第 51 卷 第 12 期 2002 年 12 月
1000-3290/2002/51(12)/2730-03

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.51, No.12, December, 2002

滴状冷凝中液滴的内外压差及临界半径*

闵敬春

(清华大学工程力学系,传热强化与过程节能教育部重点实验室,北京 100084)

(2002 年 3 月 19 日收到;2002 年 5 月 13 日收到修改稿)

用热力学方法证明了壁面上球冠形液滴的内外压差同样遵循经典的 Laplace 方程,并用力学方法给予了验证.液滴的内外压差与固液接触角无关,只取决于液体的表面张力和液滴半径.液滴的临界半径也与接触角无关,其值可用经典的 Kalvin 公式计算.

关键词:滴状冷凝,液滴,压差,临界半径

PACC:0570,6470

1. 引 言

多数研究者认为,蒸气的凝结与液体的沸腾类似,是一个核化过程[1-4].当蒸气温度低于其压力所对应的饱和温度时,蒸气处于过饱和的亚稳态,亚稳态的过饱和蒸气宏观上是均匀系统,微观上由于分子的热运动和相互碰撞,不仅存在通常的密度起伏,而且还频繁发生多个分子聚集成胚团的现象(由于界面张力的作用,胚团呈球状).在瞬间形成的诸多胚团(液核)中,只有那些尺寸超过

$$r_{\mathrm{c}} = \frac{2\sigma_{\mathrm{lv}} V_{\mathrm{lm}}}{RT\ln(P/P_{\mathrm{s}})} \tag{1}$$

的胚团才能保存下来并不断长大,更小的胚团由于无法跨越从亚稳态的蒸气转变为稳态的液体之能障而自动消失.另一方面,胚团即小液滴的内外压差可由下式计算:

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{\mathrm{lv}}}{r} \tag{2}$$

(1)式为 Kalvin 公式,(2)式为 Laplace 公式,它们是成核理论的两个基本公式.

最近,文献[5,6]从热力学角度对蒸气的凝结现象进行了理论分析,主张(1)和(2)式只适用于均相成核(容积内成核)的情况,对于非均相成核(壁面上成核),必须用以下关系式:

$$r_{\mathrm{c}} = \frac{2\sigma_{\mathrm{lv}} V_{\mathrm{lm}}}{RT\ln(P/P_{\mathrm{s}})}\,\frac{2+(1+\cos\theta)\cos\theta}{(1-\cos\theta)(2+\cos\theta)}, \tag{3}$$

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{\mathrm{lv}}}{r}\,\frac{2+(1+\cos\theta)\cos\theta}{(1-\cos\theta)(2+\cos\theta)} \tag{4}$$

替代(1)和(2)式,其中 θ 为液滴与壁面的接触角.以(3)和(4)式为基础,文献[5,6]进一步得出液滴与壁面的最佳接触角为 120°,即当 $\theta = 120°$ 时,凝结最容易发生.

本文作者认为文献[5,6]的结果是不正确的.实际上,无论容积内成核还是壁面上成核,(1)和(2)式都是适用的,同时 $\theta = 120°$ 也不成为固液间的最佳接触角.要证明文献[5,6]的结论不成立,只要证明壁面上球冠形液滴的内外压差满足(2)式而非(4)式即可,因为(3)式的推导以及最佳接触角的得出都是以(4)式为基础的.本文用热力学方法证明壁面液滴的内外压差满足(2)式,并用力学方法给与验证.

2. 壁面上球冠形液滴的内外压差

考虑图 1 所示孤立系统,系统由液滴、蒸气和壁面组成,它包含固、液、气三个体积相和气液、液固、固气三个表面相.设液滴呈球冠状(液滴很小,重力可忽略不计),壁面为光滑均质的理想表面,且系统处于完全平衡(热平衡、相平衡、力平衡)状态.在假定系统的温度和体积保持不变的条件下,可以利用热力学自由能判据求出系统的力平衡条件,由此得到液滴内外压差的数学表达式.

