

УДК: 533.6.011.8

О ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ДЛЯ ТЕЧЕНИЙ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ НА ПОВЕРХНОСТИ

М. Н. КОГАН, Н. К. МАКАШЕВ

(Москва)

При помощи решения модельного уравнения Больцмана для бинарной смеси в кнудсенском слое получены граничные условия для уравнений газовой динамики при наличии реакции $l_i A_i \rightleftharpoons l_j A_j$ (l_i молекул A_i переходят в l_j молекул A_j и обратно) на поверхности. Полученное граничное условие отличается от обычно применяемых дополнительных членами того же порядка. Это подтверждает вывод, сделанный авторами в работе [1], в которой показано, что без рассмотрения слоя Кнудсена, а именно так обычно и делается, невозможно получить правильные граничные условия.

При наличии химических реакций на поверхности возникает движение компонентов к (или от) поверхности. Это движение, определяемое «исчезновением» или «появлением» молекул i -го сорта в результате реакции на поверхности, можно представить в виде

$$n_i \left(U_n - \frac{n_0^2}{n_i \rho} m_j D_{ij} \frac{\partial}{\partial x_n} \frac{n_i}{n_0} \right) = R c_i, \quad n_0 = n_i + n_j, \quad \rho = m_i n_i + m_j n_j \quad (A)$$

где n_i , m_i , D_{ij} , U_n , $R c_i$ — соответственно числовая плотность молекул i -го сорта у поверхности, их масса, коэффициент диффузии, нормальная к поверхности составляющая среднemasовой скорости и скорость химической реакции, x_n — координата в направлении нормали к поверхности. Обычно принимается (см., например, [2-6]), что скорости реакции представляют собой функции температуры поверхности и концентрации молекул у поверхности: $R c_i = R c_i(n_i, T_w)$.

Такая зависимость следует из теории Лэнгмюра, в которой принимается, что функция распределения молекул у поверхности максвелловская и, следовательно, число молекул, падающих на поверхность в единицу времени, равно $n_i \sqrt{2kT_w} \cdot (2\sqrt{\pi} m_i)^{-1}$. В действительности же, в общем случае у поверхности функция распределения отлична от максвелловской, и число падающих молекул не определяется приведенной формулой. Наличие этого отклонения от максвелловского распределения в общем случае приводит к появлению в граничном условии дополнительных членов того же порядка, что и члены лэнгмюровской теории.

Для определения упомянутого отклонения функции распределения от максвелловской необходимо решить задачу о движении газа в пристеночном слое Кнудсена толщиной порядка длины пробега молекул, что не может быть сделано в рамках гидродинамического рассмотрения и требует решения кинетического уравнения Больцмана.

Ниже эта задача решается в предположении, что реакция идет только на поверхности и отсутствует в объеме газа.

1. Пусть число адсорбированных на единице площади молекул сорта i равно N_i . Тогда в единицу времени $K_{ij} N_i^{l_i}$ молекул вступает в реакцию $l_i A_i \rightarrow l_j A_j$ и $K_{ji} N_j^{l_j}$ — в реакцию $l_j A_j \rightarrow l_i A_i$, где K_{ij} — константы скоростей реакции, относительно которых предполагаем, что они одного порядка.

Если через S_i обозначить эффективную площадь, занятую одной адсорбированной молекулой, а через $K_i N_i$ — число десорбировавших в единицу времени молекул сорта i , то в стационарном состоянии можно записать следующие условия баланса частиц на поверхности:

$$J_i (1 - S_i N_i - S_j N_j) + l_i l_j^{-1} K_{ji} N_j^{l_j} = K_i N_i + K_{ij} N_i^{l_i}, \quad (1.1)$$

где J_i — число частиц сорта i , падающих на единицу поверхности в единицу времени.

Отсюда для скорости реакции Rc_i имеем

$$Rc_i = K_i N_i - J_i (1 - S) - l_j l_j^{-1} K_{ji} N_j^{l_j} - K_{ij} N_i^{l_i} \quad (1.2)$$

$$l_j Rc_i + l_i Rc_j = 0, \quad S = S_i N_i + S_j N_j$$

Поскольку скорость реакции лимитируется процессом диффузии, пропорциональной числу Кнудсена $Kn \ll 1$, то отклонение функций распределения в слое Кнудсена от максвелловских, определяемое величиной $Rc_i \sim \varepsilon J_i$, можно считать малым и положить

$$f_i = f_{i0} (1 + \varphi_i), \quad N_i = N_{i0} (1 + \delta N_i), \quad J_i = J_{i0} (1 + \delta J_i), \quad (\varphi_i, \delta N_i, \delta J_i) \sim \varepsilon \quad (1.3)$$

где f_i — функция распределения молекул сорта i в слое Кнудсена

$$f_{i0} = n_i(0) \left(\frac{m_i}{2\pi k T_w} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m_i \xi_i^2}{2k T_w} \right\} \quad (1.4)$$

$$J_{i0} = n_i(0) \sqrt{\frac{k T_w}{2\pi m_i}}, \quad \delta J_i = - J_{i0}^{-1} \int_{\xi_{in} < 0} \xi_{in} f_{i0} \varphi_i d\xi_i$$

Здесь ξ_i — скорость молекул i -го сорта, $n_i(0)$ — их плотность у поверхности во внешнем гидродинамическом решении («плотность скольжения»), не равная истинной плотности около поверхности, N_{i0} — решение уравнения (1.1) при $J_i = J_{i0}$.

