

The background image shows a seal resting on a large, smooth ice floe in the foreground. The sea is filled with many smaller ice chunks. In the background, there are large, jagged ice formations. The sky is overcast with grey clouds. The overall color palette is dominated by various shades of blue and white.

Kryogenní kapaliny a jejich vlastnosti

Ing. Michaela Martínková, Ph.D.

**Katedra fyzikální elektroniky
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze**

Kryogenní kapaliny a jejich vlastnosti

Ing. Michaela Martínková, Ph.D.

Katedra fyzikální elektroniky
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
České vysoké učení technické v Praze

Kyslík

- Původní standard pro chemickou atomovou hmotnost až do roku 1961 (přiřazená atomová hmotnost 16,000).
- Existuje 8 izotopů. Přirozeně se vyskytující kyslík má **3 stabilní izotopy** s atomovými hmotnostními čísly 16, 17 a 18, mající podíl výskytu v přírodě 10000:4:20.
- Kyslík kondenzuje do **světle modré kapaliny** o hustotě při bodu varu 1141 kg/m^3 , která je o trochu větší než hustota vody při pokojové teplotě.
- Při tlaku 101 kPa kapalný kyslík **vře** při teplotě 90,18 K a **tuhne** při teplotě 54,35 K.
- V kapalném stavu existuje jistá slabá transformace svázaná s tvorbou polymeru O_4 , který by mohl být zodpovědný za modrou barvu jak kapaliny, tak pevného kyslíku.
- **Ozón** O_3 , vysoce aktivní alotropická¹ forma, se utváří účinkem elektrického výboje nebo dopadem ultrafialového světla na kyslík.



¹ Alotropie – vlastnost chemického prvku schopného se vyskytovat v různých strukturních formách majících odlišné fyzikální a mechanické vlastnosti.

Kyslík

- Přítomnost **ozónu v atmosféře** (v množství odpovídajícím při běžném tlaku a teplotě **3 mm tlusté vrstvě**) je životně důležitá pro minimizaci škodlivého ultrafialového záření dopadajícího ze Slunce na povrch Země.
- **Kapalný kyslík je slabě magnetický**, což kontrastuje s dalšími kryogenními tekutinami, které jsou nemagnetické. Jeho paramagnetická susceptibilita je 1,003 při normální teplotě varu, takže vana s kapalinou je zřetelně přitahována magnetem.

Tato charakteristika se ukázala být užitečná v dewardových lahvích na kapalný kyslík (LOX), kdy magnetické pole je používáno pro separaci kapalné a plynné fáze v podmínkách nulové gravitace. Také měřením magnetické susceptibility může být detekováno malé množství kyslíku ve směsích dalších plynů. Toho je využito v komerčním průmyslu k detekci malých množství kyslíku ve směsích plynů.

- Jak **plynný**, tak **kapalný kyslík** jsou **chemicky reaktivní**, zejména s uhlovodíkovými materiály. Díky této chemické aktivitě, kyslík představuje značný bezpečnostní problém. Několik explozí vyústilo z kombinací kyslíku s uhlovodíkovými mazivy. Ačkoli při 90°K je většina chemických reakcí zanedbatelně pomalá, může malé množství energie přidané při správných podmínkách způsobit explozi v systému obsahujícím kapalný kyslík a substanci se kterou se chemicky slučuje.

Kyslík

- Aby se předešlo takovýmto nechtěným chemickým reakcím, musí být systém používající kapalný kyslík udržován svědomitě čistý a prost všech cizích látek.

Pojem "čistý LOX" v kosmickém průmyslu je tak svázán s celou řadou čistících a inspekčních procedur, které zajišťují téměř dokonalou čistotu pro rozměrná vybavení. Je nebezpečné používat konvenční uhlovodíková maziva i v kyslíkových kompresorech a vakuových pumpách vypouštějící kyslík. Také ventily, těsnění, a trubky používané s olejově-čerpanými plyny by nikdy neměly být používány s kyslíkem.

- Vybavení kapalného kyslíku musí být navrženo z **konstrukčních materiálů**, ve kterých není možné iniciovat, či podporovat reakci s kyslíkem.

Pouze několik polymerů (plastů), např., může být použito v návrhu takových vybavení, jelikož většina bude bouřlivě reagovat s kyslíkem pod vlivem mechanického nárazu. Také reaktivní kovy jako je titan či hliník musejí být používány s opatrností, jelikož jsou tyto kovy potenciálně rizikové. Jakmile je iniciovaná reakce, např., aluminiová trubka obsahující kyslík hoří rychle a intenzivně.

S patřičným návrhem a opatrností však může být systém s kapalným kyslíkem řízen bezpečně.

Kyslík

- Kyslík je vyráběn ve velkém množství **destilací kapalného vzduchu**, jelikož kyslík je druhou nejhojnější substancí ve vzduchu (20,95% objemově či 23,2% hmotnostně).

Ve srovnání atmosféra Marsu obsahuje okolo 0,15% kyslíku.

- Kyslík v excitovaném stavu je zodpovědný za jasně **červenou** a **žluto-zelenou barvu aurory**.
- Prvek a jeho sloučeniny tvoří až 49,2% hmotnostně, kůry Země.

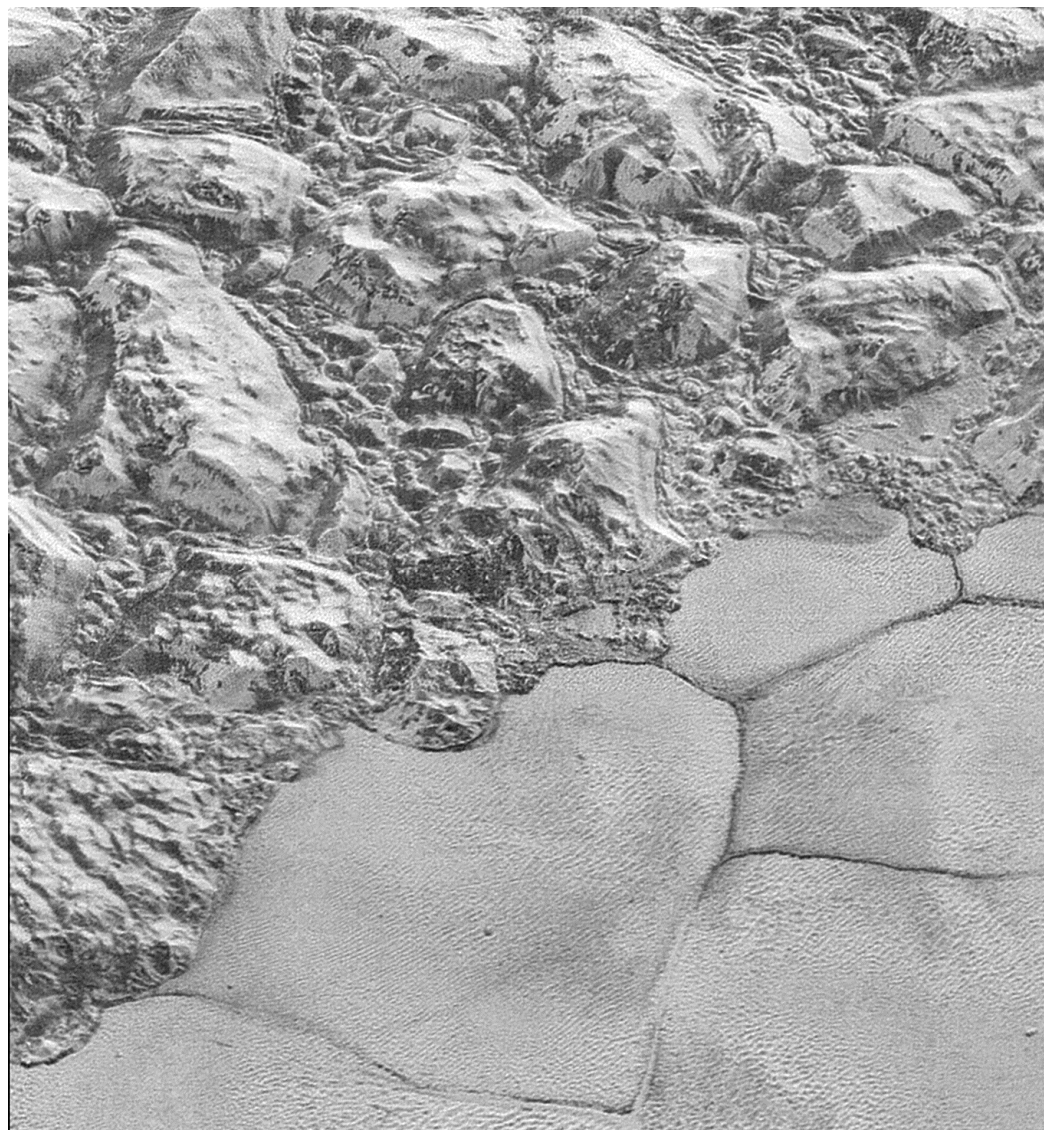


Dusík

- Dusík (molekulární hmotnost 28,0134) má **dva stabilní izotopy** o hmotnostních číslech 14 a 15 s podílem relativní četnosti 10000:38.
- Kapalný dusík je značně důležitý pro kryogenní inženýry jelikož se jedná o **bezpečnou mrazící substanci**.