设想系统在定温定容的条件下发生一个虚变化,固液接触面积(球冠底部面积)和气液接触面积(球冠面积)分别变化 $\mathrm{d}A$ 和 $\mathrm{d}M$,气、液的体积分别变化 $\mathrm{d}V_{\mathrm{v}}$ 和 $\mathrm{d}V_{\mathrm{l}}$,气、液的摩尔数分别变化 $\mathrm{d}n_{\mathrm{v}}$ 和 $\mathrm{d}n_{\mathrm{l}}$,而固体的体积 V_{s} 和摩尔数 n_{s} 不变,即

* 教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

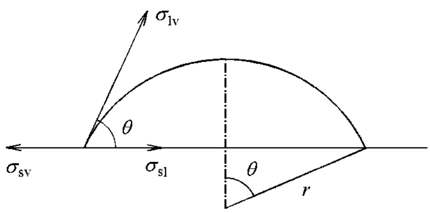

图 1　壁面上的液滴

$$\mathrm{d}V_s = 0, \mathrm{d}n_s = 0. \tag{5}$$

由于系统为孤立系、其总摩尔数和总体积保持不变，故有

$$\mathrm{d}V_v = -\mathrm{d}V_l, \mathrm{d}n_v = -\mathrm{d}n_l. \tag{6}$$

根据热力学基本方程，液滴、蒸气和壁面三体相的 Helmholtz 自由能变化为

$$\mathrm{d}F_l = -P_l\mathrm{d}V_l + \mu_l\mathrm{d}n_l, \tag{7a}$$

$$\mathrm{d}F_v = -P_v\mathrm{d}V_v + \mu_v\mathrm{d}n_v, \tag{7b}$$

$$\mathrm{d}F_s = -P_s\mathrm{d}V_s + \mu_s\mathrm{d}n_s. \tag{7c}$$

气液、液固、固气三界面的 Helmholtz 自由能变化为

$$\mathrm{d}F_{lv} = \sigma_{lv}\mathrm{d}M, \tag{7d}$$

$$\mathrm{d}F_{sl} = \sigma_{sl}\mathrm{d}A, \tag{7e}$$

$$\mathrm{d}F_{sv} = -\sigma_{sv}\mathrm{d}A. \tag{7f}$$

计算整个系统的 Helmholtz 自由能变化并考虑到(5)和(6)式的关系，得到

$$\begin{aligned}\mathrm{d}F &= \mathrm{d}F_l + \mathrm{d}F_v + \mathrm{d}F_s + \mathrm{d}F_{lv} + \mathrm{d}F_{sl} + \mathrm{d}F_{sv} \\ &= -(P_l - P_v)\mathrm{d}V_l + \sigma_{lv}\mathrm{d}M + (\sigma_{sl} - \sigma_{sv})\mathrm{d}A \\ &\quad + (\mu_l - \mu_v)\mathrm{d}n_l.\end{aligned} \tag{8}$$

系统处于完全平衡态，必有

$$\mathrm{d}F = 0, \mu_v = \mu_l. \tag{9}$$

因此

$$\Delta P = P_l - P_v = \frac{\sigma_{lv}\mathrm{d}M + (\sigma_{sl} - \sigma_{sv})\mathrm{d}A}{\mathrm{d}V_l}. \tag{10}$$

由简单的几何关系可得到

$$V_l = \pi r^3\left[(1-\cos\theta)^2 - \frac{(1-\cos\theta)^3}{3}\right], \tag{11}$$

$$M = 2\pi r^2(1-\cos\theta), \tag{12}$$

$$A = \pi r^2\sin^2\theta. \tag{13}$$

对(11)—(13)式微分

$$\mathrm{d}V_l = \pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)\mathrm{d}r, \tag{14}$$

$$\mathrm{d}M = 4\pi r(1-\cos\theta)\mathrm{d}r, \tag{15}$$

$$\mathrm{d}A = 2\pi r\sin^2\theta\mathrm{d}r. \tag{16}$$

将(14)—(16)式代入(10)式并应用 Young 方程

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \tag{17}$$

最终得到

$$\Delta P = \frac{2\sigma_{lv}}{r}. \tag{18}$$

上式与(2)式一致.这就从热力学的角度证明了壁面上的球冠形液滴与空中的球形液滴一样，其内外压差取决于液体的表面张力和液滴半径，而与液滴在壁面上的接触角无关.

