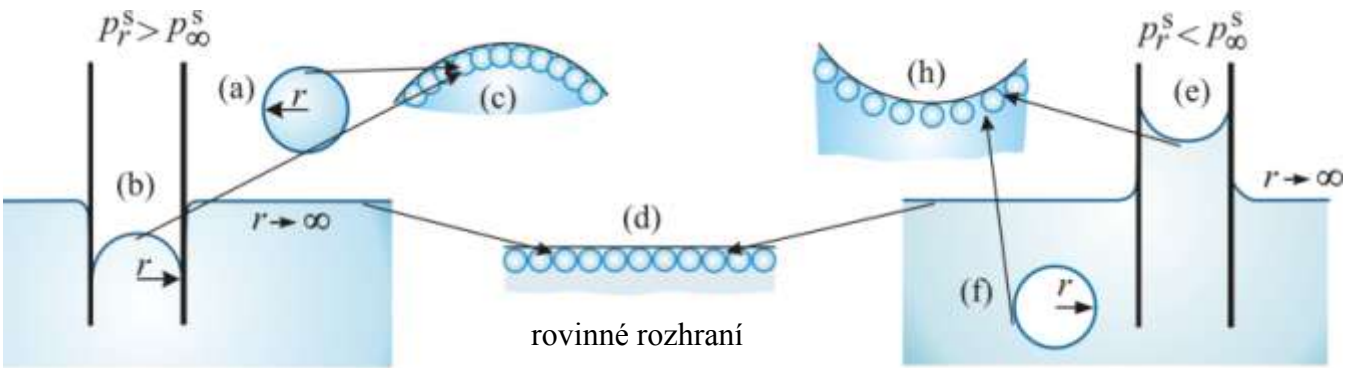
Vliv zakřivení na tlak nasycené páry

konvexní rozhraní

konkávní rozhraní



rovinné rozhraní

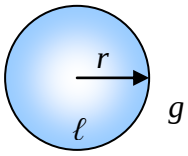
$$\boldsymbol{R}\,T\,\ln\frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = \pm\frac{2\,\gamma\,V_{\mathrm{m}}^{(\ell,\mathrm{s})}}{r}$$

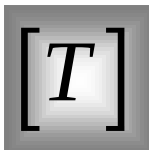
$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}} = -\ S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}}\ \mathrm{d}T^{\mathrm{i}} + V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}}\ \mathrm{d}p^{\mathrm{i}} \qquad \text{a} \qquad \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}} = -\ S_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}\ \mathrm{d}T^{\mathrm{e}} + V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}\ \mathrm{d}p^{\mathrm{e}}$$

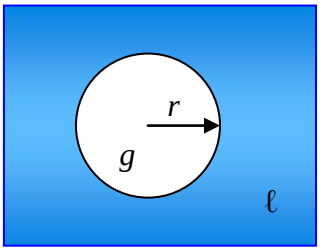
$$\mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{i}} = \mathrm{d}G_{\mathrm{m}}^{\mathrm{e}}$$

$$p^{\mathrm{i}} - p^{\mathrm{e}} = \frac{2\gamma}{r} \quad , \quad \mathrm{d}p^{\mathrm{i}} - \mathrm{d}p^{\mathrm{e}} = \mathrm{d}\left(\frac{2\gamma}{r}\right) \quad , \quad V_{\mathrm{m}}^{(\ell)} << V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} \ , \ V_{\mathrm{m}}^{(\mathrm{g})} = \frac{\boldsymbol{R}T}{p^{(\mathrm{g})}}$$