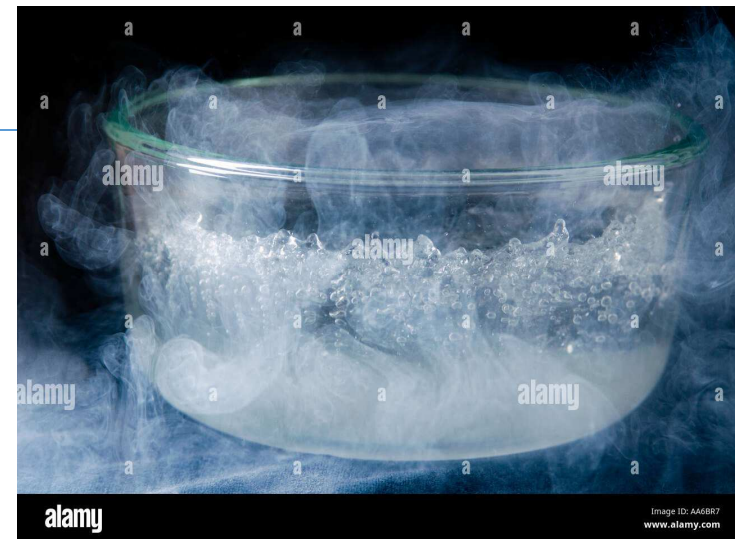
Jelikož je **vesměs chemicky neaktivní** a není ani toxický, ani nepodléhá explozím, je kapalný dusík běžně používán ve vodíkovém a héliovém zkapalňovacím procesu jako před-chladič.

Led utvořený zmrzlým dusíkem na „**Sputnik Planum**“ na **Plutu**. [https://en.wikipedia.org/wiki/Sputnik_Planitia]



Dusík

- Kapalný dusík je **čirá, bezbarvá kapalina**, která připomíná svým vzhledem vodu.
- Při tlaku 101,3 kPa kapalný dusík **vře** při 77,347 K a **tuhne** při 63,148 K.
- **Saturovaný kapalný dusík** při **normálním bodu varu** má hustotu 808,9 kg/m³ ve srovnání s vodou při 290 K, která má hustotu 998,0 kg/m³.



Dusík při varu.

- Jedním z významných rozdílů mezi vlastnostmi kapalného dusíku a vody (vyjma rozdílu v hodnotě normálního bodu varu) je, že **teplo vaporizace dusíku je více než o řád nižší než to vody**.

Při normálním bodu varu má kapalný dusík teplo vaporizace 198,3 kJ/kg, zatímco voda má teplo vaporizace 2255 kJ/kg.

- Dusík je **hlavní složkou vzduchu** (78,09% objemově či 75,45% hmotnostně).

Atmosféra Marsu obsahuje naproti tomu 2,6% dusíku.

Odhadované množství tohoto prvku **v atmosféře Země** tak je více než 4000 miliardy tun. Jedná se tak o téměř nevyčerpatelný zdroj získatelný zkapalňováním a frakční destilací.

Dusík

- Potenciální **bezpečnostní riziko** spojené s dusíkem spočívá v tom, že na obnažené trubce s kapalným dusíkem při 77 K bude **kondenzovat směs vzduchu** obsahující přibližně **50% kapalného kyslíku**.

Tudíž se musí dbát extrémní opatrnosti na to, aby se tak zvaný **inertní kapalný dusík** nestal ve skutečnosti neočekávaným **zdrojem kapalného kyslíku** s riziky vyjmenovanými dříve.

Několik explozí a úmrtí se připisují fenoménu **kyslíkového obohacení atmosféry** v přítomnosti kapalným dusíkem ochlazených povrchů.

Kapalný dusík
vléváný do
dewarovy láhve.



Zkapalňovací
systém LINDE
GAN 1800.

Vzduch

- Suchý vzduch (přibližná molekulární hmotnost 28,97) je **směsí** skládající se zejména z **dusíku**, **kyslíku** a **argonu** se **stopami dalších plynů**.

- Když je vzduch **zkapalněn**, obvykle se **odstraní oxid uhličitý**.

Tudíž pro praktické účely můžeme za **složení vzduchu** považovat **78% dusíku**, **21% kyslíku** a **1% argonu**, přičemž další složky jsou přítomny v zanedbatelném množství.

Někdy je přítomnost argonu ignorována a kapalný vzduch je považován za binární směs 21% kyslíku a 79% dusíku.

Jelikož má argon tlak par mezi těmi kyslíku a dusíku je tento předpoklad pro některé účely dobrým přiblížením.

- Kapalný vzduch byl ve své době široce používán jako **mrazící substance** pro **nízko-teplotní výzkum**, ale relativní jednoduchost produkce kapalného dusíku z kapalného vzduchu jeho destilací vedla na postupný konec v používání vzduchu.

Vzduch

- Jelikož se jedná o **směs dusíku a kyslíku**, nemá vzduch výhodu neměnné teploty varu.

Směs obsahující 80% dusíku počíná vřít při přibližně 79 K, ale jelikož počáteční páry mají složení bohatší než 80% dusíku, stává se **zbývající kapalina** postupně **bohatší o kyslík** jak proces varu pokračuje (teplota varu kyslíku je 90 K). To vede na **nárůst** jak **teploty varu zbývající kapaliny**, tak **rizika spojeného s kyslíkem-bohaté kapaliny**.

Tento jev způsobil **exploze ve vakuových pumpách** používaných ke snížení tlaku nad kapalným vzduchem.

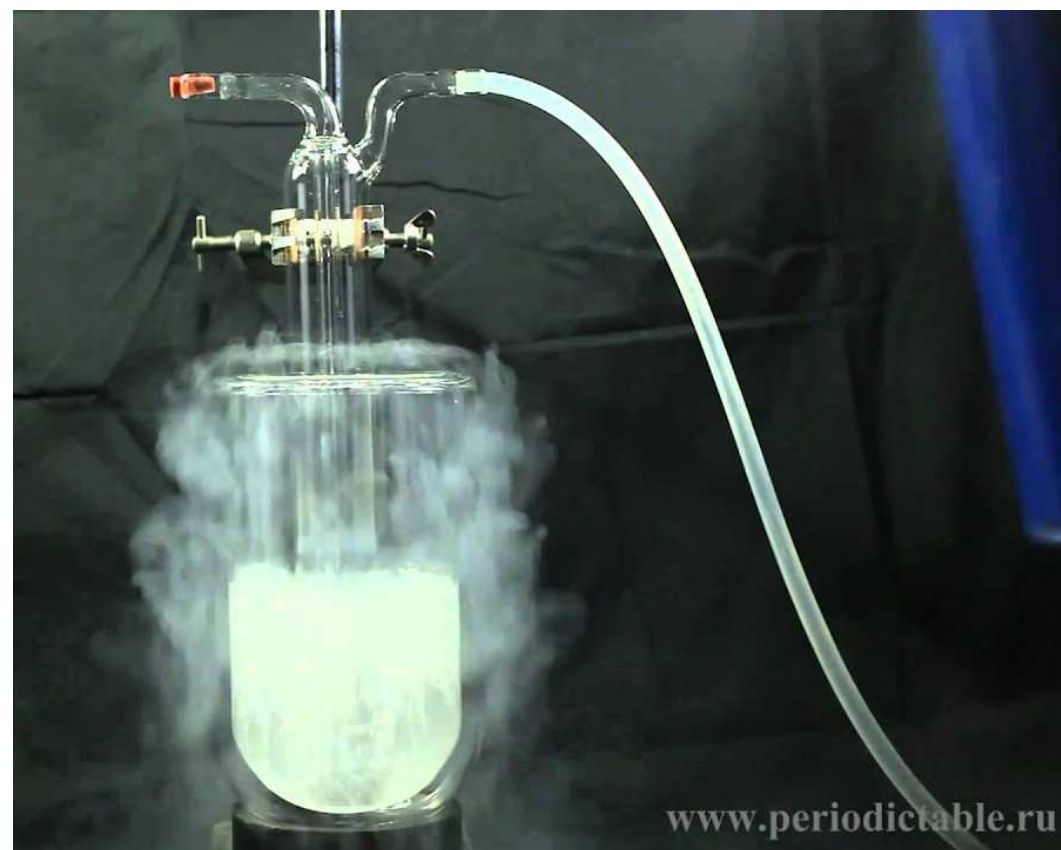
- Většina kapalného vzduchu je nyní vyráběna jako **mezičlánek v produkci kyslíku a dusíku** destilací.

Principiální zájem v kapalném vzduchu je v **přípravě čistého dusíku, kyslíku a vzácných plynů**.

- **Kapalný vzduch** má **hustotu** 874 kg/m^3 při **normálním bodu varu** 78,9 K.

