

УДК 533.6.011.8

О РОЛИ СЛОЯ КНУДСЕНА В ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ И В ТЕЧЕНИЯХ С РЕАКЦИЯМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

М. Н. КОГАН, Н. К. МАКАШЕВ

(Москва)

В ряде задач физико-химической гидродинамики при наличии химических реакций и испарения на поверхностях тел обычно принимаются условия равенства тангенциальной скорости газа и его температуры скорости и температуре стенки (условия прилипания), которые дополняются условиями для потока компонент газа к телу. Эти дополнительные условия выражают равенство потока компонент газа к поверхности тела «исчезновению» («возникновению») их на поверхности в результате реакции. Обычно принимают, что скорость реакции определяется концентрациями компонент у поверхности, ее свойствами и температурой T_w , опираясь при этом на предположение о максвелловском распределении частиц газа у стенки [1-3].

В этой работе обращено внимание на неправомерность такого допущения. Показано, что скорость реакции и другие граничные условия на поверхности тела в общем случае могут быть корректно получены только в результате решения уравнения Больцмана в пристеночном слое Кнудсена¹.

В результате скорость реакции оказывается зависимой не только от концентраций, но и от градиентов гидродинамических величин у стенки и других параметров, определяющих течение в кнудсеновском слое. В ряде случаев могут серьезно нарушаться и условия прилипания.

Общие положения иллюстрируются исследованием однокомпонентного кнудсеновского слоя около испаряющейся (поглощающей) поверхности (система тело — пар). Показано, в частности, что при сильных расходах гидродинамические величины меняются в тонком кнудсеновском слое на свой порядок. При этом пограничный слой Прандтля «исчезает», так что внешнее вязкое течение² отделяется от поверхности тела только тонким слоем Кнудсена толщиной порядка длины пробега молекул. Сравнение полученных расходов с подсчитанными по классической формуле Герца — Кнудсена показывает, что последняя может дать ошибку в два раза и более. В случае испарения справедливо условие прилипания, но имеется значительный скачок температуры. Плотность (или давление) у стенки значительно отличается от плотности (давления) насыщения при $T = T_w$. Для поглощающего слоя скачки скорости, плотности и температуры могут быть произвольными.

В случае сильной переохлажденности между двумя плоскими поверхностями все изменения параметров потока происходят в тонких кнудсеновских слоях у стенок. В остальной части потока все параметры постоянны.

1. Рассмотрим гетерогенную реакцию, происходящую на границе раздела фаз газ — твердое тело. В основе теории гетерогенных реакций лежит уравнение типа [1-3]

$$n_i u_{in} = u_i (u_n + v_{in}) = \quad (1.1)$$

$$= n_i u_n - n \frac{m_j}{m} D_{ij} \frac{\partial}{\partial x_n} \left(\frac{n_i}{n} \right) = R_i(n_i, T_w)$$

$$(i, j = 1, 2; \quad nm = n_1 m_1 + n_2 m_2; \quad n = n_1 + n_2)$$

¹ В отсутствие испарения или химических реакций граничные условия в первом приближении (условия прилипания) могут быть получены без решения задачи о слое Кнудсена. Решение этой задачи необходимо лишь для определения условий следующего приближения (условий скользящего).

² Здесь и далее под внешним течением подразумевается течение, внешнее по отношению к слою Кнудсена, а не набегающий на тело поток.

Здесь n_i , u_i , v_i — числовая плотность, скорость, диффузионная скорость i -й компоненты, T_w — температура поверхности, D_{ij} — коэффициент диффузии, индекс n указывает направление по нормали к поверхности в сторону газа ¹.

Уравнение (1.1) выражает простой факт равенства потока частиц $n_i u_{in}$ сорта i к (или от) поверхности числу частиц этого сорта R_i , исчезающих (возникающих) в результате реакции на поверхности ². Скорость реакции обычно считается функцией констант скоростей, имеющих место на поверхности реакций, температуры поверхности и концентраций, компонент у поверхности. Обе части уравнения вычисляются на «поверхности». Однако в данном случае это понятие требует уточнения.

