# Rovnováha mezi kapalinou se zakřiveným povrchem a plynnou fází [$p$] - *Thomsonova rovnice*:

## Kontinuální fáze: pára
## Kapalina s konvexním povrchem
## ( kapky kapaliny v parní fázi, špatně smáčející kapalina v kapiláře)

$$p^{(g)} = p = \text{konst.}, \quad dp^{(g)} = 0$$

$$p^{(\ell)} - p^{(g)} = \frac{2\gamma}{r}, \quad dp^{(\ell)} = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$-S_m^{(g)} \cdot dT + V_m^{(g)} \cdot \underbrace{dp^{(g)}}_{0} = -S_m^{(\ell)} \cdot dT + V_m^{(\ell)} \cdot dp^{(\ell)}$$

$$= -S_m^{(\ell)} \cdot dT + V_m^{(\ell)} \cdot d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$-\underbrace{(S_m^{(g)} - S_m^{(\ell)})}_{\frac{\Delta_{výp} H_m}{T}} \cdot dT = V_m^{(\ell)} \cdot d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

Integrací od $r \to \infty$, $T = T_\infty$ (rovinné rozhraní) do $r$ a $T = T_r$ dostaneme.

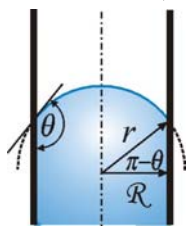
**Závislost teploty na velikosti kapek v parní fázi nebo na poloměru menisku špatně smáčející kapaliny v kapiláře:**

$$\boxed{\ln \frac{T_r}{T_\infty} = -\frac{2\ \gamma \cdot V_m^{(\ell)}}{\Delta_{výp} H_m\ r} = +\frac{2\ \gamma \cdot V_m^{(\ell)}}{\Delta_{výp} H_m\ \mathcal{R}} \cdot \cos\theta}$$

$\boxed{T_r < T_\infty}$

Úloha 2-13

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




$\boxed{\Delta_{výp} H_m > 0}$ , $\boxed{V_m^{(\ell)} > 0}$

$\boxed{T_r < T_\infty}$ $(\cos\theta < 0)$

ke kondenzaci ***zcela čisté páry*** na malé kapičky kapalné fáze nebo v úzkých kapilárách, nutno páru ochladit pod normální kondenzační teplotu $T_\infty$ - podchlazená, (*přesycená*) pára

(Wilsonova mlžná komora)

## Kontinuální fáze: pára
## Kapalina s konkávním povrchem
## (dobře smáčející kapalina v kapiláře)

$$p^{(g)} = p = \text{konst.}, \quad dp^{(g)} = 0$$

$$p^{(g)} - p^{(\ell)} = \frac{2\gamma}{r}, \quad -dp^{(\ell)} = d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$-S_m^{(g)} \cdot dT + V_m^{(g)} \cdot \underbrace{dp^{(g)}}_{0} = -S_m^{(\ell)} \cdot dT + V_m^{(\ell)} \cdot dp^{(\ell)}$$

$$= -S_m^{(\ell)} \cdot dT - V_m^{(\ell)} \cdot d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

$$-\underbrace{(S_m^{(g)} - S_m^{(\ell)})}_{\frac{\Delta_{výp} H_m}{T}} \cdot dT = -V_m^{(\ell)} \cdot d\left(\frac{2\gamma}{r}\right)$$

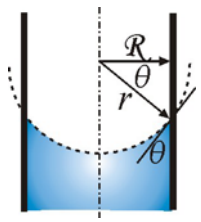
Integrací od $r \to \infty$, $T = T_\infty$ (rovinné rozhraní) do $r$ a $T = T_r$ dostaneme

**Závislost teploty na poloměru menisku dobře smáčející kapaliny v kapiláře:**

$$\boxed{\ln \frac{T_r}{T_\infty} = +\frac{2\ \gamma \cdot V_m^{(\ell)}}{\Delta_{výp} H_m\ r} = +\frac{2\ \gamma \cdot V_m^{(\ell)}}{\Delta_{výp} H_m\ \mathcal{R}} \cdot \cos\theta}$$

$\boxed{T_r > T_\infty}$

$$\left( r = \frac{\mathcal{R}}{\cos\theta} \right)$$




$\boxed{\Delta_{výp} H_m > 0}$ , $\boxed{V_m^{(\ell)} > 0}$

$\boxed{T_r > T_\infty}$ $(\cos\theta > 0)$

teplota varu smáčející kapaliny v kapiláře je vyšší; pára v kapilárách kondenzuje při vyšší teplotě než je normální kondenzační teplota ($T_\infty$)