Rovnováha mezi kapalinou se zakřiveným povrchem a párou. Kelvinova rovnice







Kulovitá kapka kapaliny v parní fázi fáze i = kapalina (ℓ)	Kulovitá bublina plynu v kapalině fáze i = plyn (g)
$p^{\ell} - p^{\mathrm{g}} = \frac{2\gamma}{r}$	$p^{\mathrm{g}} - p^{\ell} = \frac{2\gamma}{r}$
$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} \cdot \mathrm{d}p^{\mathrm{g}} = V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \mathrm{d}p^{\ell} = V_{\mathrm{m}}^{\ell} \left(\mathrm{d}p^{\mathrm{g}} + \mathrm{d}(\frac{2\gamma}{r})\right)$	$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} \cdot \mathrm{d}p^{\mathrm{g}} = V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \mathrm{d}p^{\ell} = V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \left(\mathrm{d}p^{\mathrm{g}} - \mathrm{d}(\frac{2\gamma}{r})\right)$
$(V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} - V_{\mathrm{m}}^{\ell}) \cdot \mathrm{d}p^{\mathrm{g}} = V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \mathrm{d}(\frac{2\gamma}{r})$	$(V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}} - V_{\mathrm{m}}^{\ell}) \cdot \mathrm{d}p^{\mathrm{g}} = -V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \mathrm{d}(\frac{2\gamma}{r})$
$\frac{\boldsymbol{R}T}{p^{\mathrm{g}}} \cdot \mathrm{d}p^{\mathrm{g}} = V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \mathrm{d}(\frac{2\gamma}{r})$	$\frac{\boldsymbol{R}T}{p^{\mathrm{g}}} \cdot \mathrm{d}p^{\mathrm{g}} = -V_{\mathrm{m}}^{\ell} \cdot \mathrm{d}(\frac{2\gamma}{r})$
Kelvinova rovnice	
$\boldsymbol{R}T \cdot \ln \frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = \frac{2\,\gamma \cdot V_{\mathrm{m}}^{\ell}}{r}$	$\boldsymbol{R}T \cdot \ln \frac{p_r^{\mathrm{s}}}{p_\infty^{\mathrm{s}}} = -\frac{2\,\gamma \cdot V_{\mathrm{m}}^{\ell}}{r}$

Tab.2-1 *Laplaceův tlak a tenze páry nad zakřiveným rozhraním pro kapky vody různé velikosti*

poloměr kapky r (m)	disperzita systému	**Laplaceův tlak (kPa)** $p^{\ell} - p^{\mathrm{g}} = \frac{2\gamma}{r}$	**Tlak nasycené páry (kPa) Kelvinova rovnice**	
			$p_r^{\mathrm{s}} / p_\infty^{\mathrm{s}}$	$p_r^{\mathrm{s}} - p_\infty^{\mathrm{s}}$
1.10^{-4}	makrodisperzní	1,4	1,0000106	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
1.10^{-6}	mikrodisperzní	144	1,001064	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
1.10^{-8}	koloidně disperzní	14400	1,11233	0,263
5.10^{-9}	koloidně disperzní	28800	1,23715	0,552
1.10^{-9}	analyticky disperzní	144000	2,89805	2,092

2♥5. Tlak páry nad kapkou

Vypočítejte tlak páry nad kapičkami *n*-hexanu o průměru 0,08 μm, víte-li, že povrchové napětí *n*-hexanu při teplotě 20°C je 18,46 mN/m, jeho hustota 0,6595 g cm^{-3} a molární hmotnost 86,2 g/mol. Výparné teplo *n*–hexanu má hodnotu 28,85 kJ/mol a jeho normální bod varu je 68,7°C.

$\Delta_{výp}H$ = 28,85 kJ/mol
T_{nbv} = 341,85 K , $p^s_\infty(T_{nbv})$ = 101,325 kPa
$d = 8\cdot10^{-8}$ m, $r = 4\cdot10^{-8}$ m,
T = 293,15 K
ρ = 0,6595 g cm^{-3} = 659,5 kg m^{-3}
M = 86,2 g/mol
γ = 18,46 mN/m = 0,01846 N/m

Kelvinova rovnice
$$\boldsymbol{R}T\cdot\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty}=\frac{2\gamma V^{(\ell)}_m}{r}\quad,\quad V^{(\ell)}_m=\frac{M}{\rho}$$

p^s_∞ - výpočet z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice

$$\ln\frac{p^s_\infty(T)}{p^s_\infty(T_{nbv})}=\frac{\Delta_{výp}H}{\boldsymbol{R}}\left(\frac{1}{T_{nbv}}-\frac{1}{T}\right)=\frac{28,85\cdot10^3}{8,314}\left(\frac{1}{341,85}-\frac{1}{293,15}\right)=-1,686317$$

$$p^s_\infty(293,15)=0,1852\cdot101,325=18,7654\text{ kPa}$$

Pak
$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty}=\frac{2\gamma M}{\boldsymbol{R}Tr\rho}=\frac{2\cdot0,01846\cdot0,0862}{8,314\cdot293,15\cdot4\cdot10^{-8}\cdot659,5}=0,049514$$

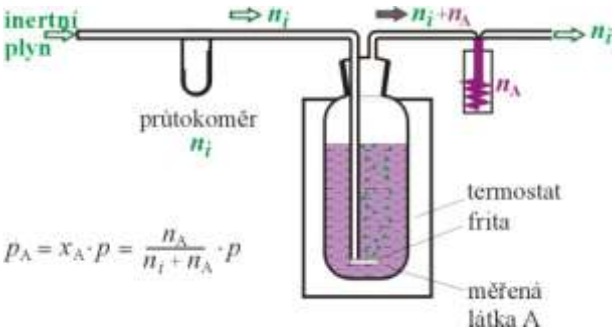
$$p^s_r=1,0507606\cdot p^s_\infty=1,0507606\cdot18,765=\underline{19,718\text{ kPa}}$$

