

Vypařování (sublimace)

1. Augustova rovnice

Uvažme systém, v němž by na počátku nebyly přítomny žádné plyny ani v objemu, ani na povrchu. Tento stav by ovšem netrval dlouho, protože samotné částice stěny jsou vázány k povrchu konečnými vazebními silami - částice povrchu stěny mají tedy určitou vazební energii ε_0 a příslušné vazební teplo Q_v .

Formálně stejným postupem jako u desorpce můžeme tedy stanovit tok uvolňovaných částic povrchu – který vlastně popisuje proces vypařování (sublimace) látky povrchu :

$$j_v = \frac{n_s}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

tok vypařování (sublimace)

Zde n_s je povrchová koncentrace částic látky a Q_v je *skupenské teplo vypařování (sublimace)*. Na rozdíl od desorpčního toku je tok vypařování konstantní – neklesá s časem (protože n_s je konstanta, daná látkou povrchu).

V objemu vakuového systému se proto začnou objevovat vypařené částice povrchu, vznikne jejich nenulová objemová koncentrace n - a nastane také opačný proces - kapalnění (tuhnutí) .

Tok kapalnění je dán vztahem plynoucím z částicového deště, přitom uvážíme, že může nastat i odraz molekul od povrchu :

$$j_k = \frac{1}{4} n \bar{v} \cdot \sigma_k$$

tok kapalnění (tuhnutí), kondenzační tok

kde σ_k se nazývá *kondenzační koeficient*.

V důsledku pokračujícího vypařování objemová koncentrace částic povrchu roste a to tak dlouho, dokud nenastane rovnovážný stav, kdy se oba toky vyrovnají - přitom v objemu vznikne tzv. nasycená pára , jejíž koncentrace již dále neporoste.

Napišme podmínku rovnováhy :

$$\frac{1}{4} n \bar{v} \cdot \sigma_k = \frac{n_s}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

Z rovnice vypočítáme objemovou koncentraci nasycené páry :

$$n = \frac{4n_s}{\sigma_k \bar{v} \tau_o} \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

objemová koncentrace nasycené páry

Objemovou koncentraci převedeme pomocí stavové rovnice na tlak :

$$\frac{p}{kT} = \frac{4n_s}{\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \tau_o \sigma_k} \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

Tlak označme indexem, abychom zdůraznili jeho příslušnost k rovnovážnému stavu nasycené páry :

$$p_s = \frac{n_s \sqrt{2\pi mkT}}{\tau_o \sigma_k} \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

Kombinaci veličin před exponenciálou označme :

$$C = \frac{n_s \sqrt{2\pi mkT}}{\tau_o \sigma_k}$$

Tento výraz je možno považovat za konstantu (vztah odmocniny teploty a exponenciály, ostatní veličiny jsou konstantní dané parametry povrchu). Pak dostaneme jednoduchý výraz :

$$p_s = C \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

tlak nasycené páry, tenze páry

Logaritmováním získáme Augustovu rovnici pro tenzi par:

$$\ln p_s = A - \frac{Q_v}{RT} = A - \frac{B}{T}$$

Augustova rovnice

(německý fyzik Ernst Ferdinand August, 1795–1870)

Tyto rovnice platí zcela obecně, neboť prakticky všechny látky se vyskytují ve skupenství pevném, kapalném a plynném a tlak nasycené páry je vlastně jedním z parametrů křivek fázových přechodů ve stavovém diagramu (přechod kapalina – plyn a pevná látka - plyn)

Rovnice platí pro vypařování kapalných i pevných látek, tlak nasycené páry je vlastně jedna ze stavových veličin křivek fázových přechodů ve stavovém diagramu (přechod kapalina – plyn a pevná látka - plyn)

Pozn.:

Augustova rovnice platí ovšem pouze za předpokladu teplotně nezávislého skupenského tepla. Pro reálné látky byly nalezeny (více či méně empirické) rovnice, nejjednodušší je :