## Kontinuální fáze: kapalina
## (bubliny plynu v kapalině)

$$p^{(\ell)} = p = \text{konst.}, \quad dp^{(\ell)} = 0$$

$$p^{(g)} - p^{(\ell)} = \frac{2\gamma}{r}$$

$$-S_m^{(g)} \cdot dT + V_m^{(g)} \cdot dp^{(g)} = -S_m^{(\ell)} \cdot dT + V_m^{(\ell)} \cdot \underbrace{dp^{(\ell)}}_{0}$$

$$-\underbrace{(S_m^{(g)} - S_m^{(\ell)})}_{\frac{\Delta_{výp} H_m}{T}} \cdot dT + \underbrace{V_m^{(g)}}_{\frac{\boldsymbol{R}T}{p^{(g)}}} \cdot dp^{(g)} = 0$$

Integrací od $r \to \infty$, $p^{(g)} = p$, $T = T_\infty$ (rovinné rozhraní) do tlaku $p^{(g)} = p + 2\gamma/r$ v bublině o poloměru $r$ a teplotě $T_r$ dostaneme:

**Závislost teploty varu kapaliny na velikosti přítomných bublin:**

$$\boxed{\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T_r} = \frac{\boldsymbol{R}}{\Delta_{výp} H_m} \ln\left(1 + \frac{2\gamma}{r\ p}\right)}$$

Úloha 2-16

$\boxed{\Delta_{výp} H_m > 0}$ , $\boxed{\ln\ (p + 2\gamma / r) / p}$

$\boxed{T_r > T_\infty}$

teplota varu kapaliny, která obsahuje menší bublinky páry je vždy vyšší než teplota varu kapaliny s většími bublinami, pro $r \to \infty$, dosáhne rovnovážné teploty varu $T_\infty$.

## Kapalina vře

- jestliže kapalina již obsahuje předem vytvořené bubliny dostatečné velikosti

  (bublinky vzduchu vytvořené v důsledku snížení rozpustnosti vzduchu při zahřívání kapaliny, které se usazují na stěnách nádoby, nebo na porézních látkách (varných kamínciích), které jsou za tímto účelem přidávány);
- je-li teplota kapaliny tak vysoká, že se vytvoří bublinky páry schopné růstu (zvýšení teploty varu může být značné).

Tab. 2-2 *Vliv zakřivení na kondenzační teplotu a na teplotu varu za konstantního tlaku*

| | Kapky vody ve vodní páře při tlaku 101,325 kPa | | Bubliny vodní páry ve vodě při tlaku 101,325 kPa | |
|---|---|---|---|---|
| $r$ (m) | $T_r/T_\infty$ | $T_r$ (K) | $T_r/T_\infty$ | $T_r$ (K) |
| | 1 | 373,15 | 1 | 373,15 |
| $10^{-5}$ | 0,9999946 | 373,15 | 1,0080 (1,0088) | 376,15 (376,43) |
| $10^{-6}$ | 0,999946 | 373,13 | 1,0602 (1,0574) | 395,61 (394,57) |
| $10^{-7}$ | 0,99948 | 372,96 | 1,2353 (1,2037) | 460,95 (449,16) |
| $10^{-8}$ | 0,99485 | 371,23 | 1,5656 (1,4610) | 584,22 (545,17) |

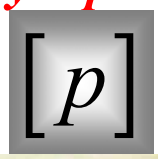
zjednodušující předpoklady

$\Delta_{\text{výp}}H_{\text{m}}$, $V_{\text{m}}^{\ell}$ ani $\gamma$

nezávisí na teplotě ani na zakřivení fázového rozhraní (může se uplatnit až u systémů s velmi malými částicemi).

- mohou, zvláště pro disperze plynu v kapalině, vést k velkým rozdílům ve vypočtených hodnotách.

