

# 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  $\epsilon_0$  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  $\sigma_k$  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:

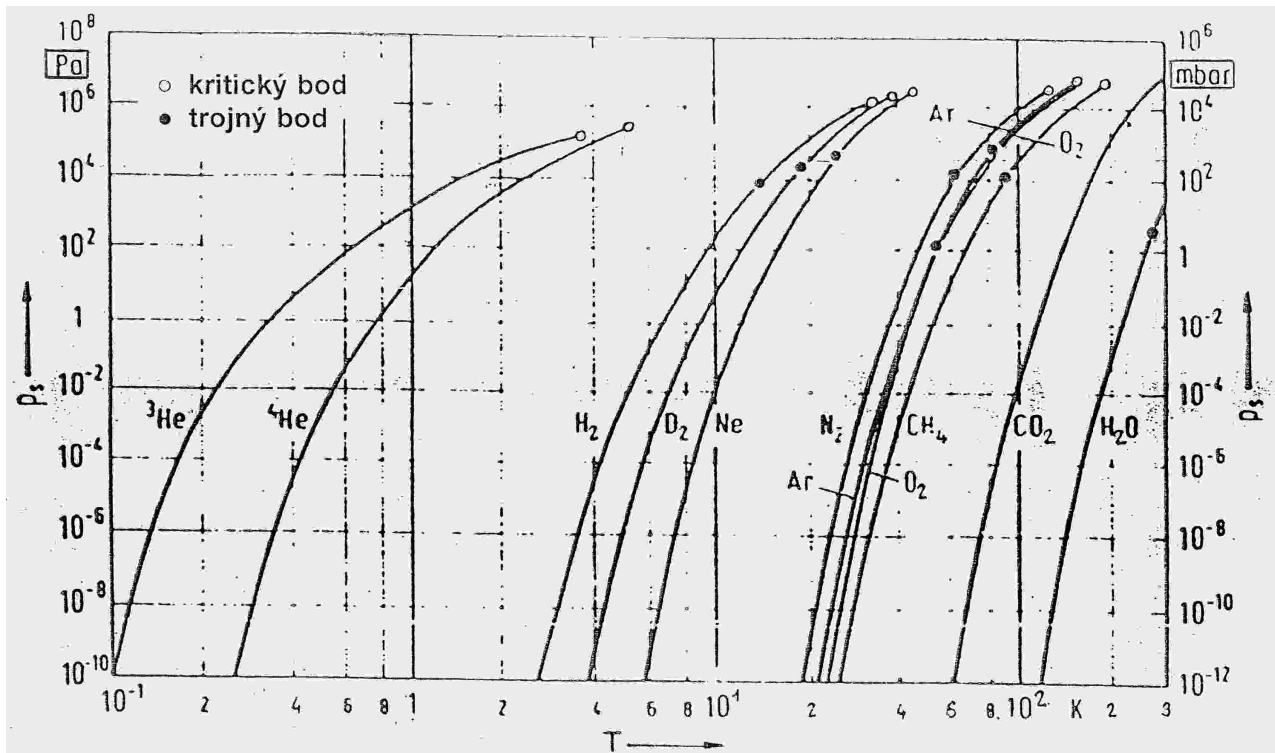
$$\ln p_s = A - \frac{Q_v}{RT}$$

*Augustova rovnice*

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)

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.

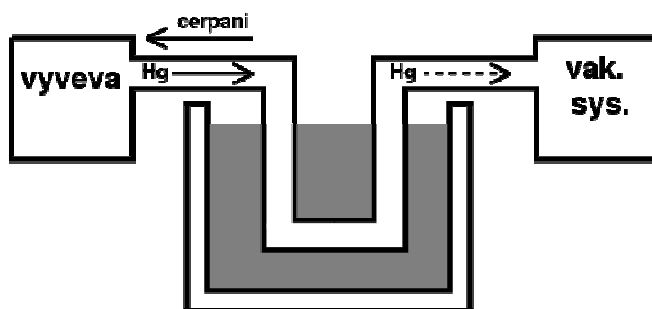
Proto je při konstrukci a provozu vakuového systému nutno používat látky s malou tenzí par, zejména pro:

- 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 vymrazovały, 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°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 °C ...  $10^{-20} - 10^{-30} [Pa]$
  - 400 °C ...  $< 10^{-10} [Pa]$

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

- 25 °C ...  $1 \cdot 10^{-9} Pa$
- 400 °C ...  $2 Pa$

### 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  $\bar{v}$  :

$$\begin{aligned} j_m &= \frac{1}{4} \frac{p_s}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \sigma_k m = \frac{1}{\sqrt{2\pi m kT}} p_s \sigma_k m = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi kT}} p_s \sigma_k \cdot \sqrt{m} \left( \sqrt{\frac{N_A}{N_A}} \right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \cdot \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} p_s \quad [ \text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \text{s}^{-1} ] \end{aligned}$$

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) Látce, 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 sniženo 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 N<sub>2</sub>) s přídavkem halogenidů - sloučenin halogenu (F, Cl, Br, J) - např. metyljodid CH<sub>3</sub>I nebo metylenbromid CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

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 (WBr<sub>2</sub>). 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 vlákna, 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 ethylalkoholu)

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  $S = 100[cm^2]$ .

Řešení :

Použijeme obecný vztah pro hmotnostní tok :

$$J_m = j_m \cdot S = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}} \cdot p_s (1 - \beta) \cdot S =$$
$$= 0,399 \cdot 0,024 \sqrt{\frac{46}{8314 \cdot 300}} 100 \cdot 100 \cdot 0,01 = 0,412 \cdot 0,01 = 4,12 \cdot 10^{-3} \quad [kg \cdot s^{-1}]$$

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

$$P = J_m L = 4,1 \cdot 10^{-3} 840 000 = 3 440 [J \cdot s^{-1}, W]$$