

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

В. А. СЛЕЖКИН

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В
ПИЩЕВОЙ БИОТЕХНОЛОГИИ**

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины для студентов,
обучающихся в бакалавриате по направлению подготовки
19.03.01 Биотехнология

Калининград
Издательство ФГБОУ ВО «КГТУ»
2022

УДК 577.1 (076)

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент, зам. директора института агроинженерии
и пищевых систем ФГБОУ ВО «КГТУ» по основной образовательной
деятельности, доцент кафедры технологии продуктов питания

М. Н. Альшевская,

кандидат химических наук, доцент кафедры химии

А. Г. Булычев

Слежкин, В. А.

Поверхностные явления и дисперсные системы в пищевой биотехнологии: учеб.-методич. пособие по изучению дисциплины для студ., обучающихся в бакалавриате по напр. подгот. 19.03.01 Биотехнология / В. А. Слежкин. – Калининград: Изд-во ФГБОУ ВО «КГТУ», 2022. – 34 с.

В учебно-методическом пособии по изучению дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы в пищевой биотехнологии» представлены учебно-методические материалы по освоению тем лекционного курса, включающие подробный план лекции по каждой изучаемой теме, вопросы для самоконтроля, список учебной литературы, отражены рекомендации для выполнения контрольной работы, варианты контрольной работы для направления подготовки 19.03.01 Биотехнология.

Табл. 2, список лит. – 4 наименования

Учебно-методическое пособие рассмотрено и рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала кафедрой химии 31 мая 2022 г., протокол № 8

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины рекомендовано к изданию в качестве локального электронного методического материала методической комиссией института агроинженерии и пищевых систем ФГБОУ ВО «Калининградский государственный технический университет» 15 июня 2022 г., протокол № 9

УДК 577.1 (076)

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Калининградский государственный технический университет», 2022 г.

© Слежкин В. А., 2022 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Содержание тем дисциплины и методические указания по их освоению.....	7
Введение.....	7
1.1. Термодинамические основы поверхностных явлений.....	8
1.2. Основные закономерности адсорбции.....	12
1.3. Адсорбция на границе твердое тело – газ.....	14
1.4. Адсорбция на границе раздела раствор (жидкость) – газ.....	15
1.5. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость.....	16
1.6. Адсорбция электролитов.....	19
1.7. Дисперсные системы в пищевой биотехнологии.....	20
Литература.....	22
2. Методические указания по выполнению контрольных работ.....	23
2.1. Выбор варианта и оформление контрольных работ.....	23
2.2. Примеры решения задач.....	25
3. Варианты заданий.....	27
4. Вопросы для зачета.....	32

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по изучению дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы в пищевой биотехнологии» предназначено для студентов очной формы обучения в бакалавриате по направлению подготовки 19.03.01 Биотехнология.

Дисциплина «Поверхностные явления и дисперсные системы в пищевой биотехнологии» относится к математическому и естественно-научному модулю обязательной части блока 1 ОПОП ВО по направлению подготовки 19.03.01 Биотехнология.

Целью освоения дисциплины является формирование у студентов знаний, позволяющих устанавливать взаимосвязи химических и физических явлений, протекающих на границе раздела фаз, и прогнозировать их конечный результат, а также формировать на этой основе научного мировоззрения, способствующего освоению специальных дисциплин.

В результате изучения дисциплины студент должен:

знать:

- классификацию поверхностных явлений;
- основные закономерности адсорбции и поверхностных явлений;
- термодинамику поверхностных явлений;
- характеристики ПАВ и ВМС;

уметь:

- строить изотермы адсорбции;
- рассчитывать Гиббсовскую адсорбцию водных растворов ПАВ;
- различать поверхностно-активные и поверхностно-инактивные вещества;

владеть:

- правилами и навыками работы с приборами;
- постановки простейшего эксперимента и оценки его результатов;
- использования учебной и технической литературы, а также использования информационных материалов из Интернета.

Знание закономерностей поверхностных явлений и дисперсных систем в пищевой биотехнологии необходимо для успешного развития современной пищевой промышленности.

Непременным условием успешного усвоения дисциплины «Поверхностные явления и дисперсные системы в пищевой биотехнологии» является выполнение лабораторного практикума, развивающего у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению темы. Перечень и содержание лабораторных работ приводятся в учебно-методическом пособии по выполнению лабораторных работ.

Промежуточная аттестация проводится в виде зачета, к которому допускаются студенты, выполнившие лабораторные работы, защитившие отчеты по этим работам, и предъявившие зачетную контрольную работу.

Зачет проводится по билетам. Каждый билет содержит вопросы в формулировке, соответствующей содержанию тем программы. Основой для определения оценки на зачете служит уровень усвоения материала (таблица 1), соответствующего лекционному курсу по дисциплине (таблица 2).

Универсальная система оценивания результатов обучения включает в себя системы оценок: 1) «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно»; 2) «зачтено», «не зачтено»; 3) 100-балльную (процентную) систему и правило перевода оценок в пятибалльную систему (таблица 1).

Таблица 1 – Система оценок и критерии выставления оценки

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
1 Системность и полнота знаний в отношении изучаемых объектов	Обладает частичными и разрозненными знаниями, которые не может научно-корректно связывать между собой (только некоторые из которых может связывать между собой)	Обладает минимальным набором знаний, необходимым для системного взгляда на изучаемый объект	Обладает набором знаний, достаточным для системного взгляда на изучаемый объект	Обладает полной системой знаний и системным взглядом на изучаемый объект
2 Работа с информацией	Не в состоянии находить необходимую информацию, либо в состоянии находить отдельные фрагменты информации в рамках поставленной задачи	Может найти необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, интерпретировать и систематизировать необходимую информацию в рамках поставленной задачи	Может найти, систематизировать необходимую информацию, а также выявить новые, дополнительные источники информации в рамках поставленной задачи
3. Научное осмысление изучаемого явления, процес-	Не может делать научно-корректных выводов из имеющихся	В состоянии осуществлять научно-корректный ана-	В состоянии осуществлять систематический и научно	В состоянии осуществлять систематический и научно-

Система оценок Критерий	2	3	4	5
	0–40 %	41–60 %	61–80 %	81–100 %
	«неудовлетворительно»	«удовлетворительно»	«хорошо»	«отлично»
	«не зачтено»	«зачтено»		
са, объекта	у него сведений, в состоянии проанализировать только некоторые из имеющихся у него сведений	лиз предоставленной информации	корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные задачи данные	корректный анализ предоставленной информации, вовлекает в исследование новые релевантные поставленной задаче данные, предлагает новые ракурсы поставленной задачи
4. Освоение стандартных алгоритмов решения профессиональных задач	В состоянии решать только фрагменты поставленной задачи в соответствии с заданным алгоритмом, не освоил предложенный алгоритм, допускает ошибки	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом	В состоянии решать поставленные задачи в соответствии с заданным алгоритмом, понимает основы предложенного алгоритма	Не только владеет алгоритмом и понимает его основы, но и предлагает новые решения в рамках поставленной задачи

При необходимости для обучающихся-инвалидов или обучающихся с ОВЗ предоставляется дополнительное время для подготовки ответа с учетом их индивидуальных психофизических особенностей.

1. СОДЕРЖАНИЕ ТЕМ ДИСЦИПЛИНЫ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИХ ОСВОЕНИЮ

Лекционный курс по дисциплине включает основные вопросы физической и коллоидной химии.

Тематический план лекционных занятий (ЛЗ) представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Объем (трудоемкость освоения) и содержание ЛЗ

Номер темы	Тема лекционного занятия
	Введение
1	Термодинамические основы поверхностных явлений
2	Основные закономерности адсорбции
3	Адсорбция на границе твердое тело – газ
4	Адсорбция на границе жидкость – газ
5	Адсорбция на границе твердое тело – жидкость
6	Адсорбция на границе электролитов
7	Адсорбция электролитов
8	Дисперсные системы в пищевой биотехнологии

Приступая к изучению каждой темы, обучающемуся следует ознакомиться с вопросами, представленными в программе дисциплины, получить общее представление об учебном материале, затем изучить его по лекционному материалу и учебной литературе. При этом необходимо усвоить понятия и закономерности, образующие теоретическую основу дисциплины. Затем следует ознакомиться с вопросами для самопроверки. Их цель – проверка и закрепление знаний по дисциплине, выработка умения пользоваться полученными знаниями при решении учебных и практических задач. Полезно составление конспекта.