2♥7. Tlak páry nad kapkou

Odhadněte průměr kapek do nichž je při teplotě 32°C a tlaku 102 kPa rozptýlena kapalina o molární hmotnosti 115 g mol^{-1}, povrchovém napětí 36 mN m^{-1} a hustotě 0,825 g cm^{-3}. Tlak páry kapaliny dispergované do malých kapek má při teplotě 32°C hodnotu 14,57 kPa. Při měření tlaku nasycené páry saturační metodou při uvedené teplotě a konstantním celkovém tlaku 102 kPa bylo zjištěno, že do 0,252 molů dusíku přešlo 0,041 molů par měřené látky.

---

p^s_r = 14,57 kPa
p = 102 kPa
T = 305,15 K
ρ_A = 0,825 g cm^{-3} = 825 kg m^{-3}
M_A = 115 g/mol = 0,115 kg/mol
γ_A = 36 mN/m = 0,036 N/m
n_{N2} = 0,252 , n_A = 0,041
A = měřená kapalina



Tlak nasycené páry nad rovným povrchem:

Daltonův zákon: $$p_A=p^s_\infty=x_A\cdot p=\frac{n_A}{n_A+n_{N2}}\cdot p=\frac{0,041}{0,041+0,252}\cdot102=14,273\text{ kPa}$$

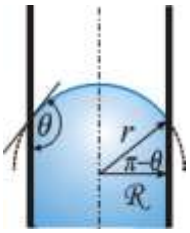
Kelvinova rovnice
$$\boldsymbol{R}T\cdot\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty}=\frac{2\gamma V^{(\ell)}_m}{r}\quad,\quad V^{(\ell)}_m=\frac{M}{\rho}$$

$$r=\frac{2\gamma M}{\boldsymbol{R}T\cdot\rho\cdot\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty}}=\frac{2\cdot0,036\cdot0,115}{8,314\cdot305,15\cdot825\cdot\ln\frac{14,57}{14,273}}=1,92\cdot10^{-7}\text{ m}$$

$$\underline{d=3,84\cdot10^{-7}\text{ m}}$$

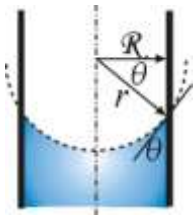
špatně smáčející
kapalina
v kapiláře

$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos(\pi-\theta)} = -\frac{\mathcal{R}}{\cos\theta}$$



dobře smáčející
kapalina
v kapiláře

$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos\theta}$$



$$\left(\cos(\pi-\theta) = \cos\pi\cos\theta + \sin\pi\sin\theta = -\cos\theta\right)$$

Laplaceova-Youngova rovnice

$$p^{(\ell)} - p^{(g)} = -\frac{2\gamma}{\mathcal{R}}\cdot\cos\theta \quad (\cos\theta < 0)$$

$$p^{(\ell)} - p^{(g)} = -\frac{2\gamma}{\mathcal{R}}\cdot\cos\theta \quad (\cos\theta > 0)$$

Kelvinova rovnice

$$\boldsymbol{R}T\ \ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2\ \gamma\cdot V_m^\ell}{\mathcal{R}}\cdot\cos\theta$$

$$\boldsymbol{R}T\ \ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2\ \gamma\cdot V_m^\ell}{\mathcal{R}}\cdot\cos\theta$$

Pevná látka
s konvexním povrchem

$$\boldsymbol{R}T\ \ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = +V_m^{(s)}\cdot\gamma_{sg}\cdot\frac{2}{r}$$

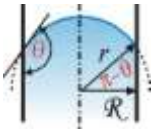
Pevná látka
s konkávním povrchem

$$\boldsymbol{R}T\ \ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -V_m^{(s)}\cdot\gamma_{sg}\cdot\frac{2}{r}$$

2♥8. Tlak páry nad konvexním povrchem

Tlak nasycené páry kapaliny o molární hmotnosti 163 g mol^{-1} při teplotě 35°C je 5,42 kPa, její povrchové napětí 62 mN m^{-1} a hustota 0,679 g cm^{-3}. Vypočítejte tlak páry této kapaliny v kapilárním póru o průměru 0,3 μm, je-li úhel smáčení je 134°.

