различных полимеров (полидисперсность), различающихся растворимостью, диффузией, затрудняет достижение равновесия. В разбавленных растворах полимеров высокой чистоты состояние термодинамического равновесия наступает быстрее.

В растворах полимеров может возникнуть молекулярная неоднородность, которая определяется ассоциацией макромолекул. Однако все эти особенности растворов ВМС не изменяют принципиальной природы стабильности этих растворов как термодинамически устойчивых обратимых истинных растворов.

*Молекулярно-кинетические свойства.* Растворы ВМС, подобно коллоидным системам, обладают низкой диффузионной способностью. Но в настоящее время диффузионным методом устанавливают молекулярный вес ВМС, например белков.

Несмотря на малый коэффициент диффузии, растворы ВМС обладают высокой кинетической устойчивостью, т.е. характеризуются величиной, обратной скорости седиментации.

*Оптические свойства.* Цепные макромолекулы ВМС невозможно обнаружить ультрамикроскопическими наблюдениями, поскольку коэффициенты преломления ВМС и среды близки между собой. В то же время линейные макромолекулы по длине близки к коллоидным частицам, а в других направлениях — к обычным молекулам. Растворы ВМС способны к рассеянию света, хотя и в меньшей степени, чем типичные коллоидные системы.

*Вязкость.* Различие между вязкостью обычных жидкостей и аморфных стеклообразных твердых тел в основном лишь количественное. Поэтому рассмотрим сначала особенности вязкости полимеров.

*Вязкость полимеров* — свойство полимерных тел приобретать необратимые изменения формы при действии механических напряжений. Вязкое течение полимеров всегда сопровождается эластическими деформациями, так как перемещение длинных и гибких цепных молекул связано с их выпрямлением и ориентацией. Поэтому вязкость, определяемая как отношение напряжения к скорости необратимой деформации у полимеров, — величина переменная и возрастает в процессе течения. Увеличение вязкости в процессе течения придает полимерам специфическую для них способность вытягиваться в изотермических условиях в нити и пленки.

*Вязкость растворов ВМС* сохраняет все особенности вязкости полимеров. Разбавленные растворы ВМС как бесструктурные жидкости подчиняются законам Ньютона и Пуазейля, хотя они менее текучи, чем чистый растворитель.

Для растворов ВМС повышенной концентрации, как правило, вязкость возрастает. Если для раствора сахара зависимость удельной вязкости от концентрации раствора выражается прямой линией, то вязкость раствора казеината натрия с повышением концентрации резко возрастает. Аномальное возрастание вязкости объясняется следующими причинами. В о - п е р в ы х, макромолекулы в растворе находятся в виде клубков, которые содержат большое количество растворителя. Объем его входит в общий объем дисперсной фазы и оказывает дополнительное сопротивление движущемуся потоку. В о - т о р ы х, образуется система структур и раствор будет обладать уже структурной вязкостью, значительно более высокой, чем вязкость бесструктурных жидкостей. При по-

вышении температуры увеличивается интенсивность броуновского движения, что препятствует образованию структур. Следовательно, с повышением температуры вязкость раствора уменьшается. Аномальность вязкости растворов ВМС повышенной концентрации выражается в том, что при неизменных условиях (температура, давление, концентрация) вязкость с течением времени возрастает. Минимальное ее значение проявляется в первые моменты приготовления раствора, максимальное и постоянное — через длительное время.

### **9.6. 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.

**Состав мясных продуктов.** Физические изменения пищи заключаются в ее размельчении, перемешивании, образовании студней, суспензий, эмульсий и частичном растворении. Химические изменения связаны с рядом последовательных стадий расщепления белков, жиров и углеводов на все более мелкие соединения.

*Белки мясных продуктов* являются основным источником животного белка. Содержание белка может колебаться в пределах от 11 до 21 %; условно можно принять, что белка содержится 18 %. Однако фактически белок животных продуктов представляет собой смесь фракций, которые структурно расположены в разных

местах живой ткани, выполняют разнообразные функции и имеют неодинаковый химический состав.

Основной фракцией мышечной ткани является волокно, состоящее из миофибрилл (10 % ткани, или 56 % общего белка), между которыми находится жидкость – саркоплазма (6 % ткани, или 33 % общего белка). Волокна связаны между собой трубочками и мембранами, образующими соединительную ткань (2 % мышечной ткани, или 11 % общего белка). Кроме того, в мышечной ткани содержится до 3,5 % различных небелковых азотистых веществ (креатинина 0,55 %, инозинмонофосфата 0,3 %, ди- и трифосфопиридиннуклеотидов 0,07 %, свободных аминокислот 0,35 %, карнозина и ансерина 0,3 % и др.).

Мясной белок обладает хорошо сбалансированным аминокислотным составом, в нем нет недостатка незаменимых аминокислот.

Качество мяса зависит от содержания в нем соединительных тканей (до 15 %): чем их больше, тем пищевая ценность ниже. Отличительной особенностью соединительных тканей является высокое содержание оксипролина – 12,8 %, низкое – цистина и почти полное отсутствие такой важной незаменимой аминокислоты, как триптофан, поэтому содержание оксипролина часто используют как показатель содержания соединительных тканей, а отношение триптофан:оксипролин – как показатель качества мяса: чем оно выше, тем качество мяса лучше. Для мышечной ткани говядины это отношение равно 4,7, баранины 4,0, свинины 5,5; для говядины 1-й категории 0,7, говядины 2-й категории 0,6; баранины 1-й и 2-й категорий 0,7; свинины беконной, мясной и жирной – в пределах 1,0–1,1. Эти данные говорят о том, что для разных видов мяса животных отношение триптофан:оксипролин неодинаково, что подтверждает роль соединительных тканей в мясе (разного вида).

Мясные продукты являются также важным *источником животного жира*. В зависимости от категории упитанности соотношение мышечной и жировой тканей меняется и изменяется в целом липидный состав по туше и отрубам.

Общее содержание жира в мясе может колебаться в широких пределах – от 1 до 50 % (с увеличением содержания липидов несколько уменьшается содержание белков и более значительно воды). Жиры мяса убойных животных различаются по жирнокис-

лотному составу, следовательно, по физическим свойствам, усвояемости, стойкости при хранении. В мясе говядины и баранины преобладают пальмитиновая и стеариновая кислоты – высокомолекулярные насыщенные жирные кислоты, а также мононенасыщенная олеиновая кислота. Содержание полиненасыщенных жирных кислот – линолевой и особенно линоленовой – относительно невелико. В этом отношении говядина и баранина резко отличаются от свинины, для которой характерно относительно высокое содержание полиненасыщенных жирных кислот – до 10,5 % в жировой ткани, в том числе до 9,5 % линолевой, до 0,6 % линоленовой и до 0,35 % арахидоновой. Углеводов в мясе немного: гликогена от 0,1 до 1 %, молочной кислоты 0,5–0,9 %, глюкозо-6-фосфата 0,17 %, глюкозы до 0,01 %.

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 саркоплазматических белков до пептидов и аминокислот. Эти процессы начинают протекать при 0 °С 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 карбомиламинная реакция (реакция Майяра) с образованием меланоидинов – соединений коричневого цвета, обладающих горьким вкусом и неусвояемых организмом.

При созревании мяса несколько уменьшается водоудерживающая способность и выделяется небольшое количество сока.

**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 °С начинается денатурация белков. В первую очередь разрушается третичная структура миофибриллярных и саркоплазменных 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 остаются 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.

Рыба – один из важнейших источников белков в питании. Сортов рыб, которые используют на предприятиях питания, сравнительно много, и они резко различаются по составу, размеру, кулинарным свойствам и, конечно, вкусу. В зависимости от вида рыбы белков в ней содержится от 10 до 23 %. Углеводы в рыбе содержатся в виде гликогена, и содержание его в свежей рыбе невелико: от 0,01 до 1,5 % в мышцах и 20 % в печени. В рыбе содержатся также жиры, минеральные вещества, витамины и т.д. Перед тем как рыбе попасть на предприятия общественного питания, ее охлаждают, замораживают и хранят некоторое время.

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.

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 °С. 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 липидов 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 перекистные 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 играют положительную роль.

### 9.7. Углеводы – высокомолекулярные полисахариды

Углеводы – широко распространенные в природе органические вещества, преобладающие в пище человека и являющиеся основным источником необходимой организму энергии. Источником углеводов служат главным образом продукты растительного происхождения – хлеб, крупа, картофель, овощи, фрукты, ягоды. Все углеводы делят на две группы:

- ◇ простые (моносахариды, монозы) – это углеводы, которые не способны гидролизироваться с образованием более простых соединений. Обычно в составе число атомов углерода равно числу атомов кислорода;
- ◇ сложные (полисахариды, полиозы) – углеводы, способные гидролизироваться на более простые. У них число атомов углерода не равно числу атомов кислорода. Сложные углеводы весьма разнообразны по составу, молекулярной массе и свойствам. Их делят на две группы: низкомолекулярные (сахароподобные, или олигосахариды) и высокомолекулярные (несахароподобные полисахариды). Последние – соединения с большой молекулярной массой, в состав которых могут входить остатки сотен тысяч простых углеводов.

Представителями наиболее простых моносахаридов являются глюкоза, фруктоза, галактоза; олигосахаридов – дисахарид сахара (свекловичный или тростниковый сахар), лактоза (молочный сахар) и трисахарид – раффиноза.

Особое место в превращениях моносахаридов занимают процессы дыхания и брожения.

*Дыхание* – это экзотермический процесс ферментативного окисления моноз до воды и углекислого газа. На каждый моль израсходованной глюкозы (180 г) выделяется 2870 кДж (672 ккал) энергии. Различают аэробное (кислородное) дыхание – дыхание

при достаточном количестве воздуха и анаэробное (бескислородное) дыхание, являющееся спиртовым брожением.

*Спиртовое брожение* протекает под влиянием микроорганизмов и играет исключительную роль в производстве спирта, вин и хлебобулочных изделий. Кроме того, существует молочнокислое брожение моноз – основной процесс при получении простокваши, кефира и других молочных продуктов, а также при квашении капусты. Брожение моноз может приводить к образованию масляной кислоты (масляно-кислое брожение).

*Моносахариды* – твердые кристаллические вещества, они гигроскопичны, хорошо растворяются в воде, образуя сиропы, трудно растворимы в спирте.

**Высокомолекулярные несакхароподобные полисахариды** построены из огромного количества (до 6–10 тыс.) остатков моноз. Большинство полисахаридов состоит из молекул глюкозы, соединенных между собой в цепи. В зависимости от способа расположения глюкозы в цепи и степени ее ветвления образуются разные полисахариды – крахмал, гликоген, или животный крахмал, клетчатка. В растениях полисахариды выполняют в основном две функции: они служат запасными питательными веществами (крахмал) и являются главной составной частью опорной ткани растений (клетчатка). Запасные питательные вещества откладываются в виде крахмальных зерен в растительных тканях. Запасы крахмала могут достигать: в картофеле – свыше 20 % и более, в зернах пшеницы и риса – иногда до 70 %. Биологическое значение крахмала очень велико. Он образуется в растениях из углекислоты и воды в результате фотосинтеза. У животных в качестве запасного питательного материала в тканях тела откладывается гликоген. По мере необходимости он расходуется, распадаясь до глюкозы.

*Крахмал* – смесь полисахаридов состава  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , имеющая более или менее выраженное микрокристаллическое строение. При настаивании в теплой воде зерна крахмала разбухают, и большая часть полисахаридов крахмала переходит в раствор. Полисахариды крахмала разделяются на две фракции – амилозу и амилопектин.