Argon

- Argon (atomová hmotnost 39,948) má **tři stabilní izotopy** o hmotnostních číslech 36, 38, a 40, které se vyskytují v relativní četnosti v atmosféře Země v podílu 338:63:100000.
- Kapalný argon je **čirá, bezbarvá tekutina** s vlastnostmi podobnými vlastnostem kapalného dusíku.
- Při tlaku 101,3 kPa kapalný argon **vře** při teplotě 87,28 K a **tuhne** při 83,8 K.
- **Saturovaný kapalný argon** při 101,3 kPa je **hustší než kyslík** jelikož argon má větší molekulární hmotnost než kyslík (**hustota** při saturaci je 1403 kg/m³).



Příprava kapalného a tuhého argonu.

Argon

- Argon je přítomný **v atmosferickém vzduchu** v koncentraci 0,93% dle objemu či 1,25% podle hmotnosti.

Atmosféra Marsu obsahuje 1,6% Ar^{40} a 5 ppm Ar^{36} .

- Jelikož **bod varu argonu** leží **mezi** bodem varu kapalného kyslíku a kapalného dusíku (nepatrně bližší bodu kapalného kyslíku) je **nepracovaný argon** (90% - 95% čistý) a může být získán **přidáním** malého **dodatečného sloupce** pro získávání argonu v továrně na separaci vzduchu.

To umožňuje získat trochu méně než 50% argonu procházejícího přes kyslíkový sloupec.

Neon

- Neon (atomová hmotnost 20,183) má **tři stabilní izotopy** o hmotnostních číslech 20, 21, a 22, které se vyskytují v relativní hojnosti v atmosferickém vzduchu v podílu 10000:28:971. Pět dalších nestabilních izotopů je známo.
- Neon je **vzácný plynný prvek** přítomný v atmosféře v míře 1 část z 65000 vzduchu. Získává se **zkapalněním vzduchu a separací z dalších plynů** frakční destilací.
- Jedná se o **velmi inertní** element, avšak je třeba zmínit, že **utváří sloučeniny s fluorem**.
- Ze všech vzácných plynů je **výboj neonu nejintenzivější** při běžných napětích a proudech.

To vede na využívání neonu v reklamních nápisech, kde se nejvíce používal. Neon se také používal pro výrobu vysoko-napěťových indikátorů, lapače blesků, vlnovodné metrové trubky a televizních výbojek.

Neon

- **Kapalný neon** je **čirá, bezbarvá kapalina** s normálním **bodem varu** při 101,3 kPa při teplotě 27,09 K a **trojným bodem** při 24,56 K.
-
- Kapalný neon je **komerčně dostupný** a našel důležité uplatnění jako **ekonomická kryogenní mrazicí substance**. Má více než **40 krát větší mrazicí kapacitu** vztaženou na jednotku objemu než kapalné helium a více než 3 krát větší než kapalný vodík.
- Neon je **kompaktní, inertní, a méně drahý než helium** co se týče mrazících nároků.

Fluor

- Kapalný fluor (atomová hmotnost 18,9984) je **slabě žlutá kapalina** mající normální **bod varu** při 85,24 K.

Při 53,5 K a 101,3 kPa kapalný fluor **tuhne** jako **žlutá pevná látka**, ale **po podchlazení** při 45,6 K **transformuje** do **bílé pevné látky**.

- Kapalný fluor je **jedna z nejhustších kryogenních kapalin** (hustota při normálním bodu varu je 1506,8 kg/m³).
- Fluor bude **reagovat téměř se všemi substancemi**.

Jestliže fluor přijde do kontaktu s **uhlovodíky**, bude **reagovat velmi intenzivně s uvolněním velkého tepla reakce**, které je někdy dostatečně vysoké na to, aby kovový kontejnér s fluorem byl vznícen.

Dostatečně bezpečně operovatelné systémy pro kapalný fluor jsou v činnosti, ale tato substance představuje dokonce větší problém než kyslík a to díky své vyšší reaktivitě. Tok kapalného fluoru přes systém je předcházen **procesem "passivace"**, ve které je fluorový plyn pouštěn pomalu do systému za účelem tvorby vrstvy pasivních fluoridů na povrchu systému. Tato vrstva poté představuje chemicky inertní bariéru pro velké množství fluoru, které následuje.

Fluor

- Fluor je **vysoce toxický**.

Smrtelná koncentrace pro zvířata je 200 ppm/h (při době vystavené účinkům fluoru po dobu 1 hodiny je 200 ppm fluoru smrtelných; pro dobu 15 minut je 800 ppm smrtelných; a pro dobu 4 hodiny je smrtelných 50 ppm). Za **maximální povolenou koncentraci pro člověka** je obvykle považována hodnota přibližně 1 ppm/h.

Přítomnost fluoru ve vzduchu může být detekována **ostrým, bodavým zápachem** charakteristickým pro koncentrace již 1-3 ppm.



Zařízení na získávání přírodního zkapalněného plynu pomocí fluoru
[<https://www.fluor.com/about-fluor/corporate-information/technologies/fluor-cryo-gas>].

Fluor

- Fluor byl **poprvé izolován** v roce 1886 francouzským chemikem Moissanem po téměř 75 let neúspěšných pokusů několika dalšími lidmi. Po mnoho let po své izolaci zůstával fluor spíše vědeckou kuriozitou, díky tomu, že s ním je potřeba zacházet s extrémní opatrností díky své toxicitě. Komerční produkce fluoru začala až během II. Světové války, kdy byla velká množství používána k fluorizaci tetra-fluoridu uranu (UF_4) za účelem produkce hexa-fluoridu uranu (UF_6) **pro isotopickou separaci** U_{235} plynou difúzí za účelem vývoje atomové bomby.

Dnes komerční způsoby produkce zahrnují v zásadě variace Moissanova procesu, a bezpečné techniky byly vyvinuty pro manipulaci s kapalným fluorem.

- **Hlavní užití** fluoru je **ve formě fluoridu**. Ačkoli se nejedná o hlavní komoditu v měřítku celkového vyprodukovaného množství, je fluorid **kriticky důležitým** surovým materiálem pro **hliníkový, chemický a ocelářský průmysl** světa.

V současné době se kryogenní kapalný fluor jako takový příliš nevyužívá.

Vodík

- **Přírodní vodík** o atomové hmotnosti 1,008 je směsí **dvou stabilních izotopů**.

Vodíku s atomovou hmotností 1 a **deuteria** s atomovou hmotností 2. Podíl četnosti výskytu je přibližně 6400:1, ačkoli nastávají drobné odchylky v závislosti na zdroji vodíku.

Ve skutečnosti, jelikož je **molekulární vodík diatomický**, jsou téměř všechny deuteriové atomy v přírodním vodíku kombinací s vodíkovými atomy. Molekulární deuterium je velmi nepravděpodobnou směsí.

Podobně, **běžný vodík je směsí** molekul H_2 a HD v podílu 3200:1.

Vzácné **radioaktivní izotopy** vodíku s atomovou hmotností 3, nazývané **tritium**, také existují. Tritium má poločas rozpadu okolo 12,5 let.

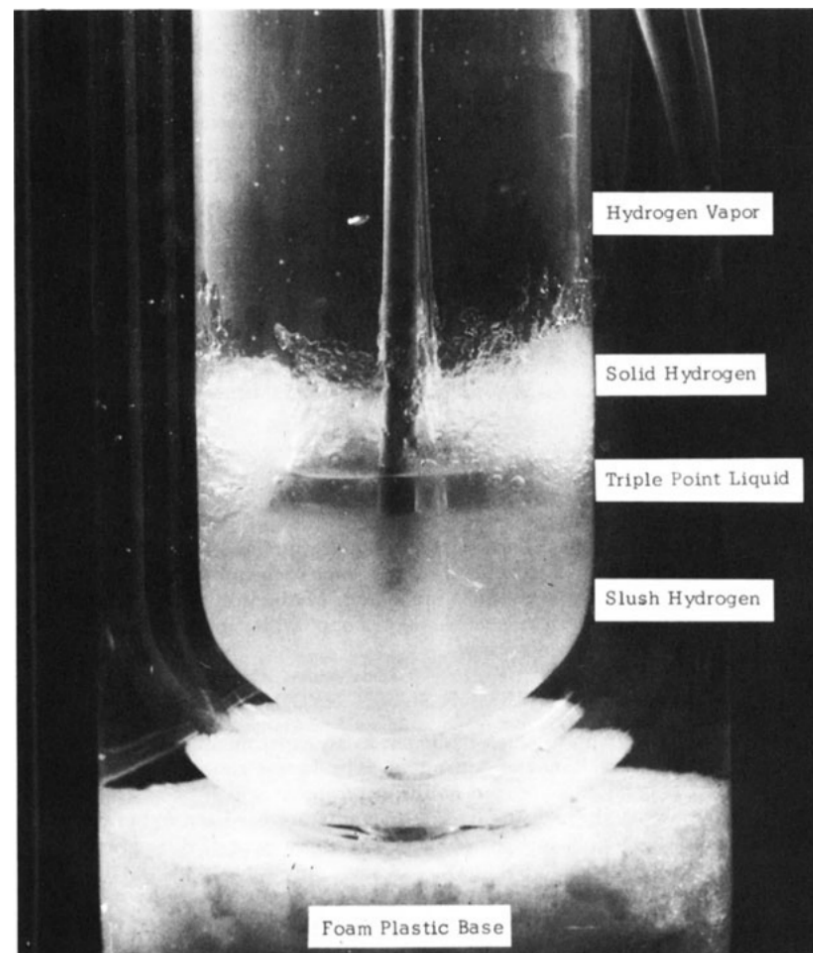


Fig. 1. Slush hydrogen.

