

P O L S K A A K A D E M I A N A U K
INSTYTUT MASZYN PRZEPLYWOWYCH

PRACE
INSTYTUTU MASZYN
PRZEPLYWOWYCH

TRANSACTIONS
OF THE INSTITUTE OF FLUID-FLOW MACHINERY

76

WARSZAWA-POZNAŃ 1978

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

PRACE INSTYTUTU MASZYN PRZEPLYWOWYCH

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

KOMITET REDAKCYJNY — EXECUTIVE EDITORS
KAZIMIERZ STELLER — REDAKTOR — EDITOR
WOJCIECH PIETRASZKIEWICZ . ZENON ZAKRZEWSKI
ANDRZEJ ŻABICKI

REDAKCJA — EDITORIAL OFFICE
Instytut Maszyn Przepływowych PAN,
80-952 Gdańsk, skr. pocztowa 621, ul. Gen. Józefa Fiszerza 14, tel. 41-12-71

Copyright
by Państwowe Wydawnictwo Naukowe
Warszawa 1978
Printed in Poland

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — ODDZIAŁ W POZNANIU

Nakład 340+90 egz.	Oddano do składania 27 lutego 1978 r.
Ark. wyd. 12,25. Ark. druk. 9,375	Podpisano do druku 24 października 1978 r.
Papier druk. sat. kl. V, 70 g, 70×100 cm.	Druk ukończono w październiku 1978 r.
Nr zam. 319/98. J-14/662.	Cena zł 40,-

DRUKARNIA UNIWERSYTETU IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

ANDRZEJ MATUSZKIEWICZ

Gdańsk

Porównanie wyników eksperymentalnych i teoretycznych dotyczących wyznaczenia współczynnika kondensacji wody*

W pracy poddano krytycznej ocenie dotychczasowe wyniki badań dotyczących współczynnika kondensacji wody. Na podstawie przeprowadzonej klasyfikacji wyników ustalono, że współczynnik kondensacji zależy od warunków w jakich przebiega proces kondensacji lub parowania. Współczynnik ten jest rzędu 4×10^{-2} w warunkach nieruchomej powierzchni wody oraz 0,3, gdy powierzchnia wody porusza się równoległe do pary.

Spis oznaczeń

k – stała Boltzmana,

m – masa cząsteczki,

n – koncentracja cząstek,

p – ciśnienie pary,

Q – suma statystyczna cząsteczki,

R – stała gazowa na jednostkę masy,

T – temperatura,

T_{kr} – temperatura krytyczna,

u – prędkość dyfuzyjnego ruchu pary,

v – prędkość termiczna cząsteczek,

w – wypadkowy strumień cząstek,

W – strumień cząstek,

W_{ev} – strumień cząstek parujących,

ΔT – skok temperatury na granicy rozdziału faz,

α_{ev} – współczynnik parowania,

α_{kond} – współczynnik kondensacji,

α – równowagowy współczynnik kondensacji,

λ – entalpia parowania na jedną cząstkę,

ρ – gęstość pary,

τ – czas obserwacji procesu,

χ – współczynnik we wzorze (15).

Wskaźniki

+ – kierunek od powierzchni cieczy do pary,

– – kierunek od pary do powierzchni cieczy,

c – ciecz,

s – para w równowadze z cieczą,

v – para,

i – dotyczy wewnętrznych stopni swobody cząsteczki,

* – dotyczy stanu aktywnego.

Wstęp

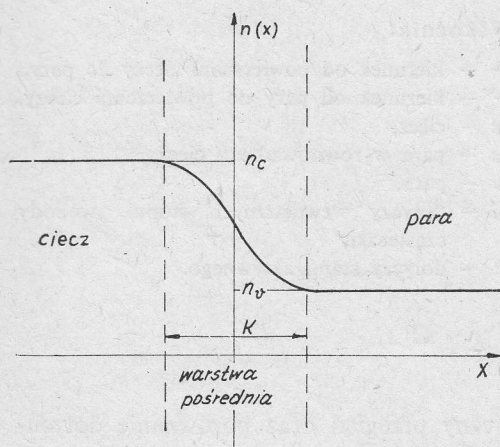
Głównym celem niniejszej pracy jest krytyczny przegląd oraz porównanie dotychczasowych wyników eksperymentalnych i teoretycznych związanych z wyznaczeniem wartości współczynnika kondensacji wody. Wartość tego współczynnika ma zasadniczy wpływ na wyniki, coraz szerzej stosowanej w praktyce inżynierskiej, kinetycznej teorii parowania i kondensacji. Dotychczasowe wyniki, zarówno eksperymentalne jak i teore-