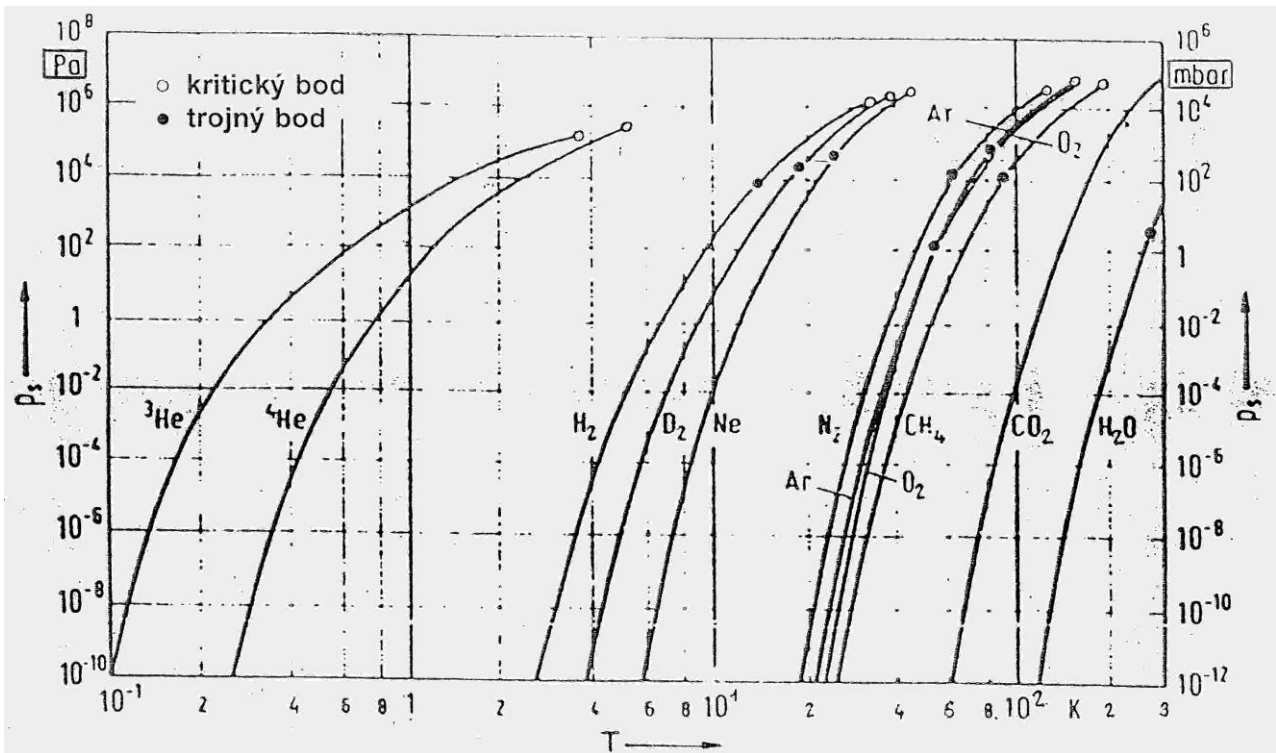
$$\ln p_s = A - \frac{B}{C + T}$$

Antoineova rovnice

(německý fyzik C. Antoine, 1795–1870)

Grafické znázornění pro některé látky (viz další strana) :

Povšimněte si obrovských rozsahů tlaku nasycených par, jeho prudkého růstu s teplotou, spojitosti křivek v okolí fázových přechodů, zakončení křivek u kritického bodu a konkrétních hodnot pro běžné plyny obsažené ve vzduchu.



2. Aplikace ve vakuovém systému

Je zřejmé, že každá pevná či kapalná látka ve vakuovém systému vytvoří svoji plynnou složku s tlakem, který může dosáhnout příslušné tenze páry (záleží na rychlosti ustavení termodynamické rovnováhy). Tlak této složky je samozřejmě parciálním tlakem a tedy zvyšuje celkový tlak ve vakuovém systému a vnáší do něj nežádoucí látky.

Proto je při konstrukci a provozu vakuového systému nutno používat látky s malou tenzí par, zejména pro:

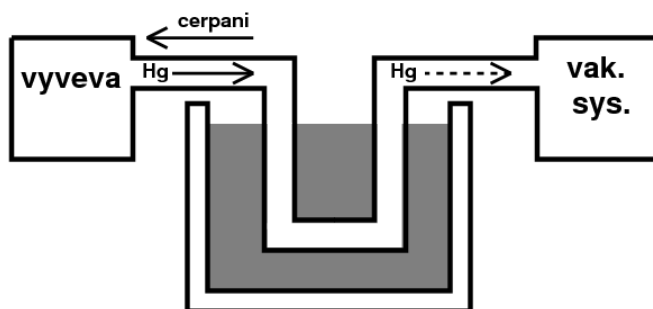
- stěny vakuových komor a případné konstrukce uvnitř
- těsnění a maziva

- pracovní kapaliny vývěv

Nejvyšší tenzi par mají kapaliny, jejich použití je proto obecně jsou pro vakuové systémy velmi nevhodné. Nelze se jim však vyhnout v případě pracovní kapalin vývěv.

