

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
I N S T Y T U T M A S Z Y N P R Z E P Ł Y W O W Y C H

P R A C E
I N S T Y T U T U M A S Z Y N
P R Z E P Ł Y W O W Y C H

T R A N S A C T I O N S
O F T H E I N S T I T U T E O F F L U I D - F L O W M A C H I N E R Y

82

W A R S Z A W A - P O Z N A Ń 1982

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E

PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPŁYWOWYCH

poświęcone są publikacjom naukowym z zakresu teorii i badań doświadczalnych w dziedzinie mechaniki i termodynamiki przepływów, ze szczególnym uwzględnieniem problematyki maszyn przepływowych

*

THE TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

exist for the publication of theoretical and experimental investigations of all aspects of the mechanics and thermodynamics of fluid-flow with special reference to fluid-flow machinery

RADA REDAKCYJNA – EDITORIAL BOARD

TADEUSZ GERLACH · HENRYK JARZYNA · JERZY KRZYŻANOWSKI
STEFAN PERYCZ · WŁODZIMIERZ PROSNAK
KAZIMIERZ STELLER · ROBERT SZEWAŁSKI (PRZEWODNICZĄCY · CHAIRMAN)
JÓZEF ŚMIGIELSKI

KOMITET REDAKCYJNY – EXECUTIVE EDITORS

KAZIMIERZ STELLER – REDAKTOR – EDITOR
WOJCIECH PIETRASZKIEWICZ · ZENON ZAKRZEWSKI
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA – EDITORIAL OFFICE

Instytut Maszyn Przepływowych PAN
ul. Gen. Józefa Fiszer 14, 80-952 Gdańsk, skr. pocztowa 621, tel. 41-12-71

Copyright
by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1982

Printed in Poland

ISBN 83-01-03979-5
ISSN 0079-3205

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE – ODDZIAŁ W POZNANIU

Nakład 340 + 90 egz.	Oddano do składania 12 X 1981 r.
Ark. wyd. 12 Ark. druk. 9,25	Podpisano do druku 18 V 1982 r.
Pap. druk. sat. kl. V, 70 g 70 × 100 cm.	Druk ukończono w maju 1982 r.
Nr zam. 577/122. W-6/523.	

DRUKARNIA UNIwersytetu IM. A. MICKIEWICZA W POZNANIU

ANDRZEJ MATUSZKIEWICZ

Gdańsk

Równowagowy współczynnik kondensacji dla małych kropeł *

Wyprowadzono prawo działania mas dla układu kropla cieczy – para, uwzględniając przy tym zależność napięcia powierzchniowego od promienia kropli. Pokazano w jaki sposób energia parowania cząsteczki cieczy z kropli zmienia się w stosunku do energii parowania cząsteczki z płaskiej powierzchni cieczy. Następnie wyprowadzono wzór na strumień parowania molekuł z jednostkowej powierzchni kropli i porównując go z odpowiednim wyrażeniem otrzymanym na gruncie kinetycznej teorii gazów ustalono, że współczynnik kondensacji jest taki sam w przypadku kropeł, jak i w przypadku powierzchni płaskiej.

Wykaz oznaczeń

A – energia swobodna całego układu,
 F – suma statystyczna całego układu,
 f – suma statystyczna jednej molekuly,
 k – stała Boltzmanna,
 L – praca,
 l – długość średniej drogi swobodnej,
 m – masa molekuly,
 N – liczba molekuł w objętości V ,
 n – gęstość molekuł,
 P – ciśnienie pary nasyconej,
 r – promień kropli,
 T – temperatura bezwzględna układu,

u_1, u_2, u_3 – składowe prędkości molekuly,
 v – wektor prędkości molekuly,
 V – objętość układu lub jego części,
 W – strumień molekuł,
 x – wektor wychylenia molekuly cieczy z położenia równowagi,
 x_0 – zasięg oddziaływań międzymolekularnych,
 α – współczynnik kondensacji,
 γ – napięcie powierzchniowe,
 $\epsilon(x)$ – energia potencjalna molekuly cieczy wychylonej na odległość x ze swojego położenia równowagi,

$\rho(x)$ – gęstość molekuł cieczy wychylonych na odległość x ,
 ω – objętość jaką zajmuje w cieczy jedna molekula,
 Φ – suma statystyczna jednej molekuly na jednostkę objętości,
 $\phi(v)$ – rozkład prędkości Maxwella,
 λ – energia parowania na jedną cząsteczkę.