Zobrazení fází vodíku: plyn, pevná látka (led), kapalina při trojném bodu a vodíková směska („slush“).

Vodík

- Vodík, oproti dalším substancím, může existovat ve **dvou rozdílných molekulárních formách: ortho-vodíku a para-vodíku.**

Směs těchto dvou forem **při okolní teplotě** je nazývána **normální vodík**, který je směsí 75% ortho-vodíku ($o\text{-H}_2$) a 25% para-vodíku ($p\text{-H}_2$) objemově. **Rovnovážná směs** $o\text{-H}_2$ a $p\text{-H}_2$ **při libovolné dané teplotě** je známa jako **rovnovážný vodík** ($e\text{-H}_2$).

Při normálním **bodě varu** vodíku má **rovnovážný vodík** složení 0,21% $o\text{-H}_2$ a 99,79% $p\text{-H}_2$, tedy prakticky všechen je **para-vodík**.

- Rozdíl mezi těmito dvěma formami vodíku je v **relativním spinu částic**, které tvoří vodíkovou molekulu.

Vodíková molekula se skládá ze **dvou protonů** a **dvou elektronů**.

Dva **protony** mají spin, který udává **úhlový moment jádru**. Když jsou **jaderné spiny** ve **stejném směru**, jsou vektory úhlového momentu dvou protonů ve stejném směru a tato forma vodíku je nazývána **ortho-vodík**. Když jsou **jaderné spiny** v **opačných směrech**, směřují vektory úhlového momentu také do opačných směrů a tato forma vodíku se nazývá **para-vodík**.

Vodík

- **Deuteriové atomy** se mohou sloučit do tvorby **deuteriové molekuly** D_2 , nazývané též **těžký vodík**.

Jako tomu je v případě lehkého vodíku, mohou **jaderné spiny atomů** v **deuteriové molekule** zaujímat vůči sobě **rozdílnou prostorovou orientaci**, ačkoli jsou orientace v tomto případě trochu více komplikované.

Ortho- a **para-deuterium** odpovídá rozdílným možným kombinacím prostorové orientace a ortho-para rovnovážná koncentrace **je teplotně závislá** jako v případě vodíku.

Jádro deuteriového atomu se skládá z **jednoho protonu** a **jednoho neutronu**, takže složení **normálního deuteria** při **vysoké teplotě** odpovídá **dvěma třetinám ortho-deuteria** a **jedné třetině para-deuteria**.

V případě **deuteria**, $p-D_2$ přechází na $o-D_2$ **při snižování teploty**, v kontrastu s **vodíkem**, ve kterém při poklesu teploty $o-H_2$ přechází na $p-H_2$. Předpona **ortho-** tak označuje **běžnou fázi**, ale neznamená automaticky více energetickou formu.

Molekula **vodíkového deuteridu** (HD) nevykazuje symetrii vodíkových a deuteriových molekul, tudíž HD existuje pouze v jedné formě.

Vodík

- **Relativní množství ortho- a para- forem je teplotně závislé.** Většina fyzikálních vlastností vodíku a deuteria, jako je tlak par, hustota kapaliny, teplota a tlak trojného bodu, atd., jsou **mírně závislé** na složení **ortho-para složek**. **Přechod** z jedné formy na druhou zahrnuje **podstatnou změnu energie**.

Table 2.4. Physical Constants of the Isotopic Forms of Hydrogen^a

	Normal hydrogen, 75 % o-H ₂	Equilibrium hydrogen, 0.21 % o-H ₂	Normal deuterium, 66.67 % o-D ₂	Equilibrium deuterium, 97.8 % o-D ₂	Hydrogen deuteride
Triple point temperature (K)	13.957	13.803	18.72	18.69	16.60
Triple point pressure (MPa)	0.007204	0.007042	0.01709	0.017134	0.01236
Normal boiling point (K)	20.39	20.268	23.57	23.53	22.13
Critical temperature ° (K)	33.19	32.976	38.340	38.3	35.9
Critical pressure (MPa)	1.315	1.2928	1.66	1.65	1.48
Critical volume (cm ³ /mol)	66.95	64.14	57.71	60.3	62.8

[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989).]

Trojný bod, bod varu a kritické konstanty pro isotopické formy vodíku a pro několik ortho-para koncentrací jsou uvedeny zde v tabulce.

Vodík

- Naneštěstí je **nekatalyzovaná konverze** ortho-vodíku na para-vodík **relativně pomalá**, což vede na důležité zvažování ve zkapalňovacím procesu a při skladování vodíku, které neexistuje v případě jiných plynů.

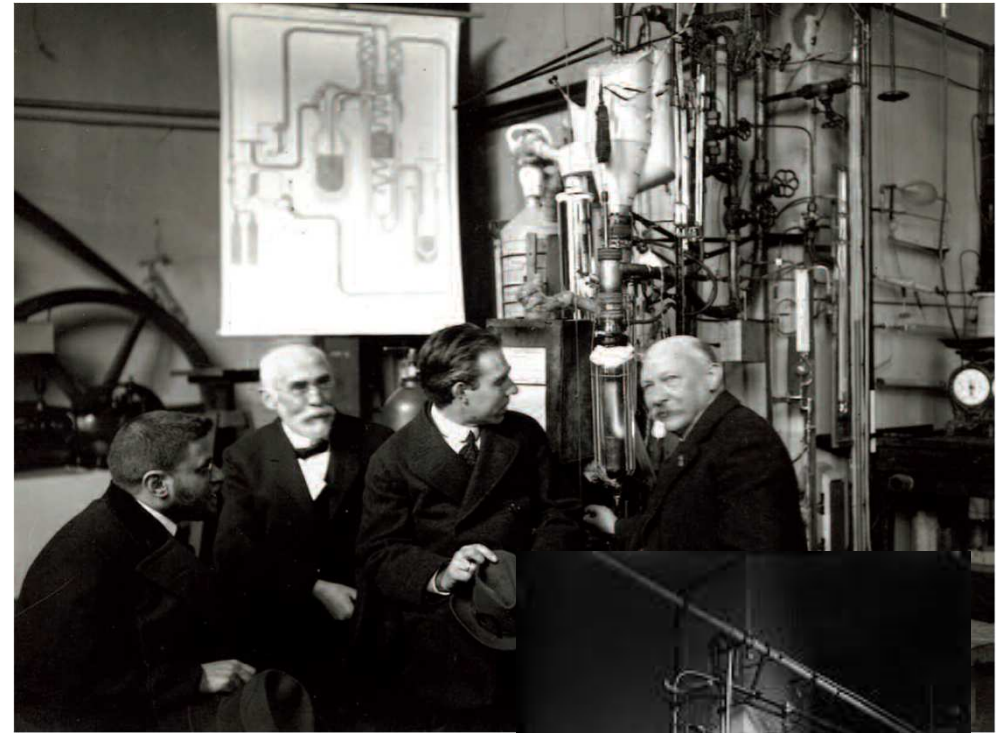
Jak již bylo zmíněno, skládá se **rovnovážný vodík při pokojové teplotě** ze 75% ortho-vodíku a 25% para-vodíku. Při **20,39 K** avšak tvoří rovnovážnou koncentraci 99,789% para-vodíku. Jestliže se začne se **zkapalňováním** s rovnovážným, či „normálním“ vodíkem při pokojové teplotě, **přetransformuje se** pomalu **ortho-vodík** na **para-vodík**. Jelikož je **para-vodík** forma s **nižší energií**, je během procesu transformace **uvolňováno teplo**, které je dostatečné na to, aby došlo k **evaporaci** téměř 70% původně zkapalněného vodíku.

Zkapalňovací cykly tak obvykle obsahují **katalyzátor**, přes který nově zkapalněný vodík musí projít. Ten způsobí konverzi ve zkapalňovači, která odstraní odpovídající množství tepla uvolněného během zkapalňování.

Jestliže **není** ve zkapalňovači uplatněn **ortho-para katalyzátor**, je možné vytvořit normální vodík. **Konverze** z normálního vodíku do rovnovážného poté proběhne **ve skladovacím kontejneru**. Teplo konverze je pak ale nevyhnutelně přítomno a způsobí **odpaření uskladněného produktu**, dokonce i když je uskladněn v perfektně izolované nádobě.