下面再从力学的角度考察一下液滴内外的压差问题.设有一液滴，取液面的一部作为考察对象，所取液面呈圆形，如图 2 所示.由力的平衡关系，得到

$$(P_l - P_v)\pi r^2\sin^2\alpha - (\sigma_{lv}2\pi r\sin\alpha)\sin\alpha = 0, \tag{19}$$

所以

$$\Delta P = P_l - P_v = \frac{2\sigma_{lv}}{r}.$$

这就从力学的角度验证了先前的结论，即液滴内外的压差与液滴所处状态(附着于壁面或悬浮于空中)无关，只取决于液体的表面张力和液滴半径.

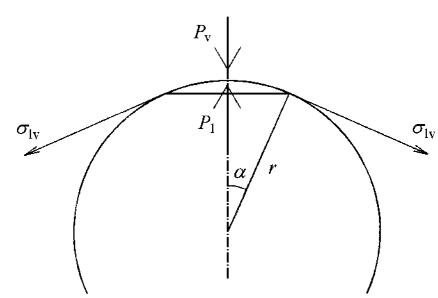

图 2　液滴内外的压差

文献[5]在推导壁面液滴内外压差时所列系统自由能变化的表达式有误，由此导致后续一系列错误的结果.文献[5]的(7′)式与本文的(8)式对应，通过两式的对比可知，(7′)式等号右侧的第三项应为 $(\sigma_{sl} - \sigma_{sv})\mathrm{d}A_{底}$ 而非 $(\sigma_{sv} - \sigma_{sl})\mathrm{d}A_{底}$，这是错误的根源所在！

3. 壁面上球冠形液滴的临界半径

文献[5]已经证明，如果液滴的内外压差遵循(2)式，则其临界半径由(1)式确定 如果内外压差遵循(4)式，则临界半径由(3)式确定.本文在上节中已经证明，壁面上球冠形液滴的内外压差遵循(2)式而非(4)式，所以球冠形液滴的临界半径应该由(1)式而非(3)式确定.

4. 结　　论

针对液滴的内外压差和临界半径问题进行了讨论，得到以下结论：

1. 液滴的内外压差与液滴所处状态（附着于壁面或悬浮于空中）无关，只取决于液体的表面张力和液滴半径.

2. 临界半径不受成核条件（均相成核或非均相成核）的影响，非均相成核时的临界半径与固液接触角无关.

[1] Umur A and Griffith P 1965 *J. Heat Transfer* **87** 275

[2] Wu W H and Maa J R 1976 *Chem. Eng. J.* **11** 143

[3] Burnside B M and Hadi M A 1999 *Int. J. Heat Mass Transfer* **42** 3137

[4] Shi M H *et al* 1995 *Boiling and Condensation* (Beijing: Higher Education Press) p242 (in Chinese) [施明恒等 1995 沸腾和凝结(北京:高等教育出版社)第 242 页]

[5] Cao Z J and Guo Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1823 (in Chinese) [曹治觉、郭　愚 1999 物理学报 **48** 1823]

[6] Cao Z J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 25 (in Chinese) [曹治觉 2002 物理学报 **51** 25]

Pressure difference between inside and outside of a drop and its critical radius in dropwise condensation*

Min Jing-Chun

(*Department of Engineering Mechanics, Key Laboratory of Education Ministry for Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 19 March 2002; revised manuscript received 13 May 2002)

Abstract

It was proved using the thermodynamic method that the pressure difference between the inside and outside of a liquid drop sitting on a solid surface follows the classical Laplace equation, and this was further validated using the mechanics method. Such a pressure difference depends only on the surface tension of the liquid and the radius of the drop but is independent of the liquid-solid contact angle. Similarly, the critical radius of a drop in dropwise condensation is also independent of the contact angle and can be calculated using the classical Kalvin equation.

Keywords: dropwise condensation, liquid drop, pressure difference, critical radius

PACC: 0570, 6470

* Project supported by the Scientific Research Foundation for Returned Overseas Chinese Scholars.