$$J_{i0} (1 - S_0) + l_j l_j^{-1} K_{ji} N_{j0} = K_i N_{i0} + K_{ij} N_{i0}^{l_i} \quad (1.5)$$

а δN_i удовлетворяют уравнению, получающемуся в результате линеаризации (1.1)

$$J_{i0} [(1 - S_0) \delta J_i - \delta S] + l_i K_{ji} N_{j0}^{l_j} \delta N_j = K_i N_{i0} \delta N_i + l_i K_{ij} N_{i0}^{l_i} \delta N_i, \quad \delta S = N_{i0} S_i \delta N_i + N_{j0} S_j \delta N_j \quad (1.6)$$

Линеаризуя (1.2), получим

$$Rc_i = \{ l_j l_j^{-1} K_{ji} N_{j0}^{l_j} - K_{ij} N_{i0}^{l_i} \} + l_i \{ K_{ji} N_{j0}^{l_j} \delta N_j - K_{ij} N_{i0}^{l_i} \delta N_i \} \quad (1.7)$$

Первый член в правой части представляет собой классическое выражение для скорости реакции, протекающей в лэнгмюровском адсорбированном слое. В общем случае второй член, учитывающий отклонение функции распределения в слое Кнудсена от максвелловской, имеет тот же порядок.

Часто (см., например, [2]) для скорости реакции применяют следующее упрощенное выражение:

$$Rc_i = K_{ji} n_j^{l_j} - K_{ij} n_i^{l_i}$$

имеющее, как это будет видно из дальнейшего, еще более узкую область применимости, чем классическое лэнгмюровское.

Величины δN_i , входящие в (1.7), находятся из (1.6), где сделаем некоторые преобразования. Так как $Rc_i \sim \varepsilon J_i$, то классический член в (1.7) имеет тот же порядок. Поэтому с точностью порядка ε величины N_{i0} могут быть найдены из системы

$$J_{i0} (1 - S_i N_{i0}^{(1)} - S_j N_{j0}^{(1)}) = K_i N_{i0}^{(1)}$$

¹ $Kn = \lambda / L \sim \varepsilon$; λ и L — характерные длина пробега и размер внешнего по отношению к слою Кнудсена течения.

Отсюда

$$N_{i0}^{(1)} = \frac{K_j J_{i0}}{K_i K_j + K_i J_{j0} S_j + K_j J_{i0} S_i} = N_{i0} [1 + O(\epsilon)]$$

Если теперь в (1.6) заменить N_{i0} на $N_{i0}^{(1)}$, то ошибка в δN_i будет порядка ϵ^2 .

С той же ошибкой в окончательном выражении для δN_i можно положить

$$l_i l_j^{-1} K_{ji} N_{j0}^{(1)l_j} = K_{ij} N_{i0}^{(1)l_i}$$

В результате получаем следующее выражение для скорости химической реакции:

$$Rc_i = \{l_i l_j^{-1} K_{ji} N_{j0}^{(1)l_j} - K_{ij} N_{i0}^{(1)l_i}\} + K_{ij} N_{i0}^{(1)l_i} \Lambda [\Delta_j \delta J_j - \Delta_i \delta J_i]. \quad (1.8)$$

Здесь введены величины

$$\Lambda = \frac{J_{i0} J_{j0} (1 - S_i N_{i0}^{(1)} - S_j N_{j0}^{(1)})}{l_i K_{ji} N_{j0}^{(1)l_j} [\Delta_{ij} + \Delta_{ji}] + J_{i0} J_{j0} (1 - S_i N_{i0}^{(1)} - S_j N_{j0}^{(1)})}$$

$$\Delta_{ij} = l_i l_j^{-1} J_{j0} (1 - N_{i0}^{(1)} S_i) + J_{i0} S_j N_{j0}^{(1)} \quad (1.9)$$

$$\Delta_i = l_i + (l_j - l_i) S_i N_{i0}^{(1)}$$

Следовательно, в общем случае скорость реакции можно определить лишь путем решения уравнения Больцмана в слое Кнудсена для нахождения отклонения ϕ_i функции распределения от максвелловской f_{i0} .

Однако можно указать некоторые предельные случаи, когда можно обойтись без решения задачи о слое Кнудсена.

Как известно [3], существует два предельных режима протекания гетерогенных химических реакций: диффузионный, когда скорость реакции лимитируется диффузией молекул к стенке, и кинетический, когда скорость реакции определяется медленными процессами на поверхности.

Для решения внешней гидродинамической задачи необходимо иметь два условия для нахождения U_n и концентраций $C_i = n_i / n_0$ (при этом $C_i + C_j = 1$) на поверхности тела. Условие $l_j R c_i + l_i R c_j = 0$ позволяет выразить U_n через $\partial C_i / \partial x_n$

$$U_n = \frac{l_j m_j - l_i m_i}{l_j n_i + l_i n_j} \frac{n_0^2}{\rho} D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x_n} \quad (1.10)$$

В равновесии имеем

$$J_{ie} (1 - S_i N_{ie} - S_j N_{je}) = K_i N_{ie}, \quad l_i K_{ji} N_{je}^{l_j} = l_j K_{ij} N_{ie}^{l_i}$$

$$J_{ie} = n_{ie} \sqrt{\frac{k T_w}{2 \pi m_i}} \quad (1.11)$$

Если $K_{ij} N_{i0}^{l_i} \sim J_i$, то концентрация C_i на поверхности будет отличаться от равновесной на величину порядка ϵ . Тогда, решив внешнюю гидродинамическую задачу с условиями на поверхности тела $C_i = C_{ie}(T_w)$ и (1.10), получим решение, а следовательно, и $\partial C_i / \partial x_n$ с ошибкой порядка ϵ . Подставляя найденное решение в левую часть выражения Λ , найдем скорость реакции с ошибкой $O(\epsilon^2)$.