## *Rovnováha mezi pevnou fází se zakřiveným povrchem a taveninou*




### *Pevná látka s konvexním povrchem*

Izometrické krystalky nebo
látka s konvexním povrchem v kapilárních pórech:

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = -\frac{2\,\gamma_{s\ell}\cdot V_{\text{m}}^{(s)}}{\Delta_{\text{tá}}H_{\text{m}}\cdot r}$$

$\Delta_{\text{tá}}H_{\text{m}} > 0$ , $V_{\text{m}}^{(s)} > 0$

$T_r < T_\infty$

teplota tání malých krystalů, popř. látky, zatuhlé v pórech jiného tuhého materiálu **s konvexním povrchem** ($T_r$), je **nižší než teplota tání kompaktní tuhé fáze**, $T_\infty$. (Př. 2*6)

### *Pevná látka s konkávním povrchem*

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = \frac{2\,\gamma_{s\ell}\cdot V_{\text{m}}^{(\ell)}}{\Delta_{\text{tá}}H_{\text{m}}\cdot r}$$

$\Delta_{\text{tá}}H_{\text{m}} > 0$ , $V_{\text{m}}^{(\ell)} > 0$

$T_r > T_\infty$

tuhá látka v pórovitém materiálu, který v kapalném stavu **dobře smáčí**, **taje naopak při vyšší teplotě**

Úloha 2-18

$$S_{\text{m}}^{(s)} - S_{\text{m}}^{(\ell)} = -\frac{\Delta_{\text{tá}}H_{\text{m}}}{T}$$

Důležité např. v keramice; při zahřívání jemně práškovitých materiálů na vysoké teploty dochází k tzv. *sintrování* – natavení a částečnému prodifundování na místech s velmi malým zakřivením, nebo při těžbě ropy (těžba vyšších uhlovodíkových frakcí z písků a břidlic).

**2*6** **Vliv zakřivení na teplotu tání**. Krystalizace kovu z podchlazené taveniny nastává tzv. dendritickým růstem. Dendritické větve rostou ve specifických krystalografických směrech, které jsou určeny krystalovou strukturou materiálu. Výsledná mikrostruktura je silně ovlivněna velikostí hrotů těchto stromovitých struktur. Poloměr hrotu je zase ovlivněn rozdílem teplot v kapalině těsně u hrotu a v podchlazené okolní kapalině.

a) Vypočítejte tento rozdíl teplot pro dendrit s hroty o poloměru 0,1 $\mu$m, který roste v tavenině podchlazené o 5 K pod teplotou tání kompaktního kovu ($T_\infty$ = 1495 K). Energie fázového rozhraní tuhá látka/tavenina má hodnotu $\gamma$ = 0,184 J/m$^2$ a molární objem tuhého kovu je 9,3 cm$^3$/mol. Teplo tání má hodnotu 45,6 kJ/mol.

b) V systému existuje určité rozdělení velikosti hrotů dendritů. Je-li teplota u hrotu dendritu vyšší než teplota okolní podchlazené kapaliny, proudí teplo ve směru od povrchu dendritu do okolní kapaliny a dendrit roste. Je-li naopak teplota u povrchu dendritu nižší než teplota okolní kapaliny, proudí teplo k dendritu a ten taje. Vypočítejte poloměr dendritu, který ani neroste ani netaje.

**Ř e š e n í :**

a) Za předpokladu, že hrot má polokulovitý tvar a že kapalná a tuhá fáze v objemovém elementu na špičce dendritu jsou v lokální rovnováze, je teplota kapaliny u povrchu dendritu dána Thomsonovou rovnicí, do níž dosadíme zadané hodnoty v jednotách SI soustavy:

$$\ln\frac{T_r}{T_\infty} = -\frac{2\,\gamma_{s\ell}\cdot V_m^{(s)}}{\Delta_{tá}H_m\cdot r}$$

$$T_r = 1495\cdot\exp\left(-\frac{2\cdot 0{,}184\cdot 9{,}3\cdot 10^{-6}}{45600\cdot 0{,}1\cdot 10^{-6}}\right) = \underline{1493{,}9\ \text{K}}$$

b) Nemění se poloměr hrotu toho dendritu, který je v tepelné rovnováze s okolní kapalinou, tj. u jehož povrchu je teplota stejná jako v okolní kapalině, tedy o 5 K nižší než teplota tání kompaktního kovu, $T_r = T_\ell$ = 1495 – 5 = 1490 K. Pro poloměr hrotu tohoto dendritu platí

$$r = -\frac{2\,\gamma\,V_m^s}{\Delta H_{m,\,tá}\cdot\ln\left(T_{tá}^r/T_{tá}^\infty\right)} = -\frac{2\cdot 0{,}184\cdot 9{,}3\cdot 10^{-6}}{45600\cdot\ln(1490/1495)}$$

$r = \underline{2{,}24\cdot 10^{-8}\ \text{m}}$

**Menší dendrity tedy budou tát, větší porostou**. Dendrit ad (a) o poloměru 0,1 $\mu$m bude růst.