Wskaźniki dolne

b – objętościowa część danej wielkości,
 k – kondensacja,
 l – ciecz,
 p – parowanie,
 r – własności pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią,
 s – powierzchniowa część danej wielkości,
 v – para,
 ∞ – własności pary nasyconej nad płaską powierzchnią.

Wskaźniki górne

i – wewnętrzne stopnie swobody,
 0 – translacyjne stopnie swobody.

* Praca wykonana w ramach problemu międzyresortowego MR.I.26, pt. „Podstawy projektowania maszyn i urządzeń energetycznych”, grupa tematyczna 05.

1. Wstęp

Statystyczna teoria parowania Herzfelda [1] pozwala na obliczenie strumienia cząstek parujących z płaskiej powierzchni cieczy będącej w równowadze termodynamicznej z parą. W teorii tej strumień cząstek parujących jest równy

$$W_p = \frac{\Phi_l^i}{\Phi_v^i} \frac{P_\infty}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (1)$$

Gdy układ znajduje się w równowadze, strumień cząstek parujących równy jest strumieniowi cząstek kondensujących się i na podstawie kinetycznej teorii gazów można napisać [1]

$$W_p = W_k = \alpha \frac{P_\infty}{\sqrt{2\pi mkT}}. \quad (2)$$

Porównując równania (1) i (2) otrzymuje się wyrażenie na współczynnik kondensacji w przypadku płaskiej powierzchni cieczy

$$\alpha = \frac{\Phi_l^i}{\Phi_v^i}. \quad (3)$$

W literaturze [2] można spotkać stwierdzenie, że współczynnik kondensacji przyjmuje różne wartości w przypadku płaskiej i zakrzywionej powierzchni cieczy. Według [2], wartość współczynnika kondensacji ma począwszy od wartości promienia kropli równego 10^{-6} m szybko zmniejszać się wraz z malejącym promieniem.

Poniżej wyprowadzono prawo działania mas w przypadku układu kropla cieczy – para, a następnie wyprowadzono wyrażenie na strumień cząsteczek parujących z jednostkowej powierzchni kropli cieczy. Wyprowadzone wyrażenie wskazuje na to, że współczynnik kondensacji jest taki sam w przypadku powierzchni płaskiej jak i zakrzywionej.

Analiza poniższa nakłada ograniczenia na zakres ważności otrzymanych wyników. Ograniczenia te precyzują jednocześnie sens pojęcia „mała kropla”. Ze względu na przyjęty model wymiany masy między fazą ciekłą a gazową, poniższe wyniki można stosować przy liczbach Knudsen

$$Kn = \frac{l}{2r} \gg 1,$$

co przy ustalonym ciśnieniu daje górne ograniczenie wielkości kropli. Dolne ograniczenie wielkości kropli wynika z podziału energii swobodnej na części objętościową i powierzchniową. Przy bardzo małych kroplach, rzędu 10^{-9} m, ilość molekuł powierzchniowych kropli jest porównywalna z całkowitą ilością molekuł kropli i taki podział energii swobodnej jest niedopuszczalny.

Wszystkie otrzymane wyniki wyprowadzono przy założeniu równowagi termodynamicznej układu. Wiadomo jednak, że każdy rzeczywisty proces kondensacji lub parowania związany jest z brakiem równowagi w układzie. Tak więc, otrzymane tutaj wyniki dotyczące współczynnika kondensacji można stosować do rzeczywistych procesów tylko przy niewielkich odchyleniach od stanu równowagi.

2. Prawo działania mas

Energię swobodną równowagowego układu kropla cieczy – para można zapisać w postaci sumy dwóch składników

$$A = A_b + A_s, \quad (4)$$

gdzie A_b jest energią swobodną objętościowej części kropli cieczy i pary, natomiast A_s – energią powierzchniową związaną z napięciem powierzchniowym

$$A_s = 4\pi r^2 \gamma. \quad (5)$$

Jeśli przez N_l i N_v oznaczyć odpowiednio liczbę cząstek cieczy i pary rozważanego układu, a przez f_l i f_v sumy statystyczne pojedynczej cząsteczki cieczy i pary, to sumę statystyczną całego układu można zapisać następująco:

$$F = \frac{1}{N_v! N_l!} f_v^{N_v} f_l^{N_l}. \quad (6)$$

Z podstawowej zależności termodynamiki statystycznej

$$A_b = -kT \ln F \quad (7)$$

oraz (6) otrzymuje się

$$A_b = -kTN_v \ln f_v - kTN_l \ln f_l + kT \ln N_v! + kT \ln N_l! \quad (8)$$

Warunek równowagi termodynamicznej takiego układu, przy ustalonej temperaturze i objętości jest następujący:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial N_l} \right)_{T, v} = 0, \quad (9)$$

lub po uwzględnieniu (4)

$$\left(\frac{\partial A_b}{\partial N_l} \right)_{T, v} + \left(\frac{\partial A_s}{\partial N_l} \right)_{T, v} = 0. \quad (10)$$

W przypadku płaskiej granicy rozdziału faz

$$\left(\frac{\partial A_s}{\partial N_l} \right)_{T, v} \equiv 0,$$

ponieważ zmiana masy jednej z faz nie zmienia powierzchni rozdziału. Wówczas z warunków równowagi (10) można uzyskać prawo działania mas słuszne w przypadku płaskiej granicy rozdziału faz [3]

$$n_l \frac{\Phi_v}{\Phi_l} \exp \left(-\frac{\lambda}{kT} \right) = n_\infty, \quad (11)$$

gdzie Φ_l i Φ_v są sumami statystycznymi cząsteczki cieczy i pary na jednostkę objętości, n_l – gęstością cieczy, n_∞ – gęstością pary nasyconej nad płaską powierzchnią cieczy, zaś λ – energią parowania cząsteczki.

Inaczej sprawa przedstawia się w przypadku układu kropla cieczy—para. Tutaj parowanie lub kondensacja zmieniają powierzchnię rozdziału faz, a co za tym idzie

$$\left(\frac{\partial A_s}{\partial N_l}\right)_{T,v} \neq 0. \quad (12)$$

Wobec tego, aby znaleźć prawo działania mas należy do wzoru (10) podstawić wzory (5) i (8) oraz przy różniczkowaniu uwzględnić następujące zależności:

$$\frac{\partial}{\partial N_l} = - \frac{\partial}{\partial N_v} \quad (13)$$

(bo całkowita liczba cząstek $N_l + N_v = N$ jest stała) oraz

$$\frac{\partial}{\partial N_l} = \frac{1}{4\pi r^2 n_l} \frac{\partial}{\partial r}. \quad (14)$$

Ponadto należy skorzystać z przybliżonej formuły Stirlinga

$$\ln N! = N(\ln N - 1). \quad (15)$$

Wówczas zróżniczkowanie zależności (10) z uwzględnieniem powyższych zależności po wykonaniu kilku przekształceń da w wyniku

$$kT \ln \frac{f_v}{f_l} + kT \ln \frac{N_l}{N_v} + \frac{1}{n_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right) = 0. \quad (16)$$

Po dalszych przekształceniach otrzymuje się

$$\frac{f_v}{f_l} = \frac{N_v}{N_l} \exp \left[- \frac{1}{kT n_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right) \right]. \quad (17)$$

Ponieważ objętościowa część całkowitej energii swobodnej układu kropla cieczy—para wyrażona jest przez sumy statystyczne f_v i f_l (zob. (6)÷(8)), wobec tego te ostatnie należy obliczyć względem wspólnego zerowego poziomu odniesienia. Z drugiej strony prawo działania mas wygodniej jest wyrazić przez sumy statystyczne f'_v i f'_l , z których każda obliczona jest względem swojego najniższego poziomu energetycznego przyjętego za poziom zerowy. Związek (17) można więc przepisać następująco:

$$\frac{f'_v}{f'_l} \exp \left(- \frac{\lambda}{kT} \right) = \frac{N_v}{N_l} \exp \left[- \frac{1}{kT n_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right) \right] \quad (18)$$

lub w postaci

$$n_l \frac{\Phi_v}{\Phi_l} \exp \left\{ - \frac{1}{kT} \left[\lambda - \frac{1}{n_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right) \right] \right\} = n_r, \quad (19)$$

gdzie

$$\Phi_v = \frac{1}{V_v} f'_v, \quad \Phi_l = \frac{1}{V_l} f'_l$$

są sumami statystycznymi na jednostkę objętości pojedynczej cząsteczki pary i cieczy,

a n_r jest gęstością cząstek pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią cieczy. Wyrażenie (19) stanowi prawo działania mas w przypadku układu kropla cieczy—para.