Введение

Цель и задачи дисциплины. Место дисциплины в структуре образовательной программы. Значение поверхностных явлений и дисперсных систем в пищевой биотехнологии. Роль американского физико-химика Дж. Гиббса, советских и российских учёных П. А. Ребиндера, А. Н. Фрумкина, Б. В. Дерягина, А. В. Думанского в развитии теоретических представлений о природе и молекулярном механизме поверхностных явлений, имеющих важное практическое значение.

Методические указания

Поверхностные явления – совокупность явлений, обусловленных особыми свойствами тонких слоёв вещества на границе соприкосновения фаз. Поверхностные явления протекают наиболее выражено в гетерогенных системах

с сильно развитой поверхностью раздела фаз, т. е. в дисперсных системах.

Исследования поверхностных явлений начались в 18 в. Первым экспериментально установленным фактом стал закон капиллярного подъема жидкости, смачивающей стенки капилляра (Дж. Жюрен, 1718). Сферическая форма капель, не смачивающих жидкостей на твердой поверхности и цилиндрических струй, объяснена с помощью понятия о поверхностном натяжении жидкости в 1752 г. (Я. Сегнер). В 1785 г. Т. Е. Ловицем обнаружена адсорбция растворенных в воде веществ на угле. В 19 в. установлены основы количественной закономерности поверхностных явлений:

- закон капиллярного давления (П. Лаплас, 1806);
- постоянство краевого угла смачивания (Т. Юнг, 1804);
- зависимость давления насыщенного пара жидкости от кривизны поверхности (У. Томсон, 1870);
- первые термодинамические соотношения – уравнение изотермы адсорбции Гиббса (1878);
- зависимость поверхностного натяжения от электрического потенциала (Г. Липман, 1875);
- сформулирован принцип минимума площади поверхности жидкости (Ж. Плато, 1843).

Среди важнейших поверхностных явлений – наличие капиллярных волн на поверхности жидкости (У. Рэлей, 1890), двухмерное состояние и независимость действия адсорбционных слоев на поверхности раздела фаз (И. Ленгмюр, 1917), адсорбционное понижение прочности (П. А. Ребиндер, 1923), расклинивающее давление в тонких жидких пленках (Б. В. Дерягин, 1935).

Вопросы для самопроверки

1. В чем особенность поверхностных явлений?
2. Какие поверхностные явления были изучены впервые?
3. Какой эффект открыл российский ученый П. А. Ребиндер?
4. В чем сущность одного из важнейших явлений, изученного российским ученым Б. В. Дерягиным?

1.1. Термодинамические основы поверхностных явлений

Термодинамика поверхностных явлений. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Уравнения Гиббса для межфазной поверхности (поверхностного слоя). Характеристические функции разделяющей поверхности.

Смещение равновесия двухфазной системы при наличии искривленной границы раздела между фазами. Закон Лапласа. Уравнение Кельвина (Томсона). Зависимость термодинамической реакционной способности от дисперсности. Энергетика диспергирования и конденсации.

Методические указания

Поверхностные явления обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазных границах вследствие различного состава и строения соприкасающихся фаз и соответственно из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул со стороны разных фаз существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил. Вследствие этого атомы и молекулы в поверхностных слоях образуют особую структуру, а вещество принимает особое состояние, отличающееся от его состояния в объеме фаз различными свойствами.

Поверхностные явления происходят самопроизвольно вследствие уменьшения поверхностной энергии системы. Они могут быть обусловлены уменьшением общей поверхности системы либо уменьшением поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

К поверхностным явлениям, связанным с уменьшением общей поверхности, относят:

1) капиллярные явления, в частности приобретение каплями (в туманах) и газовыми пузырьками (в жидкой среде) сферической формы, при которой поверхность капли (пузырька) минимальна;

2) коалесценция – слияние капель в эмульсиях;

3) спекание мелких твердых частиц в порошках при достаточно высоких температурах;

4) собирательная рекристаллизация – укрупнение зерен поликристаллического материала при повышении температуры;

5) изотермическая перегонка – увеличение объема крупных капель за счет уменьшения мелких.

Давление пара над мелкими каплями жидкости будет всегда больше, чем над крупными. Разность давлений будет вызывать перенос молекул пара от мелких капель к крупным с последующей конденсацией испаренной массы. Этот процесс приводит к увеличению объема больших капель за счет исчезновения маленьких и называется изотермической перегонкой. Процесс изотермической перегонки является причиной выпадения атмосферных осадков (дождя) – высокодисперсные капли воды, составляющие облака и туманы, укрупняются в процессе изотермической перегонки, образуя капли дождя. Конденсация пара в промышленных центрах происходит на частицах твердой фазы (пыли, смога), поэтому количество осадков над городами всегда больше, чем среднее значение для данной местности. При этом вследствие повышенного давления паров жидкости с более высокой кривизной поверхности происходит испарение мелких капель и последующая их конденсация на более крупных каплях. Для жидкости, находящейся на твердой подложке, существенная роль в переносе вещества от мелких капель к крупным играет поверхностная диффузия. Изотермическая перегонка твердых частиц может происходить через жидкую фазу вследствие повышенной растворимости более мелких частиц.

При определенных условиях в системе могут происходить самопроизвольные поверхностные явления, сопровождающиеся увеличением общей поверхности раздела фаз. Так, самопроизвольное диспергирование и образование устойчивых лиофильных коллоидных систем (например, критических эмульсий) происходит в условиях, когда увеличение поверхностной энергии, вызываемое измельчением частиц, компенсируется их вовлечением в тепловое движение и соответствующим возрастанием энтропии. При гомогенном образовании зародышей новой фазы при конденсации паров, кипении, кристаллизации из растворов и расплавов увеличение энергии системы вследствие образования новой поверхности компенсируется уменьшением хим. потенциала вещества при фазовом переходе. Критические размеры зародышей, при превышении которых выделение новой фазы идет самопроизвольно, зависят от поверхностного натяжения, а также от величины перегрева (переохлаждения, пересыщения).

Гетерогенное образование зародышей новой фазы – конденсация паров на твердой поверхности, образование на стенках паровых пузырьков при кипении, рост кристаллов на затравках. В этих поверхностных явлениях существенную роль играют микронеоднородности твердой поверхности. Так, капиллярная конденсация легче идет в микроуглублениях, чем на плоских участках.

На границе раздела различных фаз проявляются особенные свойства систем, которые называют поверхностными явлениями.

Причиной проявления поверхностных явлений оказывается избыточная энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз. Атомы и молекулы жидкости или твердого тела, находящиеся на поверхности, обладают большей энергией, чем внутри конденсированных фаз. Они появляются на поверхности в результате разрыва определенных связей, благодаря чему и обладают большей потенциальной энергией. Дополнительную энергию, обусловленную особым состоянием «поверхностных» молекул называют поверхностной энергией. При $P, T = \text{const}$ поверхностная энергия системы (G_s) равна произведению поверхностного натяжения (σ) на площадь поверхности раздела фаз (s): $G_s = \sigma \cdot s$.

С позиций термодинамики определяющими уравнениями для описания поверхностных явлений служат объединенные уравнения первого и второго законов термодинамики (иначе фундаментальные термодинамические уравнения) для открытых гетерогенных систем

$$dU = TdS - PdV + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (1)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq, \quad (2)$$

где U – внутренняя энергия, Дж; G – энергия Гиббса, Дж; T – абсолютная температура, К; S – энтропия, Дж/моль·К; P – давление, Па; V – объем, м³; σ – поверхностное натяжение, Дж/м²; s – площадь поверхности, м²; μ_i – химический потенциал, Дж/моль; n_i – число молей, моль; φ – электрический потенциал, В; q – электрический заряд, Кл.