$\mathcal{D}$ = 0,3 μm = 3·10^{-7} m, $\mathcal{R}$ = 1,5·10^{-7} m,
T = 308,15 K
ρ = 0,679 g cm^{-3} = 679 kg m^{-3}
M = 163 g/mol
γ = 62 mN/m = 0,01846 N/m
p_∞^s = 5,42 kPa
θ = 134°



$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos(\pi-\theta)} = -\frac{\mathcal{R}}{\cos\theta}$$

Kelvinova rovnice $\quad \boldsymbol{R}T\cdot\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2\,\gamma\,V_m^{(\ell)}}{\mathcal{R}}\cdot\cos\theta$

$$\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2\,\gamma\,M}{\boldsymbol{R}T\cdot\mathcal{R}\cdot\rho}\cdot\cos\theta = -\frac{2\cdot 0{,}062\cdot 0{,}163}{8{,}314\cdot 308{,}15\cdot 1{,}5\cdot 10^{-7}\cdot 679}\cdot\cos 134 = 0{,}0530806$$

$$p_r^s = 1{,}05528\cdot p_\infty^s = 1{,}05528\cdot 5{,}42 = 5{,}71962\ \text{kPa} = \underline{5{,}72\ \text{kPa}}$$

2♥10. Tlak nasycené páry nad konkávním povrchem

Porovnejte, o kolik procent se při teplotě 30°C a atmosférickém tlaku 98 kPa liší tlak páry 1,1-dichlorethanu od jeho tlaku nasycené páry při této teplotě

(a) v bublině v kapalině (průměr 10^{-7} m)

(aa) nad kapalinou v kapiláře o vnitřním průměru 10^{-7} m (úhel smáčení má hodnotu 5°),

(aaa) nad kapalinou v kapiláře o vnitřním průměru 10^{-7} m (úhel smáčení má hodnotu 35°),

(b) nad kapičkami o stejném průměru

Tlak nasycené páry 1,1–dichlorethanu při teplotě 30°C je 37 kPa, molární objem 85,3 $cm^3\ mol^{-1}$, povrchové napětí 23,6 mN m^{-1} a viskozita 0,43 mPa s. Pro molární hmotnost použijte hodnotu 99 g mol^{-1}.

T =303,15 K

M = 99 g mol^{-1}

p^s_∞ = 37 kPa

$V^{(\ell)}_m$ = 85,3 $cm^3\ mol^{-1}$

γ = 23,6 mN/m = 0,0236 N/m

(a) bublina $d = 1\cdot10^{-7}$ m , $r = 5\cdot10^{-8}$ m

$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = -\frac{2\gamma V^{(\ell)}_m}{\boldsymbol{R}T\cdot r} = -\frac{2\cdot0{,}0236\cdot85{,}3\cdot10^{-6}}{8{,}314\cdot303{,}15\cdot5\cdot10^{-8}} = -0{,}031949$$

$$\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = 0{,}96856$$

rozdíl p^s_r a p^s_∞ v %: $\frac{p^s_r - p^s_\infty}{p^s_\infty}\cdot100 = \left(\frac{p^s_r}{p^s_\infty}-1\right)\cdot100 = (0{,}96856-1)\cdot100 = \underline{-3{,}14\%}$

(aa) kapilára $\mathcal{D} = 1\cdot10^{-7}$ m, $\mathcal{R} = 5\cdot10^{-8}$ m, $\theta = 5°$

Kelvinova rovnice

$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = -\frac{2\gamma V^{(\ell)}_m}{\boldsymbol{R}T\cdot\mathcal{R}}\cdot\cos\theta = -\frac{2\cdot0{,}0236\cdot85{,}3\cdot10^{-6}}{8{,}314\cdot303{,}15\cdot5\cdot10^{-8}}\cdot\cos 5 = -0{,}031827$$

$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos\theta}$$

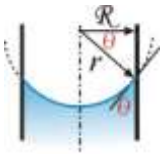
$$\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = 0{,}96867$$

rozdíl p^s_r a p^s_∞ v %: $\frac{p^s_r - p^s_\infty}{p^s_\infty}\cdot100 = \left(\frac{p^s_r}{p^s_\infty}-1\right)\cdot100 = (0{,}96867-1)\cdot100 = \underline{-3{,}13\%}$

(aaa) kapilára $\mathcal{D} = 1\cdot10^{-7}$ m, $\mathcal{R} = 5\cdot10^{-8}$ m, $\theta = 35°$