W przypadku bardzo dużych kropeł napięcie powierzchniowe nie zależy od promienia kropli, a więc

$$\frac{\partial \gamma}{\partial r} = 0.$$

W granicznym przypadku nieskończenie dużych promieni, co odpowiada płaskiej granicy rozdziału faz, również

$$\frac{2\gamma}{r} = 0,$$

a związek (19) staje się identyczny z (11), w zgodzie z tym czego należałoby oczekiwać.

Pojawienie się we wzorze (19) w wykładniku potęgowym dodatkowego członu związanego z napięciem powierzchniowym ma prostą interpretację: Siły napięcia powierzchniowego wykonują pracę (odniesioną do jednej cząsteczki) związaną z infinytezymalnym zmniejszeniem powierzchni kropli, spowodowanym quasistatycznym procesem parowania, równą

$$L = \frac{4\pi r^2 \gamma(r) - 4\pi (r - dr)^2 \gamma(r - dr)}{[\frac{4}{3}\pi r^3 - \frac{4}{3}\pi (r - dr)^3] n_l},$$

co z dokładnością do wyrazów pierwszego rzędu względem dr daje

$$L = \frac{1}{n_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right).$$

Widać więc, że energia parowania molekuly z kropli jest mniejsza od energii parowania z płaskiej powierzchni o pracę jaką wykonują siły napięcia powierzchniowego przy zmniejszeniu powierzchni, czyli że

$$\lambda_r = \lambda - \frac{1}{n_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right). \quad (20)$$

Tak więc prawo działania mas w przypadku układu kropla cieczy—para ma taką samą postać jak w przypadku płaskiej granicy rozdziału faz, pod warunkiem, że uwzględni się zmianę energii parowania i gęstości cząsteczek pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią.

3. Szybkość parowania kropeł i współczynnik kondensacji

U podstaw statystycznej teorii parowania Herzfelda [1] leżą następujące założenia: Każda cząsteczka cieczy wykonuje, niezależnie od innych, drgania wokół swego położenia równowagi $\mathbf{x}=0$, przy czym jej energia potencjalna $\varepsilon(\mathbf{x})$ zależy od jej wychylenia z położenia równowagi. Jeśli cząsteczka wychyli się ze swojego położenia równowagi na

odległość x_0 równą zasięgowi oddziaływań molekularnych, to do jej wyparowania nie jest już potrzebna żadna dodatkowa energia.

Poniżej, na podstawie powyższego modelu, wyprowadzono wyrażenie na strumień cząstek parujących z jednostki powierzchni kropli i przez porównanie go z wyrażeniem na strumień cząstek parujących, obliczonym na podstawie kinetycznej teorii gazów, wyznaczono współczynnik kondensacji odpowiadający zakrzywionej powierzchni kropli.

W modelu tym ruch cząsteczki odbywa się w zewnętrznym polu o energii potencjalnej $\varepsilon(\mathbf{x})$, wobec czego jej stan można określić przez dwie funkcje rozkładu: funkcję rozkładu prędkości Maxwella

$$\varphi(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right] \quad (21)$$

oraz gęstości cząstek $\rho(\mathbf{x})$ wychylonych na odległość $\mathbf{x}$ ze swojego położenia równowagi, która jest równa gęstości prawdopodobieństwa znalezienia cząsteczki w przedziale $(\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x})$. Z rozkładu Gibbsa zastosowanego do pojedynczej cząsteczki otrzymuje się

$$\rho(\mathbf{x}) = \frac{\exp \left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{x})}{kT} \right]}{\int_{\omega} d^3x \exp \left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{x})}{kT} \right]}, \quad (22)$$

gdzie całkowanie rozciąga się na całą objętość dostępną dla cząsteczki cieczy (w przybliżeniu równą objętości kuli o promieniu x_0).

Jeśli cząsteczka cieczy znajdująca się w warstwie przypowierzchniowej kropli wychyli się ze swojego położenia równowagi na odległość x_0 , równą zasięgowi oddziaływań międzymolekularnych, to do jej wyparowania nie jest już potrzebna żadna dodatkowa energia, wobec czego energia potencjalna cząsteczki w tym punkcie musi być równa energii parowania, tzn.

$$\varepsilon(\mathbf{x}_0) = \lambda_r, \quad (23)$$

gdzie λ_r dane jest we wzorze (20).

Strumień cząstek parujących z jednostkowej powierzchni kropli będzie równy

$$W_p = \rho(\mathbf{x}_0) \int_{-\infty}^{\infty} dv_2 \int_{-\infty}^{\infty} dv_3 \int_0^{\infty} dv_1 v_1 \varphi(\mathbf{v}), \quad (24)$$

gdzie v_1 jest składową prędkością cząsteczki prostopadłą do rozważanego wycinka powierzchni kropli. Scałkowanie powyższego wyrażenia z uwzględnieniem (21)÷(23) daje

$$W_p = \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\exp \left(-\frac{\lambda_r}{kT} \right)}{\int_{\omega} d^3x \exp \left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{x})}{kT} \right]}. \quad (25)$$

Równanie stanu gazu doskonałego, napisane dla jednej cząsteczki ma w rozważanym układzie postać

$$\frac{P_r}{n_r} = kT. \quad (26)$$

Suma statystyczna jednej cząsteczki cieczy przypadająca na jednostkę objętości w przypadku powyższego modelu jest równa

$$\Phi_l = \Phi_v^0 \frac{1}{\omega} \int_{\omega} d^3x \exp \left[-\frac{\varepsilon(\mathbf{x})}{kT} \right] \Phi_l^i, \quad (27)$$

gdzie Φ_l^i jest sumą statystyczną cząsteczki cieczy odpowiadającą wewnętrznym stopniom swobody, zaś Φ_v^0 – sumą statystyczną cząsteczki pary na jednostkę objętości, odpowiadającą translacyjnym stopniom swobody.

Suma statystyczna cząsteczki pary przypadająca na jednostkę objętości jest równa

$$\Phi_v = \Phi_v^0 \Phi_v^i, \quad (28)$$

gdzie Φ_v^i jest sumą statystyczną cząsteczki pary odpowiadającą wewnętrznym stopniom swobody.

Biorąc pod uwagę równania (26)÷(28), wyrażenie na strumień cząstek parujących z jednostkowej powierzchni kropki można napisać następująco:

$$W_p = \frac{P_r}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{n_r} \left[n_l \frac{\Phi_v}{\Phi_l} \exp \left(-\frac{\lambda_r}{kT} \right) \right] \frac{\Phi_l^i}{\Phi_v^i}. \quad (29)$$

Wyrażenie w nawiasie kwadratowym w równaniu (29), na mocy wyprowadzonego uprzednio prawa działania mas (19) oraz wyrażenia na energię parowania cząsteczki z kropki (20), jest równe gęstości cząstek pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią. Wobec tego strumień cząstek parujących jest równy

$$W_p = \frac{\Phi_l^i}{\Phi_v^i} \frac{P_r}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}. \quad (30)$$

Wyrażenie na strumień cząstek parujących otrzymane w kinetycznej teorii gazów w przypadku płaskiej powierzchni dane jest wzorem (2). Aby otrzymać stąd strumień cząstek parujących z jednostki powierzchni kropki należy ciśnienie nasycenia p_{∞} zastąpić przez ciśnienie nasycenia p_r , panujące nad powierzchnią zakrzywioną o promieniu krzywizny r . A więc

$$W_p = \alpha \frac{P_r}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}. \quad (31)$$

Porównując zależności (30) i (31) otrzymuje się

$$\alpha = \frac{\Phi_l^i}{\Phi_v^i}, \quad (32)$$

czyli taki sam wynik jak w przypadku powierzchni płaskiej.

Wynik ten ma bardzo prostą interpretację. Strumień cząstek pary opuszczający jednostkową powierzchnię kropli jest większy niż odpowiedni strumień cząstek opuszczających jednostkową powierzchnię płaską. Proces parowania jest jednak łatwiejszy w przypadku kropli niż w przypadku powierzchni płaskiej (zob. (20)), tak że stosunek strumienia cząstek parujących do strumienia cząstek opuszczających powierzchnię cieczy jest taki sam, zarówno w przypadku powierzchni płaskiej jak i zakrzywionej.