Возьмем уравнение (2):

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i + \varphi dq,$$

Стрелками в уравнении показано, что поверхностная энергия σds может самопроизвольно превращаться в другие виды энергии: энергию Гиббса dG , теплоту SdT , объемно-механическую VdP , химическую $\mu_i dn_i$ и электрическую φdq энергии. При этом будут иметь место различные явления: химическое взаимодействие веществ, электрические явления, адсорбция и прочее.

Из уравнения (2) найдем величину σ :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T, P, n_i, q} \quad (3)$$

Соотношение (3) является термодинамическим определением σ : поверхностным натяжением называется частная производная энергии Гиббса по площади межфазной поверхности при постоянстве соответственных естественных переменных (T, P, n_i, q). Аналогичные выражения можно записать с использованием внутренней энергии, энтальпии, энергии Гельмгольца.

Поверхностное натяжение – работа, затрачиваемая на разрыв межмолекулярных связей. Поэтому, чем сильнее межмолекулярные связи в данном теле, тем больше его поверхностное натяжение на границе с газовой фазой. Следовательно, поверхностное натяжение меньше у неполярных жидкостей, имеющих слабые межмолекулярные связи, и больше у полярных жидкостей. Большим поверхностным натяжением обладают жидкости, имеющие межмолекулярные водородные связи, например вода.

С увеличением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается и равна нулю при критической температуре.

Для индивидуальных веществ критическая температура есть температура, при которой исчезают различия в физических свойствах жидкости и пара, находящихся в равновесии, плотность и давление насыщенного пара максимальны, а плотность жидкости минимальна.

Давление жидкости под вогнутой поверхностью меньше, чем под плоской. Пример вогнутой поверхности – мениск смачивающей жидкости в капилляре.

В двухфазной системе при наличии искривленной границы раздела между фазами происходит смещение равновесия.

Поверхность раздела фаз на практике довольно часто оказывается не плоской, а искривленной. Поверхность раздела фаз может быть выпуклой или вогнутой. Молекула жидкости, находящаяся на выпуклой поверхности, будет испытывать равнодействующую силу, меньшую, чем на плоской поверхности и направленную в глубь жидкости. На искривленной поверхности, помимо общего давления в обеих сосуществующих фазах, возникает добавочное давление, направленное в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность вогнута, т. е. давление в фазе, отделенной от другой фазы вогнутой поверхностью,

больше. На вогнутой поверхности эта сила больше. Вследствие изменения поверхностных взаимодействий происходит изменение условий равновесия фаз, разделенных искривленной поверхностью.

Разность давлений, возникающая по обе стороны искривленной поверхности жидкости, получила название капиллярного давления, иначе его называют лапласовым давлением. Капиллярное давление зависит от коэффициента поверхностного натяжения и кривизны поверхности. Эту связь описывает закон Лапласа (1805). Изменение кривизны поверхности вызывает изменение внутреннего давления в телах. Разность давлений (Δp), например, внутри жидкого тела с кривизной (r) и без нее, называется капиллярным (избыточным) давлением и описывается уравнением Лапласа

$$\Delta p = -\sigma \frac{2}{r}.$$

Отрицательный знак капиллярного давления показывает, что внутри газового пузырька давление больше, чем давление в окружающей его жидкости. Именно по этой причине пузырёк не «схлопывается» под давлением окружающей его жидкости.

Для выпуклой же сферической поверхности имеем

$$\Delta p = \sigma \frac{2}{r}.$$

Выпуклые поверхности имеют положительную кривизну: центр кривизны выпуклой поверхности находится внутри соответствующей фазы. Тогда капиллярное давление положительно, то есть давление под выпуклой поверхностью жидкости больше, чем давление под плоской поверхностью. Пример дисперсной частицы с выпуклой поверхностью – капля жидкости в аэрозоле или эмульсии. Выпуклая поверхность имеет мениск несмачивающей жидкости в капилляре. Вогнутые поверхности, наоборот, имеют отрицательную кривизну, поэтому капиллярное давление отрицательно.

Вопросы для самопроверки

1. Анализ фундаментального уравнения Гиббса для поверхностного слоя.
2. Поверхностное натяжение как часть внутренней энергии.
3. Зависимость поверхностного натяжения от температуры.
4. При какой температуре поверхностное натяжение равно нулю?
5. Запишите уравнение, позволяющее рассчитать поверхностное натяжение в зависимости от температуры.
6. Почему жидкость стремится уменьшить свою поверхность?

1.2. Основные закономерности адсорбции

Адсорбция как поверхностное явление. Физическая и химическая адсорбция. Виды сорбции. Тепловые эффекты при адсорбции. Природа адсорбционных сил. Изотерма адсорбции.

Методические указания

Самопроизвольное стремление к уменьшению поверхностной энергии может быть реализовано за счет уменьшения межфазной поверхности при постоянном поверхностном натяжении, либо поверхностного натяжения при неизменной межфазной поверхности.

Уменьшение поверхностной энергии за счет концентрирования какого-либо вещества (адсорбтива) на поверхности раздела фаз называется адсорбцией. Вещество, способное поглощать (адсорбировать) другое вещество на своей поверхности, называется адсорбентом (например, активированный уголь). Процесс адсорбции является самопроизвольным и сопровождается уменьшением свободной энергии за счет снижения поверхностного натяжения.

Взаимодействие между адсорбатом (вещество на поверхности адсорбента) и адсорбентом осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса (физическая адсорбция) или химических сил (химическая адсорбция – хемосорбция). Хемосорбция (активированная адсорбция) осуществляется со значительной энергией активации, будет протекать с заметной скоростью только выше определенной минимальной температуры. Физическая адсорбция не требует энергии активации. Физическая адсорбция всегда обратима, благодаря чему в системе устанавливается равновесие адсорбция « десорбция. Силы химической связи много больше физических сил притяжения, поэтому теплота хемосорбции больше теплоты адсорбции.

В зависимости от свойств адсорбента и адсорбтива может образовываться мономолекулярный или полимолекулярный адсорбционный слой.

Процесс, обратный адсорбции, то есть перенос вещества с поверхности раздела фаз в объём фазы, называется десорбция. Если скорости адсорбции и десорбции равны, то говорят об установлении адсорбционного равновесия. В состоянии равновесия количество адсорбированных молекул остается постоянным сколько угодно долго, если неизменны внешние условия (давление, температура и состав системы).

Одним из основных параметров, по которым различаются эти явления, является тепловой эффект. Тепловой эффект физической адсорбции обычно близок к теплоте сжижения адсорбата, тепловой эффект хемосорбции значительно выше. Кроме того, в отличие от адсорбции, хемосорбция обычно является необратимой и локализованной, то есть происходит на определённых местах – активных центрах. Примером промежуточных вариантов, сочетающих черты и адсорбции, и хемосорбции, является взаимодействие кислорода на металлах и водорода на никеле: при низких температурах они адсорбируются по законам физической адсорбции, но при повышении температуры начинает протекать хемосорбция.

Адсорбция – всеобщее и повсеместное явление, имеющее место всегда и везде, где есть поверхность раздела между фазами.

Изотерма адсорбции, изотерма сорбции – зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции) от парциального давления этого вещества в газовой фазе (или концентрации раствора) при постоянной температуре.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется адсорбцией?
2. Что называется адсорбтивом, адсорбатом?
3. Какая адсорбция называется отрицательной?
4. Какая адсорбция называется положительной?
5. Чем отличается адсорбция от хемосорбции?
6. Что понимается под абсорбцией?
7. Причина адсорбции.
8. Что называется адсорбтивом, адсорбатом? Приведите примеры.
9. Влияние температуры на хемосорбцию.
10. В чем основное отличие физической адсорбции от хемосорбции?
11. В чем состоит сущность капиллярной конденсации.
12. В чем особенность адсорбции на пористых сорбентах?