Kelvinova rovnice

$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = -\frac{2\gamma V^{(\ell)}_m}{\boldsymbol{R}T\cdot\mathcal{R}}\cdot\cos\theta = -\frac{2\cdot0{,}0236\cdot85{,}3\cdot10^{-6}}{8{,}314\cdot303{,}15\cdot5\cdot10^{-8}}\cdot\cos 35 = -0{,}026171$$



$$r = \frac{\mathcal{R}}{\cos\theta}$$

$$\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = 0{,}97417$$

rozdíl p^s_r a p^s_∞ v %: $\frac{p^s_r - p^s_\infty}{p^s_\infty}\cdot100 = \left(\frac{p^s_r}{p^s_\infty}-1\right)\cdot100 = (0{,}97417-1)\cdot100 = \underline{-2{,}58\%}$

(b) kapka $d = 1\cdot10^{-7}$ m , $r = 5\cdot10^{-8}$ m

$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = \frac{2\gamma V^{(\ell)}_m}{\boldsymbol{R}T\cdot r} = \frac{2\cdot0{,}0236\cdot85{,}3\cdot10^{-6}}{8{,}314\cdot303{,}15\cdot5\cdot10^{-8}} = 0{,}031949$$

$$\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = 1{,}032465$$

rozdíl p^s_r a p^s_∞ v %: $\frac{p^s_r - p^s_\infty}{p^s_\infty}\cdot100 = \left(\frac{p^s_r}{p^s_\infty}-1\right)\cdot100 = (1{,}032465-1)\cdot100 = \underline{3{,}25\%}$

Důsledky rozdílu *tlaků nasycené páry* nad zakřiveným a rovinným rozhraním

konvexní povrch

- příčina nestability disperzních systémů:

zvětšování kapek (*izotermní destilace*) $\Longrightarrow$ zánik disperzního systému

2*2 ***Vliv elektrického náboje na povrchové napětí a tlak páry nad kapkou.*** Při teplotě 298 K vypočítejte relativní přesycení vodní páry (p_r^s / p_∞^s) pro různé poloměry kapky (a) bez náboje, (b) nesoucí jeden a tři elementární náboje. Jak ovlivní náboj kapky kondenzaci páry?

Ř e š e n í:

a) Pro relativní tenzi páry nad nenabitou kapkou platí Kelvinova rovnice

$$\boldsymbol{R}T \cdot \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \frac{2\,g \cdot V_m^l}{r}$$

Při teplotě 298 K má povrchové napětí vody hodnotu 0,07181 N/m, hustota je 996,94 kg/m^3, molární hmotnost 0,018 kg/mol. Příklad výpočtu pro r = 1 nm:

$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \frac{2\,g \cdot M}{\boldsymbol{R}\,T \cdot r \cdot r} = \frac{2 \cdot 0{,}07181 \cdot 0{,}018}{8{,}314 \cdot 298 \cdot 996{,}94 \cdot 1 \cdot 10^{-9}} = 1{,}04663 \quad , \qquad \boxed{\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = 2{,}848}$$

Stejně byly vypočteny i ostatní hodnoty poměru tlaku páry nad kapkami o poloměru r ku tlaku nasycené páry nad kapalinou s rovinným povrchem v závislosti na poloměru kapky pro nenabitou kapku (křivka **¡**), uvedené v grafu.

b) Povrchové napětí nabité kapky je menší než kapky nenabité: (rov. (3.1-17), str.55)

$$g' = g - \frac{Q^2}{64\,p^2 \cdot e_o \cdot r^3}$$

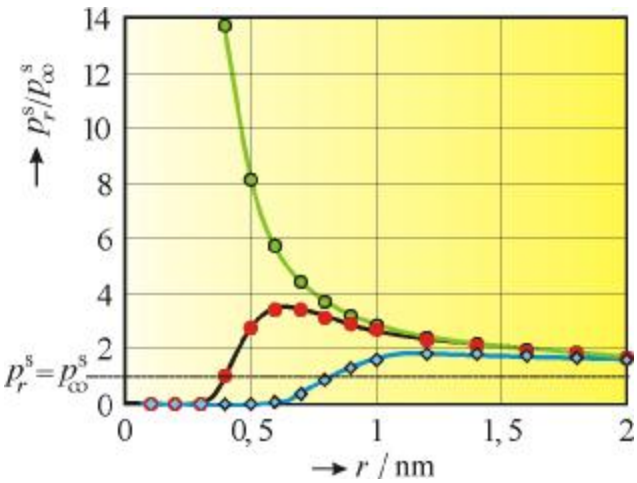
Relativní tlak páry nad nabitou kapkou:

$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \frac{M}{\boldsymbol{R}\,T.r}\left(\frac{2\,g}{r} - \frac{Q^2}{32\,p^2 \cdot e_o \cdot r^4}\right)$$