Helium

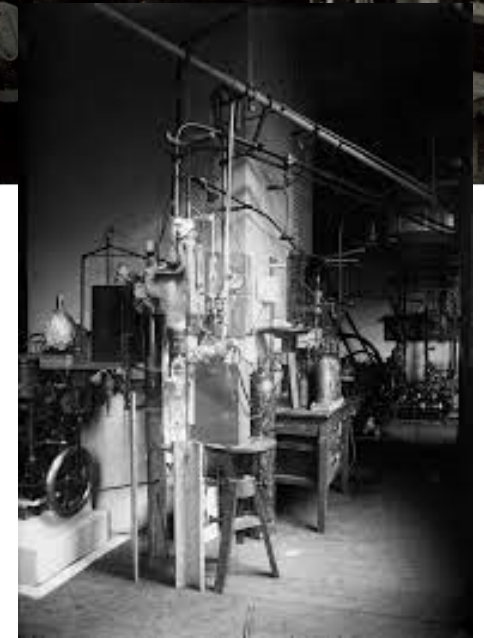
- Důkaz o existenci helia byl poprvé získán Jansenem během slunečního zatmění v roce 1868, kdy detekoval novou spektrální čáru ve slunečním spektru. Lockyer a Frankland poté navrhli název helium pro nový prvek. V roce 1895 Ramsay objevil helium v uranovém minerálu clevitu. Tam jej nezávisle objevili přibližně ve stejné době také švédští chemici Cleve a Langlet.
- Kamerlingh Onnes poprvé zkapalnil helium v roce 1908 ve své laboratoři v Leidenu za použití kapalného vodíku jako před-chladiče v Joule-Thompsonově zkapalňovači. Kapalně helium nebylo až do roku 1923 mimo Leiden dostupné.



Nahoře z leva: **Paul Ehrenfest, Hendrik Antoon Lorentz, Niels Bohr a Heike Kamerlingh Onnes** v Leidenské laboratoři po **zkapalnění helia** v roce **1919**.

Dole napravo: **heliový zkapalňovač** v **Leidenské laboratoři**.

[Dirk van Delft, The Liquefaction of Helium, Europhysics News 6 (39), DOI 10.1051/ePN:2008602]



Helium

- Aston objevil v roce 1920, že mimo běžný izotop **helium-4** existuje také vzácný izotop **helium-3**.

Atom **helia-4** se skládá ze **dvou elektronů** obklopujících jádro se **dvěma protony** a **dvěma neutrony**. Jádra atomu helia-4 se nazývají alfa-částice, a souvisejí s radioaktivním rozpadem a dalšími atomovými procesy.

Atom **helia-3** se skládá ze **dvou elektronů** obklopujících jádro se **dvěma protony** a **jedním neutronem**.

- Helium-4 je mnohem četnější než helium-3. Běžně **heliový plyn** obsahuje okolo $1,3 \times 10^{-4} \%$ helia-3, takže když hovoříme o heliu, či kapalném heliu, máme zpravidla na mysli **helium-4** (molekulární hmotnost 4,0026).

Kapalné helium-4 má normální **bod varu** 4,224 K a **hustotu** při normálním bodu varu 124,96 kg/m³, či okolo jedné osminy hustoty vody. Kapalné helium **nemá bod tuhnutí** při **normálním atmosferickém tlaku**. Kapalné helium **netuhne pod svým vlastním tlakem** par dokonce ani když je teplota snížena na **absolutní nulu**. Saturované kapalné helium **musí být stlačeno** na tlak 2,53 MPa aby začalo tuhnout.

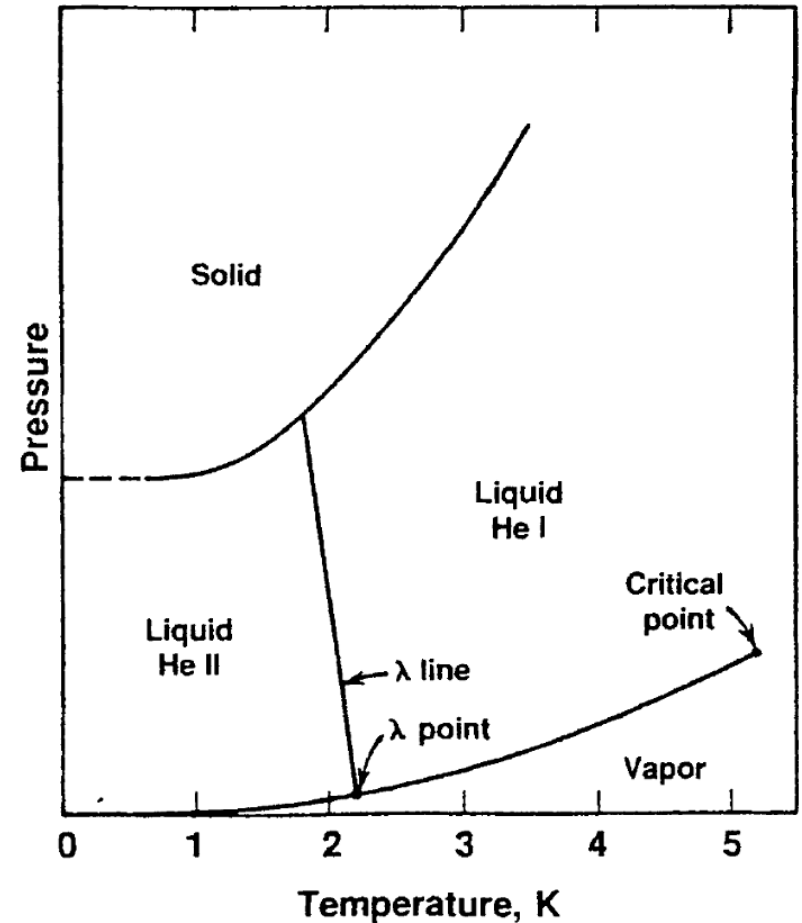
Helium

- **Kapalné helium-4** je **bezbarvá kapalina** bez zápachu, kterou je poněkud obtížné uvidět v nádobě, jelikož její **index lomu** se přibližuje **indexu lomu plynu** ($n_r = 1,02$ pro kapalné He).

Teplo vaporizace kapalného He při normálním bodu varu je 20,73 kJ/kg, což je pouhá 1/110 hodnoty vody.

- **Kapalné helium** má mnoho **unikátních vlastností**. Jednou z prvních vlastností, která přitáhla pozornost, je **absence trojného bodu** kdy se látka nachází v pevné-kapalné-plynné fázi.

Fázový diagram helia-4 se tak odlišuje od fázového diagramu libovolné jiné známé substance.



Fázový diagram helia-4

[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].

Helium

- **Nejzajímavější vlastnost** se však ukáže **při teplotách pod 2,17 K** v kapalném heliu.

Jak je **kapalina ochlazována pod tuto teplotu**, místo tuhnutí se změní na **novou kapalnou fázi**.

Fázový diagram helia tak má dodatečnou přechodovou čáru oddělující **dvě fáze** na **kapalinu He I** při teplotách nad tuto linii a **He II** při nižších teplotách.

Nízko-teplotní kapalná fáze, nazývaná **helium II**, nebo také **supratekutina**, má vlastnosti, které nevykazuje žádná jiná kapalina. Helium II **expanduje při svém ochlazování**; jeho **tepelná vodivost je enormní**; a ani **tepelná vodivost**, tak ani **viskozita se nechovají podle běžných pravidel**.

Fázový přechod mezi dvěma kapalnými fázemi **He I** a **He II** je označován jako **lambda křivka**, a průsečík této křivky s křivkou určující rozhraní pára-kapalina je nazýván **lambda-bodem**.

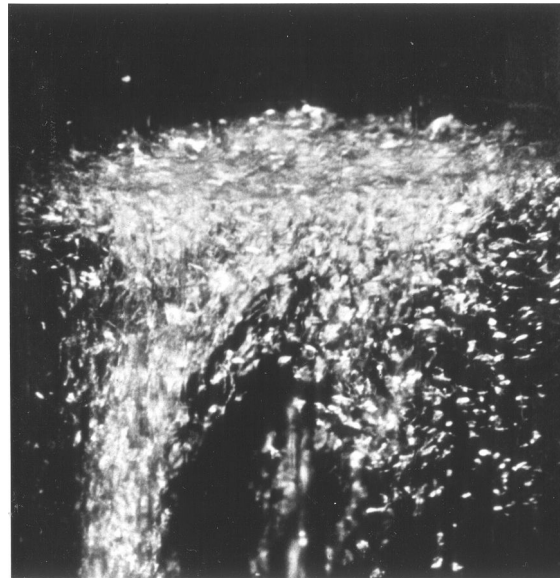
- **Tepelný přenos He II** je pozoruhodný. Když je tlak nad kapalinou v kontejneru s kapalným heliem I snížen odčerpáním, tekutina začne divoce vřít jak je tlak nad kapalinou snižován. Během čerpací operace se teplota kapaliny snižuje jak tlak klesá a část kapaliny je odpařena. **Když teplota dosáhne lambda bodu a tekutina se stane kapalným He II, všechn var náhle ustane. Kapalina se stane čirou a klidnou, a to dokonce i když se na povrchu rychle odpařuje.**