Дело в том, что вблизи поверхности всегда имеется кнудсеновский слой толщиной порядка длины пробега λ , в котором уравнения газовой динамики не применимы (см., например, [9]). Левая часть соотношения (1.1) имеет смысл в газодинамической части течения на внешней границе кнудсеновского слоя (она лишь сносится на поверхность). Правая же часть определяется процессами на физической границе раздела фаз, т. е. на внутренней границе кнудсеновского слоя. Таким образом, равные части соотношения (1.1) записаны фактически в физически разных точках.

Для определения скорости реакции R_i необходимо знать число молекул, падающих на поверхность, и вероятность того, что попавшая на поверхность молекула прореагирует ³. В химической кинетике число прореагировавших молекул принимается равным $K C_i$ или $K_i n_i$, где $K_i(T)$ и $K_i^1(T)$ — константы скоростей реакций, т. е. пропорциональным концентрациям у поверхности. Эти выражения справедливы для равновесных реакций. Действительно, число молекул, падающих на поверхность, равно

$$J_{i-} = - \int_{\xi_n \leq 0} \xi_n f_i(x_w, \xi) d\xi \quad (1.2)$$

Здесь $f_i(x_w, \xi)$ — функция распределения молекул сорта i в точке x_w поверхности, ξ — скорость молекулы. В равновесии молекулы распределены по максвелловскому закону f_{i0} и для частиц, падающих на поверхность в единицу времени, справедлива формула

$$J_{i-} = \frac{n_{i0}}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{2kT_w}{m_i} \right)^{1/2} = \frac{n_{i0} c_{iw}}{2\sqrt{\pi}}, \quad f_{i0} = n_{i0} c_{iw}^{-3} \pi^{-3/2} \exp \{ -c_{iw}^{-2} \xi^2 \}$$

В этом случае J_{i-} действительно пропорционально n_i или концентрации C_i . Однако в общем случае функция распределения молекул у поверхности, т. е. на внутренней границе кнудсеновского слоя, отлична от равновесной максвелловской, и число молекул, падающих на поверхность, не определяется концентрацией, а зависит от всех параметров, которые определяют течение в кнудсеновском слое.

Исключение представляет слабая (медленная) необратимая реакция. Пусть молекулы сорта i , попадая на поверхность, с вероятностью K вступают в необратимую реакцию и с вероятностью $1-K$ отражаются от поверхности с максвелловским распределением f_{iw} , соответствующим температуре поверхности T_w (т. е. для простоты полагаем коэффициент аккомодации равным единице)

$$(1-K)J_{i-} = \int_{\xi_n > 0} f_{iw} \xi_n d\xi, \quad f_{iw} = n_{iw} c_{iw}^{-3} \pi^{-3/2} \exp \left\{ -\frac{\xi^2}{c_{iw}^2} \right\} \quad (1.4)$$

¹ Для наглядности ограничим рассмотрение бинарной смесью. Молекулы будем считать взаимодействующими по максвелловскому закону, так что коэффициент термодиффузии равен нулю. Бародиффузией в большинстве случаев также можно пренебречь.

² В химической кинетике это уравнение чаще записывают для массовых концентраций $C_i = m_i n_i / m$. Однако для дальнейшего удобнее иметь дело с числами частиц n_i .

³ Чтобы проиллюстрировать роль кнудсеновского слоя в гетерогенных реакциях, рассмотрим простейший тип реакции прямым ударом, т. е. будем считать скорость реакции много большей скорости адсорбции.

Так как имеет место поток частиц сорта i к поверхности, равный KJ_{i-} , то функция распределения падающих на поверхность молекул отлична от f_{i0} и может быть представлена в виде

$$f_i(x_w, \xi, \xi_n < 0) = f_{i0}(x_w, \xi) + \varphi_i(x_w, \xi), \quad \varphi_i(x_w, \xi_n > 0) = 0 \quad (1.5)$$

где порядок φ_i определяется соотношением

$$KJ_{i-} = \int_{\xi_n < 0} \xi_n \varphi_i(x_w, \xi) d\xi \quad (1.6)$$

Если $K \ll 1$, то $\varphi_i = O(K)$ и

$$R_i = KJ_{i-} = -K \int_{\xi_n < 0} \xi_n f_i(x_w, \xi) d\xi = K \frac{n_{i0} c_{i0}}{2\sqrt{\pi}} + O(K^2) \quad (1.7)$$

Таким образом, в этом случае скорость реакции R_i действительно определяется формулой (1.3), т. е. концентрацией.

Для сильных же реакций, когда величиной $O(K^2)$ уже пренебречь нельзя, обычно применяемые формулы не правомерны. В частности, известное граничное условие

$$\partial C / \partial x_n = KC^\nu \quad (1.8)$$

где ν — порядок реакции, на каталитической поверхности справедливо лишь при слабой каталитичности (число Дамкеллера $K \ll 1$).

Рассмотрим теперь обратимую реакцию. Пусть на поверхности происходит реакция $i \rightarrow j$ с вероятностью K_{ij} и реакция $j \rightarrow i$ с вероятностью K_{ji} , обе вероятности порядка единицы.

В равновесии

$$\frac{K_{ij} n_{i0} c_{i0}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{K_{ji} n_{j0} c_{j0}}{2\sqrt{\pi}} = 0 \quad (1.9)$$

В неравновесном случае принимают поток i -й компоненты равным (см., например, [6, 7])

$$n_i u_i = \frac{K_{ji} n_j c_{j0}}{2\sqrt{\pi}} - \frac{K_{ij} n_i c_{i0}}{2\sqrt{\pi}} \quad (1.10)$$

Однако даже при слабом отклонении от равновесия, т. е. при малом потоке $n_i u_i$ функция распределения падающих молекул не будет максвелловской и ее вновь можно представить в виде, аналогичном (1.5).

Можно ввести различные группы гидродинамических величин: истинные параметры газа у поверхности n_{i*}, T_{i*}, u_{i*} , параметры, входящие в функцию распределения отраженных молекул n_{i0}, T_w и $u_{i0} = 0$ и фиктивные величины (параметры «скольжения») $n_i, T_i \neq T_w$ и u_i , являющиеся условиями на поверхности при решении внешней гидродинамической задачи (см., например, [9], гл. V). Все эти группы величин при малом отклонении от равновесия отличаются друг от друга и от равновесных величин $n_{i0}, T_w, u_{i0} = 0$ на величины порядка отклонения от равновесия, т. е. порядка $n_i u_i$. Соответственно функцию распределения молекул у стенки можно представить в одной из четырех форм

$$f_{i*} + \varphi_{i*} = f_{i0} + \varphi_{i0} = f_i + \varphi_i = f_{i0} + \Phi_i \quad (1.11)$$

где f_i — максвелловские функции и φ_i — добавочные функции одинакового порядка. Тогда для потока i -й компоненты имеем

$$\begin{aligned} n_i u_i &= n_i u_i = K_{ji} J_{j-} - K_{ij} J_{i-} = \\ &= K_{ji} \frac{n_j c_j}{2\sqrt{\pi}} - K_{ij} \frac{n_i c_i}{2\sqrt{\pi}} - K_{ji} \frac{n_j u_j}{2} + K_{ij} \frac{n_i u_i}{2} + K_{ji} \langle \xi_n \varphi_j \rangle - K_{ij} \langle \xi_n \varphi_i \rangle = \\ &= \frac{2}{2 - K_{ij} - K_{ji}} \left[K_{ji} \frac{n_j c_j}{2\sqrt{\pi}} - K_{ij} \frac{n_i c_i}{2\sqrt{\pi}} \right] + O(\langle \xi_n \varphi \rangle) = \end{aligned} \quad (1.12)$$

$$= K_{ji} \frac{n_{jw} c_{jw}}{2\sqrt{\pi}} - K_{ij} \frac{n_{iw} c_{iw}}{2\sqrt{\pi}} + K_{ji} \langle \xi_n \Phi_{jw} \rangle - K_{ij} \langle \xi_n \Phi_{iw} \rangle = K_{ji} \langle \xi_n \Phi_{j0} \rangle - K_{ij} \langle \xi_n \Phi_{i0} \rangle$$

$$\langle \xi_n \Phi_i \rangle = - \int_{\xi_n < 0} \xi_n \Phi_i d\xi$$

Члены, содержащие немаксвелловские добавки, имеют в общем случае тот же порядок, что и обычно применяемые выражения для потоков (1.10). Так как K_{ij} и K_{ji} порядка единицы, членами $K\Phi$ пренебречь нельзя. Такое пренебрежение возможно только при малых K . Таким образом, выражение (1.10) не определяет действительного потока на стенку, и для нахождения последнего необходимо определить функцию распределения на стенке, т. е. нужно решить задачу о кнудсеновском слое для уравнения Больцмана.

Функции Φ_i даже при слабом отклонении от равновесия (когда уравнение Больцмана в кнудсеновском слое может быть линеаризовано) зависят не только от концентраций, но и от градиентов концентраций и температуры. Следовательно, скорость реакции R_i в правой части уравнения (1.1) — функция от всех перечисленных величин.

Равновесие может быть нарушено не только отклонением концентраций у стенки от равновесных, но и другими причинами, отклоняющими функцию распределения в кнудсеновском слое от максвелловской, например наличием потока тепла.

Таким образом, даже при слабо неравновесной обратимой реакции граничное условие потока массы не может быть корректно определено без решения уравнения Больцмана в кнудсеновском слое. Это в еще большей мере относится к сильным реакциям — как обратимым, так и необратимым.

2. Рассмотрим более подробно простейшую реакцию с учетом процессов в кнудсеновском слое, а именно испарение (конденсацию) поверхности, обтекаемой тем же газом. В такой постановке газ однокомпонентный, что существенно упрощает задачу, сохраняя в то же время существенные для данного анализа черты.

Такая задача может рассматриваться как иллюстрация простейшей обратимой реакции, но она имеет и самостоятельный интерес (см., например, [10]). Отклонение от равновесия предполагается произвольным, т. е. расход не предполагается малым и задача не линеаризируется.

Будем предполагать, что молекулы газа взаимодействуют с поверхностью согласно следующей модели.

Пусть на поверхность тела падают молекулы с интенсивностью J_- . Тогда часть a_w из них «поглотится», а часть $(1 - a_w)$ отразится поверхностью диффузно с температурой поверхности T_w . Кроме этого, поверхность испаряет молекулы газа, диффузно с температурой T_w , с интенсивностью J_+ , которая, как показывают многочисленные эксперименты, зависит лишь от свойств материала поверхности и ее температуры. Рассматривая газ и поверхность в равновесии, находим, что $J_+ = (2\sqrt{\pi})^{-1} a_w n_w c_w$. Коэффициент поглощения a_w определяется экспериментально. Для ряда материалов значение a_w можно найти в [11].

Рассмотрим газ над плоской поверхностью. Ось x направим по нормали, y и z — вдоль поверхности.

Запишем модельное кинетическое уравнение Больцмана

$$\xi_x \frac{\partial f}{\partial x} = An(f_0 - f), \quad f_0 = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m(\xi - U)^2}{2kT} \right\} \quad (2.1)$$

где f — функция распределения, n , m , ξ — числовая плотность, масса и скорость молекул, U и T — макроскопическая скорость и температура. На

поверхности $x = 0$ в силу сделанных предположений имеем

$$f(x=0, \xi_x > 0) = a_w n_{ew} \left(\frac{m}{2\pi k T_w} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m \xi_x^2}{2k T_w} \right\} + n_{rw} \left(\frac{m}{2\pi k T_w} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m \xi_x^2}{2k T_w} \right\} \quad (2.2)$$

Здесь n_{rw} — плотность отраженных молекул. Введем безразмерные величины,

$$n = (a_w n_{ew} + n_{rw}) n' = n_0 n', \quad T = T_w \tau' \quad (2.3)$$

$$(\xi, \mathbf{U}) = c_w (V', \mathbf{u}'), \quad f = n_0 c_w^{-3} f', \quad x = A^{-1} n_0^{-1} c_w x' \quad \mathbf{u}' = (u', v', 0)$$

Рассмотрим вначале частный случай $a_w = 1$, т. е. когда все падающие на поверхность молекулы поглощаются и, следовательно, $n_{rw} = 0$. Ниже будет указан простой способ пересчета полученных таким образом данных на общий случай. Такой подход позволяет упростить счет ввиду сокращения числа параметров задачи.

Уравнение (2.1), записанное с учетом граничных условий (2.2) в интегральной форме для безразмерных величин имеет вид (ниже у безразмерных величин штрихи опускаем)

$$f(x, V_x > 0) = \pi^{-3/2} V_x^{-1} \int_0^{\infty} n^2 \tau^{-3/2} \exp \left\{ - \frac{(V - \mathbf{u})^2}{\tau} - \frac{1}{V_x} \int_0^x n ds \right\} ds + \pi^{-3/2} \exp \left\{ - V^2 - \frac{1}{V_x} \int_0^x n ds \right\} \quad (2.4)$$

$$f(x, V_x < 0) = \pi^{-3/2} V_x^{-1} \int_{-\infty}^x n^2 \tau^{-3/2} \exp \left\{ - \frac{(V - \mathbf{u})^2}{\tau} - \frac{1}{V_x} \int_0^x n ds \right\} ds$$

Проинтегрировав f по скоростям с различными весами, получим систему нелинейных интегральных уравнений для всех макроскопических величин

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi} n &= \int_0^x n^2 \tau^{-1/2} I_{-1}^+(x, s) ds + \int_x^{\infty} n^2 \tau^{-1/2} I_{-1}^-(x, s) ds + J_0 \left(\int_0^x n ds, 0 \right) \\ \sqrt{\pi} n u &= \int_0^x n^2 I_0^+(x, s) ds - \int_x^{\infty} n^2 I_0^-(x, s) ds + J_1 \left(\int_0^x n ds, 0 \right) \\ \sqrt{\pi} n v &= \int_0^x n^2 v \tau^{-1/2} I_{-1}^+(x, s) ds + \int_x^{\infty} n^2 v \tau^{-1/2} I_{-1}^-(x, s) ds \\ \sqrt{\pi} \frac{3}{2} n \tau &= \int_0^x n^2 \tau^{1/2} \left[I_1^+(x, s) + I_{-1}^+(x, s) \left(1 + \frac{v^2}{\tau} \right) \right] ds + \\ &+ \int_x^{\infty} n^2 \tau^{1/2} \left[I_1^-(x, s) + I_{-1}^-(x, s) \left(1 + \frac{v^2}{\tau} \right) \right] ds + \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$+ J_0 \left(\int_0^x n d\zeta, 0 \right) + J_2 \left(\int_0^x n d\zeta, 0 \right) - \sqrt{\pi} n (u^2 + v^2)$$

$$J_n(t, y) = \int_0^\infty V^n \exp \left\{ - (V - y)^2 - \frac{t}{V} \right\} dV$$

$$I_n^\pm(x, s) = J_n \left(\pm \tau^{-1/2} \int_0^x n d\zeta, \pm u \tau^{-1/2} \right)$$

Эти уравнения должны решаться совместно. По найденным n , u , v , τ определяются составляющие тензора напряжений, полный поток энергии и поток тепла, для которых уравнения получаются аналогично.

Если расходы малы, т. е. скорость на внешней границе кнудсеновского слоя не превышает вертикальных скоростей в пограничном слое Прандтля, то задача может быть линеаризована и решается подобно задаче о скорости скольжения или скачке температуры [12]. Если нет испарения, то в плотном газе в первом приближении можно не учитывать скольжения, используя условия прилипания. В этом случае необходимость в решении уравнения Больцмана в слое Кнудсена отпадает. Хотя скорость испарения u имеет тот же порядок, что и скорость скольжения, ее необходимо учитывать уже в первом приближении, а следовательно, необходимо решить уравнение Больцмана в слое Кнудсена, без чего невозможно правильно установить граничное условие для испарения. Это соответствует общим выводам, сделанным выше в п. 1 для обратимых реакций.

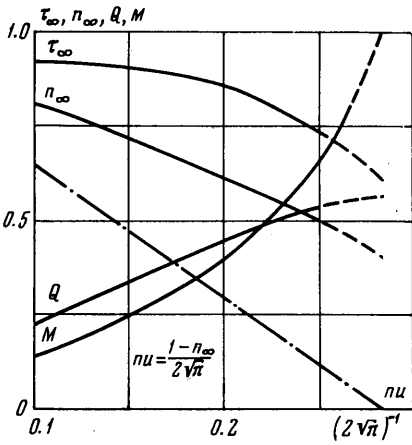
Остановимся более подробно на случае больших расходов, обладающих еще большим своеобразием. Если скорость испарения на внешней границе кнудсеновского слоя порядка единицы, т. е. много больше вертикальной скорости в пограничном слое Прандтля, то вязкие члены в уравнениях Навье — Стокса становятся пренебрежимо малыми в любой области с характерным размером, большим λ . Поэтому пограничный слой Прандтля ис-

N_n/n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
v_∞'	0	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
$n'u'$	-0.705	-0.705	-0.705	-0.705	-0.675	-0.660	-0.630	-0.570	-0.555	-0.540
τ_∞'	2.00	2.00	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.70	1.80	1.70
n_∞'	1.098	1.098	1.140	1.150	1.160	1.172	1.175	1.230	1.220	1.230
Q	-3.808	-3.980	-3.620	-3.79	-3.62	-3.490	-3.30	-2.690	-2.730	-2.530
$(n'u')_{ГК}$	-0.028	-0.028	-0.039	-0.042	-0.045	-0.048	-0.049	-0.065	-0.062	-0.065

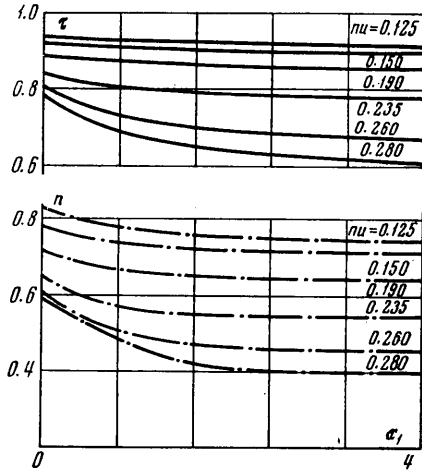
чезает и слой Кнудсена непосредственно стыкуется с невязким эйлеровским течением. В слое Кнудсена толщиной порядка λ гидродинамические величины меняются на свою величину, как и во внешнем, эйлеровском течении, т. е. производные в слое Кнудсена в $\text{Kn}^{-1} \gg 1$ раз больше, чем во внешнем потоке. Поэтому в главном члене при решении задачи о слое Кнудсена можно считать, что при $x \rightarrow \infty$ производные стремятся к нулю, а гидродинамические величины выходят на константы.

При счете предполагалось, что задана температура стенки T_w ($\tau_w' = 1$), а следовательно, и величина n_{ew} ($n_{ew}' = 1$), зависящая лишь от T_w и свойств поверхности. На внешней границе кнудсеновского слоя течение переходит

в невязкое эйлеровское течение с параметрами n_{∞}' , τ_{∞}' , v_{∞}' и u_{∞}' или расходом $n_{\infty}' u_{\infty}' = \dot{M}$. В случае поглощающей стенки параметры n_{∞}' , τ_{∞}' и



Фиг. 1



Фиг. 2

v_{∞}' могут быть заданы произвольно и вместе с заданием τ_w' определяют расход \dot{M} . Для испаряющей стенки задание τ_w и одного из параметров на внешней границе слоя Кнудсена, например, $p_{\infty}' = n_{\infty}' \tau_{\infty}'$, определяет остальные параметры \dot{M} , τ_{∞}' и v_{∞}' . Причем, как можно показать, v_{∞}' может быть только нулем. Конкретно в качестве параметров для испаряющей стенки брался расход \dot{M} , а для поглощающей — \dot{M} , температура на внешней границе слоя τ_{∞}' и скорость скольжения v_{∞}' .

Результаты расчетов для испаряющего слоя приведены на фиг. 1, 2, а для поглощающего — на фиг. 3, 4 и в таблице. На фигурах и в таблице введены, кроме оговоренных выше, следующие обозначения:

$$M = \frac{U_{x\infty}}{a_{\infty}}, \quad Q = \frac{Q^*}{kT_w n_0} \left(\frac{2kT_w}{m} \right)^{-1/2}, \quad P_{xx} = \frac{P_{xx}^*}{kT_w n_0}$$

где M — число Маха на внешней границе слоя Кнудсена, Q^* — полный поток энергии, P_{xx}^* — составляющая тензора напряжений.

Отметим значительную разницу между температурой стенки τ_w' и температурой τ_{∞}' , входящей в качестве условия на стенке при решении газодинамической внешней задачи. Скачок температуры $\Delta\tau = 1 - \tau_{\infty}'$ порядка единицы. Плотность газа у стенки n_{∞}' значительно отличается от плотности насыщения при температуре T_w . При испарении P_{xx} очень слабо меняется поперек слоя и практически равна своему значению на его внешней границе $n_{\infty}' \tau_{\infty}'$. Как уже отмечалось, для поглощающего слоя разности $\tau_{\infty}' - \tau_w'$, $n_{\infty}' - n_{w'}$, а также v_{∞}' могут быть произвольными. Цифры у кривых фиг. 3 и 4 соответствуют вариантам расчета в таблице.

Обычно в теории испарения, не учитывающей слой Кнудсена, расход определяют по формуле Герца — Кнудсена [13]

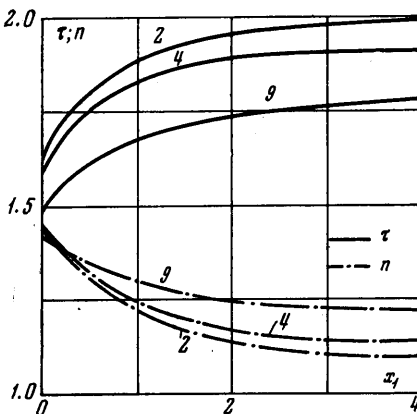
$$(n'u')_{ГК} = \frac{1 - n_{\infty}'}{2\sqrt{\pi}} \tag{2.6}$$

аналогичной формуле (1.10) для данной реакции. Значения расхода, подсчитанные по этой формуле, приведены на фиг. 1 и в таблице. Сравняя по-

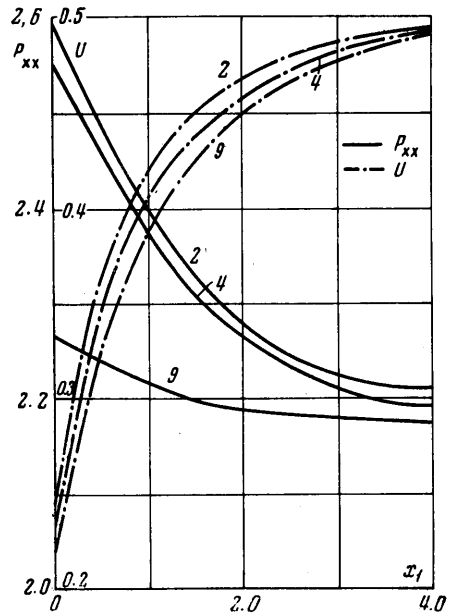
лученные таким образом расходы с соответствующими величинами, вычисленными с учетом слоя Кнудсена, убеждаемся, что даваемые этой формулой расходы могут отличаться от истинных в два раза и более.

Для поглощающей стенки нельзя пользоваться и условием прилипания, так как скорость скольжения может быть произвольной.

Из формулы (2.6) следует, что стационарное испарение может иметь место при сколь угодно малой плотности вплоть до нуля. При $n_{\infty}' = 0$ достигается предельный расход $n'u' = (2\sqrt{\pi})^{-1}$, соответствующий режиму, при котором ни одна молекула не возвращается на испаряющую поверхность. Однако легко видеть, что не может быть стационарного испарения в вакуум.



Фиг. 3



Фиг. 4

Указанный выше предельный режим $n'u' = (2\sqrt{\pi})^{-1}$ также не достигается. Максимально достижимый расход испарения имеет место при числе $M = 1$ и меньше предельного. При этом имеется некоторое минимальное значение n_{∞}' , при котором может происходить стационарное испарение.

Вблизи $(n'u')_{\max}$ точность расчетов уменьшилась и не удалось установить точное значение $(n'u')_{\max}$ и $n_{\infty \min}'$. Однако полученные значения $n_{\infty \min}'$ и $\tau_{\infty \min}'$ согласуются с величинами, полученными в работе [10], в которой приближенно исследован этот режим. Интересно отметить, что если предположить, что молекулы не возвращаются на поверхность и приравнять потоки массы, импульса и энергии на поверхности и в бесконечности, то полученная система не имеет действительных решений для n_{∞}' , u_{∞}' и τ_{∞}' . Однако если отбросить уравнение для импульса и положить $M = 1$, как это сделано в работе [10], то для n_{∞}' и τ_{∞}' получаются значения, весьма близкие к полученным в данной работе.

Как уже отмечалось выше, чтобы использовать полученные решения для поверхностей с произвольным значением коэффициента поглощения, необходимо совершить пересчет. Его можно сделать, используя соотношения

$$n_{rw} = n_{ew}(1 - a_w) \left(1 - \frac{2\sqrt{\pi} n U_x}{n_{ew} a_w c_w} \right) = n_{ew}(1 - a_w)(1 - \mu) \quad (2.7)$$

$$n_0 = a_w n_{ew} + n_{rw} = n_{ew} [1 - \mu(1 - a_w)], \quad n'u' = \frac{n U_x}{n_0 c_w} = \frac{a_w}{2\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{1 - \mu(1 - a_w)}$$

Кроме этого, из решения известны зависимости для случая $a_w = 1$

$$n_{\infty}' = \frac{n_{\infty}}{n_0} = \Phi_1(n'u'), \quad \tau_{\infty}' = \frac{T_{\infty}}{T_w} = \Phi_2(n'u') \quad (2.8)$$

для испаряющегося слоя Кнудсена и

$$\Phi_3(n'u', \tau_{\infty}', n_{\infty}', v_{\infty}') = 0 \quad (2.9)$$

для конденсирующего кнудсеновского слоя. Исходя из этих соотношений, пересчет может быть легко сделан, особенно для испаряющегося слоя Кнудсена.

Поступило 7 IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Damköhler D. Einfluß von Diffusion Strömung und Wärmetransport auf die Ausbeute bei Chemischetechnischen Reaktionen. Der Chemieingenieur, 1937, Bd 3, T. 1.
2. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
3. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
4. Schrage R. W. A theoretical study of interphase mass transfer. N. Y., Columb. Univ. Press, 1963.
5. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ, М., «Мир», 1969.
6. Рознер Д. Е. Краевые условия для потока многокомпонентного газа. В сб. «Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций», М., Изд-во иностр. лит., 1962.
7. Акривос А., Шамбре П. Л. Ламинарный пограничный слой с реакциями на поверхности. В сб. «Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций», М., Изд-во иностр. лит., 1962.
8. Дорренс Ч. Х. Гиперзвуковое течение вязкого газа. М., «Мир», 1966.
9. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М., «Наука», 1967.
10. Анисимов С. И., Имас Н. И., Романов Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М., «Наука», 1970.
11. Paul V. Compilation of evaporation coefficients. ARS Journal, 1962, vol. 32, No. 9.
12. Муратова Т. М., Лабунцов Д. А. Кинетический анализ процессов испарения и конденсации. Теплофизика высоких температур, 1969, т. 7, № 5.
13. Кнаке С., Странский И. Н. Механизм испарения. Усп. физ. н., 1959, т. 68, № 2.