Pak je potřeba vybírat kapaliny s nízkou tenzí par a dále je možno s výhodou využít prudkého poklesu tenze par s klesající teplotou a ve vakuovém systému instalovat lapač par se stěnami chlazenými až na teplotu kapalného dusíku (77,3 K) – tzv. **vymrazovačka** .

Například dříve se užívaly difúzní vývěvy se rtuť, která má při 290 K obrovskou tenzi par 0,19 Pa. Aby páry o tomto tlaku neproudily zpět do vakuového systému, vložila se do čerpacího potrubí vymrazovačka (jednoduše vytvořená smyčkou potrubí ponořenou do kapalného dusíku), v níž klesne tlak rtuťových par na zanedbatelnou hodnotu 10^{-25} Pa.



Velké potíže ve vakuových systémech mohou být s vodními parami, jejichž tenze při pokojové teplotě je 2340 Pa. Problém opět řeší použití vymrazovačky, která sníží jejich tlak pod 20-tý řád (viz tabulka) :

| $T [^{\circ}C]$ | $T [K]$ | $p [Pa]$ |
|-----------------|---------|----------------------|
| 100 | 373 | 10^5 |
| 20 | 293 | 2340 |
| 0 | 273 | 610 |
| -20 | 253 | 120 |
| -100 | 173 | $14 \cdot 10^{-4}$ |
| -180 | 93 | $1,9 \cdot 10^{-20}$ |

Následuje přehled tenze par při teplotě 25 °C u některých dalších používaných materiálů :

- běžný ropný olej $2 \cdot 10^{-2}$ až $5 \cdot 10^{-6} [Pa]$
- silikonový olej DC 704 ... $3 \cdot 10^{-8} [Pa]$
- silikonový olej DC 705 ... $4 \cdot 10^{-10} [Pa]$
- perbunan..... $2 \cdot 10^{-1} [Pa]$
- viton (fluoropolymer)..... $5 \cdot 10^{-6} [Pa] (150^{\circ}C)$

- silikonová guma $7 \cdot 10^{-2} [Pa]$
- kovy (běžné: Fe, W, Mo, Ni, Ta, Ti, Al, Cu, Au, Ag, In, také: C, Si, Ge, sklo a keramika)
 - $25^\circ C \dots 10^{-20} - 10^{-30} [Pa]$
 - $400^\circ C \dots < 10^{-10} [Pa]$

Poznámka : Pozor na Zn (resp. jeho slitiny - mosaz):

- $25^\circ C \dots 1 \cdot 10^{-9} Pa$
- $400^\circ C \dots 2 Pa$

3. Čerpání par kapaliny

Jestliže je při vypařování pára neustále odváděna (je odčerpávána vývěvou), nenastane výše popsaná rovnováha, kapalina se stále odpařuje s maximální intenzitou (tokem) podle vztahu:

$$j_v = \frac{n_s}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{Q_v}{RT}}$$

Tento tok se současně rovná toku kapalnění který by nastal při rovnovážném stavu (který ale není dosažen) :

$$j_v = \frac{n_s}{\tau_0} e^{-\frac{Q_v}{RT}} = \frac{1}{4} n_s \bar{v} \sigma_k = j_k.$$

Toho výhodně využijeme a tok vypařování vyjádříme jednoduše pomocí tlaku nasycených par (i když tento tlak není dosažen). Současně přepočítáme částicový tok na hmotnostní tok - tedy hmotnost kapaliny vypařené za jednotku času z jednotky plochy (m je hmotnost jedné molekuly) :

$$j_m = j_v \cdot m = \frac{1}{4} n_s \bar{v} \sigma_k m$$

Dosadíme za n_s a \bar{v} :

$$j_m = \frac{1}{4} \frac{p_s}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \sigma_k m = \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T}} p_s \sigma_k m =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi k T}} p_s \sigma_k \cdot \sqrt{m} \cdot \left(\sqrt{\frac{N_A}{N_A}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \cdot \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} \cdot p_s \quad [kg \cdot m^{-2} s^{-1}]$$

Jestliže by odčerpávání bylo nedostatečné, pak by nad kapalinou vznikl nenulový tlak páry p ($0 < p < p_s$, $0 < n < n_s$) a odpařování by bylo zmenšeno o **kondenzační tok** :

$$j_k = \frac{1}{4} n \bar{v} \sigma_k$$

Výsledný tok odpařování by pak byl :

$$j_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \cdot \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} \cdot (p_s - p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \cdot \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} \cdot p_s \cdot \left(1 - \frac{p}{p_s}\right)$$

Ve výsledku vznikla prakticky důležitá veličina :

$$\beta = \frac{p}{p_s}$$

koeficient nasycení (relativní sytost páry)

Používá se velmi často pro charakterizaci obsahu par nějaké kapaliny v plynu (například vodní páry ve vzduchu).