Helium

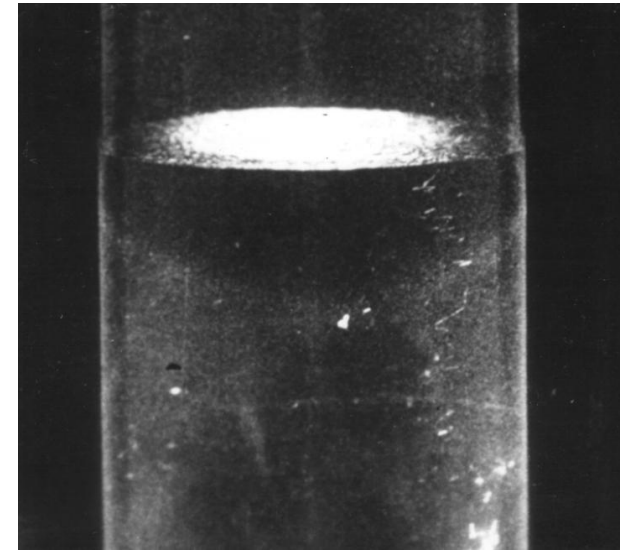
- **Tepelná vodivost** kapalného **helia II** je tak velká, že **bublinky páry nemají čas se zformovat** uvnitř těla tekutiny předtím než je teplo rychle odvedeno k povrchu tekutiny.
- **Kapalné He I** má **tepelnou vodivost** přibližně $0,024 \text{ W/mK}$ při teplotě $3,3 \text{ K}$, zatímco **kapalné He II** může mít tepelnou vodivost až 86500 W/mK , což je mnohem více než má čistá měď při pokojové teplotě.



Helium-4 během varu.



Lambda-bod přechod.



Helium II jako supratekutina po fázové transformaci.

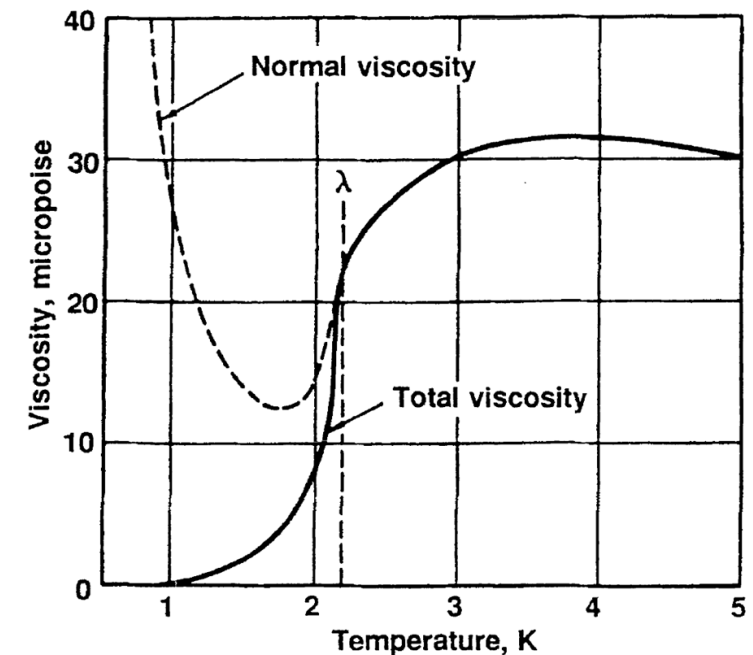
Helium

- Ne všechny fyzikální vlastnosti helia-4 podléhají tak dramatickým změnám **při lambda přechodu**. Např. **žádné latentní teplo není zahrnuto při přestupu lambda-křivky** a **žádné diskontinuity ve změně objemu nenastávají**. Lambda přechod je zpravidla považován za **přechod "druhého řádu"**, tj. Gibbsova energie má diskontinuitu ve druhé derivaci.
- Bezprostředně **pod lambda-bodem** se stává **tok kapaliny přes úzkou štěrbinu či kanálky velmi rapidním**.

Helium I má **viskozitu** přibližně 3×10^{-6} Pa.s, zatímco **He II** má viskozitu okolo 10^{-7} Pa.s při 1,3°K.

Viskozita toku tekoucího **přes úzké kanálky** 10^{-4} - 10^{-5} cm je okolo 10^{-12} Pa.s, a je **nezávislá na tlakovém spádu**, či **délce kanálku**, ale je **závislá pouze na teplotě**.

Viskozita helia pod lambda bodem je **rozdílná pro objemový tok** a **pro tok přes velmi tenké kanálky**.



Viskozita kapalného helia měřenou oscilujícím diskem
[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].

Helium

- Aby bylo možné vysvětlit tyto **viskózní jevy**, používá se **dvou-kapalinový model**.

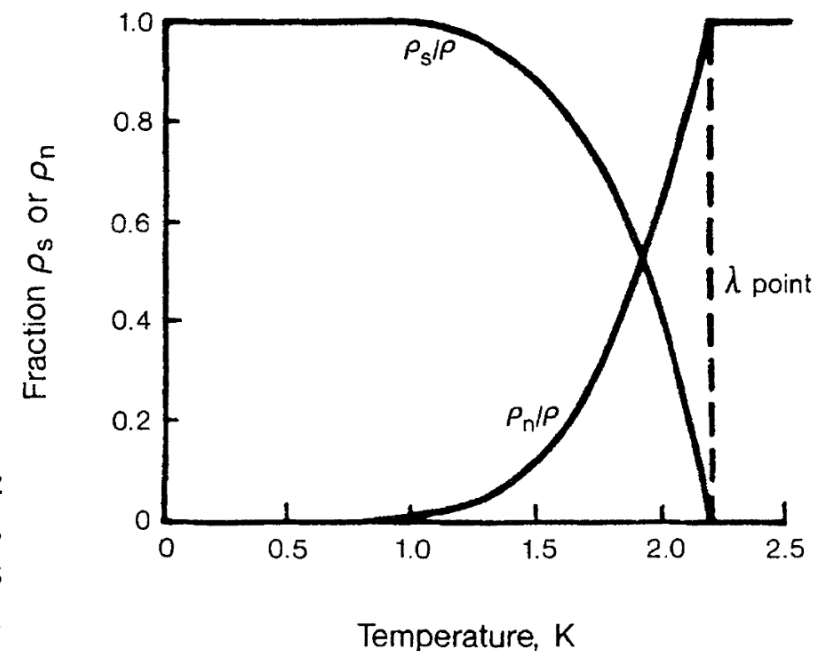
Kapalina je považována za **směs dvou kapalin s celkovou hustotou ρ** složenou z **normální hustoty ρ_n** a **hustoty supratekutiny ρ_s** , tak že $\rho = \rho_n + \rho_s$.

Ten **druhý člen je určující**, protože supratekutina se v některých podmínkách chová jako by neměla žádnou viskozitu.

- **Teplotní závislost ρ_n a ρ_s pod lambda přechodem** je znázorněna zde na obrázku. Tento obrázek je velmi užitečný, protože vysvětluje mnoho z fyzického pozorování He II. Avšak detailní teoretický popis je mnohem komplikovanější a dvou-kapalinový model je pouze prvním přiblížením.

Teplotní závislost hustoty supratekutiny a normální hustoty z dvoukapalinového modelu He II při teplotách pod λ bodem.

[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].



Helium

- Abychom vyřešili tento **paradox s viskozitou** předpokládejme, že **v lambda bodu je všechna tekutina normální tekutinou** s normální viskozitou, a že **při absolutní nule je všechna tekutina supratekutinou s nulovou viskozitou**.

V experimentu s **úzkým kanálkem** pouze atomy supratekutiny, které mají nulovou entropii a neinteragují, mohou protéct přes štěrbinu.

Naproti tomu **oscilující disk** je tlumen normální tekutinou a tudíž přispívá tvaru viskózní křivky pod lambda bodem.

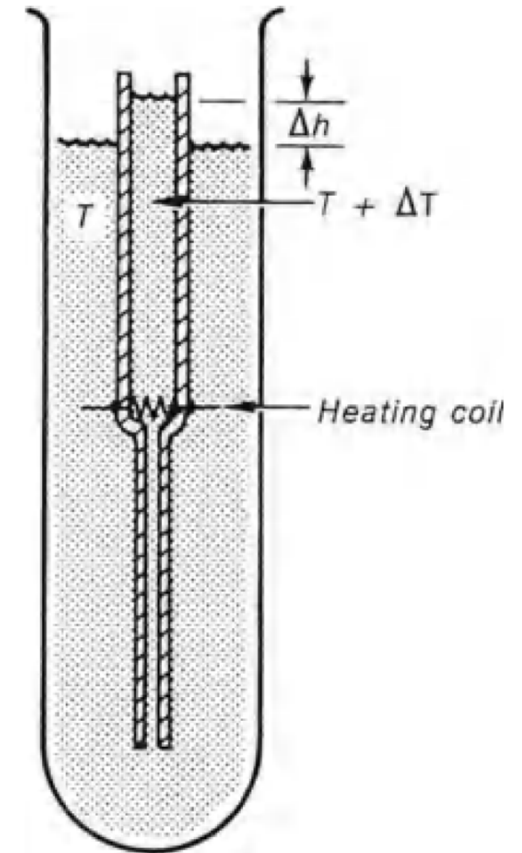
Tok He II přes velmi tenké kanálky je doprovázen dvěma zajímavými tepelnými jevy nazvanými "**termomechanický jev**" a "**mechano-kalorický jev**".