Pro kapku o poloměru 1 nm, která nese jeden elementární náboj (Q = 1,602.10^{-19} C) platí:

$$\ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \frac{0{,}018}{8{,}314 \cdot 298 \cdot 996{,}94} \cdot \left(\frac{2 \cdot 0{,}07181}{1 \cdot 10^{-9}} - \frac{(1{,}602 \cdot 10^{-19})^2}{32\,p^2 \cdot 8{,}854 \cdot 10^{-12} \cdot (1 \cdot 10^{-9})^4}\right) = 0{,}97974$$

$$\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = 2{,}664$$



Náboj kapky silně ovlivňuje tenzi páry nad kapkou, zvláště v oblasti malých rozměrů (do $r \cong 1$ nm)

- ● - kapka bez náboje
- ● - kapka s jedním nábojem (Q = 1,602.10^{-19} C)
- ◆ - kapka se třemi náboji (Q = 4,806.10^{-19} C)

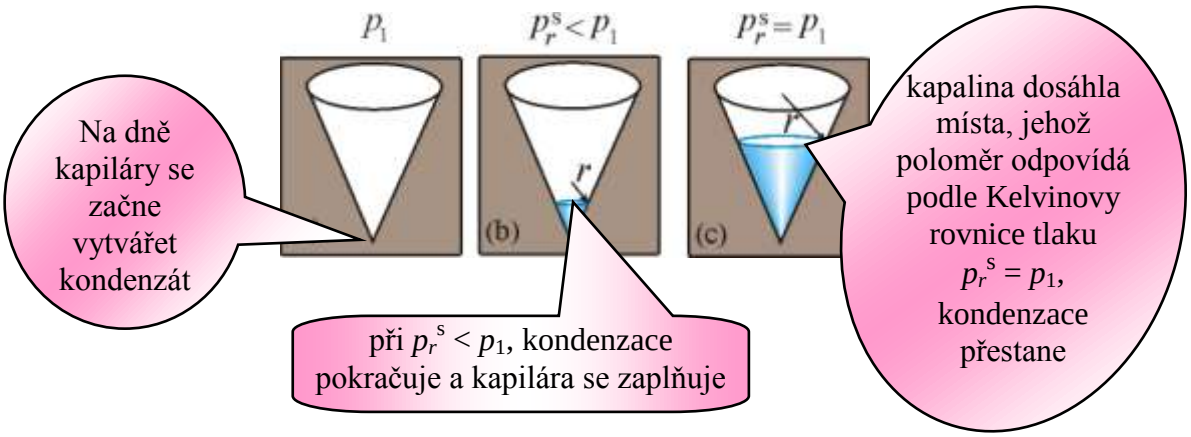
Nejsou-li v soustavě přítomny ionty, mohou se tvořit zárodky (např. kapičky o r = 1 nm) pouze při značném přesycení ($p_r^s / p_\infty^s \approx 3$).

Za přítomnosti nábojů, např. volných iontů v atmosféře páry, jejíž tlak je větší než tlak odpovídající maximu křivky (p_r^s/p_∞^s) vs. r, vznikají kapičky kapalné fáze kondenzací na iontech a samovolně rostou v celém rozsahu rozměrů. Význam přítomnosti iontů při tvorbě nové fáze může být demonstrován ve Wilsonově mlžné komoře.

konkávní povrch

Kapilární kondenzace- kondenzace páry v kapilárách při nižším tlaku než na rovném povrchu

Konická kapilára v páře o tlaku p_1.



Vzrůst nebo pokles tlaku p_1 vede k dalšímu plnění nebo vyprazdňování kapiláry.

kapiláry jiných tvarů: $\kappa = 1/\mathcal{R}_1 + 1/\mathcal{R}_2$.
pro válcovité trubky na obou koncích otevřené $\mathcal{R}_1 = \mathcal{R}_{\text{kapiláry}}$, $\mathcal{R}_2 \to \infty$
nebo pro meniskus kapaliny mezi dvěma plochými deskami $\mathcal{R}_1 = r = \mathcal{R}/\cos\theta$, $\mathcal{R}_2 \to \infty$

Adsorpční hystereze

U pevných pórovitých látek s otevřenými válcovitými póry nebo s tzv. lahvovitými póry

Úloha 2♥11. Kapilární kondenzace

Při jakém tlaku začne za teploty 32°C kondenzovat pára ve válcovitých pórech o průměru $6\cdot10^{-8}$ m, které jsou (a) na jednom konci uzavřeny (mají tvar zkumavky), (b) na obou koncích otevřeny? Molární objem látky v kapalném stavu při teplotě 32°C je 183 $cm^3\ mol^{-1}$, tlak nasycené páry 3,56 kPa a povrchové napětí 63,5 mN m^{-1}. Pro úhel smáčení byla zjištěna hodnota 8,4°.