1.3. Адсорбция на границе твердое тело – газ

Адсорбция на границе твердое тело – газ. Изотермы адсорбции. Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и его анализ. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха. Полимолекулярная адсорбция и капиллярная конденсация. Влияние температуры на состояние адсорбционного равновесия. Десорбция.

Методические указания

Адсорбция на границе твердое тело – газ описывается уравнениями мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и эмпирическим уравнением Фрейндлиха.

Мономолекулярную адсорбцию можно выразить при помощи уравнения Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc},$$

где K – константа адсорбционного равновесия, являющаяся мерой адсорбционной активности; Γ_{\max} – предельная величина адсорбции.

При средних концентрациях растворенного вещества адсорбцию часто описывают при помощи эмпирического уравнения Фрейндлиха:

$$\Gamma = \beta p^{1/n}$$

где p – давление адсорбтива; β и n – постоянные, подбираемые опытным путем для наилучшего описания зависимости.

Если адсорбция вещества протекает из газовой фазы при температуре ниже критической, то зачастую образующийся мономолекулярный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию, и влияние по-

верхностных сил может распространяться на второй, третий и последующие адсорбционные слои. Одной из первых теорий, описывающих полимолекулярную адсорбцию, явилась теория, разработанная Брунауэром, Эмметом и Теллером (теория БЭТ) в начале XX в.

Вопросы для самопроверки

1. Анализ уравнения Фрейндлиха.
2. Анализ уравнения Ленгмюра.
3. В чем сущность полимолекулярная адсорбция?
4. В чем сущность капиллярной конденсации.
5. Как влияет температура на состояние адсорбционного равновесия?

1.4. Адсорбция на границе раздела раствор (жидкость) – газ

Адсорбция на границе жидкость – газ. Фундаментальное уравнение. Поверхностная активность. Поверхностно-активные, поверхностно-инактивные и поверхностно-индифферентные вещества. Уравнение Шишковского. Правило Траубе. Коллоидные поверхностно-активные вещества. Строение мицелл коллоидных ПАВ. Явление солюбилизации. Основные факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ.

Методические указания

Связь между гиббсовской адсорбцией (Γ), т. е. избытком вещества в поверхностном слое и изменением поверхностного натяжения (σ) раствора устанавливает фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C} \right).$$

Из адсорбционного уравнения Гиббса следует, что направление процесса, то есть концентрирование вещества в поверхностном слое или, наоборот, переход его в объемную фазу определяется знаком производной $d\sigma/dC$ (C – молярная концентрация).

Чтобы разобраться в различных видах и особенностях адсорбционных процессов, следует рассмотреть фундаментальное уравнение Гиббса.

Вещества, введение которых в систему приводит к понижению поверхностного натяжения ($d\sigma/dc < 0$), называются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Адсорбции для таких веществ положительны, т. е. их концентрация в поверхностном слое выше объемной концентрации. Для границы раздела вода – воздух и вода – углеводород поверхностно-активными являются органические соединения, в молекулах которых имеются углеводородная (неполярная) часть и полярная группа ($-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ и др.). Такое асимметричное (дифильное) строение молекул ПАВ приводит к тому, что они оказыва-

ются родственными обеим контактирующим фазам. На границе с воздухом ПАВ имеют поверхностное натяжение (≈ 25 мДж/м²), значительно меньшее, чем вода. ПАВ, которые способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, снижая избыток межфазной поверхностной энергии. Адсорбируясь на межфазных поверхностях раздела, ПАВ образуют на них мономолекулярные (а иногда и полимолекулярные) слои ориентированных молекул (ионов), резко изменяя мономолекулярную природу поверхности.

Дифильный характер молекул (ионов) типичных ПАВ обеспечивает большую или меньшую растворимость их в воде и в то же время сообщает известное сродство к неполярным фазам. Поэтому такие вещества всегда поверхностно-активны на границе раздела вода – воздух, вода – углеводород и во многих случаях – на поверхности раздела вода – твердое тело.

Вещества, повышающие поверхностное натяжение ($d\sigma/dc > 0$) получили название поверхностно-инактивных (ПИВ). Они способны адсорбироваться на поверхности раздела фаз, увеличивая избыток межфазной поверхностной энергии.

Б. Шишковским (1908–1909) по результатам измерений поверхностного натяжения растворов карбоновых кислот и их изомеров было предложено эмпирическое уравнение для изотермы поверхностного натяжения $\sigma_0 - \sigma_c = \ln(b + ac)$. Параметр b является константой для всего гомологического ряда, а величина параметра a увеличивается в 3–3,5 раза при переходе к каждому следующему гомологу.

Вопросы для самопроверки

1. Каким уравнением описывается адсорбция на границе раздела раствор (жидкость) – газ?
2. В чем отличие поверхностно-инактивных веществ от поверхностно-активных?
3. Что такое дифильность молекулы ПАВ?
4. Запишите уравнение Шишковского. Сделайте его анализ.
5. Сформулируйте правило Дюкло-Траубе.
6. Что называется поверхностной активностью?
7. В чем особенность адсорбции на границе раздела жидкость – газ?
8. Какие адсорбенты используют для адсорбции органических веществ из водных растворов?

1.5. Адсорбция на границе твердое тело – жидкость

Адсорбция на границе твердое тело – жидкость. Адсорбция неэлектролитов. Правило уравнивания полярностей П. А. Ребиндера. Гидрофильные и гидрофобные поверхности. Адсорбция на гладких поверхностях и пористых адсорбентах.

Смачивание и растекание жидкостей. Влияние адсорбционных слоев на смачивание. Понятие об адгезии и когезии. Работа адгезии и когезии. Уравнение Дюпре-Юнга. Адсорбционное понижение прочности – эффект П. А. Ребиндера.

Методические указания

При введении адсорбентов в растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) их молекулы адсорбируются на границе вода – твердая поверхность. Адсорбционная способность ПАВ в этом случае зависит от полярности поверхности адсорбента и среды. Согласно правилу уравнивания полярности Ребиндера процесс адсорбции идет в сторону выравнивания полярностей фаз и тем сильнее, чем больше первоначальная разность полярностей. Отсюда следует, что, как правило, полярный адсорбент преимущественно адсорбирует полярный компонент из неполярного раствора. А неполярный адсорбент преимущественно адсорбирует неполярный компонент из полярного раствора. Подобное уравнивание разности полярностей в межфазной поверхности возможно, когда полярность третьего компонента (адсорбата) оказывается промежуточной между полярностями двух других компонентов. Особенно полное сглаживание полярностей происходит при адсорбции дифильных молекул (ПАВ). Так, на границе раздела между водным раствором органического ПАВ и неполярным твердым телом (парафин, сажа, активированный уголь) образуются адсорбционные слои, в которых углеводородные цепи ориентированы к поверхности твердой фазы, а полярные группы находятся в воде. Наоборот, при погружении полярных твердых тел (оксидов, силикатов, алюмосиликатов) в неполярную среду (бензол) происходит образование адсорбционного слоя, в котором полярные группы расположены у поверхности твердого тела, а углеводородные цепи находятся в неполярной среде.

Зависимость адсорбции от концентрации адсорбируемого вещества в растворе при данной температуре выражается эмпирическим уравнением Фрейндлиха

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \beta c^{\frac{1}{n}}.$$

где Γ – адсорбция (количественная мера адсорбции); X – количество адсорбируемого вещества, находящегося в равновесии с раствором; m – масса адсорбента; C – равновесная концентрация; β и $1/n$ – эмпирические константы.

По истечении определенного времени в системе адсорбент – водный раствор ПАВ устанавливается равновесие между количеством молекул поверхностно-активного вещества, перешедших на поверхность адсорбента, и их объемной равновесной концентрацией.

Смачивание – это способность жидкости поддерживать контакт с твердой поверхностью в результате межмолекулярных взаимодействий, когда они сближаются. Смачивание бывает двух видов:

– иммерсионное (вся поверхность твёрдого тела контактирует с жидкостью);

– контактное (состоит из трёх фаз – твердая, жидкая, газообразная).