Helium

- **Termomechanický jev** byl objeven v roce 1938.
Když je aplikováno teplo na tekutinu ve vnitřní nádrži, má supratekutá složka (jež je chladná) tendenci pohybovat se směrem k oblasti s vyšší teplotou.

Supratekutina může téct velmi rychle přes úzké kanálky, zatímco tok normální složky je znehybněn odporem kanálu.

Tudíž čelo termomechanického tlaku Δh je stejně velké jako teplotní nárůst ΔT vytvořený ve vnitřním kontejneru.
- **Mechano-kalorický jev** byl pozorován v roce 1939.
Když je kapalně helium II ponecháno téct přes jemný prášek, je zbývající tekutina zahřívána. Tento jev může být vysvětlen za představy, že téměř všechna tekutina tekoucí ven z kontejneru je supratekutinou, tudíž nese nulovou entropii. Koncentrace normální tekutiny v kapalině nad práškem tak narůstá s časem, což vede na nárůst teploty.



Termomechanický jev

[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].

Helium

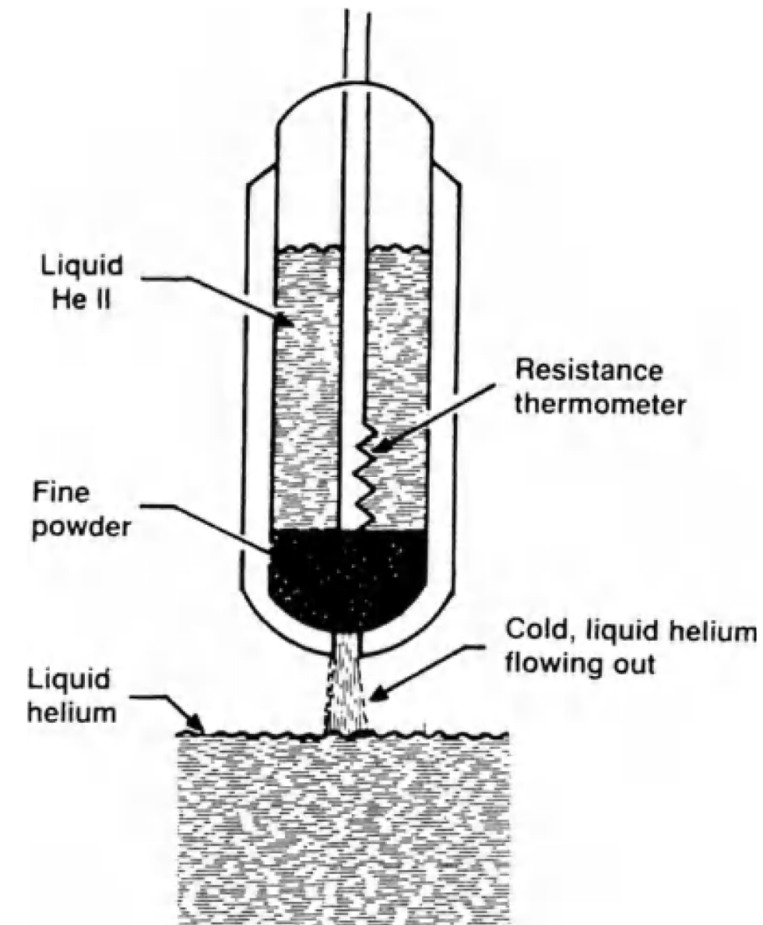
- Dalším zajímavým fenoménem je tvorba **heliového povlaku**, nazývaného též **Rollinův povlak**.

Povrch v kontaktu s heliem II bude potažen povlakem kapaliny.

Jestliže je kádinka vložena do nádoby s He II, bude postupně naplněna. Jestliže bude vytažena nad úroveň hladiny kapaliny, bude vyprázdněna.

Rychlost s jakou tok bude postupovat **je konstantní při konstantní teplotě** a je nezávislá na rozdílu výšky hladin, délce dráhy, či výšce bariéry přes kterou musí přetéct.

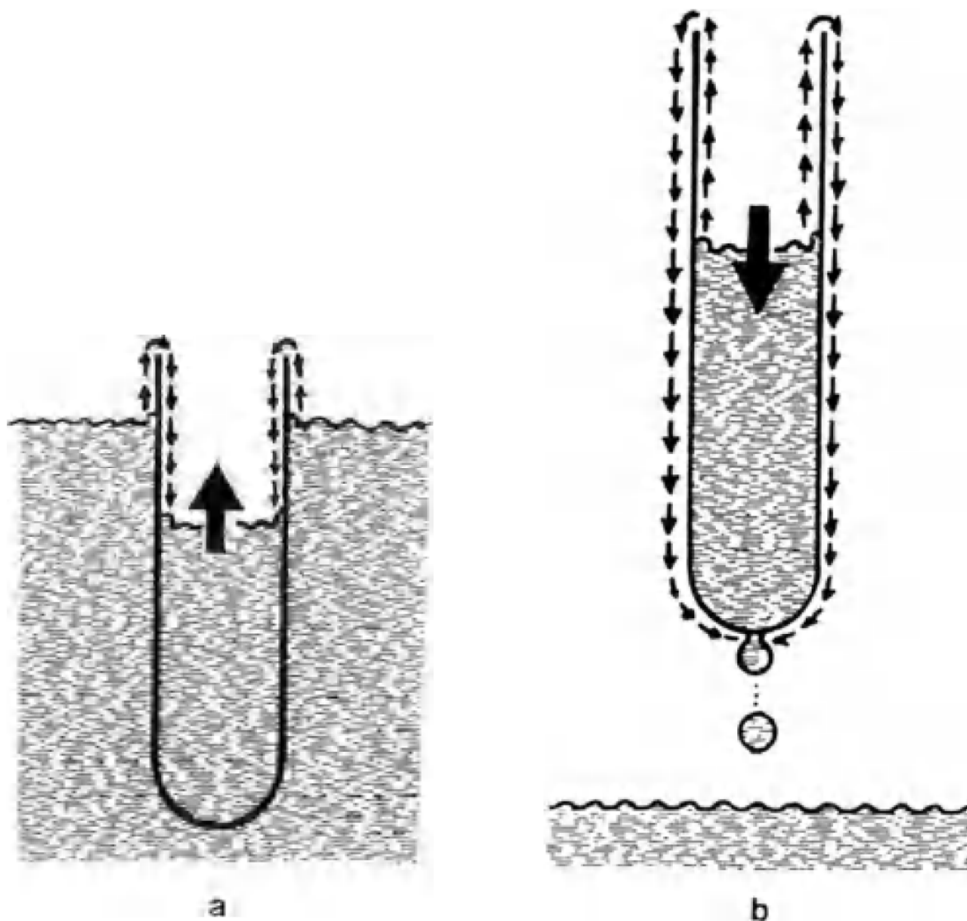
Rychlost postupu povlaku **roste s klesající teplotou**, až je nulová v **lambda-bodě** a téměř **teplotně nezávislá pod 1,5 K**.



Mechano-kalorický jev

[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].

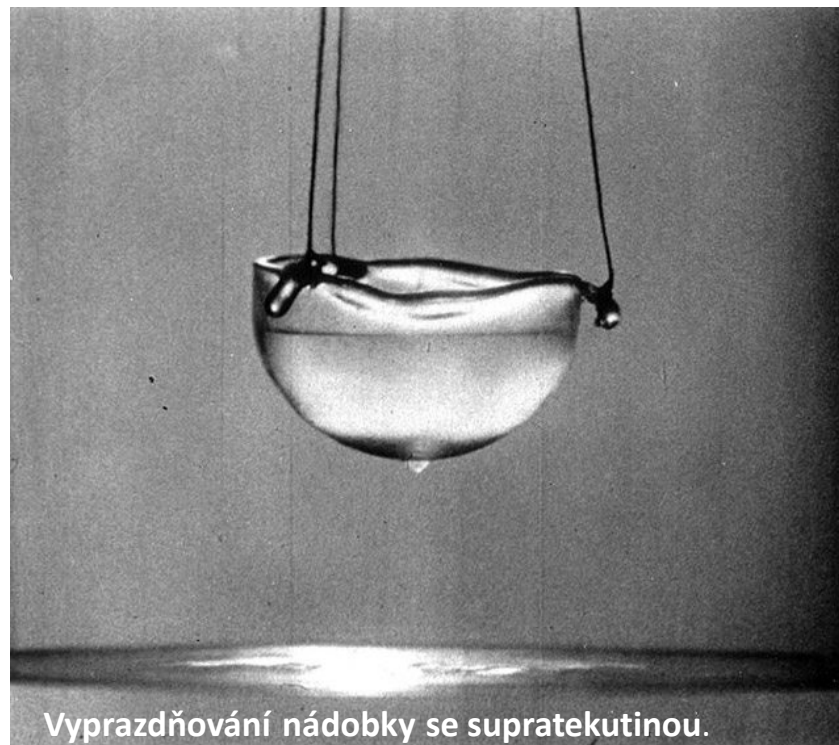
Helium



[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].