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

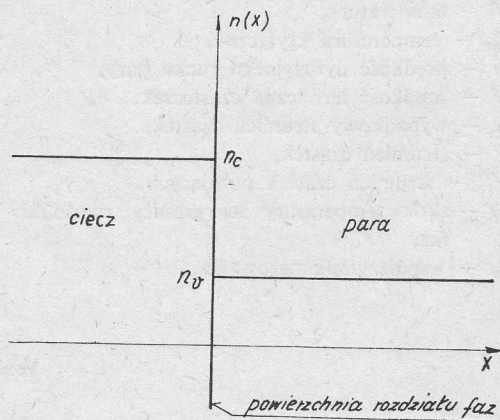
tyczne nie dają podstaw do wyciągania wniosku o jego rzeczywistej wartości. Jako wyniki swoich badań różni autorzy podają wartości współczynnika kondensacji wody, które pokrywają cały teoretycznie możliwy przedział zmienności, tzn. od 0 do 1. Co wpływa na takie zróżnicowanie otrzymywanych wyników eksperymentalnych? Bezpośredni pomiar współczynnika kondensacji nie jest możliwy i do analizy wyników eksperymentalnych używa się różnych teorii. Przyczyną rozbieżności mogą być m. in. nie dość jednoznacznie sformułowane pojęcia i definicje. Dlatego też w części pierwszej podano definicje podstawowych pojęć, zakresy ich stosowalności oraz krótki przegląd teorii, używanych do analizy wyników eksperymentalnych. W części drugiej zestawiono wyniki prac eksperymentalnych, wypunktowano czynniki mogące wpływać na otrzymywane w doświadczeniach wartości, oraz dokonano próby klasyfikacji tych wyników, w zależności od warunków eksperymentalnych. Część trzecia zawiera krytyczny przegląd teoretycznych sposobów obliczania współczynnika kondensacji. Problem współczynnika kondensacji wody pojawia się w wielu dziedzinach nauki: w fizyce, chemii, fizyce atmosfery, meteorologii i technice. Prace na ten temat spotyka się w wielu różnych specjalistycznych czasopiśmie. Niniejszy przegląd jest próbą przynajmniej częściowego zebrania i zestawienia wyników.

1. Teoretyczne podstawy analizy wyników eksperymentalnych

W sąsiedztwie punktu krytycznego nie istnieje ściśle określona granica rozdziału faz. Na rys. 1 przedstawiono schematyczny wykres rozkładu gęstości w obszarze przejściowym między cieczą a jej parą. Rozkład gęstości w tym obszarze można scharakteryzować dwoma



Rys. 1. Rzeczywisty rozkład koncentracji cząsteczek w obszarze granicznym między cieczą i parą



Rys. 2. Rozkład koncentracji cząsteczek według modelu ostrej granicy rozdziału faz

parametrami — różnicą koncentracji między cieczą a parą Δn oraz odwrotnością grubości warstwy przejściowej κ , która zmierza do zera, gdy temperatura zmierza do tem-

peratury krytycznej, zgodnie ze wzorem [1]

$$\kappa \sim (T_{kr} - T)^{\nu}. \quad (1)$$

(Uważa się, że ν jest stałą uniwersalną i wynosi $0,64 \pm 0,03$). Gdy temperatura maleje do temperatury punktu potrójnego grubość warstwy przejściowej maleje również, zachowując stałe skończone wymiary. W tym zakresie temperatur, rozkład gęstości można przybliżyć skokową funkcją – jak przedstawiono to na rys. 2. Warstwa przejściowa sprowadza się w tym przypadku do geometrycznej granicy rozdziału faz, którą z makroskopowego punktu widzenia możemy identyfikować z powierzchnią cieczy. Nie należy zapominać, że ta geometryczna granica rozdziału faz w rzeczywistości ma skończoną szerokość. Jest to istotne szczególnie przy analizie tych eksperymentów, w których czas obserwacji procesów kondensacji i parowania był bardzo krótki (np. w pracy [2] wartość wypadkowego strumienia parowania wyznaczono ekstrapolując wyniki do $\tau = 10^{-9}$ s).

Na podstawie powyższego modelu, u podstaw którego leży ostre rozdzielenie dwóch faz, można zdefiniować pojęcie współczynnika kondensacji. Jeśli ciecz i para znajdują się w stanie równowagi, to