T =305,15 K
p_∞^s = 3,56 kPa
$\mathcal{D} = 6\cdot10^{-8}$ m, $\mathcal{R} = 3\cdot10^{-8}$ m,

γ = 63,5 mN m^{-1} = 0,0635 N m^{-1}
θ = 8,4°
$V_m^{(\ell)}$ = 183 $cm^3\ mol^{-1}$

(a) zkumavkovitý pór - Kelvinova rovnice

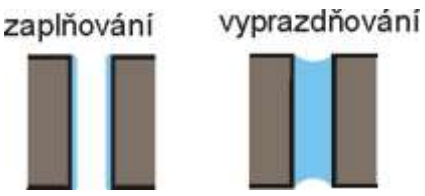
$$\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2\gamma V_m^{(\ell)}}{\boldsymbol{R}T\cdot\mathcal{R}}\cdot\cos\theta = -\frac{2\cdot0,0635\cdot183\cdot10^{-6}}{8,314\cdot305,15\cdot3\cdot10^{-8}}\cdot\cos8,4 = -0,302083$$

$$\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = 0,73928 \quad , \quad p_r^s = 0,73928\cdot p_\infty^s = 0,73928\cdot3,56 = \underline{2,632\text{ kPa}}$$

(b) Pro válcovitý pór na obou koncích otevřený - jeden z poloměrů křivosti nekonečně velký a pro křivost menisku platí: $\kappa = 1/\mathcal{R}$.

$$\ln\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{\gamma V_m^{(\ell)}}{\boldsymbol{R}T\cdot\mathcal{R}} = -\frac{0,0635\cdot183\cdot10^{-6}}{8,314\cdot305,15\cdot3\cdot10^{-8}} = -0,15268$$

$$\frac{p_r^s}{p_\infty^s} = 0,858405, \quad p_r^s = 0,858405\cdot p_\infty^s = 0,858405\cdot3,56 = \underline{3,056\text{ kPa}}$$



Úloha 2♥12. Kapilární kondenzace

Tuhý adsorbent (pórovitá látka) má lahvovité póry. Při teplotě 27°C byla pro adsorpci par kapaliny, která má při této teplotě povrchové napětí 47 mN m^{-1}, hustotu 0,89 kg dm^{-3} a tenzi nasycené páry 5,6 kPa, naměřena izoterma s hysterezní smyčkou (odst. 4.2.3.3). Kondenzace páry v pórech začíná při tlaku 4,94 kPa, odpařování z póru při desorpci začíná při tlaku 4,24 kPa. Za předpokladu dokonalého smáčení adsorbentu adsorbátem vypočítejte jaký je průměr póru v širší a v užší části póru? Molární hmotnost adsorbátu je 118,5 g mol^{-1}.

T =300,15 K

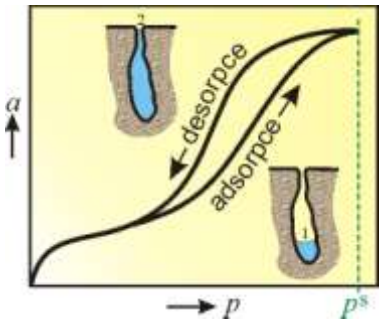
p^s_{r1} = 4,94 kPa , p^s_{r2} = 4,24 kPa

p^s_∞ = 5,6 kPa

γ = 47 mN m^{-1} = 0,047 N m^{-1}

$\rho^{(l)}$ = 0,89 g cm^{-3} = 890 kg m^{-3}

M = 118,5 g mol^{-1} = 0,1185 kg mol^{-1}



$$\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty} = -\frac{2\,\gamma\,M}{\boldsymbol{R}T\cdot\mathcal{R}_1\cdot\rho}$$