Если $K_{ij} N_{i0}^{l_i} \leq O(\epsilon J_i)$, то также можно обойтись без нахождения решения в слое Кнудсена. Действительно, если $K_{ij} = K_{ji} = 0$, т. е. поверхность является некаталитической, то функция распределения f_i в слое Кнудсена отличаются на величины $O(\epsilon)$ от максвелловских функций распределения с температурой T_w и произвольными n_i (см. [7]), если молекулы отражаются от поверхности диффузно, что мы и будем предполагать. Если же теперь положить K_{ij} и K_{ji} отличными от нуля, но такими, что $K_{ij} N_{i0}^{l_i} = O(\epsilon J_i)$, то функция распределения будет отличаться от первоначальной на величину порядка ϵ . При этом N_{i0} , которые определяются через J_i из (1.1), где надо пренебречь членами с K_{ij} и K_{ji} , могут сколь угодно отличаться от N_{ie} , т. е. в этом случае допустимы сильнонеравновесные обратимые реакции.

Вследствие малости K_{ij} и K_{ji} вкладом в выражение для R_{ci} (1.8) добавок к максвелловской функции можно пренебречь, и выражение для R_{ci} принимает вид

$$R_{ci} = l_i l_j^{-1} K_{ji} N_{j0}^{(1)j} - K_{ij} N_{i0}^{(1)i} \quad (1.12)$$

Если $K_{ij} N_i^{1/2} \ll \epsilon J_i$, например $K_{ij} N_i^{1/2} = O(\epsilon^2 J_i)$, то $\partial C_i / \partial x_n = O(\epsilon)$ и гидродинамическое решение можно найти с точностью $O(\epsilon)$, положив $\partial C_i / \partial x_n = 0$ и $U_n = 0$, а количество прореагировавшего на поверхности вещества определится по найденным C_i из (1.12).

Таким образом в ряде случаев нет необходимости использовать общее выражение (1.8) и, следовательно, нет необходимости решать уравнение Больцмана в слое Кнудсена для нахождения функций φ_i и δJ_i . Однако из изложенного видно, что между режимами с медленными реакциями, далекими от равновесия, и режимами быстрых реакций, близких к равновесию, имеется еще промежуточный режим, не охватываемый ни тем, ни другим предельным случаем. Кроме того, так как K_{ij} зависят от температуры поверхности, которая может быть не задана, то, следовательно, может быть не известен заранее и режим реакции, т. е. тип граничного условия, который этим режимом определяется.

Поэтому необходимо иметь общее граничное условие (1.8), охватывающее все области, для нахождения которого необходимо решить уравнение Больцмана в слое Кнудсена. Этому и посвящена остальная часть работы.

Наряду с этим решение задачи о кнудсеновском слое во всех перечисленных случаях обеспечивает нахождение скачков температуры, плотности и скорости на стенке, необходимых для постановки граничной задачи в так называемом режиме течения со скольжением.

2. Будем решать поставленную задачу о слое Кнудсена на поверхности с химическими реакциями, исходя из модельного кинетического уравнения Больцмана для бинарной смеси в форме, предложенной Гамелем [8].

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_j A_{ij} n_j (f_{0ij} - f_i), \quad f_{0ij} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k T_{ij}} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{m_i (\xi_i - U_{ij})^2}{2k T_{ij}} \right\} \quad (2.1)$$

$$U_{ij} = \frac{m_i U_i + m_j U_j}{m_i + m_j}, \quad T_{ij} = T_i + \frac{2m_i m_j (T_j - T_i)}{(m_i + m_j)^2} + \frac{m_i m_j^2 (U_j - U_i)^2}{3k (m_i + m_j)^2}$$

Здесь T_i — температура молекул i -го сорта, константы A_{ij} характеризуют сечения взаимодействия молекул i -го и j -го сорта. Будем также предполагать, как отмечалось выше, что молекулы покидают поверхность с максвелловским распределением по скоростям, соответствующим температуре поверхности T_w .

Направим ось y по нормали к поверхности в сторону газа, оси x и z — по касательной к ней. Линеаризуя (2.1), получим следующие уравнения для φ_i в слое Кнудсена:

$$\begin{aligned} \xi_{iy} \frac{\partial \varphi_i}{\partial y} + \xi_{ix} \left[\frac{\partial \ln n_{i0}}{\partial x} + \left(\frac{3}{2} - h_{i0} \xi_i^2 \right) \frac{\partial \ln h_{i0}}{\partial x} \right] = \\ = R_{i0} \left\{ 2h_{i0} (\xi_i, [(1 - \beta_i \mu_j) U_i + \beta_i \mu_j U_j]) + \right. \\ \left. + \left(h_{i0} \xi_i^2 - \frac{3}{2} \right) [(1 - 2\beta_i \mu_i \mu_j) \tau_i + 2\beta_i \mu_i \mu_j \tau_j] + v_i - \varphi_i \right\}, \quad i \neq j \end{aligned} \quad (2.2)$$

Здесь введены обозначения: n_{i0} — плотность скольжения, определенная в п. 1

$$h_{i0} = \frac{m_i}{2k T_w}, \quad R_{i0} = A_{ii} n_{i0} + A_{ij} n_{j0}, \quad \beta_i = A_{ij} n_{j0} R_{i0}^{-1}$$

$$\mu_i = m_i m_0^{-1}, \quad m_0 = m_1 + m_2, \quad n_i = n_{i0} [1 + v_i], \quad T_i = T_w [1 + \tau_i]$$