Heliový povlak (Rollinův povlak).

- a) Povlak plní nádobu vloženou do He II.
- b) Povlak vyprazdňuje nádobu s He II.



Vyprazdňování nádobky se supratekutinou.

[<https://qim-ucl.org/superfluidity-in-driven-systems/>]

Helium

- **Zvuk** může postupovat v kapalném **heliumu II** alespoň **třemi mechanismy**.

První, či běžný, zvuk spočívá v přenosu energie **tlakovou vlnou**.

Druhý zvuk je **teplotní vlnou** způsobenou mimo-fázovými oscilacemi supratekutiny a normálních složek He II. Rychlost druhého zvuku je **nulová při lambda bodu** a **roste** do hodnoty přibližně **20 m/s** mezi **1 a 2 K**.

Třetí zvuk je vlnový pohyb přítomný **v heliových povlacích**, ve kterých oscilují komponenty supratekutiny, zatímco komponenty normální tekutiny zůstávají fixovány ke stěnám. Vlnový pohyb se projevuje jako **oscilace v tloušťce povlaku**. Rychlost postupu třetího zvuku je přibližně **0,5 m/s**.

- Ještě jedna forma vlnového šíření byla zaznamenána v **heliumu-3** při **velmi nízkých teplotách** a byla nazvána „**nulový zvuk**“.

Útlum běžných zvukových vln (prvního zvuku) v helium-3 se stává nekonečným jak teplota klesá k absolutní nule. V této limitě nahrazuje nulový zvuk první zvuk. Nulový zvuk je popsán jako **oscilace ve tvaru Fermiho plochy**. V limitě $T = 0$ bude rychlost nulového zvuku $\sqrt{3}$ krát rychlost prvního zvuku (při konečné teplotě).

Helium

- Není však vůbec zřejmé jaký **typ experimentů** by měl být zvolen aby detekoval **nulový zvuk**. Podobně jako tomu bylo po predikci druhého zvuku v heliu-4. Experimenty, které byly navrženy pro detekci druhého zvuku selhávaly až do doby, než bylo pochopeno, že k měření je třeba zvolit tepelnou, spíše než akustickou techniku.
- Izotop **helia-3** je **obtížné izolovat z izotopu helia-4**.

Zájem o **helium-3** je dvojí: Nejprve je jeho užití v **nízko-teplotních mrazácích**, kde by **snížilo minimální dosažitelnou teplotu** (mimo použití magnetických chladících technik) až na přibližně **0,3 K**. Druhou je **fundamentální zájem** o jeho vlastnosti v souvislosti s teoriemi **kvantově-statistické mechaniky**.

- **Kapalné helium-3** je **čirá, bezbarvá** substance mající normální **bod varu** 3,19°K a **hustotu** při normálním bodu varu 58,95 kg/m³.
Teplo vaporizace kapalného helia-3 při normálním bodu varu je pouhých 8,48 kJ/kg, tedy tak malé, že u raných výzkumníků byly pochyby, že by helium-3 mohlo být zkapalněno při normálním atmosferickém tlaku. Jako v případě kapalného helia-4, setrvává kapalné helium-3 v kapalném stavu při tlaku svých vlastních par až do absolutní nuly. Helium-3 musí být stlačeno na 2,89 MPa při 0,32 K aby se stalo pevným.

Helium

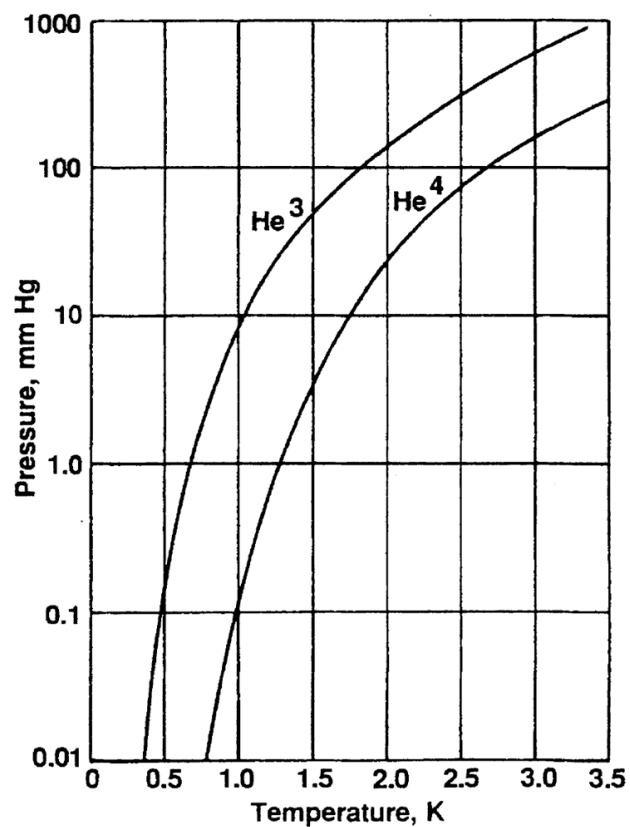
- **Kapalné helium-3** v rovnováze se svými parami při daném tlaku je **znatelně chladnější** než **helium-4** při stejném tlaku.

V běžné dewarově systému je obtížné snížit tlak par helia-4 na méně než hodnotu odpovídající 0,8 K. S přiměřeným (uzavřený cyklus) čerpacím systémem není těžké dosáhnout 0,3 K za použití helia-3.

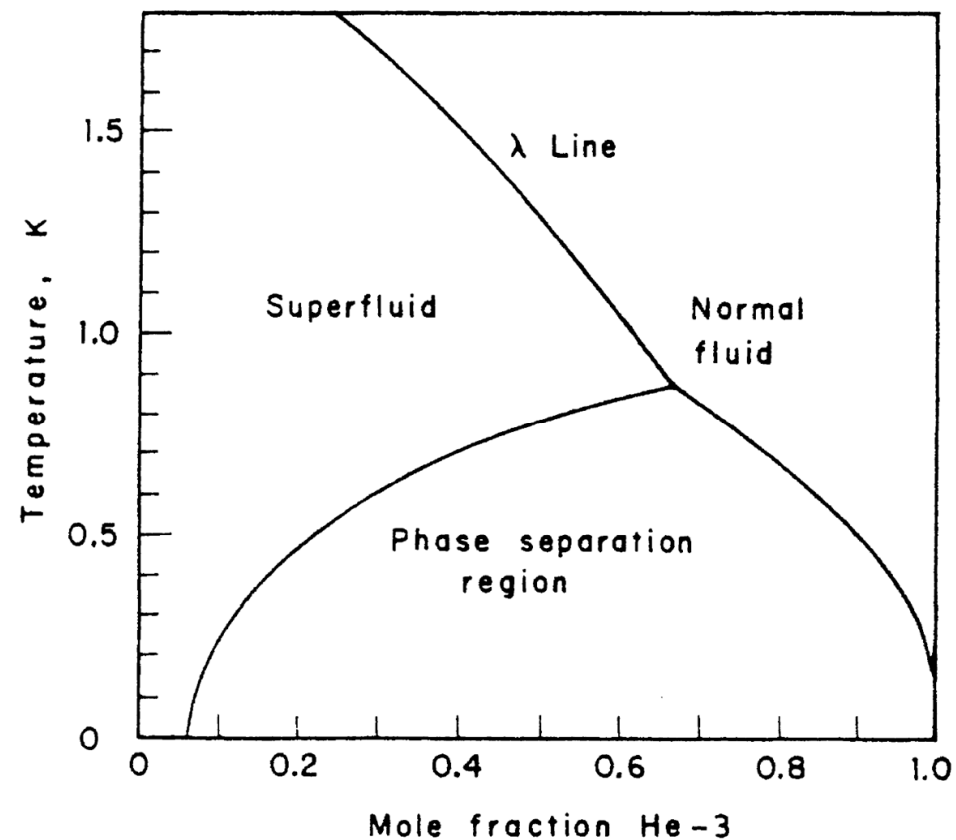
- **Směs helia-3 a helia-4 není zcela smísitelná** při velmi nízkých teplotách. Ve skutečnosti, **jak se blíží absolutní nula**, stává se **helium-3 zcela nerozpustným** v helium-4. Při jiných teplotách dochází k **separaci fází** v libovolné směsi jejíž průměrná koncentrace, při dané teplotě, leží pod křivkou ohraničující oblast separace fáze.

Separace do dvou-kapalinové fáze a rozdíl mezi tlaky par utváří základ pro helium-3/helium-4 **roztokový chladič** používaný pro dosažení **teplot blízkých absolutní nule**.

Helium



Tlak par helia-3 a helia-4.



Fáze separace ve směsi helia-3 a helia-4.

[Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, Cryogenic Process Engineering, Springer Science + Business Media New York (1989)].

Doporučená literatura

Klaus D. Timmerhaus, Thomas M. Flynn, *Cryogenic Process Engineering*, Springer Science + Business Media New York (1989).

Robert V. Vance, *Cryogenic Technology*, University of California Engineering and Physical Sciences Extension Series (1963).