Okuyama i Zung [2] wychodząc z teorii absolutnej szybkości reakcji usiłovali wyprowadzić zależność wiążącą współczynnik kondensacji z promieniem kropli. Otrzymany tam wynik zdaje się stać w sprzeczności z otrzymanym w tej pracy wynikiem, mówiącym że współczynnik kondensacji kropli nie zależy od jej promienia i jest taki sam jak w przypadku powierzchni płaskiej. Sprzeczność ta jest pozorna i pochodzi stąd, że w cytowanej pracy nie uwzględniono zmienności ciśnienia pary nasyconej w zależności od promienia krzywizny powierzchni cieczy. Jeśli uwzględnimy to, że

$$P_r = P_\infty \exp \left[\frac{1}{kTn_l} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial r} + \frac{2\gamma}{r} \right) \right], \quad (33)$$

to otrzyma się taki sam wynik jak we wzorze (32) tej pracy, tzn. że współczynnik kondensacji kropli nie zależy od promienia krzywizny i jest taki sam jak w przypadku powierzchni płaskiej.

Praca wpłynęła do Redakcji w czerwcu 1979 r.

Literatura

- [1] A. Knacke, I. Stranski, *The mechanism of evaporation*. Progr. Metal. Phys. Vol. 6, 1956, s. 181 - 235.
- [2] M. Okuyama, J. T. Zung, *Evaporation - Condensation Coefficient for Small Droplets*. J. Chem. Phys. Vol. 46, No 5, 1967, s. 1580 - 1585.
- [3] K. Denbigh, *The Principles of Chemical Reactions*. Cambridge, 1961, s. 379.

Равновесный коэффициент конденсации для малых капель

Резюме

Статистическая теория испарения Герцфельда [1] позволяет производить расчет потока капель испаряющихся с плоской поверхности жидкости, а после сравнения результатов этого расчета с результатами полученными из расчета потока по кинетической теории газов, получать выражения на значение коэффициента конденсации.

В случае малых капель следует добавочно учитывать влияние поверхностных явлений. Это влияние учтено добавляя поверхностную энергию (5) к объемной части свободной энергии системы капля жидкости-пар. Исходя из условия термодинамического равновесия системы (9), выведен закон действия масс (19).

Установлено, что энергия испарения молекулы из капли (20) меньше энергии испарения молекулы с плоской поверхности, что связано с уменьшением поверхности капли в процессе испарения. Затем, учитывая изменение энергии испарения частицы в случае капли (20), выводится выражение

на поток частиц испаряющихся с единичной поверхности капли (30), пользуясь при этом выше-выведенным законом действия масс (19). Из сравнения выведенного выражения (30) с выражением на поток частиц испаряющихся с единичной поверхности капли, полученным из кинетической теории газов, получено выражение на значение коэффициента конденсации в случае малых капель, и установлено, что оно тождественно с выражением для случая плоской поверхности жидкости. Вышеупомянутый результат отличается от результата полученного другим методом в [2]. Очередно указывается, что результат в [2] был бы тождественным с результатом полученным в представляемой работе, если бы авторами учитывалось изменение давления насыщенного пара над искривленной поверхностью.

Equilibrium Condensation Coefficient for Small Droplets

Summary

The Herzfeld's statistical theory of evaporation [1] makes possible calculation of the flux of molecules evaporating from a plane liquid surface. Comparison of this flux with that calculated within the frames of the kinetic theory of gases yields an expression for the condensation coefficient.

For small droplets, however, it is necessary to take into account the effect of surface phenomena. This effect is taken into account by adding to the bulk part of free energy of the liquid droplet-vapour system a new term related to the surface energy (5). Then, the mass action law is derived from the condition of thermodynamic equilibrium (9) for the system under consideration. It is shown that the energy of molecule evaporation is lower for a droplet (20) than that for a plane liquid surface. This is caused by the droplet surface decrease during the evaporation process. Based on the change of the molecule evaporation energy for a droplet (20) an expression for the flux of molecules evaporating from the unit droplet surface (30) is derived. The mass action law (19) is also used. By comparing expression (30) with that derived from the kinetic theory of gases the condensation coefficient for small droplets is obtained. The main result is as follows: the condensation coefficient is the same for both a plane liquid surface and a small droplet. The above result differs from that obtained by another method in [2]. The difference was caused by omission in [2] of the effect of vapour saturation pressure above the curved surface.