При помощи ПАВ можно снизить поверхностное натяжение жидкости, уменьшить краевой угол и улучшить смачивание

Адгезия – прилипание жидкости к твердому телу вследствие понижения удельной свободной поверхностной энергии. Адгезия определяет величину краевого угла смачивания, образуемого касательной к поверхности жидкости в контакте с твердым телом.

Адгезия относится к поверхностным явлениям, происходит самопроизвольно и приводит к снижению поверхностной энергии. Адгезию можно выразить количественно при помощи соответствующих параметров, к числу которых, прежде всего, относится краевой угол.

Когезия – это действие или свойство взаимного притяжения одинаковых молекул. Это внутреннее свойство вещества, обусловленное формой или структурой его молекул, вызывающее изменение в распределении электронов молекул при их сближении, создавая электрическое притяжение, способное образовывать микроскопические структуры, например, капли воды.

Явление адсорбционного влияния среды на механические свойства и структуру твердых тел – эффект Ребиндера – было открыто академиком Петром Александровичем Ребиндером в 1928 году. Сущность этого явления состоит в облегчении деформирования и разрушения твердых тел и самопроизвольном протекании в них структурных изменений в результате понижения их свободной поверхностной энергии при контакте со средой, содержащей вещества, способные к адсорбции на межфазной поверхности. Многие явления, наблюдаемые в природе, технике и научно-исследовательской практике, имеют своей основой эффект Ребиндера.

Вопросы для самопроверки

1. Особенности адсорбции неэлектролитов на твердом адсорбенте?
2. Что называется смачиванием?
3. Что называется адгезией?
4. Что называется когезией?
5. В чем сущность эффекта П. А. Ребиндера?

1.6. Адсорбция электролитов

Ионный обмен. Правило Фаянса–Паннета–Пескова. Природные и искусственные иониты. Использование ионного обмена в водоподготовке, в технологии обработки водного сырья и очистке сточных вод.

Методические указания

Ионная адсорбция – адсорбция сильных электролитов из водных растворов, обусловленная химическими и электростатическими силами. Ионная адсорбция описывается правилом Фаянса–Пескова–Панета гласит: на поверхности твёрдого вещества преимущественно адсорбируются ионы, которые могут дотраивать кристаллическую решётку, то есть входят в её состав, изоморфны или образуют труднорастворимое соединение с ионами, составляющими кристаллическую решётку.

Ионообменная адсорбция – это один из практически доступных и широко применяемых способов, позволяющих удалить из продукта и жидкой среды примеси нежелательных ионов. Необходимо уяснить принцип ионного обмена.

Ионы избирательно адсорбируются на поверхностях, состоящих из ионов или полярных молекул. Ионная адсорбция более сложное явление, чем молекулярная, в большинстве случаев скорость ионной адсорбции с повышением температуры возрастает, поэтому ее называют активированной, это свидетельствует о том, что происходит образование поверхностных химических соединений.

Ионообменная адсорбция – процесс обмена ионов между раствором и ионообменником-ионитом (сорбентом). При этом сорбент поглощает из раствора ионы одного знака (катионы или анионы) и вместо них выделяет в раствор эквивалентное число ионов того же знака.

В качестве ионитов – высокомолекулярные полиэлектролиты, состоящие из синтетического нерастворимого каркаса с привитыми функциональными группами кислотного ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ и др.) и основного ($=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) характера.

В качестве ионитов широкое распространение получили синтетические органические ионообменные смолы. Эти вещества состоят из жесткой высокомолекулярной матрицы (каркас, сетка, скелет), включающей фиксированные ионы одного знака и пропитанные раствором, который содержит в основном подвижные противоионы.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется ионной адсорбцией?
2. Сформулируйте правило Фаянса–Панета для адсорбции электролитов из раствора.
3. Что называется ионообменной адсорбцией?
4. Что представляют собой иониты?

5. Что представляют собой ионообменные адсорбенты?
6. Классификация ионитов по природе, виду функциональных групп, знаку обменивающихся ионов.
7. Каковы особенности структуры природных и синтетических ионитов?
8. Где в общественном питании используется ионообменная адсорбция?
9. Как провести деионизацию воды с помощью ионообменников?

1.7. Дисперсные системы в пищевой биотехнологии

Проблема устойчивости дисперсных систем. Седиментационная устойчивость. Агрегативная устойчивость. Термодинамические основы и факторы устойчивости дисперсных систем. Лиофильные дисперсные системы.

Строение, размер молекул коллоидных ПАВ. Состояние в растворах. Образование и свойства растворов коллоидных ПАВ. Строение мицелл коллоидных ПАВ. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), основные факторы, влияющие на ККМ.

Методические указания

Дисперсно-коллоидные системы имеют огромное значение в пищевой промышленности. Большинство пищевых продуктов, а также сырье для его производства, являются сложными дисперсными системами (хлеб, мука, шоколад, сыры, творог, сухое молоко, соки, шампанское, пиво, конфеты и т. п.).

По характеру взаимодействия коллоидных частиц с дисперсионной средой могут быть разделены на лиофильные и лиофобные. В соответствии с представлениями, развитыми Фрейндлихом, лиофобными называют системы, частицы дисперсной фазы которых не взаимодействуют с дисперсионной средой, не сольватируются и не растворяются в ней. Лиофильные – это системы, частицы дисперсной фазы которых интенсивно взаимодействуют с дисперсионной средой.

К лиофобным системам были отнесены дисперсные системы с достаточно высоким межфазовым натяжением. Эти системы характеризуются большой межфазовой свободной энергией, поэтому граница раздела фаз выражена резко: система является агрегативно неустойчивой и требует введения стабилизатора. Дисперсность таких систем является произвольной. К лиофобным системам относятся золи драгоценных металлов, золи металлоидов (серы, селена, теллура), дисперсии полимеров в воде (например, полистирола, фторолон), золи сульфидов мышьяка, сурьмы, кадмия, ртути, золи гидроксидов железа, алюминия и т. д. Эти системы характеризуются, так называемой, кинетической устойчивостью и агрегативной неустойчивостью и требуют стабилизации.

К лиофильным коллоидным системам Фрейндлих отнес растворы, образующиеся при растворении природных или синтетических ВМС. Таковы раство-

ры белков, крахмала, пектинов, камедей, эфиров целлюлозы и разнообразных смол, как природных, так и синтетических.

Лиофильные системы – это двухфазные коллоидные системы с низкой, хотя и положительной межфазовой свободной энергией, меньшей или равной граничному значению. Это системы с очень малой межфазовой энергией, они термодинамически устойчивы и образуются самопроизвольно вследствие процесса сольватации.

Тот факт, что дисперсные системы классифицируются по величине свободной поверхностной энергии, показывает, что коллоидные явления тесно связаны со свойствами поверхности раздела фаз.

Примеры лиофильных систем:

– критические эмульсии, образующиеся в результате снижения поверхностного натяжения при нагревании до температуры, близкой к температуре неограниченного смешения, или в результате прибавления очень больших количеств ПАВ;

– ассоциативные коллоидные системы, образуемые в водной среде веществами типа мыл, некоторых красителей и дубителей, а в неводной среде некоторыми ПАВ.

Такие вещества в разбавленных растворах находятся в молекулярном состоянии, при увеличении концентрации происходит агрегация молекул с образованием частиц коллоидного размера, т. е. образуются мицеллы. Концентрацию вещества в растворе, при которой происходит переход от истинного раствора к коллоидному, принято называть критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Коллоидными ПАВ называют поверхностно-активные вещества, способные в растворах образовывать мицеллы, т. е. ассоциаты, состоящие из большого количества молекул ПАВ (от 20 до 100). Способностью к мицеллообразованию обладают ПАВ с длинной углеводородной цепью, включающей 10–20 атомов углерода.

Растворы коллоидных ПАВ обладают комплексом уникальных поверхностных и объемных свойств: способностью смачивать и очищать поверхность, растворять загрязнения, обеспечивать устойчивость эмульсиям и пенам, ускорять пенообразование, удерживать частицы загрязнения на пузырьках и др. Действуют коллоидные ПАВ в небольших количествах, составляющих порой сотые доли процента. Добавки ПАВ сообщают пищевым массам необходимые технологические свойства, улучшают товарный вид и увеличивают сроки хранения.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется дисперсной системой, дисперсной фазой, дисперсионной средой?

2. Какие признаки характерны для дисперсных систем?
3. Чем отличаются лиофобные системы от лиофильных?
4. Какие дисперсные системы относятся к коллоидным?
5. Какие ПАВ называются коллоидными?
6. Что такое коллоидная мицелла?
7. Какие вещества образуют коллоидную мицеллу?
8. Что называется критической концентрацией мицеллообразования?
9. Чем объясняются особенности в поведении растворов коллоидных ПАВ?
10. Что такое солюбилизация?

ЛИТЕРАТУРА

1. Белик, В. В. Физическая и коллоидная химия: учебник / В. В. Белик, К. И. Киенская. – 3-е изд., стер. – Москва: Академия, 2007. – 287 с.
2. Евстратова, К. И. Физическая и коллоидная химия: учебник / К. И. Евстратова, Н. А. Купина, Е. Е. Малахова; под ред. К. И. Евстратовой. – Москва: Высшая школа, 1990. – 486 с.
3. Зимон, А. Д. Коллоидная химия: учебник / А. Д. Зимон, Н. Ф. Лещенко. – Москва: Химия, 1995. – 336 с.
4. Горбунцова, С. В. Физическая и коллоидная химия (в общественном питании): учеб. пособие / С. В. Горбунцова, Э. А. Мулюрова, Е. С. Оробейко. – Москва: Альфа-М, 2006. – 269 с.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

2.1. Выбор варианта и оформление и контрольных работ

При оформлении контрольных работ следует соблюдать следующие правила:

1. Работа выполняется в школьной тетради.
2. Титульный лист контрольной работы оформляется по образцу (см. ниже).
3. Контрольная работа должна быть оформлена аккуратно, четким почерком, без помарок. Для замечаний рецензента в тетради на каждой пронумерованной странице надо оставлять широкие поля.
4. Номера вопросов и задач следует переписывать в том порядке, в каком они указаны в контрольной работе.
5. Условия задач и вопросы записываются полностью без сокращений.
6. Студент сдает контрольную работу на кафедру химии университета на рецензию.
7. На контрольную работу преподаватель дает краткую рецензию с указанием недочетов и обнаруженных ошибок, если они имеются. Если контрольная работа не зачтена, необходимо выполнить работу над ошибками в той же тетради. Исправления следует выполнять в конце тетради. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не считается.
8. Контрольная работа должна быть выполнена и допущена к защите до начала лабораторно-экзаменационной сессии. Защита контрольной работы производится в часы консультаций преподавателя. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется.
9. К сдаче зачета допускаются студенты, которые выполнили лабораторные работы; выполнили и защитили контрольную работу.
10. Студент выполняет один вариант в каждом задании. Номер варианта каждого задания выбирается по двум последним цифрам шифра, приведенного в студенческом билете и в зачетной книжке, и числу вариантов данного задания. При этом возможны следующие случаи: 1) число, задаваемое последними цифрами шифра, меньше или равно числу вариантов задания; например, последние цифры шифра 28, следовательно, необходимо выполнить 28-й вариант 1-го задания; 2) число, задаваемое последними цифрами шифра, больше числа вариантов; например, последние цифры 85, необходимо выполнить задание, номер варианта которого равен остатку от деления этого числа на число вариантов задания, т. е. в первом задании делим 85 на 35 и получаем в остатке 15, следовательно, необходимо выполнить 15-й вариант; если числа делятся без остатка, то выполняется последний вариант.
11. Оформление титульного листа контрольной работы:

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт агроинженерии и пищевых систем
Кафедра химии

Контрольная работа
допущена к защите:
должность (звание), ученая степень

_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
защищена
должность (звание), уче-
ная степень
_____ Фамилия И.О.

«__» _____ 202__ г.

Контрольная работа
по дисциплине

Поверхностные явления и дисперсные системы в пищевой биотехнологии

Шифр студента _____

Вариант № _____

Работу выполнил:
студент гр. _____
_____ Фамилия И.О.
«__» _____ 202__ г.

Калининград – 20__

2.2 Примеры решения задач

1. Рассчитать удельную поверхность частиц золя золота, полученного в результате дробления 0,5 г золота на частицы шарообразной формы диаметром 7 нм и плотностью 19,32 г/мл.

Решение

Рассчитываем радиус частицы золя золота:

$$r = \frac{d}{2} = \frac{7 \cdot 10^{-9}}{2} = 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м.}$$

Определяем объем, занимаемый 0,5 г золота:

$$V = \frac{0,5 \cdot 10^{-3}}{19320} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{1,932 \cdot 10^4} = 2,58 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3.$$

Удельная поверхность раздробленных шарообразных частиц золота равна:

$$S_{\text{уд}} = \frac{3}{3,5 \cdot 10^{-9}} = 0,86 \cdot 10^9 \text{ м}^{-1}.$$

Находим общую площадь поверхности S частиц золя золота:

$$S = S_{\text{уд}} V = 0,86 \cdot 10^9 \cdot 2,58 \cdot 10^{-8} = 2,22 \text{ м}^2.$$

2. Определите коэффициент диффузии D и среднеквадратичный сдвиг $\overline{\Delta x^2}$ частицы гидрозоль за время $\tau = 10$ с, если радиус частицы $r = 50$ нм, температура опыта 293 К, вязкость среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Решение

Коэффициент диффузии D рассчитывается по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{8,314 \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Среднеквадратичный сдвиг частицы $\overline{\Delta x^2}$ за промежуток времени τ определяется по закону Эйнштейна – Смолуховского (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**):

$$\overline{\Delta x^2} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм}.$$

3. Вычислите радиус частиц золя AgI, если коэффициент диффузии частиц при температуре 298 К равен $1,2 \cdot 10^{-10}$ м²/с, а вязкость дисперсионной среды равна 1,0 мПа·с.

Решение

Найдем радиус частиц золя:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{8,314 \cdot 298}{6 \cdot 10^{-6} \cdot 3,14 \cdot 1,2 \cdot 10^{-13} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,819 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Задача 4. Найдите поверхностное натяжение водного раствора валериановой кислоты, если сталагмометрическим методом получено: число капель раствора валериановой кислоты 23, воды 12. Плотность раствора и воды соответственно равны: $1,11 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$; поверхностное натяжение воды при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $71,97 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Решение

Расчет поверхностного натяжения проводим по формуле:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0 \cdot \rho}{n \cdot \rho_0} = \frac{71,97 \cdot 10^{-3} \cdot 12 \cdot 1,11 \cdot 10^3}{23 \cdot 1 \cdot 10^3} = 41,68 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

Задача 5. Рассчитайте поверхностный избыток (кмоль/м^3) водного раствора уксусной кислоты с концентрацией $4,18 \cdot 10^{-4} \text{ моль/м}^3$. Поверхностное натяжение воды и исследуемого раствора при $22 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно равны $72,44 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ и $48,26 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Решение

Расчет проводим, используя уравнение Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \cdot \frac{C}{RT},$$

где $\Delta\sigma = \sigma_{\text{р-ра}} - \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$,

$$\Delta C = C_{\text{р-ра}} - C_{\text{H}_2\text{O}}, \text{ тогда } \Gamma = \frac{(48,26 - 72,44) \cdot 10^{-3} \cdot 4,18 \cdot 10^{-4}}{4,18 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 295} = 98,58 \cdot 10^{-10} \text{ кмоль/м}^2.$$

Задача 6. Используя константы уравнения Шишковского ($a = 13,2 \cdot 10^{-3}$, $b = 22,3$), рассчитайте поверхностное натяжение водного раствора капроновой кислоты при 297K с концентрацией $0,4 \text{ кмоль/м}^3$, если $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,13 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Решение

Подставляем данные в уравнение Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - a \cdot \ln(1 + bc) = 72,13 \cdot 10^{-3} - 13,2 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 22,3 \cdot 0,4) = 41,84 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

3. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ

Контрольные задания

Студент выполняет один вариант в каждом задании. Номер варианта каждого задания выбирается по двум последним цифрам шифра, приведенного в студенческом билете и в зачетной книжке, и числу вариантов данного задания. При этом возможны следующие случаи:

1) число, задаваемое последними цифрами шифра, меньше или равно числу вариантов задания; например, последние цифры шифра 28, следовательно, необходимо выполнить 28-й вариант 1-го задания;

2) число, задаваемое последними цифрами шифра, больше числа вариантов. Например, последние цифры 85, необходимо выполнить задание, номер варианта которого равен остатку от деления этого числа на число вариантов задания, т. е. в первом задании делим 85 на 35 и получаем в остатке 15, следовательно, необходимо выполнить 15-й вариант; если числа делятся без остатка, то выполняется последний вариант.

Задание 1. Энергия поверхностного слоя

1. Определите энергию Гиббса поверхности 5 г тумана воды, если поверхностное натяжение капель жидкости составляет 71.96 мДж/м^2 , а дисперсность частиц 60 мкм^{-1} . Плотность воды примите равной 0.997 г/см^3 .

2. Аэрозоль ртути сконденсировался в виде большой капли объемом 3.5 см^3 . Определите, насколько уменьшилось поверхностная энергия ртути, если дисперсность аэрозоля составляла 10 мкм^{-1} .

3. По зависимости поверхностного натяжения (σ) от температуры определить температурный коэффициент поверхностного натяжения ртути:

Температура, К	313	363	413	443
Поверхностное натяжение, Н/м	0.4797	0.4687	0.4564	0.4494

4. По зависимости поверхностного натяжения (σ) от температуры определить температурный коэффициент поверхностного натяжения метанола и полную поверхностную энергию:

Температура, К	273	283	293	303	313
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	24.5	23.5	22.6	21.8	20.9

5. По зависимости поверхностного натяжения (σ) от температуры определить графически температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола и полную поверхностную энергию:

Температура, К	353	363	373	383	393
Поверхностное натяжение $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	20.48	19.16	18.02	16.85	15.71

6. Определите поверхностное натяжение бензола при 293,313 и 343 К. Примите, что полная поверхностная энергия не зависит от температуры и для бензола равна 61.9 мДж/м^2 . температурный коэффициент $d\sigma/dT = -0.13 \text{ мДж/}(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

7. Рассчитайте полную поверхностную энергию 5 г эмульсии бензола в воде с концентрацией 55 % (масс.) и дисперсностью 3 мкм^{-1} при температуре 313 К. Плотность бензола 0.858 г/см^3 , межфазное поверхностное натяжение 26.13 мДж/м^2 , температурный коэффициент поверхностного натяжения бензола $d\sigma/dT = -0.13 \text{ мДж/}(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

8. Во сколько раз изменится запас свободной поверхностной энергии водяного тумана, если радиус его капелек увеличится от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1.2 \cdot 10^{-3}$ м при 288 К.

Задание 2. Поверхностное натяжение

1. Рассчитайте избыточное давление внутри капель бензола, равновесных с паром, если удельная поверхность системы составляет $6 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$, а поверхностное натяжение бензола 28.87 мДж/м^2 при 293 К.

2. Рассчитайте избыточное давление в капле воды (за счет кривизны) с удельной поверхностью $3 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ при температуре 313 К, если поверхностное натяжение воды при 298 К составляет 71.96 мДж/м^2 , а температурный коэффициент поверхностного натяжения воды $d\sigma/dT = -0.16 \text{ мДж/}(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

3. Рассчитайте капиллярное давление в ртути с дисперсностью 1 мкм^{-1} , если поверхностное натяжение ртути составляет 0.475 Дж/м^2 .

4. Найдите поверхностное натяжение жидкости, если в капилляре с диаметром 2 мм , если она поднимается на высоту 15 мм . Плотность жидкости 0.998 г/см^3 , краевой угол мениска равен 0° . Сделайте предположение о природе жидкости.

5. Для определения поверхностного натяжения воды взвешивают капли, отрывающиеся от капилляра, и измеряют диаметр капли в момент ее отрыва. Оказалось что масса 318 капель воды равна 5 г , а диаметр шейки капли – 0.7 мм . Рассчитайте поверхностное натяжение воды.

6. Поверхностное натяжение жидкости, смачивающей стекло, измеряют, определяя высоту между уровнями двух менисков в U – образной капиллярной трубке; диаметры капилляров колен трубки равны 1 и 10 мм . Рассчитайте поверхностное натяжение жидкости с плотностью 0.998 г/см^3 , зная, что разность двух уровней менисков в капиллярах составляет 9 мм .

7. На какую высоту поднимается вода между двумя вертикальными стеклянными пластинками, частично погруженными в эту жидкость, если расстояние между ними 0.5 мм . Плотность и поверхностное натяжение воды соответственно равны 0.997 г/см^3 и 71.96 мДж/м^2 . Краевой угол θ примите равным 0° .

8. Между двумя параллельными пластинками находится слой воды толщиной 0.5 мкм . Рассчитайте давление, сжимающее пластины. Если угол смачивания $\theta = 0^\circ$, поверхностное натяжение воды равно 71.96 мДж/м^2 . Определите силу, которую необходимо приложить для отрыва пластин друг от друга, если размер каждой $10 \times 10 \text{ см}$.

9. Найдите поверхностное натяжение анилина, если с помощью сталагмометра Траубе получены следующие данные: число капель анилина 42 , плотность его $\rho = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, число капель воды 18 . Температура опыта 288 К , поверхностное натяжение воды $\sigma_0 = 73.26 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$.

Задание 3. Адсорбционное равновесие

1. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела водного раствора с воздухом при 273 К и концентрации $c = 0.1 \text{ кмоль/м}^3$, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского:

$$\sigma = \sigma_0 - 16.7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21.5c)$$

2. Найдите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 273 К и концентрации 0.5 кмоль/м^3 по константам Шишковского: $a = 12.5 \cdot 10^{-3}$ и $b = 7.73$.

3. Используя уравнение Ленгмюра, вычислить адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 293 К и концентрации $c = 0.1$ кмоль/м³, если известны константы уравнения Шишковского: $a = 12.8 \cdot 10^{-3}$, $b = 7.16$.

4. Вычислите по формуле Ленгмюра величину адсорбции изоамилового спирта концентрации $c = 0.1$ кмоль/м³ на поверхности раздела водный раствор – воздух при 292 К по данным константам: $\Gamma_{\infty} = 8.7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м², $b = 42$.

5. Используя уравнение Ленгмюра, вычислить величину адсорбции азота на цеолите при давлении $p = 2.8 \cdot 10^2$ н/м², $\Gamma_{\infty} = 38.9 \cdot 10^{-3}$ кг/кг, а $b = 0.156 \cdot 10^{-2}$.

6. Найти площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном слое анилина на поверхности его водного раствора, если предельная адсорбция $\Gamma_{\infty} = 6.0 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м².

7. По константам уравнения Ленгмюра $\Gamma_{\infty} = 182 \cdot 10^{-3}$ и $b = 0.1 \cdot 10^{-2}$ рассчитать и построить кривую адсорбции углекислого газа на активированном угле в пределах следующих равновесных давлений газа: $10 \cdot 10^{-2}$ - $400 \cdot 10^2$ н/м².

8. Используя константы эмпирического уравнения Фрейндлиха $\beta = 1.6 \cdot 10^{-3}$ и $\alpha = 0.48$, построить кривую адсорбции углекислого газа на активированном угле при 271 К в интервале давлений от $2 \cdot 10^2$ до $30 \cdot 10^2$ н/м².