Условие на φ_i на поверхности в силу сделанных предположений имеют вид

$$\varphi_i(x_w, \xi_i, \xi_{in} > 0) = v_{iw}, \quad n_{iw} = n_{i0} [1 + v_{iw}] \quad (2.3)$$

где n_{iw} — плотность в максвелловской функции распределения молекул i -го сорта, летящих от поверхности. На внешней границе слоя Кнудсена имеет место навье-стоксовское представление для функции распределения, которое для используемого модельного уравнения имеет вид [9]

$$\begin{aligned} F_i &= F_{i0} - \frac{F_{i0}}{R_i} \left[\frac{m_0 n}{\rho A_{12} n_i} (c_i, d_i) - \right. \\ &\left. - \frac{m_i}{kT} \left(c_{ii} c_{ir} - \frac{1}{3} \delta_{ir} c_i^2 \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_r} + \left(\frac{m_i}{2kT} c_i^2 - \frac{5}{2} \right) c_{ir} \frac{\partial \ln T}{\partial x_r} \right] \\ F_{i0} &= n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m_i c_i^2}{2kT} \right\} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Здесь

$$\begin{aligned} d_i &= \nabla \left(\frac{n_i}{n} \right) + \left(\frac{n_i}{n} - \frac{m_i n_i}{\rho} \right) \nabla p, \quad p = nkT \\ U &= \frac{m_1 n_1 U_1 + m_2 n_2 U_2}{\rho}, \quad c_i = \xi_i - U, \quad T = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n} \\ R_i &= A_{ii} n_i + A_{ij} n_j \end{aligned}$$

Решение задачи в общем случае зависит от большого числа параметров. Чтобы несколько упростить решение, ограничимся случаем, когда длины пробега молекул компонент равны¹, т. е.

$$R_{i0} \sqrt{h_{i0}} = R_{j0} \sqrt{h_{j0}} = \gamma = \sqrt{\frac{kT_w}{2}} (n_{10} \sqrt{m_1} + n_{20} \sqrt{m_2}) \mu^{-1} \quad (2.5)$$

где μ — полная вязкость смеси. Производя асимптотическое сравнение решения в слое с внешним решением (2.4), получим²

$$\begin{aligned} \varphi_i(y_1 \rightarrow \infty) &= \left(h_{i0} \xi_i^2 - \frac{3}{2} \right) \left(\tau_w + y \frac{\partial \ln T}{\partial y} \right) + 2h_{i0} \left(\xi_i, U + y \frac{\partial U}{\partial y} \right) + \\ &+ y \frac{\partial \ln n_i}{\partial y} - \frac{1}{R_{i0}} \left[\frac{m_0 n_0 R_{i0}}{\rho A_{12} n_{i0}} (d_i, \xi_i) - \right. \\ &\left. - 2h_{i0} \left(\xi_{ii} \xi_{ir} - \frac{1}{3} \delta_{ir} \xi_i^2 \right) \frac{\partial U_i}{\partial x_r} + \left(h_{i0} \xi_i^2 - \frac{5}{2} \right) \xi_{ir} \frac{\partial \ln T}{\partial x_r} \right], \quad y_1 = \gamma y \end{aligned} \quad (2.6)$$

Оценивая порядки членов и представляя φ_i в виде $\psi_i + \sqrt{h_{i0}} \xi_{ix} \psi_i^{(1)}$, где $\psi_i^{(1)}$ соответствует задаче определения скорости скольжения (см. [9]), которая в рассматриваемой постановке не зависит от реакций на поверх-

¹ См. аналогичную постановку в задаче об определении скорости скольжения в бинарной смеси [9]. Авторы благодарны В. А. Жарову за предоставленную возможность ознакомиться с работой [9] до ее опубликования.

² Все градиенты и переменные по x, y величины в правой части берутся в точке $(x, 0)$ во внешних переменных x, y ; y_1 — внутренняя переменная, предел $y_1 \rightarrow \infty$ соответствует внешней границе слоя Кнудсена.

ности и задача ее определения отделяется от задачи определения скорости реакции Rc_i и скачка температуры, получаем для ψ_i

$$\begin{aligned} \psi_i(y_1 \rightarrow \infty) = & y \frac{\partial \ln n_i}{\partial y} + 2 \left(h_{i0} U_y - \frac{m_0}{2\rho A_{12}} \frac{\partial}{\partial y} \ln \frac{n_i}{n_0} \right) \xi_{iy} + \\ & + \left(h_{i0} \xi_i^2 - \frac{3}{2} \right) \left(\tau_w + y \frac{\partial \ln T}{\partial y} \right) - \frac{1}{R_{i0}} \left(\xi_i^2 h_{i0} - \frac{5}{2} \right) \xi_{iy} \frac{\partial \ln T}{\partial y} \end{aligned} \quad (2.7)$$

где $T(x, 0) = T_w[1 + \tau_w]$ — температура скольжения.

Исходя из уравнений для ψ_i и граничных условий на поверхности, которые записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \xi_{iy} \frac{\partial \psi_i}{\partial y} = & \left\{ 2h_{i0} \xi_{iy} [(1 - \beta_i \mu_j) U_{iy} + \beta_i \mu_j U_{jy}] + \right. \\ & + \left. \left(h_{i0} \xi_i^2 - \frac{3}{2} \right) [(1 - 2\beta_i \mu_i \mu_j) \tau_i + 2\beta_i \mu_i \mu_j \tau_j] + v_i - \psi_i \right\} R_{i0} \\ \psi_i(y_1 = 0, \xi_{iy} > 0) = & v_{iw} \end{aligned} \quad (2.8)$$

получим систему уравнений для добавок к плотности, температуре и скоростей U_{iy}

$$v_i = \pi^{-1/2} \left\{ I_{-1}^* v_i + \left(I_1^* - \frac{1}{2} I_{-1}^* \right) \vartheta_i - 2W_i J_1(y_1) + v_{iw} J_0(y_1) \right\} \quad (2.9)$$

$$\begin{aligned} \tau_i = \pi^{-1/2} \left\{ \left(\frac{2}{3} I_1^* - \frac{1}{3} I_{-1}^* \right) v_i + \left(\frac{2}{3} I_3^* - \frac{2}{3} I_1^* + \frac{5}{6} I_{-1}^* \right) \vartheta_i - \right. \\ \left. - 2W_i \left(\frac{2}{3} J_3(y_1) - \frac{1}{3} J_1(y_1) \right) + v_{iw} \left(\frac{2}{3} J_2(y_1) - \frac{1}{3} J_0(y_1) \right) \right\} \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned} u_i = \sqrt{h_{i0}} U_{iy} = \pi^{-1/2} \left\{ \int_0^{y_1} v_i J_0(y_1 - s) ds - \int_{y_1}^{\infty} v_i J_0(s - y_1) ds + \right. \\ + \int_0^{y_1} \vartheta_i \left[J_2(y_1 - s) - \frac{1}{2} J_0(y_1 - s) \right] ds - \int_{y_1}^{\infty} \vartheta_i \left[J_2(s - y_1) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} J_0(s - y_1) \right] ds + 2W_i I_1^* + v_{iw} J_1(y_1) \left. \right\} \end{aligned} \quad (2.11)$$

В уравнениях введены обозначения

$$I_n^* \Phi = \int_0^{\infty} \Phi(s) J_n(|y_1 - s|) ds, \quad J_n(x) = \int_0^{\infty} v^n \exp \left\{ -v^2 - \frac{x}{v} \right\} dv$$

$$\vartheta_i = (1 - 2\beta_i \mu_i \mu_j) \tau_i + 2\beta_i \mu_i \mu_j \tau_j, \quad W_i = \sqrt{h_{i0}} [(1 - \beta_i \mu_j) U_{iy} + \beta_i \mu_j U_{jy}] \quad (2.12)$$

Так как поток i -го компонента $n_i U_{iy}$ должен быть постоянным по y_1 , то вследствие малости U_{iy} она должна быть также постоянной, что учтено в уравнениях (2.9) — (2.11). Можно показать, что уравнение (2.11) будет удовлетворено, если удовлетворены уравнения (2.9) и (2.10) для v_i и τ_i , так что решать будем только их. Из (2.7) следует, что при $y_1 \rightarrow \infty$ v_i , τ_i

и U_{iy} стремятся к пределам

$$\begin{aligned} v_i \rightarrow y_1 \left. \frac{\partial \ln n_i}{\partial y_1} \right|_{y=0}, \quad \tau_i \rightarrow \tau_w + y_1 \left. \frac{\partial \ln T}{\partial y_1} \right|_{y=0} \\ U_{iy} \rightarrow U_y - \frac{m_0 n_0 \gamma}{2 \rho A_{12} n_i h_{i0}} \left. \frac{\partial}{\partial y_1} \left(\frac{n_i}{n_0} \right) \right|_{y=0} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Предельное выражение для U_{iy} представляет собой ее значение при всех y_1 , так как она является постоянной поперек слоя Кнудсена величиной. Из (1.2) следует, что

$$l_j n_i U_{iy} + l_i n_j U_{jy} = 0 \quad (2.14)$$

Используя это соотношение, получим выражения для U_{iy} и U_y

$$\begin{aligned} U_y = \frac{l_j m_j - l_i m_i}{\rho L} D_{12} n_0^2 \left. \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_i}{n_0} \right|_{y=0} = \frac{m_0 n_0 k T_w C_1 C_2 \gamma (l_2 m_2 - l_1 m_1) (\Phi_1 - \Phi_2)}{\rho A_{12} m_1 m_2 L} \\ U_{iy} = U_y - \frac{n_0^2 m_j D_{12}}{n_i \rho} \left. \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_i}{n_0} \right|_{y=0} = - \frac{k T_w m_0 l_i C_j \gamma}{A_{12} m_1 m_2 L} (\Phi_i - \Phi_j) \\ L = l_2 n_{10} + l_1 n_{20}, \quad D_{12} = \frac{k T_w m_0}{A_{12} m_1 m_2 n_0}, \quad \Phi_i = \frac{1}{\gamma} \left. \frac{\partial}{\partial y} \ln n_i \right|_{y=0} \end{aligned} \quad (2.15)$$

где D_{12} — коэффициент диффузии. Так как в [7] показано, что и при малых и при больших значениях числа Рейнольдса можно пренебречь градиентом давления по y_1 , то между градиентами Φ_i имеется связь

$$\left. \frac{\partial \ln T}{\partial y_1} \right|_{y=0} = \Phi_0 = -C_1 \Phi_1 - C_2 \Phi_2 \quad (2.16)$$

Решение уравнений (2.9), (2.10) ищем в виде

$$v_i(y_1) = G_{vi}(y_1) + v_{iw} + y_1 \Phi_i, \quad \tau_i(y_1) = G_{\tau i}(y_1) + y_1 \Phi_0 \quad (2.17)$$

Очевидно, что пределы функций G при $y_1 \rightarrow \infty$ удовлетворяют соотношениям

$$G_{\tau i}(\infty) = \tau_w, \quad G_{vi}(\infty) = -v_{iw}$$

Для G_i справедливы уравнения

$$\begin{aligned} G_{vi} = \pi^{-1/2} \left\{ I_{-1}^* G_{vi} + \left(I_1^* - \frac{1}{2} I_{-1}^* \right) G_{\Phi i} \right\} + \frac{\sigma_i C_j}{\sqrt{\pi}} J_1(y_1) (\Phi_i - \Phi_j) + \\ + \frac{\Phi_0}{\sqrt{\pi}} \left[J_3(y_1) - \frac{3}{2} J_1(y_1) \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} G_{\tau i} = \pi^{-1/2} \left\{ \left[\frac{2}{3} I_1^* - \frac{1}{3} I_{-1}^* \right] G_{vi} + \left[\frac{2}{3} I_3^* - \frac{2}{3} I_1^* + \frac{5}{6} I_{-1}^* \right] G_{\Phi i} \right\} + \\ + \frac{\sigma_i C_j}{\sqrt{\pi}} (\Phi_i - \Phi_j) \left[\frac{2}{3} J_3(y_1) - \frac{1}{3} J_1(y_1) \right] + \\ + \frac{\Phi_0}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2}{3} J_3(y_1) - \frac{4}{3} J_1(y_1) + \frac{7}{6} J_1(y_1) \right] \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\sigma_i = \frac{R_{i0} l_i}{A_{12} \mu_j L}, \quad G_{\Phi i} = (1 - 2\beta_i \mu_i \mu_j) G_{\tau i} + 2\beta_i \mu_i \mu_j G_{\tau j}$$

Из уравнений (2.18), (2.19) видно, что решение системы представимо в виде

$$G_i = -g_i \Phi_0 + \sigma_i C_j (\Phi_i - \Phi_j) \rho_i \quad (2.20)$$

Для функций $g_i(y_1)$ и $\rho_i(y_1)$ имеем уравнения

$$g_{vi} = L_1^* g_{vi} + M_1^* g_{\phi i} - Y_1, \quad g_{\phi i} + \delta_i (g_{\phi i} - g_{\phi j}) = L_2^* g_{vi} + M_2^* g_{\phi i} - Y_2 \quad (2.21)$$

$$\rho_{vi} = L_1^* \rho_{vi} + M_1^* \rho_{\phi i} + X_1, \quad \rho_{\phi i} + \delta_i (\rho_{\phi i} + C_i \sigma_j / C_j \sigma_i \rho_{\phi j}) = L_2^* \rho_{vi} + M_2^* \rho_{\phi i} + X_2 \quad (2.22)$$

Здесь

$$\begin{aligned} L_1^* &= \pi^{-1/2} I_{-1}^*, & M_1^* &= \pi^{-1/2} [I_1^* - 1/2 I_{-1}^*], & L_2^* &= \pi^{-1/2} [2/3 I_1^* - 1/3 I_{-1}^*] \\ M_2^* &= \pi^{-1/2} [2/3 J_3^* - 2/3 I_1^* + 5/6 I_{-1}^*], & Y_1 &= \pi^{-1/2} [J_3(y_1) - 3/2 J_1(y_1)] \\ Y_2 &= \pi^{-1/2} [2/3 J_5(y_1) - 4/3 J_3(y_1) + 7/6 J_1(y_1)] \\ X_1 &= \pi^{-1/2} J_1(y_1), & X_2 &= \pi^{-1/2} [2/3 J_3(y_1) - 1/3 J_1(y_1)] \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\delta_i = \frac{2\beta_i \mu_i \mu_j}{1 - 2(\beta_1 + \beta_2) \mu_1 \mu_2} = \frac{2\Omega n_{j0} \sqrt{m_i}}{1 - 2\Omega(n_{10} \sqrt{m_2} + n_{20} \sqrt{m_1})}$$

$$\Omega = \frac{\mu}{D_{12} m_0 n_0 (n_{10} \sqrt{m_1} + n_{20} \sqrt{m_2})}$$

Отношение $C_i \sigma_j / (C_j \sigma_i)$ вследствие предположения о равенстве длин пробега равно $l_j n_{j0} \sqrt{m_j} / (l_i n_{i0} \sqrt{m_i})$. Легко видеть, что все соотношения для функций g будут выполнены, если $g_{vi} = g_v$ и $g_{\phi i} = g_{\phi}$. При этом g_v и g_{ϕ} уже не зависят от параметров δ_i и удовлетворяют уравнениям, совпадающим с теми, что имеют место в решении задачи о температурном скачке для однокомпонентного газа [7]. Тогда, воспользовавшись этим решением, можно найти

$$g_{\phi}(\infty) = -\frac{\sqrt{\pi}(2-a)5}{8} \quad (2.24)$$

В работе Валландера (см. перевод в [10]) получено значение $a = 0.827$, т. е. $g_{\phi}(\infty) = -1.3$. Проведенный численный расчет уравнений для g_v и g_{ϕ} дал следующие значения этих функций при $y_1 \rightarrow \infty$:

$$g_{\phi}(\infty) = -1.25, \quad g_v(\infty) = 0.68 \quad (2.25)$$

Уравнения (2.22) для функций ρ_i можно упростить. Введем новые функции

$$\rho_{\phi i} \delta_j C_j \sigma_i - \rho_{\phi j} \delta_i C_i \sigma_j = (\sigma_i \delta_j C_j - \sigma_j \delta_i C_i) \rho_{\phi} \quad (2.26)$$

$$\rho_{vi} \delta_j C_j \sigma_i - \rho_{vj} \delta_i C_i \sigma_j = (\sigma_i \delta_j C_j - \sigma_j \delta_i C_i) \rho_v$$

$$\sigma_i C_j \rho_{vi} + \sigma_j C_i \rho_{vj} = (\sigma_i C_2 + \sigma_j C_1) \varepsilon_v$$

$$\sigma_i C_j \rho_{\phi i} + \sigma_j C_i \rho_{\phi j} = (\sigma_i C_2 + \sigma_j C_1) \varepsilon_{\phi} \quad (2.27)$$

Эти функции удовлетворяют уравнениям, которые легко могут быть получены из (2.22)

$$\rho_v = L_1^* \rho_v + M_1^* \rho_{\phi} + X_1, \quad \rho_{\phi} = L_2^* \rho_v + M_2^* \rho_{\phi} + X_2 \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_v = L_1^* \varepsilon_v + M_1^* \varepsilon_{\phi} + X_1, \quad (1 + \delta_1 + \delta_2) \varepsilon_{\phi} = L_2^* \varepsilon_v + M_2^* \varepsilon_{\phi} + X_2 \quad (2.29)$$

Переходя во втором уравнении системы (2.29) к пределу $y_1 \rightarrow \infty$ и оценивая члены, получим, как и следовало ожидать, $\varepsilon_{\phi}(\infty) = 0$. Численное решение (2.28) и (2.29) дало следующие результаты:

$$\begin{aligned} \rho_v(\infty) &= 0.82, & \rho_{\phi}(\infty) &= 0.22 \\ \delta_1 + \delta_2 &= 0.1, & \varepsilon_v(\infty) &= 0.950 \\ \delta_1 + \delta_2 &= 0.5, & \varepsilon_v(\infty) &= 0.976 \\ \delta_1 + \delta_2 &= 2.5, & \varepsilon_v(\infty) &= 0.978 \\ \delta_1 + \delta_2 &= 12.5, & \varepsilon_v(\infty) &= 0.978 \end{aligned} \quad (2.30)$$

3. Зная решение уравнений (2.21), (2.22), точнее, зная значение функций g_{vi} , $g_{\phi i}$, ρ_{vi} и $\rho_{\phi i}$ при $y_1 \rightarrow \infty$, можно найти скорость реакции Rc_i и скачок температуры на поверхности.

Величина δJ_i , введенная в п. 1, определяется следующим образом:

$$\delta J_i = v_{iw} - 2\sqrt{\pi}u_i, \quad (3.1)$$

где v_{iw} и u_i находятся из решения задачи о слое Кнудсена

$$v_{iw} = g_v(\infty)\Phi_0 - \sigma_i C_j \rho_{v_i}(\infty)(\Phi_i - \Phi_j), \quad u_i = -\frac{C_j \sigma_i}{2}(\Phi_i - \Phi_j) \quad (3.2)$$

Таким образом¹:

$$\begin{aligned} \delta J_i = & 0.68 \frac{\mu}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}} \sqrt{\frac{2}{kT}} \frac{\partial \ln T}{\partial y} + \\ & + 2\sqrt{\pi} D_{12} \frac{n^2 l_i}{n_i (l_2 n_1 + l_1 n_2)} \sqrt{\frac{m_i}{2kT}} \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_i}{n} - \frac{n^2}{n_1 n_2} \sqrt{\frac{2}{kT}} \times \\ & \times \frac{D_{12} [0.82(l_i - l_j) n_1 n_2 \sqrt{m_1 m_2} + \varepsilon_v(\infty) n_j \sqrt{m_i} (l_1 n_2 \sqrt{m_1} + l_2 n_1 \sqrt{m_2})]}{(l_2 n_1 + l_1 n_2) (n_1 \sqrt{m_2} + n_2 \sqrt{m_1})} \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_i}{n} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Это выражение должно затем подставляться в (1.8), определяя, таким образом, величину скорости химической реакции. Важно отметить, что полученное выражение для скорости реакции не только весьма сложным, далеко не классическим образом зависит от концентраций, но зависит еще от производных концентраций и температуры.

Для примера выпишем окончательные формулы для случая быстрых химических реакций на поверхности с $K_i \gg 1$. В этом случае в (1.8) члены $S_i N_i \ll 1$ и могут быть опущены. Кроме этого, так как реакции предполагаются быстрыми, возможно лишь слабое отклонение от равновесия, определяемое диффузией. Поэтому

$$Rc_i = \Lambda_{ij}^{(0)} J_{i0}^{l_i} \{ [l_j \eta_j - l_i \eta_i] + (l_j - l_i) g_v(\infty) \Phi_0 + [l_j \sigma_j C_j (\rho_{v_j}(\infty) - \sqrt{\pi}) + l_i \sigma_i C_j (\rho_{v_i}(\infty) - \sqrt{\pi})] (\Phi_i - \Phi_j) \} \quad (3.4)$$

где

$$\Lambda_{ij}^{(0)} = \frac{K_{ij}}{K_i^{l_i}} \frac{1}{1 + l_i K_{ij} K_i^{-1} N_{i0}^{(1)l_i-1} + l_j K_{ji} K_j^{-1} N_{j0}^{(1)l_j-1}} \quad (3.5)$$

$$N_{i0}^{(1)} = J_{i0} K_i^{-1}, \quad \eta_i = (n_{i0} - n_{ie}) / n_{i0} = (J_{i0} - J_{ie}) / J_{i0}$$

Первый член в правой части (3.4) с точностью до малых второго порядка может быть записан в виде

$$l_i l_j^{-1} \Lambda_{ji}^{(0)} \left(\frac{n_{j0} c_{jw}}{2\sqrt{\pi}} \right)^{l_j} - \Lambda_{ij}^{(0)} \left(\frac{n_{i0} c_{iw}}{2\sqrt{\pi}} \right)^{l_i}, \quad c_{iw} = \sqrt{\frac{2kT_w}{m_i}} \quad (3.6)$$

Из (3.4) видно, что лишь в случае $l_i = l_j = 1$ выражение для Rc_i может быть преобразовано к классическому виду², если подставить выражение для Rc_i в (A) и перенести члены, зависящие от градиента концентрации, на одну сторону. В результате получаем

$$n_i \left(U_y - \frac{n_0^2 m_j D_{12}}{\rho n_i} \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_i}{n_0} \right) = \Lambda_{ji} \left(\frac{n_{j0} c_{jw}}{2\sqrt{\pi}} \right) - \Lambda_{ij} \left(\frac{n_{i0} c_{iw}}{2\sqrt{\pi}} \right) \quad (3.7)$$

$$\Lambda_{ij} = \Lambda_{ij}^{(0)} \left(1 + \frac{\varepsilon_v(\infty) - \sqrt{\pi}}{\sqrt{\pi}} (\Lambda_{12}^{(0)} + \Lambda_{21}^{(0)}) \right)^{-1}$$

¹ Все производные и гидродинамические величины в правой части берутся в точке $(x, 0)$ во внешних переменных.

² Это утверждение справедливо для любой величины K_i при $l_i = l_j$ (см. выражения (1.8), (1.9) и (3.3)).

Однако коэффициенты в правой части зависят не только от свойств стенки, но и от свойств газа над ней: плотности, сечения упругого взаимодействия и т. п. В общем случае сведение к подобному виду невозможно из-за присутствия члена, пропорционального градиенту температуры.

Окончательное выражение для скорости химической реакции при произвольных l_i и l_j и предположениях, сделанных выше

$$Rc_i = l_i l_j^{-1} \Lambda_{ji}^{(0)} J_{j0}^{l_j} - \Lambda_{ij}^{(0)} J_{i0}^{l_i} + \Lambda_{ij}^{(0)} J_{i0}^{l_i} \left\{ A_i \frac{\partial \ln T}{\partial y} + B \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_i}{n} \right\}$$

$$A_i = \frac{0.68(l_j - l_i)\mu}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}} \sqrt{\frac{2}{kT}}$$

$$B = \frac{n^2 D_{12}}{n_1 n_2 (l_1 n_2 + l_2 n_1)} \sqrt{\frac{2}{kT}} \times$$

$$\times \left[\frac{0.82(l_1 - l_2)^2 n_1 n_2 \sqrt{m_1 m_2} + \varepsilon_v(\infty) (l_1 n_2 \sqrt{m_1} + l_2 n_1 \sqrt{m_2})^2}{n_2 \sqrt{m_1} + n_1 \sqrt{m_2}} - \sqrt{n} (l_1^2 n_2 \sqrt{m_1} + l_2^2 n_1 \sqrt{m_2}) \right]$$

Величина температурного скачка определяется для общего случая следующим образом:

$$(T(x, 0) - T_w)/T_w = G_{vi}(\infty) = G_{\Phi i}(\infty) = -g_{\Phi}(\infty) \Phi_0 + \rho_{\Phi i} \sigma_i C_j (\Phi_i - \Phi_1) =$$

$$= 1.25 \sqrt{\frac{2}{kT}} \frac{\mu}{n_1 \sqrt{m_1} + n_2 \sqrt{m_2}} \frac{\partial \ln T}{\partial y} +$$

$$+ 0.22 \sqrt{\frac{2}{kT}} \frac{D_{12} n^2 (l_1 - l_2) \sqrt{m_1 m_2}}{(l_2 n_1 + l_1 n_2) (n_2 \sqrt{m_1} + n_1 \sqrt{m_2})} \frac{\partial}{\partial y} \frac{n_1}{n}$$

(3.9)

Легко видеть, что в случае $l_1 = l_2 = 1$ скачок температуры явно не зависит от реакций на поверхности. Кроме этого, он совпадает со скачком температуры в однокомпонентном газе для того же значения числа Кнудсена при коэффициенте аккомодации, равном единице [7].

Поступило 9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Коган М. Н., Макашев Н. К. О роли слоя Кнудсена в теории гетерогенных реакций и в течениях с реакциями на поверхности. Изв. АН СССР, МЖГ, 1974, № 6.
2. Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплообмен в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
4. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
5. Schrage R. W. A theoretical study of interphase mass transfer. Columb. Univ Press., N. Y., 1963.
6. Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М., «Мир», 1969.
7. Коган М. Н. Динамика разреженного газа. М., «Наука», 1967.
8. Hamel V. V. Kinetic model for Binary gas mixtures. Phys. Fluids, 1964, vol. 8, p. 418.
9. Жаров В. А. Определение скорости скольжения для бинарной смеси газов. Изв. АН СССР, МЖГ, 1972, № 2.
10. Девиен М. Течения и теплообмен разреженных газов. М., Изд-во иностр. лит., 1962.