$$W_s^- = W_s^+, \quad (2)$$

gdzie W^- jest liczbą cząstek padających na jednostkę powierzchni cieczy w jednostce czasu, a W^+ – liczbą cząstek wylatujących z powierzchni cieczy w jednostce czasu. Dalej zakłada się, że część cząstek pary padających na powierzchnię cieczy kondensuje się, pozostała zaś część odbija. Stosunek liczby cząstek kondensujących się do całkowitej liczby cząstek padających na jednostkową powierzchnię cieczy w jednostce czasu, określa się jako współczynnik kondensacji. Czasami zamiast współczynnika kondensacji używa się współczynnika parowania. Jest to stosunek liczby cząstek parujących do całkowitej liczby cząstek wylatujących z jednostkowej powierzchni cieczy w jednostce czasu. W stanie równowagi tak określony współczynnik kondensacji musi być równy współczynnikowi parowania. Jeśli ciecz i para nie znajdują się w równowadze, wówczas strumienie W^- i W^+ nie są sobie równe i w układzie występuje proces wypadkowy – kondensacja lub parowanie, tzn. w odróżnieniu od sytuacji równowagowej, ma miejsce zmiana masy jednej z faz. Wypadkowy strumień parowania ($w > 0$) lub kondensacji ($w < 0$) wynosi

$$w = W^+ - W^- = \alpha_{ev} W^+ - \alpha_{kond} W^-. \quad (3)$$

Wychodząc z definicji współczynników parowania i kondensacji oraz ze wzoru (3) możemy napisać:

$$\frac{1 - \alpha_{kond}}{1 - \alpha_{ev}} = \frac{W^+}{W^-} = 1 + \frac{w}{W^-}. \quad (4)$$

Widać stąd, że $\alpha_{kond} \approx \alpha_{ev}$ tylko wtedy, gdy $w/W \ll 1$, tzn. dla niewielkich odchyień od stanu równowagi, oraz gdy $\alpha_{kond} = \alpha_{ev} = 1$, niezależnie od tego czy odchylenia są duże, czy małe. Tak więc dla niewielkich odchyień od stanu równowagi nie ma potrzeby rozdzielania tych dwóch pojęć. Dlatego też w dalszej części pracy używa się tylko pojęcia współczynnika kondensacji α , niezależnie od tego czy rozpatruje się proces kondensacji, czy też parowania.

W zgodzie z powyższymi wyobrażeniami, dotyczącymi zjawisk molekularnych na granicy rozdziału faz, strumień cząstek wylatujących z powierzchni cieczy można uważać za sumę strumienia cząstek parujących W_{ev} oraz strumienia cząstek odbitych, tzn.

$$W^+ = W_{ev} + (1 - \alpha) W^- . \quad (5)$$

Po uwzględnieniu (3) można napisać, że wypadkowy strumień kondensacji przedstawia się następująco:

$$w = W_{ev} - \alpha W^- . \quad (6)$$

Na ogół zakłada się, że strumień cząstek parujących zależy tylko od parametrów stanu powierzchni cieczy, a nie od tego, czy ciecz jest w równowadze z parą czy nie. W zasadzie trudno jest ocenić poprawność tego założenia, ponieważ ze względu na mikroskopową nierozróżnialność, nie da się w strumieniu cząstek wylatujących z powierzchni cieczy odróżnić cząstek odbitych od parujących. Procesy kondensacji i parowania są ze sobą sprzężone i możliwą do eksperymentalnego stwierdzenia jest tylko wypadkowa kondensacja lub wypadkowe parowanie. Wydaje się, że przy niewielkich odchyleniach od stanu równowagi założenie to powinno być prawdziwe, wobec czego można przyjąć, że strumień cząstek parujących jest równy równowagowemu strumieniowi cząstek kondensujących się, tzn.

$$W_{ev} = \alpha W_s^- . \quad (7)$$

Na podstawie kinetycznej teorii gazów, strumień cząstek pary padających na powierzchnię cieczy, będącej w równowadze z parą wynosi [3]

$$W_s^- = \frac{P_s}{(2\pi mkT_s)^{\frac{1}{2}}} . \quad (8)$$

Podstawiając (7) i (8) do (6) otrzymamy:

$$w = \alpha \left[\frac{P_s}{(2\pi mkT_s)^{\frac{1}{2}}} - W^- \right] . \quad (9)$$

Jest to podstawowy związek służący do eksperymentalnego wyznaczania wartości współczynnika kondensacji. Występujący we wzorze (9) strumień cząstek pary padających na powierzchnię cieczy zależy od prędkości dyfuzyjnego ruchu masy w kierunku do lub od powierzchni cieczy, wywołanego kondensacją lub parowaniem. Przyjmując, że rozkład cząstek pary uderzających o powierzchnię cieczy ma postać

$$f(v) = (2\pi RT)^{-\frac{3}{2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2RT} [(v_1 - u)^2 + v_2^2 + v_3^2] \right\} , \quad (10)$$

otrzymuje się [4]

$$W^- = \frac{P_v}{(2\pi mkT_v)^{\frac{1}{2}}} \left\{ \exp \left(-\frac{u^2}{2RT_v} \right) + \sqrt{\pi} \frac{u}{(2RT_v)^{\frac{1}{2}}} \left[1 + \operatorname{erf} \frac{u}{(2RT_v)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} , \quad (11)$$

gdzie funkcja

$$\operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x dx' \exp(-x'^2).$$

Jeśli prędkość napływającej w wyniku kondensacji pary jest dużo mniejsza od średniej prędkości ruchu cieplnego cząstek, tzn.

$$\frac{u^2}{2RT_v} \ll 1,$$

wówczas w rozwinięciu funkcji \exp i erf , występujących w (11), można ograniczyć się do wyrazów liniowych względem

$$x = \frac{u}{(2RT_v)^{\frac{1}{2}}}.$$

Jednocześnie mikroskopowo określony strumień kondensującej się pary musi być równy makroskopowemu strumieniowi napływającej pary $\rho_v u$, tzn.

$$\rho_v u = w m. \quad (12)$$

Z (12), (9) i (11) otrzymujemy związek między prędkością napływającej pary a współczynnikiem kondensacji

$$u = \frac{m}{\rho_v} \frac{\alpha}{1 - 0,5\alpha} \left(\frac{p_s}{(2\pi m k T_s)^{\frac{1}{2}}} - \frac{p_v}{(2\pi m k T_v)^{\frac{1}{2}}} \right), \quad (13)$$

a z (12) i (13) wyrażenie na wypadkowy strumień kondensacji [5]

$$w = \frac{\alpha}{1 - 0,5\alpha} \left[\frac{p_s}{(2\pi m k T_s)^{\frac{1}{2}}} - \frac{p_v}{(2\pi m k T_v)^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (14)$$

We wzorze (14) często przyjmuje się $T_s = T_v$, co w przypadku niewielkich odchyżeń od stanu równowagi nie prowadzi do większych błędów. Można przyjąć, że określone na podstawie wzoru (14) eksperymentalne wartości dla α , są rzeczywistymi wartościami współczynnika kondensacji. Czasami zakłada się, że prędkość napływu pary, wywołana procesem kondensacji, jest na tyle mała, że rozkład prędkości cząstek pary padających na powierzchnię cieczy można opisać rozkładem Maxwella. Wówczas wzór (9) przyjmuje postać

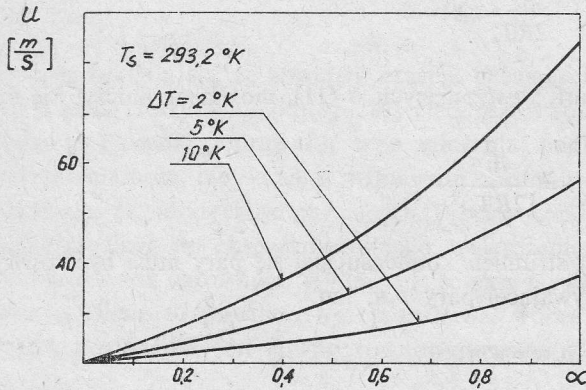
$$w = \chi \left[\frac{p_s}{(2\pi m k T_s)^{\frac{1}{2}}} - \frac{p_v}{(2\pi m k T_v)^{\frac{1}{2}}} \right]. \quad (15)$$

Do wzoru (15) wpisano współczynnik χ zamiast α , aby odróżnić wartości otrzymane na podstawie wzoru (15) od tych, które otrzymuje się na podstawie (14). Na rys. 3 przedstawiono wykresy u jako funkcji α , dla różnych wartości skoku temperatur na granicy rozdziału faz. Widać stąd, że prędkość napływu pary jest mała dla małych wartości współczynnika kondensacji i małych ΔT . Tak więc wzór (15) jest słuszny dla małych wartości

współczynnika kondensacji. Z porównania wyrażeń (14) i (15) można otrzymać związek między wielkościami α i χ

$$\alpha = \frac{\chi}{1 + 0,5\chi} \quad (16)$$

Wszystkie wartości eksperymentalne otrzymane na podstawie (15) należy skorygować używając formuły (16).



Rys. 3. Zależność prędkości dyfuzyjnego ruchu pary od współczynnika kondensacji

2. Wyniki pomiarów współczynnika kondensacji wody

Niebagatelą rolę w analizie wyników eksperymentalnych odgrywają relacje czasowe występujące w zjawiskach kondensacji i parowania. Szczególnie ważną wielkością jest średni czas przebywania cząsteczki na powierzchni wody. Można go oszacować następująco: liczba cząsteczek pary uderzających w ciągu 1 sekundy o 1 cm² powierzchni wody o temperaturze 20°C, na podstawie wzoru (8) wynosi

$$8,4 \cdot 10^{21} \frac{\text{cząstek}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}},$$

tzn. na powierzchnię 7,61 Å² (powierzchnia, jaką zajmuje jedna cząsteczka wody) w ciągu sekundy pada 6,3 · 10⁶ cząsteczek pary. Tyle samo stamtąd wylatuje. A więc średni czas przebywania cząsteczki na powierzchni wody jest rzędu 10⁻⁶ s. Cząsteczka kondensuje się jeśli przebywa na powierzchni w czasie znacznie dłuższym niż 10⁻⁶ s. Stąd wniosek, aby zmierzyć liczbę cząsteczek kondensujących się, a tym samym uzyskać rzeczywistą wartość współczynnika kondensacji, czas obserwacji procesu (kondensacji lub parowania) musi być znacznie dłuższy niż 10⁻⁶ s. Wartości, jakie uzyskano w eksperymentach, w których czasy obserwacji procesu były krótsze lub porównywalne z tą wielkością [2, 6], nie są wartościami współczynnika kondensacji wody.

W tabeli 1 zestawiono wyniki pomiarów współczynnika kondensacji wody. Można wśród nich wyróżnić dwie grupy wartości (oddzielone grubą linią), które różnią się od siebie o rząd wielkości. Wszystkie wyniki pierwszej grupy uzyskano w eksperymentach,

w których powierzchnia wody była nieruchoma, a czas obserwacji procesu (parowania lub kondensacji) znacznie dłuższy od 10^{-6} s. W takich warunkach uzyskuje się wartości współczynnika kondensacji wody rzędu 10^{-2} . W doświadczeniach drugiej grupy uzyskano wyniki leżące w granicach $0,143 \div 0,45$. Charakterystyczną cechą eksperymentów

Tabela 1

Zestawienie wyników pomiarów współczynnika kondensacji wody

Literatura	t [°C]	α	χ	τ [s]
Alty, Mackay [7]	4	0,039	0,04*	$\gg 10^{-6}$
	15	0,035	0,036	
Wyllie [8]	10	0,035	0,036*	$\gg 10^{-6}$
	30	0,039	0,04	
Delaney i in. [9]	0	0,041	0,042*	$\gg 10^{-6}$
	43	0,026	0,027	
Koczurowa i in. [10]	25	0,049	0,05*	
	26	0,054	0,055	
	28	0,055	0,057	$\gg 10^{-6}$
	29	0,058	0,060	
	30	0,034	0,035	
	31	0,063	0,065	
	35	0,055	0,057	
Johnston, Smith [6]	?	0,01	0,01*	$\gg 10^{-6}$
Hickman [11]	4	0,35	0,42*	$\sim 10^{-3}$
Jamieson [12]	30 - 70	0,35*	0,42	$\sim 10^{-3}$
Jer Ru Maa [2]	4,0	0,30	0,35*	
	4,6	0,27	0,31	
	6,9	0,28	0,32	
	7,5	0,25	0,28	$\sim 10^{-3}$
	7,9	0,26	0,30	
	13,4	0,21	0,23	
	19,5	0,16	0,17	
Nabavian, Bromley [13]	10	*		
	50	0,35	0,43	$\gg 10^{-6}$
Mills, Seban [5]	45 - 50	0,45*	0,57	$\gg 10^{-6}$
Johnston, Smith [6]	?	0,19 - 0,4	0,2 - 0,5	$\tau \rightarrow 0$
Jer Ru Maa [2]	w każdej temp.	1,0	2,0	$\sim 10^{-9}$

* Wielkości mierzone w danym eksperymencie

drugiej grupy jest równoległy ruch fazy ciekłej i gazowej względem siebie. W badaniach opisanych w pracach [2, 11, 12] laminarny strumień wody przepływał przez nieruchomą parę, natomiast w pracach [5, 11] ruch wody względem pary wodnej wywołany był spływaniem filmu wodnego w polu siły ciężkości. Względny równoległy ruch faz, przy jedno-

czesnej kondensacji lub parowaniu, wywołuje w warstwie powierzchniowej wody gradienty prędkości, co najprawdopodobniej nie pozostaje bez wpływu na wartość współczynnika kondensacji*). Ostatnie dwie wartości (oddzielone od pozostałych linią przerywaną) otrzymano ekstrapolując wyniki, przy wartościach $\tau=0$ w pierwszym i $\tau=10^{-9}$ s w drugim przypadku. Zgodnie z tym co powiedziano wyżej, nie można uznać ich za wartości współczynnika kondensacji wody.

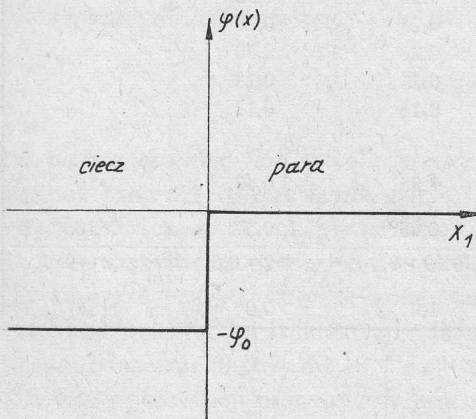
3. Modele do obliczeń współczynnika kondensacji

Współczynnik kondensacji jest wielkością charakteryzującą własności granicy rozdziału faz ciecz-para. Dlatego też każda metoda obliczania współczynnika kondensacji musi opierać się na pewnych założeniach modelowych dotyczących struktury i oddziaływań molekularnych w cieczy. Jeden z najprostszych modeli zaproponowała N. N. Koczurowa [14] – ciecz traktuje się jako zbiór nieoddziaływających cząstek poruszających się w jamie potencjału o głębokości φ_0 (rys. 4). Na gruncie mechaniki kwantowej można znaleźć prawdopodobieństwo przejścia cząstki z obszaru $\varphi=0$ (para) do obszaru $\varphi=-\varphi_0$ (ciecz)

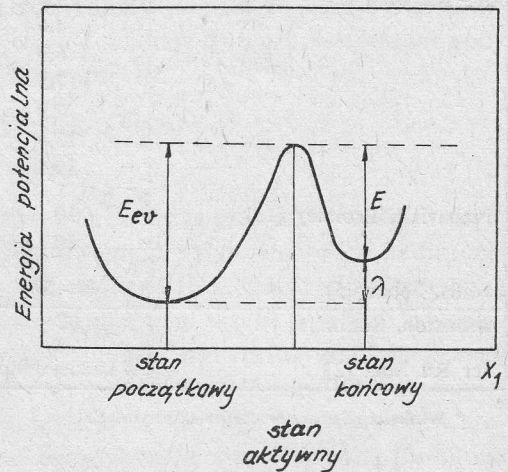
$$\alpha(v_1) = 4 \left(1 + \frac{\varphi_0}{\frac{1}{2}mv_1^2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{\varphi_0}{\frac{1}{2}mv_1^2}} \right)^{-2} \quad (17)$$

Współczynnik kondensacji jest średnią wartością tego prawdopodobieństwa, uśrednioną z rozkładem prędkości cząstek padających na powierzchnię cieczy:

$$\alpha = \int_0^{\infty} dv_1 \int_{-\infty}^{\infty} dv_2 \int_{-\infty}^{\infty} dv_3 f(\mathbf{v}) \alpha(v_1) \quad (18)$$



Rys. 4. Wykres energii potencjalnej układu ciecz-para przyjęty w [14]



Rys. 5. Zależności energetyczne w reakcji jednocząstkowej

*) Autor prowadzi obecnie badania nad wyjaśnieniem tego zjawiska.

Na podstawie związków (17) i (18) dokonano obliczeń [14] współczynnika kondensacji dla różnych substancji, przyjmując że $f(v)$ jest rozkładem Maxwella. Uzyskano wartości dla współczynnika kondensacji wody od 0,475 w temperaturze 10°C, do 1,0 w temperaturze krytycznej. Model ten wymaga przyjęcia założenia, że stany wewnętrzne cząsteczek nie zmieniają się przy przejściu z pary do cieczy. Jest to prawdą tylko w stosunku do cieczy o bardzo prostej strukturze i w tym przypadku model ten może dać jakościowo poprawne wyniki. Niestety nie jest to prawdą w przypadku wody. Cząsteczki H₂O w parze mogą wykonywać swobodne rotacje, natomiast w cieczy większość molekuł tworzy wiązania wodorowe przeciwstawiające się ich rotacji. Powoduje to znaczne obniżenie wartości współczynnika kondensacji wody (zob. niżej).

Inny model cieczy przyjęto w pracach Herzfelda, Pelzera i Neumana [7]. Zakłada się tam, że każda cząsteczka cieczy oscyluje, niezależnie od innych, wokół chwilowego położenia równowagi $r=0$ w polu potencjału $\varepsilon(\mathbf{r})$. Jeśli cząsteczka znajdzie się w odległości r_0 od swojego położenia równowagi równej zasięgowi oddziaływań molekularnych, wówczas $\varepsilon(r_0)=\lambda$ i do jej wyparowania nie potrzeba żadnej dodatkowej energii. Strumień cząstek parujących będzie równy

$$W_{ev} = \int_0^{\infty} dv_1 \rho(r_0) v_1 f_1(v_1), \quad (19)$$

gdzie $\rho(r_0)$ jest koncentracją cząstek wychylonych na odległość r_0 od swojego położenia równowagi, a $f_1(v_1)$ – rozkładem Maxwella dla składowej prędkości prostopadłej do powierzchni cieczy. Obliczenia oparte na metodach statystycznych dają [7]

$$W_{ev} = \frac{Q_i^3}{Q_i^s} \frac{p_s}{(2\pi mkT_s)^{\frac{3}{2}}}, \quad (20)$$

czyli, że

$$\alpha = \frac{Q_i^c}{Q_i^s}, \quad (21)$$

gdzie Q_i jest sumą statystyczną cząsteczki, odpowiadającą wewnętrznym stopniom swobody. Wynik ten (21), ma duże znaczenie ogólne, bowiem mówi, że jeśli stany cząsteczki odpowiadające wewnętrznym stopniom swobody nie zmieniają się przy przejściu z pary do cieczy, wówczas współczynnik kondensacji równy jest jedności. W cieczach, w których rotacja jest zablokowana, wzór (21) daje $\alpha < 1$. Obliczenie współczynnika kondensacji na podstawie (21) jest możliwe tylko wtedy, gdy znana jest struktura cieczy ze szczególnym uwzględnieniem wewnętrznych stopni swobody.

Współczynnik kondensacji obliczano również na podstawie metody kinetyki reakcji chemicznych [7]. W metodzie tej procesy kondensacji i parowania traktuje się jako reakcje jednocząsteczkowe, tzn. ciecz i para są dwoma różnymi stanami, w których może znaleźć się cząsteczka. Aby mogła zajść reakcja chemiczna cząsteczka musi posiadać energię zwaną energią aktywacji, wystarczającą do przekroczenia bariery potencjału (rys. 5). Energie aktywacji reakcji prostej i reakcji odwrotnej mogą być różne. Cząsteczka znajdująca się w stanie aktywnym, z jednakowym prawdopodobieństwem może wziąć udział w reakcji prostej jak i reakcji odwrotnej. Na podstawie teorii bezwzględnych prędkości

reakcji [15], szybkość parowania można wyrazić następująco [7]:

$$W_{ev} = \frac{kT}{h} \frac{Q^*}{Q^s} \exp\left(-\frac{E_{ev}}{kT}\right). \quad (22)$$

Zakładając, że cząsteczki pary znajdują się w równowadze z cząsteczkami w stanie aktywnym, wzór (22) można zapisać następująco:

$$W_{ev} = \frac{Q_i^*}{Q_i^s} \exp\left(-\frac{E_{ev} - \lambda}{kT}\right) \frac{p_s}{(2\pi mkT_s)^{\frac{3}{2}}}, \quad (23)$$

tzn.

$$\alpha = \frac{Q_i^*}{Q_i^v} \exp\left(-\frac{E_{ev} - \lambda}{kT}\right). \quad (24)$$

Na podstawie związku (24) nie można otrzymać jednoznacznej odpowiedzi dotyczącej wartości współczynnika kondensacji wody. Jest to związane z trudnością określenia sumy statystycznej cząsteczki w stanie aktywnym. Różni autorzy uzyskali wartości od 0,022 do 0,17, w zależności od metody określenia Q_i^* [16]. Wyllie [8] założył, że proces parowania i kondensacji przebiega dwustopniowo poprzez warstwę adsorpcyjną. Kinetyka takiej reakcji wymaga uwzględnienia dwóch procesów:

ciecz \rightleftharpoons warstwa adsorpcyjna
warstwa adsorpcyjna \rightleftharpoons para

Dwukrotne zastosowanie wzoru (23) daje w temperaturze 20°C wartość współczynnika kondensacji wody równą 0,04, co jest bliskie wartościom uzyskanym w eksperymentach z nieruchomą powierzchnią wody (pierwsza grupa w tab. 1).

4. Wnioski

Obecny stan wiedzy nie daje podstaw do wyciągnięcia wniosku co do wartości współczynnika kondensacji wody. Wyniki eksperymentalne wskazują, że jego wartość zależy od warunków w jakich przeprowadzono eksperyment. Na podstawie wyników podanych w tabeli 1 można podać rząd wielkości współczynnika kondensacji wody. Wszystkie przeprowadzone dotąd eksperymenty wskazują na to, że jego wartość jest rzędu $4 \cdot 10^{-2}$ dla nieruchomej powierzchni wody oraz rzędu 0,3, gdy woda porusza się równolegle do pary. Jeśli chodzi o badania teoretyczne, to nie istnieje, jak dotąd, żaden zadowalający model, który pozwoliłby obliczać wartość współczynnika kondensacji wody w różnych warunkach. Stosunkowo najlepsze wyniki, w warunkach nieruchomej powierzchni wody, daje model dwustopniowego parowania [8].

Praca wpłynęła do Redakcji w lipcu 1977 r.

Literatura

- [1] B. Widom, *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Vol. 2, Academic Press, 1972, p. 79.
- [2] Jer Ru Maa, *Evaporation Coefficient of Liquids*. Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 6, No 4, 1967, pp. 504 - 518.
- [3] E. M. Kennard, *Kinetic Theory of Gases*. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1938, p. 63.