Pak vyjádříme hmotnostní tok odpařované kapaliny :

$$j_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} \cdot p_s (1 - \beta)$$

hmotnostní tok odpařování

Aplikace:

1) Látky, která se odpařuje, je odebíráno teplo vypařování Q_v , a její teplota tedy klesá. Čerpání par kapaliny je proto důležitým *principem chlazení*.

Čerpáním par kapalného helia (4,2 K) byla prvně dosažena teplota nižší než 1 K.

2) Zvýšení tlaku plynu v okolí kapalného nebo pevného tělesa zmenší intenzitu (tok) vypařování (sublimace) tohoto tělesa.

Například u žárovek plněných inertním plynem (Ar, Kr, Xe) je odpařování vlákna sníženo o desítky procent

Poznámka.:

Další vylepšení je dosaženo u *halogenových žárovek* - mají vyšší teplotu vlákna (a tedy vyšší světelnou účinnost a bělejší světlo), delší životnost a průhlednější baňky.

Konstrukce : Wolframové vlákno je v ose válcové baňky, naplněné směsí Kr, Xe, (případně N₂) s přídavkem halogenidů - sloučenin halogenu (F, Cl, Br, J) - např. metyljodid CH₃I nebo metylenbromid CH₂Br₂

Probíhá v nich tzv. halogenový cyklus - termochemické transportní reakce wolframu s halogenem, vzniklým rozpadem sloučeniny halogenu : Wolfram, vypařující se z vlákna (3 000 K), se při nižší teplotě v blízkosti baňky (pod 1 700 K) slučuje s halogenem (např. Br) na příslušný halogenid wolframu (WBr₂). Ten v důsledku gradientu koncentrace difunduje zpět k vláknu, kde se při vysoké teplotě rozpadá zpětně na wolfram a halogen. Uvolněný halogen opět vstupuje do reakce, zatímco atomy wolframu zvyšují tenzi wolframových par v těsné blízkosti vlákna, a omezují tak jeho vypařování (delší životnost vlákna, možné zvýšení jeho teploty) - a wolfram se neusazuje na baňce .

Pozor !

- Baňka halogenové žárovky je z křemenného skla – má vysokou teplotu (min. 250 °C).
- V halogenové žárovce je vysoký tlak již ve vypnutém stavu - několika barů – a během svícení se

ještě příslušně zvýší. To snižuje rychlost vypařování wolframu z vláknů, ale je nebezpečí exploze žárovky

- Není vhodné dotýkat se žárovky s baňkou z křemenného skla holými prsty – pot v místě dotyku po rozsvícení vyvolá reakci způsobující krystalizaci křemene - povrch zmatní - zvyšuje se jeho teplota a může dojít až k natavení skla a explozi žárovky. (Při náhodném dotyku se doporučuje otřít žárovku hadříkem namočeným v lihu.)

Příklad : (Odpařování etylalkoholu)

Určete hmotnostní tok a chladicí výkon, jestliže se odpařuje s maximální intenzitou ethylalkohol o teplotě $T = 300[K]$, s tlakem $p_s = 100[mbar]$ a kondenzačním koeficientem $\sigma_k = 0,024$, pro plochu kapaliny $S = 100[cm^2]$.

(vzorec C_2H_5OH , hustota 789 kg/m^3 , teplota varu $78,3\text{ }^\circ\text{C}$, tuhnutí $-114,4\text{ }^\circ\text{C}$, specifické teplo varu 840 kJ/kg)

Řešení :

Použijeme obecný vztah pro hmotnostní tok :

$$J_m = j_m \cdot S = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} \cdot p_s (1 - \beta) \cdot S =$$
$$= 0,399 \cdot 0,024 \cdot \sqrt{\frac{46}{8314 \cdot 300}} \cdot 100 \cdot 10^2 \cdot 1 \cdot 100 \cdot 10^{-4} = 4,11 \cdot 10^{-3} \quad [kg \cdot s^{-1}]$$

Jestliže specifické teplo vypařování je $L = 840 [kJ \cdot kg^{-1}]$, pak se látce odebrává teplo, které odpovídá chladicímu výkonu :

$$P = J_m \cdot L = 4,11 \cdot 10^{-3} \cdot 840 \cdot 10^3 = 3450 [J \cdot s^{-1}, W]$$