Задание 4. Ионообменная адсорбция

1. В 200 мл 0.12 н. раствора NaOH ввели 5 г воздушно-сухого сильнокислотного катионита в H⁺-форме. После установления равновесия отфильтровали 100 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 20 мл 0.12 н. раствора HCl. Определите полную обменную емкость катионита.

2. В 150 мл раствора H₂SO₄ с концентрацией 0.110 моль/л ввели 3 г сильноосновного анионита в OH⁻-форме. После установления равновесия ионного обмена отобрали 50 мл раствора, для нейтрализации которого потребовалось 22 мл раствора KOH концентрацией 0.05 моль/л. Рассчитайте полную обменную емкость анионита.

3. Полная обменная емкость сухого сульфокатионита КУ-2-8 в Na⁺-форме равна 4,8 моль/кг. Определите предельно возможное количество (в г) кобальта(II) и бария(II), которое может сорбировать из соответствующих растворов 1 кг исходного ионита.

4. Полная обменная емкость анионита АВ-17-8 в Cl⁻-форме равна 4/2 моль/кг. Рассчитайте предельно возможное количество (в г) кобальта(II) и золота(III), которое может сорбировать 1 кг исходного ионита из растворов хлороводородной кислоты, если указанные элементы находятся в виде комплексных анионов [CoCl₄]²⁻ и [AuCl₄]⁻.

5. Рассчитайте количество сульфокатионита в H⁺-форме и анионита в OH⁻-форме, необходимое для очистки 1000 м³ природной воды, содержащей

0.025 г/л NaCl, 0.04 г/л MgSO₄, 0.12 г/л Ca(HCO₃)₂. Полная обменная емкость катионита 4.2 моль/кг, анионита – 3.5 моль/кг.

6. Определите, какое количество (в кг) морской воды можно обессолить с помощью хроматографических колонок, содержащих 1 кг катионита и 1 кг анионита, если динамическая обменная емкость каждого ионита равна 3.5 моль/кг. Концентрация солей, преобладающих в воде, в % (масс.): NaCl - 2.74, MgCl₂ - 0.33, MgSO₄ - 0.23.

7. Ввели 3 г полистирольного сульфокатионита в H⁺-форме, полная обменная емкость которого 5.12 моль/кг, в 0.2 л водного раствора CsCl исходной концентрации 8·10⁻² моль/л. Определить равновесные концентрации ионов H⁺ и Cs⁺ в растворе и в ионите, если константа ионообменного равновесия равна K_{MH} = 2.7.

8. В раствор, содержащий 0,028 моль/л RbCl, ввели 5 г формальдегидного сульфокатионита в Na⁺-форме и смесь выдержали до достижения равновесия ионного обмена. Рассчитайте, какая часть рубидия будет адсорбироваться, если константа равновесия K_{Rb/Na} = 4/3, полная обменная емкость 3,5 моль/кг (Na⁺-форма ионита), объем раствора 0.21 л.

Задание 5. Дисперсные системы

1. Вычислите удельную поверхность золя сернистого мышьяка, средний диаметр частицы которого равен 120·10⁻⁹ м, а плотность ρ = 3.43·10³ кг/м³ (ответ дайте в м⁻¹ и м²/кг).

2. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность которого ρ = 2.5·10³ кг/м³), если ее частицы принять шарообразными и средний диаметр частиц равным 0.5·10⁻⁶ м. Суспензию считать монодисперсной.

3. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала 20 нм, а второго 100 нм. Какой из двух материалов имеет большую удельную поверхность и во сколько раз?

4. Наночастицы золота известны своими каталитическими свойствами. Сколько наночастиц состава Au₈ можно получить из 2.5 см³ металла? Плотность золота составляет 19.3 г/см³.

5. Наночастица, содержащая 55 атомов золота, имеет диаметр 1.4 нм. Оцените радиус атома золота, считая, что атомы в наночастице занимают 70 % ее объема.

6. Чему будет равна температура плавления порошка железа дисперсностью 10⁷ м⁻¹, если справочная температура плавления железа 1806 К, величина поверхностного натяжения 2.3 Дж/м², а теплота плавления 13.8 кДж/моль?

7. Чему будет размер частиц меди, если температура плавления медного порошка снизилась на 100 градусов по сравнению со справочной? Принять поверхностное натяжения меди 1.43 Дж/м², а теплоту плавления 13.05 кДж/моль.

8. Насколько снизится температура плавления натрия по сравнению со справочной (370.3 К), если после диспергирования средний размер частиц составил $5 \cdot 10^{-7}$ м? Принять поверхностное натяжение равным 0.25 Дж/м², а теплоту плавления 2.6 кДж/моль.

9. Рассчитайте температуру плавления кальция, состоящего из частиц дисперсностью $2 \cdot 10^8$ м⁻¹? Теплота плавления кальция 8.66 кДж/моль, поверхностное натяжение равным 1.4 Дж/м².

10. Справочная температура плавления свинца 600.6 К. Произойдет ли его плавление при 473 К, если дисперсность его порошка составляет $2 \cdot 10^8$ м⁻¹? Теплота плавления свинца 4.77 кДж/моль, величина поверхностного натяжения равным 0.56 Дж/м².

11. Изменится ли реакционная способность порошкообразной меди, если средний размер частиц составит 2 нм и 2 мкм? Поверхностное натяжение составляет 1.356 Дж/м².

12. Считая, что активность гетерогенного катализатора пропорциональна его поверхности, определите, во сколько раз надо уменьшить размер частиц катализатора, чтобы сократить его количество в 4 раза, но сохранить активность. Частицы считайте сферическими.

13. Определите температуру замерзания тонкораспыленной воды, размером 3 нм. Справочная теплота плавления $6,02$ кДж/моль, поверхностное натяжение 0.072 Дж/м.

4. ВОПРОСЫ ДЛЯ ЗАЧЕТА

1. Дисперсность и термодинамические свойства тел.
2. Классификация дисперсных систем по степени дисперсности, агрегатному состоянию и взаимодействию между дисперсной фазой и дисперсионной средой.
3. Термодинамика поверхностных явлений.
4. Поверхностная энергия и поверхностное натяжение на границе раздела фаз.
5. Виды сорбции. Тепловые эффекты при адсорбции.
6. Влияние температуры на состояние адсорбционного равновесия. Десорбция.
7. Изотермы адсорбции. Уравнение мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра и его анализ.
8. Эмпирическое уравнение Фрейндлиха.
9. Полимолекулярная адсорбция.
10. Фундаментальное уравнение Гиббса. Поверхностная активность. Поверхностно-активные и инактивные вещества, поверхностно-инактивные вещества.
11. Уравнение Шишковского. Правило Траубе.
12. Адсорбция неэлектролитов. Правило уравнивания полярностей П. А. Ребиндера.
13. Гидрофильные и гидрофобные поверхности.
14. Адсорбция на гладких поверхностях и пористых адсорбентах.
15. Адгезия. Работа адгезии и когезии.
16. Смачивание и растекание жидкостей. Влияние адсорбционных слоев на смачивание.
17. Капиллярные явления.
18. Адсорбция электролитов. Правило Фаянса–Паннета–Пескова.
19. Ионный обмен. Природные и искусственные иониты.
20. Использование ионного обмена в водоподготовке, в технологии обработки водного сырья и очистке сточных вод в пищевой промышленности.
21. Иониты. Классификация.
22. Строение мицелл коллоидных ПАВ.
23. Явление солюбилизации.
24. Основные факторы, влияющие на критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Методы определения ККМ.
25. Проблема устойчивости дисперсных систем. Седиментационная устойчивость. Агрегативная устойчивость.

Локальный электронный методический материал

Василий Анатольевич Слежкин

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ В ПИЩЕВОЙ
БИОТЕХНОЛОГИИ

Редактор С. Кондрашова

Корректор Т. Звада

Уч.-изд. л. 2,4. Печ. л. 2,1.

Издательство федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Калининградский
государственный технический университет».
236022, Калининград, Советский