- [4] H. W. Emmons, *Fundamentals of Gas Dynamics*. Part H - Schaaf, Flow of Rarefied Gases, Princeton 1958.
- [5] A. F. Mills, R. A. Seban, *The Condensation Coefficient of Water*. Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 10, 1967, pp. 1815 - 1827.
- [6] R. K. M. Johnstone, W. Smith, *Rate of Condensation or Evaporation During Short Exposures of a Quiescent Liquid*. Proceedings of the Third International Heat Transfer Conference, Vol. II, Chicago 1966, p. 348 - 353.
- [7] A. Knacke, I. N. Stranski, *The mechanism of evaporation*. Progr. Metal. Phys., Vol. 6, 1956, pp. 181 - 235.
- [8] G. Wyllie, *Evaporation and surface structure of liquids*. Proc. Roy. Soc., Vol. A, 197, 1949, pp. 383 - 395.
- [9] L. J. Delaney, R. W. Houston, L. C. Eagleton, *The rate of vaporization of water and ice*. Chem. Eng. Sci., Vol. 19, 1964, pp. 105 - 114.
- [10] N. N. Koczurowa, W. R. Geineman, A. I. Rusanow, *Issledowanije tiempieraturnoj zavisimosti koefficienta kondiencsacii wody*. Ž. Fiz. Chim., Vol. 49, 1975, s. 20 - 22.
- [11] K. C. D. Hickman, *Maximum Evaporation Coefficient of Water*. Ind. Eng. Chem., Vol. 46, 1954, pp. 1441 - 1446.
- [12] D. T. Jamieson, *The Condensation Coefficient of Water*. Third Symposium on Thermophysical Properties. Purdue University, 1965, pp. 230 - 235.
- [13] K. Nabavian, L. A. Bromley, *Condensation coefficient of water*. Chem. Eng. Sci., Vol. 18, 1963, pp. 651 - 660.
- [14] N. N. Koczurowa, *K woprosu o koefficientie kondiencsacii*. Inż. Fiz. Žur., Vol. VII, No. 3, 1964, s. 68 - 72.
- [15] S. Glasstone, K. J. Laidler, M. Eyring, *The Theory of Rate Processes*. New York, London 1941.
- [16] E. M. Mortensen, H. Eyring, *Transmission Coefficient for Evaporation and Condensation*. J. Phys. Chem., Vol. 64, 1960, pp. 846 - 849.

Сравнение результатов экспериментальных и теоретических исследований для определения коэффициента конденсации воды

Резюме

Учитывая действительное (рис. 1) и приближенное (рис. 2) распределение концентрации частиц в предельной области жидкость — пар, произведен анализ результатов измерений коэффициента конденсации воды. Выведена зависимость (13), связывающая макроскопическую скорость пара по направлению к поверхности раздела фаз с коэффициентом конденсации и величиной температурного скачка. Графики зависимости макроскопической скорости протока пара к поверхности раздела фаз от коэффициента конденсации $u(\alpha)$ для различных значений температурного скачка представлены на рис. 3. Результаты измерений коэффициента конденсации воды сопоставлены в таблице 1. В колонках третьей и четвертой даны результаты полученные соответственно по формулам (14) и (15). Первые из них считаются правильными. В последней колонке представлены времена экспозиции поверхности воды на действие конденсирующегося пара, надлежащие данному эксперименту. Затем коротко обсуждаются результаты теоретических исследований, основанных на моделях (рис. 4 и 5).

Вывод: Значения коэффициента конденсации являются порядка 0,04 для неподвижной поверхности воды и 0,3 в случае, когда вода передвигается параллельно к поверхности раздела фаз. Из до сих пор существующих моделей, только модель по [8] даст результаты качественно согласные со значениями полученными из экспериментов при неподвижной поверхности воды.

Comparison of Experimental and Theoretical Results Concerning the Condensation Coefficient for Water

Summary

Taking into account a real (Fig. 1) and approximate (Fig. 2) distribution of the concentration of molecules on the liquid-vapor interface an analysis of the condensation coefficient measurements for water is performed. Bulk velocity u of the vapor towards the interface is given (13) in terms of the condensation coefficient. Plots of u for different temperature jumps are shown in Fig. 3. Results of the condensation coefficient measurements for water are listed in Table 1. In the third and fourth column there are given results obtained based on relations (14) and (15), respectively. The former are regarded as the correct ones. In the last column exposure times used in each experiment are given. Results of theoretical research, based on models (Figs. 4, 5, 6) are presented briefly. Conclusion: Values of the condensation coefficient are of the order of 0.04 for motionless water surface and 0.3 for water moving parallel to vapor. From hitherto existing models only [8] gives the results qualitatively consistent with the values obtained in the motionless water experiments.