*Амилоза* обычно составляет 15–25 % и имеет молекулярный вес от 32 000 до 160 000. Ее макромолекулы содержат в среднем 200–980 остатков D-глюкозы и представляют собой линей-

ные или очень слабо разветвленные цепи. Амилоза обладает микрокристаллическим строением, растворимость ее низкая. Она с трудом образует растворы, которые имеют небольшую вязкость и мало устойчивы.

Амилопектин имеет молекулярный вес от 100 000 до 1 000 000, и его молекула содержит в среднем 600–6000 остатков глюкозы. Цепи глюкозных остатков, образующих молекулу амилопектина, разветвлены. Амилопектин аморфен, пептизируясь, образует 5 %-ные низкие и устойчивые коллоидные растворы. Амилопектины, выделяемые из крахмала, образуют амилопектиновые гели двух видов – пшеничный – молочно-белый, пастообразной консистенции и крахмальный – бесцветный, прозрачный, желеподобной консистенции.

При тепловой обработке крахмал, содержащийся в различных пищевых продуктах, подвергается изменениям, участвуя в следующих процессах: ферментативном и кислотном гидролизе, декстринизации и клейстеризации.

Ферментативный гидролиз происходит под действием амилазы при варке картофеля, при замесе теста, выпечке мучных изделий. Сахара, образующиеся при варке картофеля, переходят в отвар, который рекомендуется использовать. Кислотный гидролиз наблюдается при приготовлении соусов, киселей из кислых ягод. При длительной варке соусов гидролизуется до 25 % крахмала, содержащегося в муке. В результате гидролиза образуются различные продукты (декстрины, мальтоза, глюкоза) и соусы приобретают соответствующую консистенцию, вкус и усвояемость. При сухом нагревании до 110 °С и выше крахмал подвергается тепловому расщеплению, или *декстринизации*. Этот процесс происходит при поджаривании крупы, жарении картофеля и выпечке мучных изделий.

*Клейстеризация* крахмала происходит при его нагревании в присутствии воды. Этот сложный процесс протекает в три стадии. На первой стадии крахмальные зерна обратимо набухают за счет присоединения небольших количеств воды. На второй стадии и при повышении температуры отмечается сильное набухание зерен с увеличением их объема в сотни раз за счет присоединения больших количеств воды. Эта стадия клейстеризации необратима. При набухании крахмала происходят разрыв водородных связей и гидратация макромолекул полисахаридов, увеличивается

вязкость раствора. На третьей стадии извлекаются водой растворимые полисахариды, зерна теряют форму.

Установлено, что первая стадия клейстеризации у различных видов крахмала наступает при разных температурах. Поэтому нельзя указать точную температуру клейстеризации, а можно только отметить температурный интервал, в котором клейстеризуются все зерна крахмала.

В зависимости от соотношения количества крахмала и воды получается клейстер в виде золя или геля. Если крахмальные мешочки при поглощении ими большого количества воды тесно соприкасаются друг с другом, клейстер имеет характер геля. Густые кисели с 6–8 %-ным содержанием крахмала относятся к прочным гелям. В процессе варки круп, бобовых, макаронных изделий образуются еще более прочные гели. Установлено, что оклейстеризованный крахмал наиболее сильно стареет в пшеничной каше, меньше – в рисовой и еще меньше – в гречневой. Старение оклейстеризованного крахмала предотвращается выдержкой изделий в горячем состоянии до момента их употребления.

Крахмальные гели различной вязкости служат основой для киселей, супов-пюре и соусов. Для ягодных киселей пригоден картофельный крахмал, образующий прозрачный, почти бесцветный гель. Для молочных киселей можно применять маисовый крахмал, дающий непрозрачный, молочно-белый гель. При нагревании до 110 °С крахмальный клейстер разжижается, а при 120–130 °С становится жидким. При охлаждении до 55–65 °С крахмальный раствор превращается в студень.

Крахмал широко применяется в общественном питании и в производстве пищевых продуктов. Из него вырабатывают крупу саго, патоку, кристаллическую глюкозу. В кондитерском производстве крахмал добавляют к пшеничной муке для ослабления влияния клейковины при изготовлении бисквитов и пирожных; используют как формовочный материал при отливке помадных и ликерных конфет. В колбасном производстве крахмал вводят в состав мясного фарша: он связывает его и придает вареной колбасе сочность и упругость. В кулинарии с крахмалом готовят кисели, соусы, пудинги.

*Клетчатка* (целлюлоза) – самый распространенный высокомолекулярный полимер  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Это основной компонент и

опорный материал клеточных стенок растений. Содержание клетчатки в волосках семян хлопчатника 98 %, в зернах пшеницы – 3 %, ржи – 2,2 %. Клетчатка составляет основную массу – обычно около  $\frac{1}{3}$  – клеточных стенок овощей и плодов, т.е. 0,5–3 % массы мякоти. При перезревании овощей ее количество может увеличиваться.

Молекулы клетчатки с помощью водородных связей объединены в мицеллы (пучки), состоящие из параллельных цепей. Клетчатка нерастворима в воде и при обычных условиях не гидролизуются кислотами. При повышенных температурах при гидролизе в качестве конечного продукта образуется D-глюкоза:



С учетом того, что возобновляемые источники целлюлозосодержащего сырья практически безграничны, ферментативный гидролиз клетчатки является перспективным путем получения глюкозы. В общественном питании клетчатка выполняет роль балласта, она стимулирует пищеварение.

*Гемицеллюлозы* встречаются наряду с клетчаткой в овощах и плодах. Эти высокомолекулярные полисахариды, образующие вместе с целлюлозой клеточные стенки растительных тканей, присутствуют главным образом в периферийных оболочечных частях зерна, кукурузных початках, подсолнечной лузге. Содержание их зависит от сырья и достигает 40 %.

Обычно гемицеллюлозы имеют разветвленное строение; порядок расположения моноз внутри полимерной цепи неодинаков. Связь их друг с другом осуществляется с участием полуацетального гидроксильного и гидроксильных групп у 2, 3, 4, 6-го углеродных атомов. Они растворяются в щелочных растворах. Кислотный гидролиз гемицеллюлозы протекает значительно легче, чем целлюлозы. В гемицеллюлозы иногда включают группу агара (смесь сульфированных полисахаридов – агарозы и агаропектина) – полисахарида, присутствующего в водорослях и применяемого в кондитерской промышленности. Гемицеллюлозы относят к группе пищевых волокон, необходимых для нормального пищеварения.

## 9.8. Изменение углеводов в технологических процессах

На предприятиях общественного питания готовят широкий ассортимент блюд из овощей, картофеля, корнеплодов и фруктов. Зная, какие физико-химические и коллоидные процессы происходят при хранении и тепловой обработке, можно сократить потери важных пищевых веществ, витаминов, повлиять на продолжительность их хранения. Отличительной особенностью растительных продуктов является высокое содержание в них углеводов – свыше 70 % сухих веществ.

**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».

**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 тем-

пературе свыше  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и затем ускоряется примерно в 2 раза на каждые  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  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 водорастворимых 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  $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  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) препятствует 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.

**Меланоидинообразование** — взаимодействие восстанавливающих сахаров (монозы и восстанавливающие дисахариды, как содержащиеся в продукте, так и образующиеся при гидролизе более сложных углеводов) с аминокислотами, пептидами и белками, приводящее к образованию темно-окрашенных продуктов — меланоидинов. Характерные признаки — потемнение продуктов в результате образования трудно- или нерастворимых в воде темно-окрашенных соединений. Скорость и глубина меланоидинообразования зависят от состава взаимодействующих продуктов, соотношения отдельных компонентов, рН среды, температуры и влажности. Реакция меланоидинообразования играет большую роль в процессах, происходящих при выпечке хлебобулочных изделий, сушке овощей и фруктов, в пивоварении. С реакцией меланоидинообразования связаны внешний вид, вкус и запах жареных мясных блюд.

**Карамелизация сахаров.** Нагревание моно- и дисахаридов при температуре 100 °С и выше приводит к изменению их химического состава, повышению цветности продуктов, увеличению содержания редуцированных веществ. Глубина этих процессов, следовательно, и состав образующихся веществ зависят от состава сахаров, их концентрации, степени и продолжительности теплового воздействия, рН среды, присутствия примесей. В общественном питании и пищевой промышленности особое значение имеет карамелизация сахарозы, глюкозы и фруктозы. Особенно чувствительна к нагреванию фруктоза, карамелизация которой протекает в 6–7 раз быстрее, чем глюкозы. Основной углеводный компонент кондитерских изделий — сахароза,

которая при нагревании в ходе технологического процесса в слабокислой или нейтральной среде подвергается частичной инверсии с образованием глюкозы и фруктозы, претерпевающих дальнейшие превращения. Например, от молекулы глюкозы может отщепиться одна или две молекулы воды (дегидратация), а образовавшиеся продукты соединятся друг с другом или с молекулой сахарозы, или может отщепиться три молекулы воды с образованием оксиметилфурфура, дальнейшие превращения которого сопровождаются разрушением углеродного скелета и образованием разнообразных продуктов деструкции (муравьиная, леулиновая кислоты). При отщеплении двух молекул воды от сахарозы образуется карамелан  $C_{12}H_{18}O_9$  – растворимое в воде соединение желтого цвета, при отщеплении трех молекул – карамелен  $C_{36}H_{50}O_{25}$ , имеющий ярко-коричневый цвет, затем – карамелин – трудно растворимое в воде соединение. Степень полимеризации образовавшихся продуктов может быть различной. Если концентрация углеводов невелика (10–30 %), то легче протекает образование оксиметилфурфура, при повышенных концентрациях (70–80 %) активней идут процессы конденсации.

При изготовлении кондитерских изделий, например карамели, температурным воздействиям подвергаются высококонцентрированные растворы сахаров (до 80 %), поэтому основным продуктом карамелизации являются ангидриды и продукты их конденсации. При их взаимодействии с металлами и аминокислотами образуются разнообразные и сложные по составу соединения, которые ухудшают качество, но повышают ценность и гигроскопичность готовых продуктов. В общественном питании для оформления тортов изготавливают карамельную массу, а для подкрашивания кремов используют вареный сахар (жженку).

### **9.9. Роль белков и крахмала в хлебопекарном производстве**

В состав муки входит значительное количество белковых веществ. Так, в процессе отмыwania муки в струе воды остается эластичная студнеобразная масса – набухшая клейкови-

на. Белки пшеничной муки, образующие клейковину, составляют 80–85 % всех белков в муке. Остальная часть их является растворимыми белками, которые почти не играют роли в процессе хлебопечения. Белки клейковины пшеничной муки составляют 10–20 % массы муки. При температуре теста 30 °С они поглощают воду в количестве примерно 200 % массы белков. Взаимодействие их с водой протекает по гидрофильным группам белка с образованием гидратированных макромолекул. Клейковина в хлебопечении играет существенную роль в физико-химических свойствах теста и мякиша готового хлеба.

Крахмал, как и белки, – основной компонент муки; в пшеничной муке его содержится до 70 %. Крахмал является коллоидно-химически активным соединением, что определяется особенностью его некоторых свойств. Так, тонкопористая структура крахмала обеспечивает глубокое взаимодействие с полярными молекулами воды и ионами электролитов. Он обладает огромной адсорбционной способностью, благодаря чему играет значительную роль в хлебопечении. Крахмал и декстрины – активные центры газообразования, придающие хлебному мякишу пористость и рыхлость.

Свойства белков и крахмала определяют все качества муки. Для хлебопечения важным свойством муки является ее гидрофильность. Крахмал муки связывает воду гидрофильными полярными группами.

*Хлебопекарное тесто* – сложный сильно гидратированный комплекс, который воплощает единство гидрофильных и гидрофобных свойств. Последние и определяют характер протекания коллоидных процессов в тесте – гидратации, набухания, структурообразования, пептизации и др. Около 85 % влаги теста связывается примерно поровну клейковиной и крахмалом.

Крахмал муки при комнатной температуре может адсорбционно связать 35–40 % влаги. С повышением температуры и количества воды процент связанной воды увеличивается. При температуре выше 60 °С и избытке воды наблюдается клейстеризация крахмала. В результате происходит разрушение структуры зерен и образуется коллоидный раствор. Крахмал ни при каких условиях не образует связанного теста.

Образование теста определяется нерастворимыми в воде белками пшеничной муки. Увлажнение пшеничной муки приводит к

значительному поглощению воды (на 1 вес. ч. белка требуется 2–2,5 вес. ч. воды).

Способность муки поглощать то или иное количество воды для образования теста нормальной консистенции называется *водопоглотительной способностью*, она зависит в основном от гидрофильности белков муки и состояния крахмальных зерен и особенно велика у механически поврежденных и мелких зерен крахмала, так как они имеют большую удельную поверхность. В ходе брожения теста набухшие белки (глиадин и глютенин) охватывают поверхность крахмальных зерен, клетчатки, жира, соединяются и связываются за счет разных по энергии связей и взаимодействий и под влиянием механических воздействий образуют непрерывную пластичную, сетчатую структуру из тончайших нитей белков клейковины, которая придает тесту эластичность и растяжимость. В результате пшеничное тесто становится упруго-пластично-вязким, чего не наблюдается в тесте других злаковых растений (например, ржи).

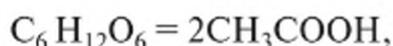
В практике хлебопечения различают три группы клейковины – сильную, среднюю и слабую. На свойства клейковины при замесе и отлежке теста влияет наличие кислот, нейтральных солей, жиров. Так, если к тесту, приготовленному из муки со средней клейковиной, добавить лимонную или уксусную кислоту (0,2–0,3 % массы муки), упругость и эластичность клейковины повышается. При более высоких концентрациях кислоты клейковина образуется в виде несвязной крошащейся массы. При добавлении хлористого натрия по действующим рецептурам увеличивается набухание клейковины и снижается ее упругость, а при повышенных концентрациях происходит обратный процесс.

Преобразование теста в хлеб при выпечке сопровождается значительным изменением коллоидной системы теста. Белки муки, набухшие в процессе тестообразования, при повышении температуры постепенно денатурируются. Влага белка переходит к крахмалу. Переход теста в мякиш хлеба в основном определяется процессами коагуляции белков и клейстеризации крахмала. Тесто содержит ограниченное количество воды. Поэтому клейстеризация в нем крахмала достигает только первой стадии. Крахмальный гель в изделиях сравнительно мало обводнен. Физико-химические свойства выпекаемого теста изменяются: возрастает упругость и сильно понижается липкость.

**Дрожжи** используют в качестве разрыхлителя при изготовлении изделий из дрожжевого теста. В результате действия ферментов муки и дрожжей происходит процесс брожения. Тесто приобретает упругость, растяжимость и эластичность. Технологический смысл сбраживания заключается в накоплении углекислого газа в тесте и образовании рыхлой структуры. В процессе приготовления теста бродильные микроорганизмы (дрожжи) развиваются и размножаются. Под действием ферментов дрожжей происходит разложение сложных веществ до более простых. Так, жир гидролизуется на глицерин и жирные кислоты. Сахар (сахароза), введенный в тесто, и сахара муки гидролизуются до глюкозы и фруктозы. Крахмал муки разлагается также до простых сахаров под действием амилаз. Далее происходит процесс *спиртового брожения* – распад простых сахаров на углекислый газ и этиловый спирт:



В процессе брожения тесто приобретает кислый вкус, так как наряду с дрожжами в нем развиваются молочно-кислые бактерии, которые попадают в процессе замеса с сырьем и из воздуха. Молочно-кислое брожение вызывают истинные (гомоферментативные) молочно-кислые бактерии, сбраживающие глюкозу до молочной кислоты:



которая подавляет развитие вредной микрофлоры, способствует лучшему набуханию белков, увеличению объема изделий, придает им приятный вкус.

Неистинные (гетероферментативные) бактерии наряду с молочной кислотой образуют 25–30 % других кислот – уксусную, щавелевую, винную, муравьиную. В результате спиртового брожения в тесте накапливаются углекислый газ и спирт. Углекислый газ пытается вырваться из вязкого теста, при этом разрыхляя тесто и поднимая его, что придает тесту пористое строение, от которого зависят строение и характер мякиша выпеченного хлебобулочного изделия. Качественные изделия имеют структуру застывшей пены.

Дрожжи сбраживают сахара муки в течение первого периода брожения (1,5–2 ч). Под действием фермента дрожжей происходит гидролиз сахарозы теста на глюкозу и фруктозу. В первую очередь сбраживается глюкоза и к концу брожения содержание

ее намного уменьшается. В меньшей степени сбраживается фруктоза.

Под действием фермента амилазы крахмал распадается до мальтозы, которая сбраживается в последнюю очередь. Однако сбраживаются не все сахара; так, количество молочного сахара (лактозы) в процессе брожения не изменяется.

На интенсивность спиртового брожения значительно влияет температура теста. Наибольшая интенсивность брожения наблюдается при температуре 35 °С. Температура замеса не должна превышать 40 °С. При брожении теста продолжают те же процессы, что и при замесе, – набухание белков и созревание теста. В процессе брожения теста происходит потеря сухих веществ. Углекислый газ и спирт, которые образуются в результате распада простых сахаров, улетучиваются в процессе брожения и выпечки. В тесте в конце процесса выпечки образуются новые вкусовые и ароматические вещества, изменяется цвет изделия. На его поверхности появляется корочка золотисто-коричневого цвета. Цвет корочки формируется из продуктов многих реакций. С одной стороны, идут реакции между свободными сахарами (глюкозой и фруктозой) с образованием продуктов покоричневения (меланоидинов), а с другой – реакция карамелизации сахаров, при которой образуются продукты от светло-коричневого цвета до темно-коричневого. Продукты распада крахмала – декстрины – также частично участвуют в образовании цвета. Чем больше в тесте свободных аминокислот и глюкозы, тем интенсивнее окраска корочки. Продукты, обуславливающие коричневый цвет (меланоидины), улучшают также вкус и аромат готового изделия.

В результате реакций между аминокислотами и сахарами образуются и альдегиды – фурфурол, муравьиная кислота, которые также определяют аромат и специфический вкус.

### 9.10. Коагуляция растворов ВМС

Агрегативная устойчивость термодинамически равновесных растворов ВМС может быть нарушена при введении в них больших количеств электролитов. Выделение ВМС из растворов по своему характеру отличается от коагуляции типичных коллоидных систем. Если коагуляция золей вызывается действием не-

значительного количества электролита и представляет собой необратимый процесс, связанный с понижением величины электрокинетического потенциала до нуля, то механизм выделения ВМС из раствора состоит в уменьшении их растворимости в концентрированном растворе прибавленного электролита. Выделенное ВМС после удаления из него путем диализа электролита можно снова растворить. Коагуляция растворов ВМС называется *высаливанием*, или выделением растворенного полимера из раствора.

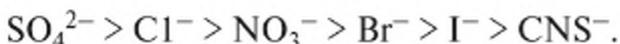
Механизм высаливания состоит в нарушении связи между полимером и растворителем. При введении соли часть молекул растворителя, которые были в сольватной связи с полимером, сольватируют молекулы введенной соли. Чем больше введено соли, тем больше молекул растворителя покинет макромолекулы полимера и сольватирует соль. Из-за недостатка растворителя раствор полимера станет пересыщенным, что повлечет за собой выпадение полимера в осадок. Таким образом, происходит сольватация растворителем молекул введенной соли с одновременной десольватацией макромолекул полимера.

Всякое соединение, способное сольватироваться растворителем полимера и понижать его растворимость, пригодно для высаливания. Поэтому нет необходимости применять электролит в качестве высаливающего средства. Так, желатин отлично высаливается из водного раствора спиртом. Степень растворимости полимера в данном растворителе сказывается на высаливании: чем ниже растворимость, тем быстрее и полнее происходит высаливание. Для одного и того же полимера растворимость зависит от длины макромолекул и от молекулярной массы полимера: чем они больше, тем меньше растворимость полимера и тем легче он высаливается. На этом явлении основан метод фракционного высаливания, широко применяемый для разделения белков. Для белков высаливание зависит от рН среды. Растворы белков коагулируют лишь при повышенных температурах и при воздействии концентрированных кислот и щелочей. В результате этого белок изменяется химически, т.е. происходит необратимая коагуляция (денатурация).

По своему влиянию на высаливание ионы располагаются в последовательности, называемой лиотропным рядом. Например, катионы по мере уменьшения их высаливающего действия расположены в ряду так:



Анионы составляют следующий лиотропный ряд:



Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше он будет уменьшать способность среды растворять ВМС.

### 9.11. Коацервация растворов ВМС

Для растворов ВМС, находящихся в состоянии термодинамического равновесия, характерно явление коацервации.

*Коацервация* (от лат. coaervusus – рой) – расслоение раствора в капельно-жидкой форме или в виде двух слоев при создании условий взаимно ограниченной растворимости компонентов раствора. Этот процесс состоит в разделении системы на две фазы: раствор ВМС в растворителе и растворитель в ВМС.

Коацервация изучена на растворах желатина, крахмала и др. Так, коацервация наблюдается в водных растворах желатина при введении спирта или сернокислого натрия; в растворах некоторых белков, которые хорошо растворимы в спирте, – при введении воды. При  $\text{pH} = 1,2-4,8$  макромолекулы желатина имеют положительные заряды; при добавлении к такому раствору гуммиарабика с отрицательно заряженными макромолекулами происходит нейтрализация зарядов и растворимость желатина понижается – в системе происходит коацервация.

Различают коацервацию комплексную, когда взаимодействуют два ВМС, и коацервацию простую, если взаимодействуют высокомолекулярные и низкомолекулярные соединения, например желатин и спирт. Во всех случаях сущность коацервации одна – взаимно ограниченная растворимость компонентов раствора.

### 9.12. Вещества, изменяющие структуру и физико-химические свойства пищевых продуктов

К группе пищевых добавок относят вещества, меняющие реологические свойства пищевых продуктов (консистенцию): загустители, желе-студнеобразователи, пищевые поверх-

ностно-активные вещества, стабилизаторы физического состояния пищевых продуктов, разрыхлители.

*Загустители, желе- и студнеобразователи* — большая группа пищевых добавок, используемых на предприятиях общественного питания и в пищевой промышленности для получения коллоидных растворов повышенной вязкости (загустители), студней — поликомпонентных нетекущих систем, включающих высокомолекулярный компонент и низкомолекулярный растворитель (студнеобразователи), и гелей — структурированных коллоидных систем. Среди них необходимо отметить натуральные пищевые добавки — желатин, пектин, альгинат натрия, агароиды, крахмал, растительные камеди, а также вещества, получаемые искусственно, в том числе: метилцеллюлоза, амилопектин, модифицированные крахмалы.

*Желатин* — белковый продукт, представляющий собой смесь полипептидов с различной (50–70 тыс.) молекулярной массой и их агрегатов, не имеет вкуса и запаха. Желатин получают из костей, хрящей, сухожилий животных. Он растворяется в горячей воде, при охлаждении образует студни. Желатин добавляют при приготовлении таких блюд, как заливное из мяса и рыбы, студни, зельц, фруктовое желе и т.д.

*Пектиновые вещества* — высокомолекулярные углеводы растительного происхождения, главным структурным компонентом которых является D-галактуроновая кислота  $\text{CHO}(\text{CHOH})_4\text{COOH}$ . В растениях пектиновые вещества присутствуют преимущественно в виде нерастворимого протопектина, который содержится в стенках растительной клетки, в межклеточном цементирующем материале, играя роль опорных элементов ткани. В клеточном соке содержатся пектины и их соли. Студнеобразующая способность пектина зависит от его молекулярной массы (степени полимеризации), количества метильных групп, входящих в состав его молекулы, содержания свободных карбоксильных групп и замещения их металлами. Замена ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  одновалентными ионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  вызывает разрыв связи между цепочками полигалактуроновых кислот, в результате чего протопектин переходит в растворимый пектин.

В зависимости от степени этерификации (замещение карбоксильных групп в молекуле пектина, выраженное в процентах) различают высоко- и низкоэтерифицированные пектины, которые получают из исходного сырья кислой или щелочной экстрак-

цией или ферментативным расщеплением. Пектины различной природы значительно отличаются друг от друга по студнеобразующей способности. Пектины лучшего качества получают из корочки цитрусовых и яблок, более низкого — из свекловичного жома (отходов сахарного производства). Прочный студень пектин образует только в присутствии сахара и кислоты. Кислая среда препятствует диссоциации карбоксильных групп в пектине, снижает электростатическое отталкивание его молекул. Присутствие сахара уменьшает гидратацию пектина и способствует соединению его молекул друг с другом при образовании структуры студня. Свойства пектиновых веществ имеют существенное значение для образования структуры пищевых продуктов и используются при изготовлении желированных изделий (фруктовое желе, муссы, самбуки), для получения студнеобразной консистенции кремов.

*Крахмал и модифицированные крахмалы.* Крахмал и его фракции (амилопектин), продукты его частичного гидролиза — декстрины и модифицированные крахмалы применяют в качестве загустителей, студнеобразователей и желирующих веществ в кондитерском и хлебопекарном производстве и при производстве мороженого.

*Агар-агар* и другие агароиды получают из морских водорослей. Агар незначительно растворяется в холодной воде, но набухает в ней. В горячей воде он образует коллоидный раствор, который при остывании дает хороший прочный студень, обладающий стекловидным изломом. Агар-агар применяют в кондитерском производстве при приготовлении торта «птичье молоко», зефира, пастилы, желе, мясных студней и т.д.

*Агароид* (черноморский агар) получают из водорослей филлофоры, растущих в Черном море. Он плохо растворяется в холодной воде, а в горячей воде образует коллоидный раствор, при охлаждении которого формируется студень затяжной консистенции. Студнеобразующая способность в 2–3 раза ниже, чем у агар-агара. Агароид используют при производстве жележных конфет и мармелада.

*Простые эфиры целлюлозы* — метиловые (метилцеллюлоза) и этиловые (этилцеллюлоза) — применяют в производстве кондитерских изделий, соусов.

В качестве желирующего вещества могут быть использованы и другие продукты, в том числе фосфолипиды, например лецитины яиц.

**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 растворов от молекулярной массы растворенного полимера?
9. Чем отличается высаливание высокомолекулярного вещества от коагуляции золью электролитами?
10. Опишите изменение белков и крахмала в хлебопекарном производстве.
11. Чем отличается денатурация от коацервации?
12. Как влияет на свойство белков изменение pH?
13. Опишите, как изменяются белки и углеводы при тепловой обработке пищевых продуктов.
14. Расскажите о пищевых добавках, изменяющих структуру и физико-химические свойства продуктов.

# ГЛАВА 10 студни и гели

## 10.1. Физико-химические свойства студней

*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 (лиоге́ли). 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 также 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:

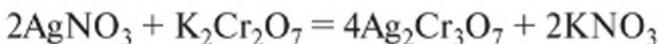
- ◇ концентрация студня – малые молекулы и ионы диффундируют в неконцентрированные студни примерно с той же скоростью, что и в чистой среде, если диффундирующее вещество не реагирует с ВМС студня;
- ◇ размер диффундирующих частиц – если размер частиц имеет низкую дисперсность, то их диффузия в такой студень невозможна (на этой особенности основано применение студнеобразных полупроницаемых мембран). Скорость диффузии высокодисперсных коллоидных систем, растворов полуколлоидов и ВМС в один и 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 гели 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 1896 г. Лизегангом и названо кольцами Лизеганга. Кольца Лизеганга 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 2–3 см. Через сутки в результате реакции осаждения



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.

## 10.2. 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, спо-

собные давать студни, сильно различаются. Так, желатин дает студень при концентрации 1–1,5 %, глютин трудно застудневает в 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 (40–50 °С) 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 золю до его застудневания.

Преимущественное влияние на застудневание имеют анионы, тогда как катионы независимо от валентности почти не влияют на этот процесс. Раствор глютина 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.

### 10.3. Набухание

Если сравнить явление набухания с явлением растворения, то получается как бы обращение процесса. При растворении частицы отделяются от твердого тела и диффундируют в растворитель; при набухании частицы растворителя 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 возникнове-

ния 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 эксикаторы, 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  $1000 \text{ см}^3$  геля;  $P_0$  и  $k$  – константы.

Давление газа, препятствующее набуханию, называют давлением набухания. Экспериментально установлено: чем суше исследуемый препарат желатина (чем больше  $C$ ), тем большее давление набухания он обнаруживает. Совершенно сухие вещества набухают при давлениях  $1000 \text{ атм}$  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 родановой кислоты, наименее благоприятствует (задерживает набухание) – анион серной кислоты; остальные располагаются между ними в такой последовательности:

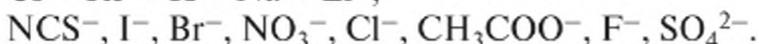


Анионы в середине ряда не оказывают заметного влияния на набухание.

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,  $\text{pH}$  среды, температура.

Степень набухания уменьшается с увеличением жесткости кислот в рядах:



Такие последовательности ионов называют монотропными рядами.

Действие ионов на набухание ВМС связано с дегидратацией высокомолекулярных соединений. Жесткие основания (например, F) и кислоты ( $\text{Li}^+$ ) гидратируются в значительно большей степени, чем мягкие основания (например,  $\text{I}^-$ ) и кислоты ( $\text{Cs}^+$ ). Набуханию благоприятствуют также адсорбционные свойства ионов. Так, в результате адсорбции  $\text{I}^-$  и  $\text{NCS}^-$ -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  $\text{I}^-$  и  $\text{NCS}^-$  слабо гидратируются, поэтому высаливают ВМС даже при высоких концентрациях.

Влияние pH 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 pH коагуляция будет тем значительнее, чем ближе pH к изоэлектрической точке.

#### 10.4. Нарушение устойчивости растворов ВМС

*Застудневание.* В результате ограниченного набухания ВМС или частичного испарения растворителя из раствора ВМС образуются студни. Поэтому студень можно рассматривать

как ограниченно набухший полимер или концентрированный раствор полимера.

*Высаливание ВМС* – выделение ВМС из раствора при введении ионов или неэлектролитов. Лиотропный ряд ионов, характеризующий влияние ионов на набухание ВМС, имеет обратную последовательность по своему высаливающему действию. Наименьший высаливающий эффект проявляют мягкие основания – анионы  $I^-$  и  $NCS^-$ , слабо гидратирующиеся и хорошо адсорбирующиеся на молекулах ВМС.

Уменьшение лиофильности полимера также снижает устойчивость раствора ВМС. Лиофильность может быть понижена добавлением к водному раствору ВМС не только хорошо гидратируемых ионов, но и растворителя, в котором полимер хуже растворяется, чем в воде. Например, этанол оказывает высаливающий эффект на желатин, растворенный в воде.

*Коацервация.* При нарушении устойчивости раствора ВМС возможно образование коацервата – новой жидкой фазы, обогащенной полимером. Коацерват в исходном растворе может находиться в виде капель или образовать сплошной слой (расслаивание). Коацервация происходит при изменении температуры или состава раствора и обусловлена понижением взаимной растворимости компонентов раствора. Наиболее изучена коацервация белков и полисахаридов в водных растворах.

## 10.5. Процессы структурообразования в коллоидных системах

Дисперсные системы, стабилизированные в такой степени, что исключается возможность сцепления частиц дисперсной фазы при их сближении, можно рассматривать как системы, лишенные структуры. К таким бесструктурным системам относятся, в частности, устойчивые гидрозоли, стабилизированные суспензии и др. Частицы стабилизированной суспензии, осевшие под действием силы тяжести, хотя и сближены, но не связаны какими-либо силами, поэтому такая система в присутствии жидкости является бесструктурной.

При понижении устойчивости системы сближающиеся частицы могут сцепляться между собой. Сцепление, происходящее в отдельных точках поверхности частиц, создает более или менее рыхлую структуру. Если взять две суспензии одинакового состава, причем одна из них стабилизирована, а в другой стабилизация отсутствует, то в стабилизированной суспензии объем осадка будет меньше, чем в нестабилизированной, так как частицы, не связанные друг с другом, укладываются более плотно. В нестабилизированной системе образовавшиеся между частицами связи препятствуют более плотной упаковке даже при наличии промежутков в тех местах, где частицы не имеют непосредственного контакта.

Широкие исследования структурообразования в коллоидных системах, выполненные П.А. Ребиндером, привели к установлению возможности управлять процессами структурообразования и изменять в нужную сторону свойства образующих структур.

### 10.6. Синерезис, или отмокание

*Синерезис* — явление самопроизвольного отделения межмицелярной жидкости от геля за определенный промежуток времени в процессе его старения. Это явление еще называют отмоканием гелей. Опыты показывают, что синерезис находится в зависимости от концентрации геля, причем зависимость различна для разных гелей. Так, гидрогели агар-агара или крахмала выделяют жидкости тем больше, чем их концентрация слабее. Реакция среды влияет также на синерезис: желатиновый гель отделяет жидкости больше в изоэлектрической точке. Состав отделяемой жидкости сложный: в нее переходят электролиты и всегда частично коллоид, из которого состоит гель, поэтому отделяющаяся жидкость является золем этого коллоида.

**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 также 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 органических ВМС.

#### **ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ**

1. Чем отличаются гели от студней?
2. Что называется студнем?
3. Какие существуют методы получения студней?
4. Объясните процесс застудневания. Как на этот процесс влияют различные факторы?
5. Расскажите о влиянии концентрации, температуры и времени на процесс набухания.
6. Что такое синерезис?

# ГЛАВА 11 ГРУБОДИСПЕРСНЫЕ И МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

## 11.1. Суспензии

*Суспензии* (от лат. *suspensio* – подвешивание) – это микрогетерогенные системы, в которых твердые частицы подвешены в жидкой дисперсионной среде.

Примером может служить порошок какао – тонко измельченный продукт, получаемый из жмыха какао как отход производства при изготовлении масла какао. Вокруг каждой частицы какао образуются защитные пленки, стабилизирующие суспензию какао–вода.

Для получения агрегативно-устойчивых суспензий необходимо выполнение следующих условий:

- ◇ диспергирование до требуемой степени дисперсности;
- ◇ подбор соответствующей дисперсионной среды, смачивающей частицы дисперсной фазы;
- ◇ подбор стабилизатора и введение его.

Низкая степень дисперсности суспензий характеризуется отсутствием кинетической устойчивости. Это значит, что грубые частицы дисперсной фазы за очень короткое время выпадают в виде осадка.

Вследствие того что суспензия практически полидисперсна, частицы фазы будут осаждаться неравномерно. На этом основан процесс отмутнения – простой способ разделения частиц разной степени дисперсности. Суспензии слабо подвергаются броуновскому движению, совсем не диффундируют и не проявляют осмотического давления.

Порошок какао в отличие от других напитков, например чая или кофе, содержит мало экстрактивных веществ, растворимых в воде. Он не дает настоя, а образует в воде суспензию, стойкость

которой зависит от размеров частиц какао. Для получения стойкой суспензии, которая не давала бы выпадения осадка в течение 10 мин, необходимо, чтобы частицы порошка имели диаметр не более 10 мкм. Суспензия какао–вода, как и всякая суспензия, мало агрегативно устойчива, что объясняется молекулярной природой какао.

Частицы какао хорошо смачиваются водой, поверхность их гидрофильна, а поэтому они гидратированы водной оболочкой. Эта оболочка и обеспечивает устойчивость суспензии какао.

Для получения более прочной суспензии высшие сорта какао обрабатывают щелочами. При этом образуется небольшое количество солей жирных кислот, имеющих свойства стабилизатора. Дифильные молекулы соли (имеющие гидрофильную и гидрофобную части) своими гидрофильными частями адсорбируются гидрофильной поверхностью частиц какао.

Шоколад представляет собой затвердевшую суспензию, в которой дисперсионной средой выступает масло какао, а дисперсной фазой – частицы сахара, семян бобов какао, зерна, крахмала и др. Шоколад можно отнести к полидисперсным системам.

Дисперсность шоколадной массы – важнейшая характеристика ее качества. Своеобразная нежность шоколадных изделий определяется степенью размола. В высококачественном шоколаде основная масса твердой фазы состоит из частиц размером не более 10–16 мкм.

Большой интерес представляют концентрированные суспензии, стабилизированные полимерами. Работами П.А. Ребиндера и сотрудников установлено, что защитный полимер на поверхности частиц суспензии образует прочные студнеобразные оболочки. Повышение концентрации суспензии полимера приводит к процессу застудневания. В том случае, если дисперсионной среды недостаточно, образуются концентрированные суспензии, сходные с настоящими студнями. Такие студни называются пастами. Пасты при отсутствии в них защитных полимеров не обладают сплошной сетчатой структурой.

**В общественном питании** широко используют такие суспензии, как плодово-ягодный сок, пивное сусло, которые представляют собой полидисперсную систему, содержащую кроме растворен-

ных экстрактивных веществ также твердые взвешенные частицы с различной степенью дисперсности и коллоидные взвеси.

К суспензиям относятся различные соусы, приготовленные с мукой, где дисперсными фазами служат мука, жир и прочие продукты, паштет из печени, мясной бульон и т.д.

## 11.2. Эмульсии

*Эмульсии* (от лат. *emulgo* – выдаиваю) – системы, состоящие из двух взаимно нерастворимых жидкостей. При этом отдельные капельки одной жидкости окружены сплошной средой другой жидкости.

Процесс эмульгирования требует приложения некоторой работы, поэтому эмульсии, как и коллоидно-дисперсные системы, термодинамически неустойчивы. Например, один из компонентов вода, а другой по отношению к воде выступает как «масло», под которым следует понимать любую неполярную жидкость. Такие эмульсии называют прямыми и обозначают м/в, а эмульсии воды в «масле» – в/м – обратными. Так классифицируются эмульсии по характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды.

По второму признаку – концентрации дисперсной фазы – эмульсии бывают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные.

Разбавленные эмульсии содержат до 0,1% дисперсной фазы и характеризуются следующими признаками:

- ◇ по сравнению с другими видами эмульсии это наиболее высокодисперсные системы: диаметр капель дисперсной фазы составляет  $10^{-5}$  см;
- ◇ они не требуют введения стабилизаторов-эмульгаторов, так как агрегативная устойчивость эмульсий определяется редкими столкновениями капель дисперсной фазы.

Типичной эмульсией, которая широко используется в общественном питании, является молоко.

Концентрированные эмульсии содержат дисперсной фазы до 74 % объема. Размер капель в них относительно велик, колеблется в пределах 0,1–1 мкм и выше. Капельки видны под обычным микроскопом.

В высококонцентрированных эмульсиях содержание дисперсной фазы превышает 74% объема. Характерным признаком таких эмульсий является то, что капельки дисперсной фазы вследствие взаимной деформации имеют форму многогранников. В целом эмульсия под микроскопом напоминает соты. Некоторые эмульсии можно резать ножом, например сливочное масло, маргарин, кулинарные жиры.

**Образование эмульсий.** Эмульсии получают методом диспергирования двух несмешивающихся жидкостей. Диспергирование производят встряхиванием, взбалтыванием, разбиванием смеси в аппаратах различных конструкций. Например, в лабораториях эмульсии получают в закрытом цилиндре. Если взбивать 5 мл растительного масла с 50–70 мл воды, произойдет пептизация масла, т.е. разбивание его на мельчайшие капли, распространяющиеся в водной среде. На некоторое время образуется гомогенная жидкость – эмульсия. Следовательно, эмульгирование можно рассматривать как процесс пептизации жидкости.

Работа, затраченная на диспергирование, превращается в свободную поверхностную энергию полученной системы:

$$\Delta F = \sigma \Delta S.$$

В соответствии с принципом минимума свободной энергии полученная система будет стремиться свести ее к минимуму. Это возможно за счет или понижения поверхностного натяжения  $\alpha$  между фазами, или уменьшения суммарной поверхности  $\Delta S$ . Так как понижение  $\alpha$  может произойти лишь под воздействием третьего компонента, то понижение  $\Delta F$  пойдет за счет уменьшения  $\Delta S$ . Это выразится в слиянии капель жира и уменьшении количества жировых капель. В результате слияния капель эмульсия разрушится с образованием двух отдельных фаз – масла и воды. Следовательно, в систему надо ввести такой третий компонент, который вызовет понижение поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения. При этом суммарная поверхность системы останется неизменной, а образующаяся эмульсия будет устойчивой. Таким образом, третий компонент выступает стабилизатором, или эмульгатором. Эмульгатор понижает поверхностное натяжение на границе раздела фаз за счет того, что он накапливается на поверхности раздела.

В качестве стабилизатора можно применять NaOH. Смесь энергично встряхивают и получают стойкую эмульсию масла в водном растворе типа м/в. Роль эмульгатора не ограничивается только понижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Главная роль его состоит в том, что молекулы эмульгатора образуют на поверхности масляных капель защитные прочные пленки, которые предохраняют эмульсии от разрушения. Для эмульсий это явление называется коалесценцией (от лат. *coalesce* – сливаюсь), которая аналогична коагуляции в коллоидных растворах.

Приготовление эмульсий производится в эмульгаторах различных конструкций и состоит из трех стадий:

- ◇ перемешивание сырья без добавления жира для полного растворения кристаллического сырья;
- ◇ перемешивание сырья с жиром для получения равномерной смеси;
- ◇ сбивание полученной смеси для получения тонкой и устойчивой эмульсии.

Концентрированные эмульсии разрушаются следующими способами:

- ◇ центрифугированием, его применяют в производстве сливочного масла (сепарирование молока);
- ◇ разрушением защитных пленок механическим воздействием, например при получении масла из сметаны и сливок.

**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 капле должен образоваться 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 трение между частицами масла и твердой фазы и затрудняют их скольжение. Это повышает вязкость шоколадных масс.

Молекулы лецитина, присоединяясь через гидроксильные группы к воде, находящейся 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 структурообразования.

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 дифильны, 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 (Т-1) и фосфолипидов; МГ – 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.

### 11.3. Обращение фаз эмульсий

Если в эмульсию типа м/в, стабилизированную натрием олеатом, ввести раствор хлористого кальция, то в поверхностном слое произойдет замещение натрия олеата кальция олеа-

том. Образовавшийся новый эмульгатор, обладая противоположным действием по отношению к эмульсии, обратит ее в эмульсию типа в/м. Если в получившуюся эмульсию с эмульгатором кальция олеата ввести раствор щелочи NaOH, то образуется натрия олеат, а вместе с ним вновь образуется эмульсия типа м/в. Такое явление взаимного превращения эмульсий двух типов называется *обращением фаз эмульсий*.

При этом первоначальная эмульсия обращается так, что дисперсная фаза становится в ней дисперсионной средой, а дисперсионная среда – дисперсной фазой. При обращении фаз вначале сосуществуют оба типа эмульсий, но с течением времени остается или преобладает наиболее устойчивая из них. Обращение фаз эмульсий можно вызвать длительным механическим воздействием и понижением температуры.

Процесс обращения фаз наблюдается при изготовлении масла. В молоке и сливках жир находится в виде стойкой эмульсии типа м/в. При охлаждении высокожирных сливок в маслообразователе наступает самопроизвольный процесс, приводящий к разрыву адсорбционно-гидратной оболочки. При этом жировые шарики слипаются и образуют агрегаты жировой фазы, в которой распределяются водная фаза и отдельные жировые шарики с нарушенными оболочками. Происходит процесс обращения фаз: сливки (м/в) – сливочное масло (в/м).

Однако эти агрегаты отделены друг от друга пленками водной фазы, образующей до известной степени сплошную среду. Таким образом, сливочное масло есть высококонцентрированная сложная эмульсия типа в/м и м/в. В сливочном масле в среднем 16 % воды находится в виде капель в 80 % жира. Такой же высококонцентрированной, или твердой, жироводной эмульсией типа в/м будет и пищевой маргарин.

#### **11.4. Молоко как природная эмульсия**

На предприятиях общественного питания широко используется молоко для приготовления разнообразных молочных блюд, соусов, напитков и как компонент некоторых блюд.

Молоко – это природная полидисперсная система, компоненты которой имеют различную степень дисперсности. Так, жир находится в виде суспензии в охлажденном молоке и в виде эмульсии в теплом молоке; белковые вещества (казеин) и часть солей – в коллоидном растворе; другая часть солей и сахар – в виде истинных растворов. Дисперсионной средой для части солей и сахара является вода, для белков (казеина) – раствор солей, для жира – молочная плазма, раствор казеина.

В момент образования молока в организме животного жир находится в жидком состоянии, и молоко представляет собой эмульсию типа м/в. При охлаждении молока происходит кристаллизация жира. Молочный жир, диспергированный в плазме, представляет собой уже не эмульсию, а суспензию. Стабильность суспензии или эмульсии обеспечивается присутствием защитного тонкого слоя стабилизатора на поверхности жировых шариков молока. Наиболее важным компонентом защитного слоя служит комплекс фосфолипидов и протеинов. Протеины известны как хорошие эмульгирующие вещества. Если оболочка жировых шариков молока может быть частично или полностью удалена, они оказываются способными к агрегации. Укрупнение шариков жира в одних случаях желательно, а в других – недопустимо. Например, при выпуске питьевого молока отстаивание сливок недопустимо, поэтому жировые шарики раздробляют, т.е. молоко гомогенизируют.

*Гомогенизация* – процесс механической обработки молока и сливок с целью раздробления жировых шариков. В результате гомогенизации жировые шарики уменьшаются в 10–20 раз, при отстаивании гомогенизированного молока скорость движения жировых шариков падает примерно в 100 раз. Гомогенизированное молоко выделяет сливки медленно, тогда как сырое – быстро.

Из гомогенизированного молока невозможно получить масло, поскольку гомогенизированные сливки не сбиваются. В гомогенизированном молоке сильно выражено броуновское движение, но поверхностное натяжение понижено. Такая высокая устойчивость связана с усилением адсорбции казеина жировыми шариками. В необработанном молоке адсорбированного казеина содержится 2,27 %, а в гомогенизированном – 25,2 %. Гомогенизированное молоко вследствие тонкого раздробления жировых шариков легче усваивается и имеет лучший вкус, чем обычное.

Если цельное молоко подвергается различным физико-химическим воздействиям, то у него появляется окисленный вкус, что свидетельствует об окислении ненасыщенных жирных кислот, катализируемом ионами тяжелых металлов. Под воздействием света метионин окисляется в метионал; под действием липазы при избытке механического воздействия на молоко происходит усиленный ферментативный гидролиз жира; при охлаждении молока изменяется структура белка, что непосредственно влияет на сычужное свертывание молока.

В свежем молоке, подвергшемся температурным и механическим воздействиям (охлаждению), происходят:

- ♦ частичный переход белка (казеина) в растворимую форму, что затрудняет его способность к коагуляции;
- ♦ частичное разрушение жировых шариков с образованием свободного жира, склонного к гидролитическому расщеплению;
- ♦ частичное разрушение витаминов;
- ♦ повышение активности ряда ферментов — каталазы, липазы, протеазы и снижение активности лизоцима.

При температурной обработке молока наибольшим изменениям подвергаются сывороточные белки — уменьшается степень их растворимости. При этом наиболее чувствительны к нагреванию фракции иммуноглобулинов и альбуминов. Казеин-кальций-фосфатный комплекс довольно устойчив к воздействию теплоты. При нагревании молока свыше 100 °С происходит частичное разрушение лактозы с образованием молочной и муравьиной кислот. Лактоза может взаимодействовать со свободными аминокислотами с образованием лактозамина.

При повышенном содержании в молоке молочной кислоты снижается термостойкость белков молока, поэтому кислотность выступает важным показателем качества молока.

Титруемую кислотность молока определяют методом титрования щелочью, а активную — измерением pH. В качестве метода титрования принят метод Сокслета—Генкеля. Число Сокслета—Генкеля (кислотность) SH выражается количеством миллилитров 0,25н. раствора едкого натра, необходимого для нейтрализации 100 мл молока. При определении этого числа используют индикатор фенолфталеин.

В России применяют метод Тернера (°T), который отличается от метода Сокслета — Генкеля тем, что для титрования применяют

ся 0,1н. раствор едкого натра. Недостатком метода титрования является то, что карбоксильные группы молока освобождаются лишь частично и наряду со свободными кислотами (в первую очередь с молочной кислотой) в реакцию со щелочью вступают также амфотерные соединения, например аминокислоты.

Для сырого молока  $pH = 6,4-6,7$  равнозначны концентрации водородных ионов  $(3,98...1,995)10^{-7}$  моль на 1 л, т.е. при  $pH = 6,4$  концентрация ( $H^+$ ) в 2 раза больше, чем при  $pH = 6,7$ .

Сырое молоко кислотностью 7,4 SH нельзя использовать для выработки питьевого молока и других высококачественных молочных продуктов. Оно является условно пригодным к переработке. Для уменьшения кислотности необходимо снизить содержание бактерий в молоке. Молоко кислотностью ниже 6,0 SH – неблагоприятная среда для проявления активности молочнокислых бактерий, используемых в молочной промышленности.

Приготовление питьевого молока из сухого цельного сводится к растворению сухого молока в теплой воде при температуре не ниже 38 и не выше 45 °С. Полученную смесь охлаждают до 6–8 °С и выдерживают при этой температуре 3–4 ч до полного набухания белков.

### **11.5. Эмульсии в продуктах общественного питания и пищевой промышленности**

Особое значение эмульсий определяется их своеобразными физико-химическими свойствами, прежде всего двумя их замечательными особенностями:

- ◇ легко достигаемой даже при значительной концентрации дисперсной фазы высококоллоидной дисперсности ее капель;
- ◇ подвижностью характерных для этих систем жидких поверхностей раздела.

В общественном питании и пищевой промышленности применяются:

- ◇ водные эмульсии олеиновой кислоты – в качестве пеногасителя в дрожжевом производстве;
- ◇ водно-жировые эмульсии, эмульгированные пищевыми фосфатами, – в бисквитном производстве. Фосфатиды улучшают уп-

руго-пластично-вязкие свойства теста и предотвращают прогоркание жира при хранении бисквита;

- ◇ жироводные эмульсии — для смазывания хлебных форм. Для улучшения пищевой ценности хлеба и хлебных изделий жиры в тесто вводятся в виде эмульсий.

Соусы, представляющие собой одну из главных приправ к мясу, рыбе и овощам, — это также эмульсии, образующиеся при смешивании продуктов (муки, жира и бульона или молока) при определенной температуре.

Такие высокопитательные продукты, используемые на предприятиях общественного питания, как молоко и сливки, — это природные эмульсии, из которых приготавливают сливочное масло, маргарин, майонез. Резкое различие во вкусовых качествах маргарина и сливочного масла объясняется тем, что маргарин представляет собой эмульсию типа в/м, а сливочное масло — сложную структурированную эмульсию, содержащую элементы обоих типов эмульсий в разных соотношениях.

*Майонез* — вязкая концентрированная эмульсия типа м/в растительное масло (40–70 %) — вода, где в качестве эмульгатора вводится яичный желток, казеин или сухое молоко. Большинство пищевых продуктов, приправляемых майонезом, обладает гидрофильностью, благодаря чему майонез глубоко проникает в продукт (пропитывает его), а при прохождении через пищеварительный тракт способствует наилучшей усвояемости пищи. Майонезы используют в качестве приправы к мясным, рыбным, овощным блюдам для придания им дополнительных вкусовых качеств и питательности.

Известно, что жиры не растворимы в воде. В то же время ферменты, ускоряющие гидролитический распад жира (липазы), присутствуют в водной фазе поджелудочного и кишечного соков. Для воздействия липазы на жир последний должен быть эмульгирован, т.е. переведен в тонкодиспергированное, коллоидное состояние с большой поверхностью соприкосновения с водной фазой. Эмульгирование занимает основное место в процессе усвоения жира.

Для получения устойчивых эмульсий применяют эмульгаторы — стабилизирующие поверхностно-активные вещества. Эмульгаторы образуют на поверхности жировых частиц тончайшую оболочку, которая придает им устойчивость и препятствует расслоению эмуль-

сии. Устойчивость эмульсии повышается с увеличением дисперсности жировой фазы. Поэтому при эмульгировании желательно получить равномерное распределение частиц дисперсной фазы по размерам, а сами размеры должны быть минимально возможными. Так, высококачественный нерасслаиваемый майонез получают при условии, что основная (95 %) часть жировых частиц имеет размер не более 8–10 мкм. Частиц размером свыше 10 мкм должно быть около 1–2 %.

Немаловажно, что эмульгирование должно осуществляться при температуре не менее чем на 15–20 °С выше температуры плавления жира.

### **11.6. Общая характеристика пен. Пенообразователи**

*Пены* – дисперсные системы, образованные множеством ячеек – пузырьков газа (пара), разделенных тонкими пленками жидкости. Дисперсной фазой в пенах служит газ, а дисперсионной средой – жидкость. Пузырьки газа в пенах имеют большие размеры – несколько миллиметров, отдельные пузырьки часто видимы простым глазом. Вследствие взаимного сдавливания пузырьки в пенах приобретают форму многогранников. Пены, состоящие из ячеек, имеют вид сотов.

Для характеристики пены применяют два основных показателя:

- ◇ газосодержание или газонаполнение – доля объема газа в общем объеме пены;
- ◇ удельная поверхность фазового контакта между газом и жидкостью в единице объема жидкости.

Физико-химические свойства пены, такие, как плотность, вязкость, предопределяются размерами пузырьков газа, а их размер в свою очередь зависит от состава и концентрации ПАВ.

Установлено, что для большинства продуктов достаточно высокая степень взбивания может быть достигнута при отношении начальной его плотности к конечной в пределах 1,5–3. Объем системы при этом должен также быть увеличен в 1,5–3 раза. Отношение конечного объема взбиваемой системы к начальному объему иногда называют степенью взбивания.

Получение пен осуществляется двумя способами:

- ◇ диспергированием газа (воздуха) при встряхивании сосуда, частично заполненного жидкостью, или интенсивным перемешиванием вращающимися мешалками, или пропусканием газа через пористую перегородку в слой жидкости (барботирование);
- ◇ выделением газа или пара в виде новой дисперсной фазы при кипении жидкости или из пересыщенного раствора, например в результате химической реакции, при которой выделяется газ:



Механизм образования пен независимо от способа их получения один и тот же: сначала пузырьки газа образуют эмульсию газ–жидкость, а затем, покрываясь двусторонними пленками, всплывают и образуют сетку-каркас. При всплывании пузырьки освобождаются от большей части непрочно связанной ими воды, и эмульсия газ–жидкость переходит в пену. При этом она концентрируется так, что на долю жидкой дисперсионной среды остается объем всего от 13 до 2 %.

Пены, таким образом, можно рассматривать как высококонцентрированные эмульсии газа в жидкости. Несмотря на то что дисперсность пен ниже, чем суспензий и эмульсий, гетерогенность и агрегативная неустойчивость сближают их с ультра- и микрогетерогенными системами. Как и все микрогетерогенные системы, обладающие избытком свободной энергии, пены термодинамически неустойчивы. Они могут существовать лишь при наличии стабилизатора или пенообразователя.

В качестве примеров низкоконцентрированной системы газ–жидкость, в которой пузырьки газа находятся друг от друга на относительно больших расстояниях, можно привести газированную воду, пиво, шипучие вина. Такие системы – короткоживущие вследствие неустойчивости.

**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 фрезерованием.

**Пенообразователи.** Агрегативная устойчивость пены характеризуется временем ее существования – временем самопроизвольного разрушения столба пены до половины его начальной высоты или объема.

Время жизни пен абсолютно чистых жидкостей настолько мало, что измерить его невозможно. Неустойчивость пен чистых жидкостей объясняется разрушительным действием на пузырьки пены поверхностного натяжения их жидкостных пленок. Поэтому для пенообразования необходимо прежде всего понижение поверхностного натяжения жидкой среды. Этого можно достигнуть введением пенообразователя. Пенообразователи облегчают диспергирование газа и повышают устойчивость тонких пленок между пузырьками.

В качестве пенообразователей применяют поверхностно-активные вещества, которые проявляют свое действие лучше всего в водных растворах. Пенообразователи не только понижают поверхностное натяжение жидкой среды. Так, некоторые вещества, например сапонин, обладают относительно малой поверхностной активностью, но являются сильными пенообразователями. Это означает, что они образуют структурные пленки высокой механической прочности. В соответствии с этим пенообразователи делятся на две группы – слабые и сильные.

*Слабые пенообразователи* не образуют структур ни в адсорбционном слое, ни в объеме раствора, а лишь изменяют поверхностное натяжение на границах двусторонних пленок. К ним относятся низкомолекулярные органические ПАВ (спирты, кислоты, амины, фенолы). Продолжительность жизни пен, стабилизированных слабыми пенообразователями, очень мала и измеряется секундами и в редких случаях минутами. Такие пены имеют практическое применение лишь в тех случаях, когда не требуется устойчивых пен, например во флотации.

*Сильные пенообразователи* создают в адсорбционных слоях высоковязкие и прочные пространственные структуры, которые резко замедляют утончение и разрыв пленок. С увеличением концентрации пенообразователя повышается устойчивость пен, продолжительность жизни которых измеряется часами, сутками и

более. К сильным пенообразователям относятся полуколлоиды, поверхностно-активные гидрофильные высокомолекулярные соединения, белковые вещества, гликозиды (сапонин), таниды.

На предприятиях общественного питания для получения устойчивой пены при приготовлении кулинарных блюд и изделий в качестве пенообразователей кроме яичного белка начали применять кровяной альбумин, молочный и рыбы белки.

### **11.7. Пенообразование в кондитерском производстве и приготовлении сладких блюд**

Пены имеют большое практическое значение как пищевые продукты с высокими вкусовыми качествами.

В общественном питании, в кондитерском производстве готовят пастильную массу и помады.

*Пастильная масса* имеет мелкозернистую пенообразную структуру, что достигается сбиванием смеси фруктового пюре, сахара и яичного белка. Чем больше плотность смеси, тем лучше образуется пена. При сбивании пастилы встряхиванием фруктово-сахарной смеси воздух захватывается массой и раздробляется на мелкие пузырьки. По мере увеличения скорости встряхивания пузырьки воздуха уменьшаются и вязкость массы увеличивается. С течением времени образуется густая пена, состоящая из мелких пузырьков воздуха, затянутых в тонкую оболочку из окружающей полужидкой фруктово-сахарной смеси.

*Помада* — это пластичная гетерогенная масса, состоящая из трех фаз — твердой, жидкой и газообразной. Твердая фаза представляет собой кристаллики сахарозы, жидкая — насыщенный раствор сахарозы, глюкозы, мальтозы и декстринов (если добавляется патока), газообразная — совокупность мельчайших пузырьков воздуха. Пышность помады можно повысить, если ее сбивание вести в присутствии пенообразователей (яичного белка).

*Сбивные конфетные массы* — это пенообразные массы, содержащие мелкие пузырьки воздуха в оболочках из агаро-сахаро-паточного сиропа.

*Бисквитные торты* готовят, используя свойство пенообразования. Бисквитный полуфабрикат среди разнообразных кондитерских мучных изделий имеет самую пышную структуру. Тесто готовят из муки со слабой (28–36 %) клейковиной. Для получения полуфабриката яйца (меланж) взбивают с сахаром до увеличения объема в 2,5–3 раза и смешивают взбитую массу с мукой и ароматическими веществами. Значительное увеличение объема объясняется тем, что масса теста в процессе взбивания насыщается большим количеством мельчайших пузырьков воздуха. Во время выпечки белки яиц и муки свертываются и закрепляют пористую структуру. Пенообразующие свойства яиц и устойчивость пены, оказывающие большое влияние на качество бисквита, зависят от степени их свежести: диетические яйца обладают более высокими пенообразующими свойствами, чем яйца из холодильника или замороженные.

В кондитерском производстве вместо яиц обычно используют меланж, пенообразующая способность которого зависит от его вязкости: чем она меньше, тем выше пенообразующая способность, но ниже устойчивость пены, так как при замесе с мукой воздушные пузырьки яично-сахарной массы частично разрушаются. При повышенной вязкости меланжа качество теста ухудшается: оно менее насыщено воздухом и имеет высокую плотность. На пенообразующую способность и вязкость меланжа существенно влияет его температура. С ее повышением пенообразующая способность меланжа возрастает. Оптимальная температура меланжа перед его взбиванием 10 °С.

Бисквитное тесто отличается большой неустойчивостью, поэтому оно не должно подвергаться интенсивным воздействиям, которые снижают вязкость теста за счет разрушения воздушных пузырьков.

*Белковое тесто* готовят также с использованием процесса пенообразования. Белково-сбивное тесто получают интенсивным взбиванием яичных белков до полного насыщения массы воздухом, при перемешивании воздух диспергируется. Взбивание приводит к уменьшению плотности продукта, в данном случае яиц. Взбивание белков производят при полном отсутствии жира, который препятствует пенообразованию. Поэтому для приготовления белкового теста используют свежие яичные белки, которые тщательно отделяют от желтков.

Полуфабрикат готовят без муки, и поэтому он представляет собой легкую, пористую и хрупкую массу.

Перед взбиванием белки охлаждают до температуры 2 °С. Неохлажденные белки плохо взбиваются, а выпеченный полуфабрикат получается очень плотным и расплывчатым. Продолжительность взбивания зависит от пенообразующей способности белков и достигает 20–40 мин. При недостаточной продолжительности взбивания белков получается плотный, низкий полуфабрикат. При слишком длительном взбивании белков с сахаром масса оседает, становится жидкой и глянцевитой. Взбитые белки представляют собой пенообразную снежно-белую пышную массу, которая хорошо держится на венчике. Во взбитые белки, не прекращая процесса взбивания, постепенно, тонкой струйкой всыпают сахар.

На предприятиях общественного питания из взбитых сливок готовят десерты, муссы, самбуки, кремы, где в качестве пенообразователей выступают поверхностно-активные гидрофильно-коллоидные белковые или другие вещества. Тесто, хлеб и хлебные изделия также относятся к системам пенообразной структуры с отвердевшими пленками между ячейками. Для стабилизации (устойчивости) пены иногда используют желатин или агар-агар.

В некоторых пищевых производствах пенообразование является нежелательным процессом. Так, пенообразующая способность диффузного сока в сахарном производстве очень велика. Пенообразователем в этом случае служит сапонин, находящийся в соке. Продувая воздух, можно превратить в пену диффузный сок почти полностью. Пена в сильной степени влияет на нормальный процесс упаривания сока, который подвергается предварительной очистке. В результате очистки сапонин коагулирует и сок перестает пениться.

Пенообразование нежелательно и в дрожжевом производстве. При выращивании дрожжей разбавленные питательные среды подвергаются интенсивному аэрированию, приводящему к образованию устойчивых пен, которые могут нарушить работу дрожжевого аппарата. В качестве пеногасителя применяются водные эмульсии олеиновой кислоты, которые разрушают пену и обеспечивают нормальное выращивание дрожжей.

## 11.8. Аэрозоли

*Аэрозоль* – это газообразная среда с распределенными в ней каплями жидкости или частицами твердых веществ очень малых размеров. Дисперсионной средой таких систем обычно служит воздух, а дисперсной фазой – твердые или жидкие частицы какого-либо вещества. Размеры частиц для аэрозолей находятся в пределах от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  см.

По степени дисперсности аэрозоли классифицируются на системы:

- ◇ грубой дисперсности с частицами размером от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  см; частицы их видимы в оптический микроскоп;
- ◇ коллоидной дисперсности с частицами размером от  $5 \cdot 10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-5}$  см;
- ◇ аналитической дисперсности с частицами размером от  $10^{-7}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$  см.

На предприятиях общественного питания используют такие аэрозоли, как сухое молоко и молочные продукты, сухой меланж, пищевой альбумин и копильный дым. Аэрозоли, возникающие в природных условиях, относятся к естественным аэрозолям (туман, пыль).

Существует два *способа образования аэрозолей* – дисперсионный и конденсационный. При дисперсионном способе твердое или жидкое тело размельчается, разбрызгивается или разрушается при помощи взрыва. Размельченное тело распределяется в относительно большом объеме газа, с которым оно перемешивается. Конденсационный способ заключается в увеличении ионизации воздуха, способствующем образованию жидких зародышей и подзародышей, которое в связи с высоким давлением пара над малыми каплями в обычных условиях затруднено.

Изменение степени дисперсности резко изменяет и свойства дисперсной фазы. Многие вещества, находящиеся в грубодисперсном состоянии, не реагируют с воздухом. Если степень дробления достаточно высока, то проявляется химическая активность дисперсной фазы, которая увеличивается с подвижностью самих частиц под влиянием броуновского движения. Вещества, обычно легко сгорающие в воздухе, например сахар, мука, крахмал, будучи размельченными до состояния аэрозолей, при сжигании сгора-

ют со взрывом. Частые столкновения под влиянием броуновского движения ускоряют воспламенение всей массы аэрозоля. Если нагретое молоко разбрызгивается в теплом воздухе, то оно начинает испаряться. Данное явление объясняется исключительно большой поверхностью контакта между воздухом и жидкостью.

Таким образом, между тремя группами дисперсных систем – микрогетерогенными системами, коллоидными растворами и истинными растворами низкомолекулярных соединений – устанавливается непрерывный переход. Частицы микрогетерогенных систем дроблением могут быть переведены в истинные растворы через промежуточное коллоидное состояние. Истинные растворы низкомолекулярных соединений путем укрупнения, выращивания частиц могут быть переведены через область коллоидов в микрогетерогенные системы.

Коагуляцией аэрозолей называется процесс слипания или слияния аэрозольных частиц при взаимном соприкосновении под действием поверхностных сил. При этом наибольшая роль принадлежит молекулярным ван-дер-ваальсовым силам и силам электрического притяжения.

Частицы дисперсной фазы легче адсорбируют молекулы газобразной дисперсионной среды, чем жидкой. Адсорбированные молекулы образуют защитные пленки, препятствующие слипанию частиц. Поэтому удастся приготовить аэрозоли с устойчивостью, не уступающей многим гидрозолям.

Вследствие избирательной адсорбции поверхностью частиц газовых ионов частицы приобретают положительный или отрицательный заряд в зависимости от химической природы частицы. Я.И. Френкель и Г.Л. Натансон разработали теорию образования заряда аэрозольных частиц. Согласно этой теории, в аэрозольном облаке заряды мелких и крупных частиц противоположны. По закону Стокса в облаке в результате различия скоростей падения крупных и мелких частиц происходит их разделение; одновременно с этим наблюдается и разделение электрических зарядов.

При подходящих условиях, особенно в сухую погоду, может произойти разряд, способный вызвать взрыв. Минимальная концентрация, при которой возможен взрыв, равна для аэрозолей пшеничной муки 10,2 мг/л, крахмала – 7 мг/л и сахара – 13,5 мг/л. Развиваемое при сгорании аэрозолей давление может быть весьма значительным. Так, 1 г крахмала при взрыве в замкнутом про-

странстве создает давление 20 атм. Для устранения опасности взрыва мучной пыли на мельницах и хлебопекарных заводах применяются аэрозольтранспорт и аэрация муки.

*Аэрозольтранспорт* — специальное устройство для транспортирования мелкодисперсных порошкообразных материалов при помощи воздуха. Принцип работы аэрозольтранспорта состоит в том, что попадающий на микропористую поверхность порошкообразный материал разрыхляется воздухом, проходящим через поры поверхности. Воздух проникает в пустоты материала, заполняет их, образуя между частицами воздушную прослойку, которая нарушает действующие между частицами силы трения и сцепления, в результате чего сыпучий материал приобретает свойства текучести и начинает «течь», как жидкость. Это свойство используется в мукомольной и хлебопекарной промышленности. При хранении мука через 4–6 суток слеживается, теряет способность к текучести. Чтобы вернуть ей свойства свежего материала, муку в силосе (специальное железобетонное хранилище) подвергают аэрации, сущность которой состоит в подаче воздуха в силос; воздух проникает в толщу муки, разрыхляет ее, в результате чего она снова становится «текучей».

В пищевой промышленности аэрозоли применяются в виде коптильного дыма при получении копченых мясных и рыбных изделий. Дым — это сложная многокомпонентная система газопарообразных, жидких и твердых веществ. В общественном питании для приготовления цельного молока используют сухое молоко, которое в свою очередь применяют для разнообразных кулинарных блюд и кондитерских изделий. Сухой меланж используют в кондитерском производстве, при приготовлении кулинарных блюд (омлеты), как дополнительный компонент, входящий в состав разнообразных изделий.

*Очистка аэрозолей* — выделение из аэрозолей частиц твердой и жидкой дисперсной фазы. Разделение аэрозольных систем преследует две основные цели — технологическую и защитную.

В технологических целях осуществляется разделение аэрозольных систем (воздуха и газа), когда они входят в состав компонентов, участвующих в проведении тех или иных технологических процессов. Так, воздух используют для сушки пищевых продуктов часто в качестве сушильного агента для аэрации массы в бродильных производствах. При этом решаются две задачи. В о - п е р в ы х, посту-

пающий для проведения технологических процессов воздух очищают от разного рода механических примесей. В о - в т о р ы х, воздух, выходящий из сушильных установок, предназначенных для сушки молока, сахара, бульонов, соков и др., содержит частицы этих ценных продуктов и их выделение из воздуха, выходящего из подобного рода устройств, – необходимое условие повышения выхода продукта и экономичности всего производства.

Когда говорят о защитной цели очистки аэрозолей, имеют в виду прежде всего защиту человека и окружающей среды от нежелательного воздействия на них различных примесей, содержащихся в воздухе и газах, выходящих из технологических установок.

### 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.

# Библиографический список

1. *Белик В.В., Киенская К.И.* Физическая и коллоидная химия. М.: Academia, 2005.
2. *Бутейкис Н.Г.* Технология приготовления мучных кондитерских изделий: Учебник. М.: Академия, 2004.
3. *Гинзбург А.С., Громов М.А.* Теплофизические свойства зерна, муки и крупы. М.: Колос, 1984.
4. *Гинзбург А.С., Громов М.А., Красовская Г.И.* Теплофизические характеристики пищевых продуктов: Справочник. М.: Агропромиздат, 1990.
5. *Гинзбург А.С., Савина И.М.* Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов: Справочник. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982.
6. *Мушкамбов Н.Н.* Физическая и коллоидная химия: Учебник для вузов. М.: Геотар-Мед, 2001.
7. *Никитина Л.М.* Таблицы равновесного удельного влагосодержания и энергии связи влаги с материалами. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963.
8. *Никитина Л.М.* Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах. М.: Энергия, 1968.
9. *Скурихин И.М., Нечаев А.П.* Все о пище с точки зрения химика. М.: Высшая школа, 1991.

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> . . . . .	5
<b>РАЗДЕЛ 1. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</b> . . . . .	9
<b>Глава 1. Агрегатные состояния. Основные свойства газов, жидкостей и твердых тел</b> . . . . .	11
1.1. Основные агрегатные состояния . . . . .	11
1.2. Газообразное состояние . . . . .	13
1.3. Молекулярно-кинетическая теория газов . . . . .	15
1.4. Жидкое состояние . . . . .	18
1.5. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение . . . . .	22
1.6. Вязкость жидкостей . . . . .	26
1.7. Строение и свойства воды . . . . .	27
1.8. Твердое тело . . . . .	29
Вопросы для самоподготовки . . . . .	32
<b>Глава 2. Основы химической термодинамики.</b> . . . . .	34
2.1. Содержание и основные понятия термодинамики . . . . .	34
2.2. Первое начало термодинамики. Энтальпия . . . . .	36
2.3. Термохимия. Основные законы термохимии . . . . .	40
2.4. Теплоты образования, разложения и сгорания химических соединений . . . . .	43
2.5. Теплоемкость . . . . .	44
2.6. Второе начало термодинамики . . . . .	47
2.7. Термодинамические факторы, определяющие направление процессов. Термодинамические потенциалы . . . . .	50
2.8. Действие закона термодинамики в общественном питании . . . . .	52
2.9. Сущность тепловых процессов в общественном питании . . . . .	56
Вопросы и задания для самоподготовки . . . . .	64
<b>Глава 3. Растворы</b> . . . . .	66
3.1. Общая характеристика растворов. Концентрация растворов. Вода как растворитель . . . . .	66
3.2. Растворимость газов в жидкостях . . . . .	73
3.3. Взаимная растворимость жидкостей . . . . .	75
3.4. Растворимость твердых веществ в жидкостях . . . . .	76

3.5. Диффузия и осмос в растворах . . . . .	79
3.6. Давление насыщенного пара над растворами. . . . .	82
3.7. Температуры кристаллизации и кипения разбавленных растворов . . . . .	83
3.8. Процесс экстракции . . . . .	86
Вопросы и задания для самоподготовки . . . . .	87
<b>Глава 4. Химическая кинетика и катализ . . . . .</b>	<b>89</b>
4.1. Скорость и константа скорости химической реакции . . . . .	89
4.2. Влияние температуры на скорость химической реакции . . . . .	91
4.3. Кинетика процессов выпечки и сушки пищевых продуктов в общественном питании . . . . .	92
4.4. Энергия активации . . . . .	97
4.5. Фотохимические реакции. . . . .	99
4.6. Цепные реакции . . . . .	102
4.7. Радиационная химия и радиационно-химические реакции . . . . .	105
4.8. Общие сведения о катализе . . . . .	108
4.9. Гомогенный и гетерогенный катализ . . . . .	110
4.10. Ферментативный катализ. . . . .	112
Вопросы для самоподготовки . . . . .	115
<b>Глава 5. Электрохимия . . . . .</b>	<b>117</b>
5.1. Предмет электрохимии . . . . .	117
5.2. Свойства растворов электролитов . . . . .	117
5.3. Электрическая проводимость растворов электролитов. . . . .	121
5.4. Кондуктометрия . . . . .	125
5.5. Осмотическая теория Нернста . . . . .	127
5.6. Потенциометрия . . . . .	129
5.7. Вольтамперометрия . . . . .	130
5.8. Окисление пищевых жиросодержащих продуктов . . . . .	131
5.9. Электрофизические методы обработки пищевых продуктов . . . . .	133
5.10. Электродиализные процессы . . . . .	135
Вопросы для самоподготовки . . . . .	135
<b>Глава 6. Адсорбция и поверхностные явления . . . . .</b>	<b>137</b>
6.1. Сорбционные процессы и их виды . . . . .	137
6.2. Адсорбция . . . . .	138
6.3. Поверхностная активность . . . . .	139
6.4. Адсорбция на границе твердое тело—газ . . . . .	141
6.5. Адсорбция на границе твердое тело—раствор . . . . .	143
6.6. Гидрофобность и гидрофильность поверхностей . . . . .	146
6.7. Адсорбция на границе жидкость—газ . . . . .	147
6.8. Ориентация молекул в поверхностном слое и структура биологических мембран . . . . .	150
6.9. Процессы десорбции . . . . .	152

6.10. Ионообменная адсорбция . . . . .	153
6.11. Понятие о хроматографическом адсорбционном анализе . . . . .	156
6.12. Взаимодействие макромолекул в растворе . . . . .	157
Вопросы для самоподготовки . . . . .	159
<b>РАЗДЕЛ 2. КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ . . . . .</b>	<b>161</b>
<b>Глава 7. Коллоидно-дисперсные системы . . . . .</b>	<b>163</b>
7.1. Общие сведения . . . . .	163
7.2. Дисперсные системы, их классификация . . . . .	164
7.3. Особенности коллоидно-дисперсных систем . . . . .	169
7.4. Броуновское движение . . . . .	170
7.5. Осмотическое давление в дисперсных системах . . . . .	171
7.6. Седиментационное равновесие . . . . .	173
Вопросы для самоподготовки . . . . .	175
<b>Глава 8. Гидрофобные коллоидные системы . . . . .</b>	<b>176</b>
8.1. Электрокинетические явления в дисперсных системах . . . . .	176
8.2. Строение мицелл . . . . .	178
8.3. Получение коллоидных систем . . . . .	179
8.4. Очистка коллоидных растворов . . . . .	182
8.5. Оптические и молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем . . . . .	186
8.6. Заряд коллоидных частиц . . . . .	187
8.7. Устойчивость коллоидных систем . . . . .	189
8.8. Коагуляция коллоидных растворов . . . . .	191
8.9. Пептизация . . . . .	193
Вопросы для самоподготовки . . . . .	194
<b>Глава 9. Высокомолекулярные соединения – важнейшая составная часть продуктов питания . . . . .</b>	<b>195</b>
9.1. Общие сведения . . . . .	195
9.2. Белки, их химическое строение и аминокислотный состав . . . . .	195
9.3. Свойства полимеров . . . . .	199
9.4. Растворы высокомолекулярных соединений . . . . .	206
9.5. Некоторые свойства растворов ВМС . . . . .	209
9.6. Тепловое воздействие на белки пищевых продуктов . . . . .	211
9.7. Углеводы – высокомолекулярные полисахариды . . . . .	216
9.8. Изменение углеводов в технологических процессах . . . . .	221
9.9. Роль белков и крахмала в хлебопекарном производстве . . . . .	224
9.10. Коагуляция растворов ВМС . . . . .	228
9.11. Коацервация растворов ВМС . . . . .	230
9.12. Вещества, изменяющие структуру и физико-химические свойства пищевых продуктов . . . . .	230
Вопросы для самоподготовки . . . . .	233

<b>Глава 10. Студни и гели</b> . . . . .	234
10.1. Физико-химические свойства студней . . . . .	234
10.2. Желатинирование . . . . .	236
10.3. Набухание . . . . .	237
10.4. Нарушение устойчивости растворов ВМС . . . . .	240
10.5. Процессы структурообразования в коллоидных системах . . . . .	241
10.6. Синерезис, или отмокание . . . . .	242
Вопросы для самоподготовки . . . . .	243
<b>Глава 11. Грубодисперсные и микрогетерогенные системы</b> . . . . .	244
11.1. Суспензии . . . . .	244
11.2. Эмульсии . . . . .	246
11.3. Обращение фаз эмульсий . . . . .	249
11.4. Молоко как природная эмульсия . . . . .	250
11.5. Эмульсии в продуктах общественного питания и пищевой промышленности . . . . .	253
11.6. Общая характеристика пен. Пенообразователи . . . . .	255
11.7. Пенообразование в кондитерском производстве и приготовлении сладких блюд . . . . .	258
11.8. Аэрозоли . . . . .	261
Вопросы для самоподготовки . . . . .	264
<b>Библиографический список</b> . . . . .	265

*Учебное издание*

Горбунцова Светлана Валерьевна, Муллоярова Эльмира Альфредовна,  
Оробейко Елена Сергеевна, Федоренко Елена Владимировна

**Физическая и коллоидная химия  
(в общественном питании)**

*Учебное пособие*

Оформление художника *М.Е. Зайцева*  
Художественный редактор *А.В. Антипов*  
Компьютерная верстка *А.В. Антипов*  
Корректор *Ю.В. Жаркова*

Подписано в печать 07.04.2016. Формат 60×90/16.  
Бумага офсетная. Печать цифровая. Печ. л. 17,0. Заказ № 00000  
Доп. тираж 100 экз.

ТК 77290-553478-271114

Издательский Дом «Альфа-М»  
*Адрес:* 127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1  
*Тел./факс:* (495) 280-1596 (доб. 238);  
*E-mail:* [alfafaktor@infra-m.ru](mailto:alfafaktor@infra-m.ru)

ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»  
*Адрес:* 127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1  
*Тел.:* (495) 280-1596, 280-3386. *Факс:* (495) 280-3629  
*E-mail:* [books@infra-m.ru](mailto:books@infra-m.ru)    <http://www.infra-m.ru>

*По вопросам приобретения книг обращайтесь:*

- Отдел продаж «ИНФРА-М». 127282, Москва, ул. Полярная, д. 31В, стр. 1;  
*тел.:* (495) 280-1596; *факс:* (495) 280-3629; *e-mail:* [books@infra-m.ru](mailto:books@infra-m.ru)
- Отдел «Книга–почтой», *тел.:* (495)280-1596 (доб. 246)