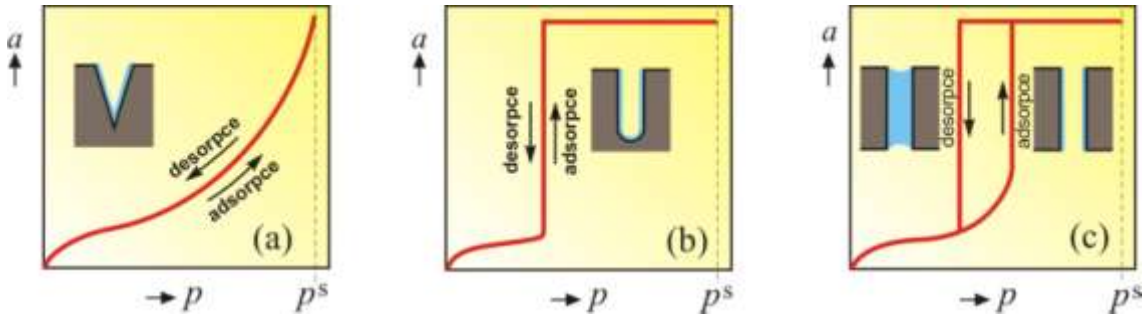
$$\mathcal{R}_1 == -\frac{2\,\gamma\,M}{\boldsymbol{R}T\cdot\rho\cdot\ln\frac{p^s_r}{p^s_\infty}} = -\frac{2\cdot 0{,}047\cdot 0{,}1185}{8{,}314\cdot 300{,}15\cdot 890\cdot\ln\frac{4{,}94}{5{,}6}} = 3{,}9995\cdot 10^{-8}\ \text{m}$$

$\mathcal{D}_1$ = 8·10^{-8} m = 80 nm

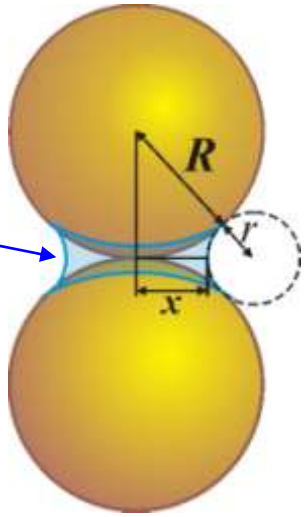
$$\mathcal{R}_2 == -\frac{2\,\gamma\,M}{\boldsymbol{R}T\cdot\rho\cdot\ln\frac{p^s_{r2}}{p^s_\infty}} = -\frac{2\cdot 0{,}047\cdot 0{,}1185}{8{,}314\cdot 300{,}15\cdot 890\cdot\ln\frac{4{,}24}{5{,}6}} = 1{,}803\cdot 10^{-8}\ \text{m}$$

$\mathcal{D}_2$ = 3,6·10^{-8} m = 36 nm

Hysterezní smyčky na adsorpčních izotermách:



Adheze práškovitých částic



Dvě pevné částice (poloměr R), obklopené parní fází.

prstenec nakondenzované kapaliny (dokonalé smáčení)

střední křivost povrchu kapaliny ($R_1 = x$, $R_2 = -r$)

$$\kappa = \frac{1}{x} - \frac{1}{r} \cong -\frac{1}{r} \qquad (r \ll x \ll R)$$

Tlak v kapalině menší o (γ/r)

Částice se navzájem přitahují silou

$$F = \mathcal{A} \cdot \Delta p, \quad \mathcal{A} = \pi x^2, \ \Delta p = \gamma/r,.$$

Chyba ve skriptech (str. 23): $= x^2 \cong 2\,\pi R$

Vyjádření x pomocí R:

$$(R+r)^2 = (x+r)^2 + R^2 \quad \Rightarrow \quad x^2 = 2\,r\,(R - x) \cong 2\,R\,r \quad (x << R)$$

$$F = \pi \cdot 2\,R\,r \cdot \frac{\gamma}{r} = 2\,\pi R\,\gamma$$

☻ závisí pouze

na velikosti částice a povrchovém, popř. mezifázovém napětí

☻ nezávisí

na zakřivení menisku ani na tlaku nasycené páry nezávisí

2*7 **Kapilární kondenzace.** Na křemenné kouli je kapilárními silami přidržována jiná podobná koule Obě jsou obklopeny vodní parou. Při jakém poloměru překoná gravitace kapilární síly? Hustota křemene je $\rho = 3$ g cm^{-3}, povrchové napětí vody $\gamma = 72$ mN m^{-1}.

Řešení:

Tíže koule je rovna kapilární síle,

$$G = 2\,\pi R\,\gamma$$

$$\tfrac{4}{3}\pi \cdot R^3 \cdot \rho \cdot g = 2\,\pi \cdot R \cdot \gamma$$

$$R = \sqrt{\frac{3 \cdot \gamma}{2 \cdot \rho \cdot g}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 0{,}072}{2 \cdot 3000 \cdot 9{,}81}} = 1{,}91 \cdot 10^{-3}\ \text{m}$$

Koule o poloměru větším než 1,9 mm spadne.

Kapilární síla – ve skutečnosti *menší*
povrch částic obvykle drsný,
kapilární kondenzace pouze v několika bodech: