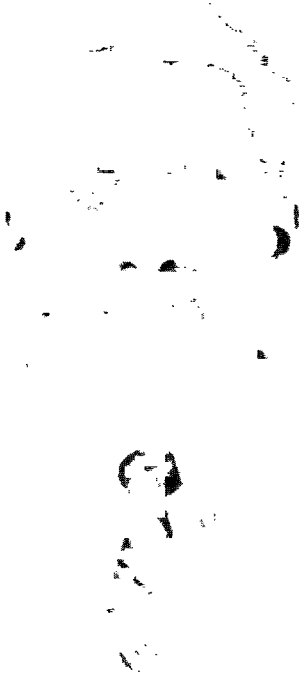
541.3
Ф 833

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

ДИФФУЗИЯ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИК



Д.А. Франк-Каменецкий
(1910–1970)

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРОБЛЕМЕ
"ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ"

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

ДИФФУЗИЯ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

ТРЕТЬЕ ИЗДАНИЕ,
ИСПРАВЛЕННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Ответственный редактор
член-корреспондент АН СССР,
академик АН БССР Р. И. СОЛОУХИН



МОСКВА
"НАУКА"
1987

УДК 541.124/128

Франк-Каменецкий Д.А. **Диффузия и теплопередача в химической кинетике.** – М.: Наука, 1987. – 502 с.

Книга посвящена макроскопической кинетике химических реакций – законам протекания их в реальных условиях, в природе и в технике в сочетании с физическими процессами переноса вещества и тепла. В доступной для широкого круга читателей форме изложены основы термодинамической теории процессов переноса и гидродинамической теории диффузии в многокомпонентных смесях. Рассматриваемые в книге вопросы имеют фундаментальное значение для теории процессов и аппаратов химического машиностроения, физики и химии горения и взрыва, физико-химической гидродинамики, теории периодических химических реакций и химической кибернетики.

Табл. 14. Ил. 201. Библиогр. 321 назв.

Рецензенты:

О.И. Лейпунский, С.С. Новиков

1805000000-366
Ф ——————— 161-87-III
042(02)-87

© Издательство "Наука" 1987 г.

ГЛАВНАЯ КНИГА Д.А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКОГО И ЕЕ АВТОР

Настоящая книга – третье издание замечательной монографии Д.А. Франк-Каменецкого "Диффузия и теплопередача в химической кинетике". Изданная в СССР в 1947 г. и вторым изданием в 1967 г., книга была переведена в ФРГ в 1959 г. и в США в 1969 г.

Монография сыграла огромную роль в развитии послевоенной науки и техники, в воспитании не одного поколения химиков, технологов и физикохимиков. До настоящего времени именно эта монография остается наиболее известной и чаще всего цитируемой в работах, относящихся к основам химического машиностроения и к теории горения.

Книга стала библиографической редкостью и в связи с этим, естественно, возник вопрос о ее переиздании. К величайшему сожалению, третье издание посмертное. Давид Альбертович Франк-Каменецкий безвременно скончался 2 июня 1970 г., не дожив до шестидесяти лет.

Намечая новое издание без участия автора, представляется необходимым подробно сказать и о книге и о ее авторе. Нужно объяснить причину исключительного долголетия и актуальности книги. Отличительная ее особенность заключается в обилии собственных результатов автора – одного из тех, кто заложил основы новой области науки.

В Предисловии к первому изданию академик Н.Н. Семенов пишет: "При этом автору удалось разработать новые плодотворные методы, выделить важные предельные области, ввести ряд новых физических понятий и получить ценные физические результаты. Можно сказать, что этот труд знаменует собой начало превращения макроскопической кинетики в самостоятельный раздел науки. Автору удалось показать, что рассматриваемые вопросы имеют не только частное и прикладное, но и общее научное значение, представляют общий теоретический интерес".

Развитие науки за последние 35–40 лет полностью подтвердило эту оценку Н.Н. Семенова. Макроскопическая кинетика под новыми названиями "синергетика", "теория диссипативных структур", "теория катастроф" бурно развивается. При этом, естественно, возникают новые задачи и получаются новые результаты. Однако для глубокого понимания новых отраслей науки с их историческими корнями необходимо

обратиться к основам, к пионерским работам в области макроскопической кинетики – и здесь книга Франк-Каменецкого является лучшим пособием.

В настоящее время все меньше остается людей, знавших Д.А. Франк-Каменецкого лично. Не все читатели книги представляют себе творческий путь и облик автора, не все знают о широте научных интересов Давида Альбертовича, и в частности, о его результатах в других областях науки – в физике плазмы, в астрофизике и космологии. В предлагаемом очерке сделана попытка восполнить этот пробел. Думается, что такой рассказ поможет лучше оценить и предлагаемую монографию "Диффузия и теплопередача в химической кинетике".

Давид Альбертович начал свою научную деятельность при не совсем обычных обстоятельствах. Детство и юность он провел в Сибири, там же получил диплом инженера-металлурга (окончил Томский технологический институт) и стал работать на горно-обогатительном заводе. В начале 1935 г. Давид Альбертович написал академику Н.Н. Семенову письмо, в котором обсуждались проблемы химической термодинамики. Талант автора был настолько очевиден, что его пригласили в Институт химической физики. Сознательный поиск и привлечение способных молодых людей, особенно с периферии, широко и с успехом применялись тогда в Ленинградском физико-техническом институте и в тех институтах, в частности в Институте химической физики, которые от него отпочковались.

Давид Альбертович в составе большого коллектива принял участие в работе по проблеме окисления и фиксации атмосферного азота при горении и взрывах. Упоминания об этой проблеме, например у Кавендиша, появились сразу после открытия азота и вслед за тем, как был установлен состав воздуха. К исследованию этого процесса обращались такие крупные химики, как Ф. Габер, В. Нернст (Германия), Р. Бон (Англия). В связи с развитием теории цепных реакций вставал вопрос о возможности прямого использования энергии горения для превращения азота в окись азота. Исследования, проведенные при участии Давида Альбертовича, показали, что процесс связан с механизмом цепной реакции при участии атомов N и O, однако при этом выход окислов азота ограничен условиями термодинамического равновесия. Вполне естественно наметились направления последующей работы Давида Альбертовича: с одной стороны – теория горения и взрыва, с другой – общие основы химической технологии. К этим вопросам Давид Альбертович был близок и по своему инженерному образованию и опыту.

В фундаментальной работе 1939 г. (Журн. физ. химии. 1939. Т. 13. С. 738.) Давид Альбертович ставит задачу о тепловом взрыве с учетом пространственного распределения температуры в среде, в которой протекает химическая реакция. Решение этой задачи завершило почти вековое исследование. Появилась возможность точно предвычислить условия возникновения взрыва. Многочисленные эксперименты полностью

подтвердили теорию Д.А. Франк-Каменецкого. Благодаря этой теории были получены важные результаты в химической кинетике.

В упомянутой работе таилось, однако, более глубокое содержание, выходящее за пределы вопроса о взрыве. Только спустя много лет была понята плодотворность постановки задачи о критических условиях как о границе существования решения. На примере теплового взрыва Давид Альбертович развил теорию подобия процессов выделения и отвода энергии. Он предложил асимптотическое выражение $k_1 \exp[\alpha(T-T_1)]$, заменяющее экспоненциальную зависимость $k_2 \exp(-A/RT)$, при котором решение, относящееся к некоторой температуре, получается преобразованием подобия из решения, относящегося к другой температуре. По современной терминологии Давид Альбертович использовал групповые свойства уравнений и сознательно выбрал аппроксимацию, необходимую для возникновения группы, аддитивной по температуре и мультипликативной по координатам.

Эти общие физические и математические идеи были широко использованы в работах по теории горения, выполненных как при непосредственном участии Д.А. Франк-Каменецкого, так и в порядке продолжения его исследований.

Исследования Давида Альбертовича, относящиеся к основам химической технологии, подытожены в его замечательной монографии. Теплопередача, диффузия, гидродинамика представляют собой разделы классической физики. Монография замечательно сочетает аналитические решения, теорию подобия и полуэмпирический подход к явлениям и процессам различной степени сложности. Широкая научная программа физико-математического подхода к технологии, осуществляемая в настоящее время, во многом использует глубокие идеи и методы, изложенные в этой работе.

С 1948 по 1956 г. Д.А. Франк-Каменецкий работает под общим руководством академика И.В. Курчатова по атомной проблеме. Он внес большой вклад в создание новой техники. Но даже в эти годы страшно напряженной практической работы он продолжает думать о фундаментальных научных проблемах. Его интересы перемещаются в область астрофизики. В этом он предвосхитил путь, по которому позже пошли очень многие теоретики, в том числе и автор этих строк.

Проблемы спокойной эволюции звезд мастерски изложены в монографии "Физические процессы внутри звезд". Д.А. Франк-Каменецкий также решил задачу о том, как при взрыве звезды ударная волна усиливается во внешних слоях. Это явление существенно связано с законами изменения блеска сверхновых звезд, а также, может быть, с процессом первичного ускорения космических лучей. Одним из первых Давид Альбертович понял, как об этом свидетельствуют работы об "эпиплазме", роль, которую играет в астрофизике и, в частности, в космологии процесс рождения пар частица–античастица в экстремальных условиях.

В 1956 г. Д.А. Франк-Каменецкий по приглашению И.В. Курчатова переходит в Институт атомной энергии, где возглавляет новое направле-

ние – исследование взаимодействия волн с плазмой. Здесь им впервые была четко сформулирована задача о нагреве плазмы за счет диссипации волн, возбуждаемых в ней внешним источником колебаний.

Давид Альбертович теоретически предсказал важное явление магнитно-звукового резонанса, которое затем было экспериментально обнаружено при его непосредственном участии. В дальнейшем им и его учениками это явление было подробно исследовано как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Были изучены дисперсионные свойства обширного класса колебаний: прямых и косых магнитно-звуковых волн. Экспериментально было показано возникновение резонансной раскачки электромагнитных полей в плазме при магнитно-звуковом резонансе ("эффект пространственного усиления магнитного поля"). Наконец, была обнаружена аномальная диссипация магнитно-звуковых колебаний и, как следствие этого, продемонстрирована экспериментально возможность нагрева плазмы при магнитно-звуковом резонансе до высоких температур. В частности, с помощью этого метода плотную водородную и гелиевую плазму удалось нагреть до температур $5(10^6-10^7)$ K.

В последующие годы наряду с этой тематикой Давид Альбертович предпринял исследование неустойчивости плазмы при электронном циклотронном нагреве, а также развернул работы по изучению плазменных явлений в твердом теле.

Следует отметить громадное влияние Давида Альбертовича на творческую молодежь. Еще в 1956–1957 гг. он призывал к исследованию коллективных процессов в плазме и явлений, где они должны проявляться: нелинейных и ударных волн без столкновений, пинча и пр. Его идеи, несомненно, играли фундаментальную роль в становлении физики плазмы.

Широта эрудиции, энциклопедичность знаний, незаурядный литературный талант и умение о самом сложном сказать просто и ясно снискали Давиду Альбертовичу славу одного из крупнейших популяризаторов в области естественных наук. Он автор серии научно-популярных книг по различным областям физики: "Энергия в природе и технике", "Образование химических элементов в недрах звезд", "Ядерная астрофизика". Наибольшую известность получила написанная им по предложению И.В. Курчатова книга "Плазма – четвертое состояние вещества", неоднократно переизданная и переведенная на английский, болгарский, польский, чешский, немецкий и японский языки.

Давид Альбертович был одним из наиболее компетентных специалистов по огромному кругу вопросов физики, химии, астрофизики, биофизики. Искреннее и совершенно бескорыстное желание помочь каждому, кто обращался к нему за советом, колоссальная эрудиция, постоянная готовность с энтузиазмом погрузиться в решение научных проблем, даже лежащих вне круга его интересов, делали Давида Альбертовича незаменимым творческим консультантом. Яркое представление об уникальной широте его научных интересов, а также о присущем ему

живом стиле изложения и чувстве юмора дают рецензии, печатавшиеся в течение многих лет в бюллетене "Новые книги за рубежом", статьи и заметки о последних достижениях советской и мировой науки и по ряду принципиальных философских проблем в журнале "Природа". Под редакцией Д.А. Франк-Каменецкого вышли на русском языке многие научные и научно-популярные книги зарубежных ученых. Большую известность получили его публичные лекции по самым животрепещущим проблемам современного естествознания, блестящие выступления по радио и телевидению.

Преподавательская деятельность Д.А. Франк-Каменецкого, начатая еще в начале 30-х годов в Читинском горно-металлургическом техникуме и Иркутском университете, продолжалась почти непрерывно всю его жизнь. В последние годы он возглавлял организованную им кафедру физики плазмы в Московском физико-техническом институте. Давид Альбертович – автор учебника "Лекции по физике плазмы".

Советское правительство высоко оценило заслуги Д.А. Франк-Каменецкого: он был награжден орденами Ленина и Трудового Красного Знамени и трижды Государственной премией.

Простое перечисление научных работ Давида Альбертовича еще не дает полного представления об авторитете и научном влиянии Д.А. Франк-Каменецкого, которые во многом зависели от его личных качеств. Он щедро передавал свои идеи не только ученикам и сотрудникам, но любому, обращавшемуся за советом.

Огромный оптимизм и доброжелательность, душевное благородство и внимательность – эти качества Давида Альбертовича хорошо известны не только его сотрудникам и ученикам, но и широкому кругу физиков и химиков. Его отличали полное отсутствие ревности или зависти к чужим результатам. Естественное для ученого активное желание раскрыть свои способности и получить важный результат у Давида Альбертовича гармонично сливалось с интересом к сути дела, с интересом к природе.

Давид Альбертович прожил яркую и счастливую жизнь. Память о нем навсегда останется в наших сердцах.

Время подтвердило те оценки, которые приведены выше.

Вопросы диффузии и теплопередачи в химической кинетике по-прежнему находятся в центре внимания химической технологии и теории горения. В последней главе книги "Диффузия и теплопередача в химической кинетике" Давид Альбертович уделяет большое внимание периодическим химическим реакциям. В настоящее время в нашей стране проведен большой цикл исследований периодической реакции Белоусова–Жаботинского.

На международной конференции "Синергетика 1983" (август 1983) в Биологическом центре АН СССР в Пущине под Москвой стало особенно ясно, что исследования периодических реакций и связанных с ними пространственных картин вырастают в самостоятельную область науки – синергетику. Теория теплового взрыва была первой ласточкой современ-

ной теории катастроф. Благодаря развитию теории катастроф результаты Давида Альбертовича и его сотрудников обобщаются на множество областей, на первый взгляд, внешне далеких от горения и взрыва, – от механики полимеров до биологических явлений. Большое значение имеют работы Давида Альбертовича по теории плазмы. Его популярная книга "Плазма – четвертое состояние вещества" остается и сегодня лучшим введением для молодежи в физику плазмы. Глубокое проникновение в физику диссипативных процессов позволило ему сделать существенный вклад в теорию диффузии и теплопроводности плазмы.

Ему принадлежит ряд методических пособий по вопросам переноса и волн в плазме. Он автор одного из методов нагрева плазмы, использующего звуковой резонанс.

Книга "Физические процессы внутри звезд" (1959 г.) не имеет себе равных по ясности и проникновению в суть вопросов, по рациональному применению теории подобия. Более того, рассмотрение водородных звезд оказалось более важным, чем это казалось 20 лет тому назад. В настоящее время установлено, что в космологическом нуклеосинтезе тяжелые элементы не образуются. Следовательно, звезды первого поколения состояли из водородно-гелиевой смеси без более тяжелых ионов.

Давид Альбертович развил идеи об эпиплазме, ему же принадлежит и само это название плазмы, состоящей из частиц и античастиц. Сегодня с несомненностью установлено, что именно таким было состояние вещества на ранней стадии эволюции Вселенной.

Для Давида Альбертовича были характерны широта научных интересов, стремление к синтезу знаний. Иногда сетуют на все возрастающую сложность и дифференциацию отдельных областей естествознания. Жизнь и творчество Давида Альбертовича являются убедительным опровержением этих жалоб. Талант и эрудиция Давида Альбертовича позволили ему преодолеть барьеры, разделяющие отдельные области, и остаться ученым-универсалом на высоком профессиональном уровне в нашей трудной второй половине XX века.

Сегодня становится очевидным, что в целом ряде вопросов идеи Давида Альбертовича обгоняли свое время и, может быть, поэтому не получили достаточного резонанса.

Все мы (и в первую очередь автор этих строк) с запозданием ощущаем, что в шестидесятые годы недостаточно контактировали с Давидом Альбертовичем, недостаточно прислушивались к его идеям и советам. Может быть, эти строки послужат толчком к усилению контактов и дискуссий среди советских физиков, химиков, биологов.

Хотя об этом и не принято писать, напомним, что Давид Альбертович не был избран ни академиком, ни членом-корреспондентом Академии наук. Я убежден, что Давид Альбертович был вполне достоин этих званий. Он не получил их в значительной степени потому, что диапазон его работ был шире тематики тех отделений (общей химии, физики и астрономии), на которые сегодня делится Академия.

Сыграла роль и его личная скромность... И все же остается ощуще-

ние несправедливости и недостаточной настойчивости коллег и соратников Давида Альбертовича, в том числе и автора. Здесь нужно сказать, что самому Давиду Альбертовичу были абсолютно чужды соображения карьеристские.

Он был человеком исключительно светлого мироощущения, любил природу и искусство. Его работа, его ученики и, наконец, ("на последнем месте, но не последнее по значению" – last but not least) его семья доставляли ему непреходящую радость.

Хочу поделиться одним глубоко личным, дорогим для меня воспоминанием. В марте 1970 года под действием какого-то внутреннего импульса, без конкретного повода или приглашения я с женой приехал в гости к Давиду Альбертовичу. После беседы о науке (главным образом, об астрономии) мы пошли ужинать на кухню. К нам присоединилась жена Давида Альбертовича Елена Ефимовна, его дети и друзья его детей. Зашла речь о поэзии, и Давид Альбертович вдохновенно прочел "Равенну", стихотворение Блока, начинающееся словами: "Все что минутно, все что бренно, похоронила ты в веках..."

Навсегда запомнилось восхищение молодежи.

Давид Альбертович был уже тяжело болен, но в памяти об этой встрече остался его образ такого, каким он был всю жизнь, – талантливым, вдохновенным, счастливым.

Академик *Я.Б. Зельдович*

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Выпуск нового издания монографии покойного Давида Альбертовича Франк-Каменецкого (1910–1970 гг.) является значительным событием в развитии и преподавании основ химической технологии и теплотехники.

Напомним вкратце историю вопроса. На протяжении XIX в. и первой трети XX в. химия, и химическая кинетика в частности, развивалась почти обособленно от других технических дисциплин. Исследовались строение химических соединений и законы протекания химических реакций в строго определенных, контролируемых условиях температуры, состава, давления. Этот этап развития химии был необходим и плодотворен. Именно на этом этапе выросли периодическая система, термохимия и химическая термодинамика. Однако по мере развития химической технологии, увеличения масштаба производства, осознания энергетики как частного случая реакции топлива с кислородом на передний план выдвинулись новые вопросы. Поддержание определенных условий оказалось не только трудной, но иногда и ненужной задачей. Возникла проблема изучения химической реакции в условиях, зависящих решающим образом от выделения тепла при реакции, от связанного с реакцией изменения давления и т.п.

На современном языке, хотя и нестрого, можно сказать, что произошел резкий переход от рассмотрения линейных задач к задачам преимущественно нелинейным. Разработка теории теплового взрыва – типичной нелинейной задачи – практически совпала с развитием теории цепных химических реакций. В 20-е–30-е годы возникла химическая физика, решающие сдвиги произошли в теории горения и взрыва. При общем вдохновляющем влиянии Н.Н. Семенова огромную роль в становлении новой науки сыграл Д.А. Франк-Каменецкий.

Техническая гидродинамика и теплотехника существовали давно. Однако классические физики и химики имели недостаточное представление об этих науках. Аналитической теории турбулентности, турбулентного теплообмена и перемешивания не существует и до сих пор. Инженеры разработали своеобразные методы теории подобия, нашли понятие

автомодельности. Лишь в последние десятилетия эти понятия все шире проникают в среду физиков и химиков.

Редкое сочетание инженерного образования и теоретических интересов Франк-Каменецкого позволило ему совершить научный подвиг – внести огромный вклад в химическую физику и теоретические основы химической технологии. Большая общая культура Франк-Каменецкого и его педагогический талант придают особую ценность монографии.

Предлагаемое третье издание выходит, увы, посмертно. В этой книге использованы заметки, оставленные Давидом Альбертовичем в связи с подготовкой нового английского издания.

Со дня безвременной смерти автора прошло уже более 17 лет. За это время предмет книги значительно продвинулся вперед. Тем не менее, выпуская новое издание, мы не решились сколько-нибудь заметно исправлять и дополнять текст. Любая попытка расширить книгу и пополнить ее новыми результатами неизбежно привела бы к разбуханию книги, нарушению ее цельности и, самое главное, уменьшило бы ее педагогическую ценность. Давид Альбертович знал гораздо больше того, что он включил в свою монографию. Но он знал и меру восприятия новых понятий.

Я надеюсь, что новое издание книги донесет до нового, молодого читателя не только конкретные сведения. Книга Франк-Каменецкого глубоко авторская в лучшем смысле этого слова. В ней есть много результатов, полученных самим Давидом Альбертовичем; книга показывает и его способ мышления, и глубокое понимание – сочетание интуиции и точного расчета.

Наконец, у меня и, несомненно, у многих читателей возникает ощущение прикосновения к замечательному, чистому и талантливому человеку.

Как хорошо сказала Бэлла Ахмадулина: "Друзей моих прекрасные черты появятся и растворятся снова". Ради всего этого стоит выпустить новое издание замечательной классической монографии, которую давно уже невозможно приобрести.

Академик *Я.Б. Зельдович*

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

В последние годы в химической кинетике развилось новое оригинальное направление, стремящееся к комплексному изучению химического процесса в сочетании с физическими процессами передачи тепла и вещества. Наметилась возможность неожиданного синтеза таких, казалось бы, далеких областей науки, как химическая кинетика, с одной стороны, и теория теплопередачи, диффузии, гидродинамика — с другой. Процессы, которые раньше считались в классической кинетике возмущениями, искажающими ход химической реакции, приобрели особый интерес именно в комбинации с химическим процессом.

Такое сочетание кинетики с теорией диффузии, теплопередачи, гидродинамикой позволило получить ряд теоретически ценных результатов, разработать новые методы изучения скоростей реакций и подвести научный фундамент под теорию таких важных технических процессов, как горение, растворение, основные процессы химической технологии.

В разработке этого научного направления принял участие ряд исследователей в разных странах: Предводителев, Кнорре, Вулис (в теории горения угля), Жаворонков (в теории процессов и аппаратов химической технологии), Темкин, Боресков (в теории катализа) — в Советском Союзе; Хоттель, Майерс, Бурке и Шуман, Шервуд, Чильтон и Кольберн, Льюис и Эльбе, Дамкелер, Фишбек — за рубежом.

В Институте химической физики АН СССР, специально занимающемся вопросами кинетики химических реакций и теории горения, велись, в частности, и работы по макроскопической кинетике. Достаточно назвать хорошо известные работы Еловича, Тодеса, Зельдовича и его школы. Из этой школы вышел и автор настоящей книги.

В предлагаемом вниманию читателей труде впервые не только в советской, но и в мировой научной литературе дано развернутое систематическое изложение всех разделов макроскопической ки-

нетики с единой, оригинальной точки зрения. При этом автору удалось разработать новые плодотворные методы, выделить важные предельные области, ввести ряд новых физических понятий и получить ценные научные результаты. Можно сказать, что этот труд знаменует собой начало превращения макроскопической кинетики в самостоятельный раздел науки. Автору удалось показать, что рассматриваемые вопросы имеют не только частное и прикладное, но и общее научное значение, представляют общий теоретический интерес.

Книга представляет собой оригинальную монографию, излагающую проблемы, в разработке которых ее автор принимал самое активное и непосредственное участие. Не претендуя на абсолютную полноту и объективность в выборе материала, она отличается единством подхода, наличием оригинальной и последовательно проводимой точки зрения. Не по всем излагаемым в книге вопросам воззрения автора получили всеобщее признание. В частности, развиваемые в главе V представления о свойства ламинарного подслоя являются спорными. Но постановка этих вопросов, во всяком случае, будет стимулировать дальнейшее развитие науки.

Советская наука заняла уже почетное место в области химической кинетики вообще и макроскопической в частности. Есть все основания надеяться, что настоящая книга будет стимулировать дальнейшее развитие этой области, а также поможет очень многим химикам, физикам и инженерам, работающим над прикладными вопросами.

Академик Н. Н. Семенов

ПРЕДИСЛОВИЕ

Первое издание настоящей книги вышло в 1947 г. С тех пор макроскопическая кинетика химических реакций развилась в обширную отрасль науки. С ней теснейшим образом связаны такие актуальные научные дисциплины, как теория процессов и аппаратов химической технологии, инженерная химия гетерогенного катализа, физика горения и взрыва, физико-химическая гидродинамика, теория колебательных процессов в химии и биологии, а также новое бурно растущее направление — химическая кибернетика, включающая автоматическое регулирование химических процессов и их математическое моделирование с помощью быстродействующих вычислительных машин. Для всех этих вопросов тематика настоящей книги имеет фундаментальное значение.

Современный этап развития науки отличается особенно быстрым ростом пограничных областей. Это в полной мере относится и к макроскопической кинетике, в которой соприкасаются химия и физика, гидродинамика и теория процессов переноса, химическая и физическая кинетика, а также теория колебаний и кибернетика. Роль физических факторов в протекании химических реакций — такова тема этой книги. Конечно, автору удалось охватить только некоторые ее аспекты — в полном своем объеме эта тема по существу неисчерпаема.

Первое издание книги, вышедшее очень малым тиражом, быстро разошлось и давно стало библиографической редкостью. За прошедшие двадцать лет проблемы, которые рассматриваются в книге, не только не стали менее актуальными, но, напротив, приобрели еще более обширное научное и прикладное значение и стали важными для еще более широких кругов читателей.

Для второго издания книга подверглась коренной переработке. При этом было сохранено как основное научное направление, так и общая ее структура. Однако конкретное содержание отдельных глав не только пополнено новым материалом, отражающим развитие науки за прошедшие два десятилетия, но и углублено и расши-

рено в своих основах. Из десяти глав книги пять написаны заново, а в остальные внесены существенные дополнения.

Как и в первом издании, основное внимание уделено фундаментальным физическим идеям: предельным областям протекания реакции, устойчивым и неустойчивым режимам с их критическими условиями, принципу инвариантности в применении к диффузионным процессам, а также приближенным методам равнодоступной поверхности и разложения экспонента и их принципиальному значению.

Книга остается монографией, написанной с определенной точки зрения и развивающей определенный круг идей. В ее задачу отнюдь не входит исчерпывающий обзор литературы, или изложение всех существующих в этой области научных направлений. Цитируется лишь литература, имеющая прямое отношение к идейному содержанию книги. Эмпирические факты излагаются только в связи с применением и развитием основных теоретических представлений.

Автор стремился во втором издании подробнее изложить теорию вопроса и еще теснее связать ее с практическими применениями. Даны основы термодинамической теории процессов переноса и подробно развита гидродинамическая теория многокомпонентной диффузии, включающая приближенный метод описания термодиффузии. Для решения нестационарных задач диффузионной кинетики применено преобразование Лапласа. Дано строгое математическое обоснование метода равнодоступной поверхности для ламинарного потока. Очень многие результаты, которые в первом издании настоящей книги получались приближенными методами, были с тех пор проверены и подтверждены с помощью трудоемких расчетов на быстродействующих вычислительных машинах. Результаты таких расчетов отражены во втором издании.

Автор надеется, что книга по своему содержанию будет полезна химикам, интересующимся влиянием физических процессов на протекание химических реакций, инженерам, конструкторам, технологам, специалистам по горению, гидродинамике, тепло- и массообмену и автоматическому регулированию, встречающимся в своей работе с химическими процессами.

Автор выражает глубокую признательность своим учителям: Я. Б. Зельдовичу, Л. Д. Ландау, Н. Н. Семенову; от души благодарит тех, кто были в свое время его ближайшими сотрудниками и помощниками: Э. А. Блюмберг, Н. Я. Бубена, Ц. М. Клибанову, И. Е. Сальникова, Е. Е. Фридман. Горячей благодарности заслуживают и все, кто помогал автору своими ценными советами и замечаниями.

Д. А. Франк-Каменецкий

ГЛАВА

I

ВВЕДЕНИЕ

Классическая химическая кинетика изучает протекание химической реакции в идеализированных условиях: при постоянной — как во времени, так и в пространстве — температуре и постоянных в пространстве концентрациях веществ.

Задачей макроскопической кинетики является изучение химической реакции в реальных условиях ее макроскопического протекания в природе или в технике, т. е. с учетом побочных физических процессов, накладывающихся на основной химический процесс. Важнейшими из этих физических процессов являются: во-первых, диффузия исходных веществ и продуктов реакции и, во-вторых, выделение и распространение тепла. И на тот, и на другой процесс сильно влияют гидродинамические условия — характер движения газа или жидкости, приводящего к конвективному переносу тепла и вещества.

Таким образом, конкретным содержанием макроскопической кинетики оказывается изучение роли диффузии, теплопередачи и конвекции (т. е. движения газа или жидкости) в протекании химических реакций.

Исследование таких сложных процессов, в которых наряду с химическими превращениями играет также роль передача тепла и вещества, имеет троякое значение.

Во-первых, мы выясняем законы протекания химического процесса в тех условиях, где он имеет для нас практическое значение. На базе макроскопической кинетики строятся практически важные дисциплины: теория горения [1, 2], теория процессов растворения [3], теория каталитических процессов химической технологии [4, 5].

Во-вторых, изучение макроскопической кинетики дает нам ценные методы раскрытия истинной кинетики и механизма химиче-

ских процессов, прямое исследование которых затруднено побочными, осложняющими факторами диффузии и тепловыделения. В этом случае изучение тепловых и диффузионных процессов служит для того, чтобы исключить их влияние и выделить в чистом виде истинную химическую кинетику. Особенное значение в этом отношении приобрели методы исследования кинетики сильно экзотермических реакций по их термическому режиму: изучение кинетики реакций горения по пределам взрыва [6] и скоростям распространения пламени [7] и кинетики гетерогенных экзотермических реакций — по критическим условиям воспламенения и потухания [8].

В-третьих, изучая макроскопическую кинетику химических реакций, мы можем получить ценные сведения и о законах самих процессов переноса вещества и тепла, и прежде всего процессов конвективной диффузии, которые удобнее всего изучать именно в связи с химическими процессами [3, 9].

Конвективный перенос вещества связан обычно с турбулентным движением газа или жидкости. Изучение таких процессов, как растворение металлов или солей в турбулентно движущейся жидкости, может поэтому дать ценные сведения о свойствах турбулентного движения и представляет существенный интерес с точки зрения гидродинамики. Раздел макроскопической кинетики, имеющий целью выяснение гидродинамических проблем с помощью исследования химических процессов, мы называем химической гидродинамикой.

Основными разделами макроскопической кинетики являются:

1. Диффузионная кинетика, изучающая роль диффузии в протекании гетерогенных химических реакций для тех случаев, когда влиянием тепловых факторов можно пренебречь.

2. Теория горения, изучающая роль передачи тепла в протекании гомогенных экзотермических реакций.

3. Теория теплового режима гетерогенных экзотермических реакций, изучающая наиболее сложный случай, где одновременно существенны и диффузия, и теплопередача.

Таким образом, макроскопическая кинетика представляет собою продукт синтеза двух научных дисциплин: химической кинетики, с одной стороны, и теории процессов диффузии и теплопередачи — с другой.

Раньше чем перейти к самой макроскопической кинетике, мы изложим в качестве введения основные понятия по обеим этим дисциплинам, необходимые для понимания дальнейшего.

Скорость реакции

Все химические реакции подразделяются на гомогенные, протекающие в объеме, и гетерогенные, протекающие на поверхности раздела между фазами.

Под скоростью гомогенной реакции подразумевается количество вещества, реагирующее в единице объема за единицу времени. Эта же величина представляет собой изменение концентрации вещества за единицу времени, т. е. производную от концентрации по времени.

Скорость гетерогенной реакции определяется как количество вещества, реагирующее на единице поверхности за единицу времени, и не связана уже непосредственно с изменением концентрации.

В обоих случаях скорость реакции является функцией от температуры и от концентраций веществ, участвующих в реакции.

Простые и сложные реакции

Все реакции (не зависимо от того, гомогенны они или гетерогенны) мы можем разделить на простые и сложные.

Простыми реакциями мы будем называть такие, скорость которых зависит только от концентраций исходных веществ, но не зависит от концентраций образующихся продуктов.

Сложными мы будем называть такие реакции, скорость которых зависит от концентраций как исходных веществ, так и образующихся при самой реакции конечных или (гораздо чаще) промежуточных продуктов.

Так как концентрацию последних часто трудно бывает определить и она сильно меняется со временем, то эта зависимость приобретает характер кажущейся зависимости скорости реакции от времени.

Порядок реакции и энергия активации

Для зависимости скорости реакции от концентраций веществ, участвующих в реакции, пользуются обычно степенным законом:

$$W = kC_{\mathrm{A}}^{m_{\mathrm{A}}} \cdot C_{\mathrm{B}}^{m_{\mathrm{B}}} \ldots, \qquad (\mathrm{I}, 1)$$

где W — скорость реакции; C_{A}, C_{B}... — концентрации веществ A, B..., участвующих в реакции.

Коэффициент k, зависящий только от температуры, называется константой скорости реакции. Показатель m называется порядком реакции. При этом различают порядок реакции по отдельному веществу (например, порядок реакции по веществу A есть

показатель m_A) и суммарный порядок реакции, равный сумме всех показателей:

$$m = m_A + m_B + \ldots \qquad (I,1a)$$

Для газовых реакций суммарный порядок называют также порядком по общему давлению.

Зависимость константы скорости реакции от температуры дается законом Аррениуса:

$$k = ze^{-E/RT}. \qquad (I, 2)$$

Здесь T — абсолютная температура; R — газовая постоянная; E, z — постоянные величины, характерные для данной химической реакции. Величину E называют энергией активации, величину z — предэкспоненциальным множителем. Энергия активации представляет собою ту энергию, которой должна обладать молекула для того, чтобы прореагировать.

В случае простой реакции под величинами C, входящими в формулу (I, 1), будут подразумеваться только концентрации исходных веществ. В случае сложной реакции в нее будут входить и концентрации продуктов реакции — иногда конечных, в громадном же большинстве случаев — промежуточных.

Автокатализ и промежуточные продукты

Если скорость реакции возрастает с увеличением концентрации образующегося при этой реакции продукта, то такую реакцию называют автокаталитической. При этом различают автокатализ конечным и промежуточным продуктом. Продукт, увеличивающий скорость реакции, называют активным.

Большинство реальных химических реакций являются сложными и идут через посредство активных промежуточных продуктов. Реакция между двумя стабильными молекулами требует большой энергии активации. Поэтому скорость такой реакции мала. Реально наблюдаемые нами реакции идут обычно окольными путями, позволяющими обойти этот высокий энергетический барьер [10—12].

В случае гомогенных реакций первой стадией реакции обычно является образование из исходных веществ тех или иных активных промежуточных продуктов. Природа этих продуктов в настоящее время еще недостаточно хорошо изучена, но, надо полагать, она может быть различной. Во многих случаях роль активных промежуточных продуктов, несомненно, играют свободные радикалы или даже свободные атомы. В других случаях это могут быть и довольно сложные и относительно стабильные молекулы, обладающие, однако, по тем или иным причинам, повышенной реакционной способностью, например органические перекиси.

Активные промежуточные продукты, реагируя с исходными веществами, переводят их в конечные продукты реакции. Эти процессы требуют сравнительно малой энергии активации (в особенности когда активными продуктами являются свободные радикалы или атомы) и идут поэтому с большой скоростью. Но первичное образование активных продуктов из стабильных исходных молекул требует большой энергии активации и поэтому с большой скоростью происходить не может.

Для того чтобы реакция посредством активных продуктов могла протекать достаточно быстро, необходимо, чтобы активные продукты регенерировались при реакции, т. е. чтобы при взаимодействии активных продуктов с исходными веществами получались не только стабильные конечные продукты реакции, но и новые молекулы активных промежуточных продуктов.

Цепные реакции

Такие реакции, в которых имеет место регенерация активных промежуточных продуктов, называются цепными. Как было установлено Семеновым [10], Гиншельвудом и др., большинство реальных гомогенных сложных реакций являются цепными.

Для цепных реакций характерна возможность двух различных режимов протекания реакции: стационарного и нестационарного. Обозначим концентрацию активного продукта через x. Изменение этой величины со временем в ряде случаев подчиняется кинетическому уравнению

$$\frac{dx}{dt} = n_0 + fx - gx, \qquad (\text{I}, 3)$$

где n_0, f, g — кинетические константы, которые принято именовать следующим образом: n_0 — скорость зарождения цепей, f — константа скорости процесса разветвления цепей * и g — константа скорости процесса обрыва цепей.

Под зарождением цепей подразумевают начальный процесс образования активного продукта из исходных веществ; под разветвлением цепей — процесс, в котором одна молекула активного продукта, реагируя с исходными веществами, вызывает образование двух или нескольких молекул активного продукта; под обрывом цепей — процесс, при котором активный продукт безвозвратно уничтожается. Кроме этих процессов, скорости которых входят в уравнение (I, 3), существует еще основной процесс продолжения цепи, при котором одна молекула активного продукта, реагируя с исходными веществами, переводит их в конечные продукты реакции, причем вновь образуется одна молекула ак-

* В общем случае константа f не совпадает с общепринятым понятием константы скорости элементарной реакции.

тивного продукта, т. е. активный продукт регенерируется. Скорость реакции продолжения цепи не входит в уравнение (I, 3), так как эта реакция не меняет количества активного продукта: его образуется столько же, сколько и расходуется. Но скорость реакции продолжения цепи определяет скорость основного процесса превращения исходных веществ в конечные продукты реакции.

Стационарное и нестационарное протекание реакции

Решения уравнения (I, 3) имеют различный характер в зависимости от соотношения между величинами f и g. При $g > f$ мы будем иметь стационарный режим протекания реакции. Концентрация активного продукта x с течением времени будет стремиться к стационарному значению

$$X = \frac{n_0}{g - f}. \qquad (I, 4)$$

После достижения этого значения концентрация активного продукта будет оставаться постоянной и реакция будет протекать с постоянной скоростью

$$W = kX, \qquad (I, 5)$$

где k — константа скорости реакции продолжения цепи.

В действительности величины n, g и f зависят от концентраций исходных веществ и поэтому медленно изменяются по мере протекания реакции. Вместе с ними, согласно уравнению (1, 4), меняется и величина X. Поэтому ее правильнее называть не стационарной, но квазистационарной (т. е. почти стационарной) концентрацией активного продукта. Начальное изменение величины x до достижения ею квазистационарного значения X происходит за гораздо более короткий промежуток времени, в течение которого концентрации исходных веществ не успевают заметно измениться.

При $f > g$ мы будем наблюдать совершенно иную картину: нестационарное протекание реакции. Решение уравнения (I, 3) будет иметь вид

$$x = \frac{n_0}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1), \qquad (I, 6)$$

где $\varphi = f - g$, а t — время.

Для времен, больших в сравнении с $\frac{1}{\varphi}$, концентрация активного продукта и скорость реакции будут возрастать со временем по экспоненциальному закону — пропорционально величине $e^{\varphi t}$. Начальный период, когда концентрация активного продукта и скорость реакции неизмеримо малы, называется периодом индукции. Продолжительность его порядка $\frac{1}{\varphi}$.

Если мы будем менять условия протекания реакции так, чтобы менялись величины g и f, то при $g = f$ будет происходить резкое изменение характера протекания реакции — переход от стационарного к нестационарному режиму. Это явление носит название цепного воспламенения.

Мы рассмотрели простейший случай, когда в реакции участвует только один активный промежуточный продукт и кинетические уравнения линейны. В реальных случаях уравнения могут иметь гораздо более сложный вид, но принципиальная картина от этого не изменится.

Пусть в реакции участвует несколько промежуточных продуктов, концентрации которых мы обозначим через x_i. Для изменения концентрации каждого из этих продуктов со временем мы можем написать кинетическое уравнение

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(x,a), \qquad (I,7)$$

где x_i — концентрации промежуточных продуктов; a — концентрации исходных веществ; F — некоторая функция. Приравняв правые части этих уравнений нулю, получим систему алгебраических уравнений:

$$F_1(x,a) = 0;\ F_2(x,a) = 0; \quad \ldots F_i(x,a) = 0, \ldots \qquad (I,8)$$

Решение этой системы должно дать квазистационарные концентрации промежуточных продуктов X как функции от концентрации исходных веществ a

$$X = f(a). \qquad (I,9)$$

Если система уравнений (I, 8) имеет конечные вещественные положительные решения, то при соблюдении условий, выведенных в нашей работе [11], мы будем иметь стационарный режим протекания реакции. По истечении краткого начального периода концентрации всех промежуточных продуктов станут весьма близки к квазистационарным значениям X и в дальнейшем будут меняться лишь по мере изменения концентраций исходных веществ. Если конечные положительные вещественные решения системы (I, 8) отсутствуют, то реакция будет протекать нестационарным образом. При этом концентрации активных промежуточных продуктов, а с ними и скорость реакции будут возрастать со временем. Если считать концентрации исходных веществ постоянными, то это возрастание будет неограниченным. Фактически предел ему будет положен израсходованием запаса исходных веществ.

Условие перехода от стационарного к нестационарному режиму протекания реакции заключается в том, что система уравнений (I, 8) перестает иметь конечные вещественные положительные решения. Это и будет в самом общем виде условие цепного воспламенения.

Гетерогенные реакции

В гетерогенных реакциях роль промежуточных продуктов играют обычно молекулы, связанные с поверхностью химическими силами, или, как говорят, химически адсорбированные на поверхности. Поэтому в химическом механизме гетерогенной реакции существенную роль играют обычно те или иные адсорбционные стадии.

Кинетика реальных гетерогенных реакций сильно усложняется неоднородностью поверхности. Реальная поверхность твердого тела никогда не бывает однородной в энергетическом и кинетическом отношении. Различные участки поверхности характеризуются разными значениями теплоты адсорбции и энергии активации.

Адсорбция на однородной поверхности подчиняется адсорбционной изотерме Ленгмюра, согласно которой зависимость количества адсорбированного вещества от парциального давления этого вещества в газовой фазе выражается как

$$g = g_0 \frac{p}{p + b},$$

где g_0 и b — постоянные.

Аналогичный вид должна иметь и зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ в газовой фазе для однородной поверхности при так называемой ленгмюровской кинетике.

Для неоднородной поверхности зависимость количества адсорбированного вещества от парциального давления этого вещества в газовой фазе выражают обычно изотермой Фрейндлиха

$$g = Cp^{\frac{1}{n}},$$

где C — постоянная, а n — число, большее единицы.

При таком виде изотермы адсорбции кинетика реакции соответствует обычно дробному порядку.

Активированная адсорбция и гетерогенный катализ

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую. В физической адсорбции действуют межмолекулярные силы типа вандерваальсовского или дипольного взаимодействия. Эти силы монотонно ослабевают по мере удаления от поверхности. Поэтому физическая адсорбция не требует энергии активации и протекает очень быстро. Количество адсорбированного вещества на поверхности определяется при этом адсорбционным равновесием и практически не зависит от скорости адсорбции.

Иначе обстоит дело при химической адсорбции. Здесь адсорбированные молекулы связываются с поверхностью химическими силами того же типа, что и силы, осуществляющие валентную связь. Для того, чтобы эти силы действовали, молекула должна перейти в деформированное состояние и преодолеть соответствующий активационный барьер.

Следовательно, химическая адсорбция требует энергии активации, почему она и называется активированной адсорбцией. Процессы активированной адсорбции протекают медленно; скорость их тем меньше, чем сильнее деформируется молекула, т. е. чем выше энергия активации. Адсорбционное равновесие устанавливается здесь медленно и в реальных условиях может практически не достигаться.

Деформированная при активированной адсорбции молекула легко вступает в дальнейшем в химические реакции на поверхности. Поэтому активированная адсорбция тесно связана с процессами гетерогенного катализа. Чем активнее катализатор, тем в большей степени вызывает он деформацию адсорбированных молекул. При этом возрастает энергия активации адсорбции, но снижается энергия активации самой химической реакции. И действительно, каталитические реакции на активных контактах бывают часто связаны с медленными адсорбционными стадиями.

Лангмюровская кинетика

На тех же представлениях, из которых выведена изотерма адсорбции Лангмюра, основывается и теоретическая трактовка кинетики гетерогенных реакций на однородной поверхности. При этом в качестве переменных, определяющих скорость реакции, наряду с концентрациями в объеме C, входят также степени заполнения поверхности θ_k различными веществами, участвующими в реакции.

Реакция может проходить либо в адсорбированном состоянии, либо прямым ударом. В первом случае образование конечного продукта является следствием двух последовательных процессов: адсорбции и реакции. Скорость определяется самой медленной из этих стадий. Кинетическое уравнение для адсорбции вещества, обозначенного индексом i, из многокомпонентной смеси имеет вид:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = k_i C_i \left(1 - \sum_k \theta_k\right) - k_i' \theta_i.$$

Здесь k_i и k_i' — константы скоростей адсорбции и десорбции. Записав систему таких уравнений для всех компонентов смеси, приравняв правые части нулю и решив полученную систему относительно величин θ, легко получить обобщенную изотерму

Лангмюра для многокомпонентной смеси. Система уравнений в развернутом виде записывается как:

$$(k_1C_1 + k_1')\,\theta_1 + k_1C_1\theta_2 + \ldots = k_1C_1,$$
$$k_2C_2\theta_1 + (k_2C_2 + k_2')\theta_2 + \ldots = k_2C_2,$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Решение ее дается формулой

$$\theta_i = \frac{1}{\Delta}\sum_k A_{ik}k_kC_k,$$

где Δ — определитель системы; A_{ik} — алгебраическое дополнение элемента с индексами i, k в этом определителе. Если адсорбируется только одно вещество, то решение вырождается в

$$\theta = \frac{k_1C}{k_1C + k_1'} \equiv \frac{C}{C + b},$$

что эквивалентно изотерме Лангмюра. Для случая двух адсорбирующихся веществ:

$$\Delta = k_1k_2'C_1 + k_1'k_2C_2 + k_1'k_2',$$

и решение принимает вид:

$$\theta_1 = \frac{C_1}{C_1 + b_1 + \frac{b_1}{b_2}C_2},$$

$$\theta_2 = \frac{C_2}{C_2 + b_2 + \frac{b_2}{b_1}C_1},$$

где $b_i = \frac{k_i'}{k_i}$. Чем меньше значение величины b для данного вещества, тем лучше это вещество адсорбируется. Для адсорбированных молекул скорость реакции пропорциональна величинам θ_k. Для молекул, реагирующих прямым ударом, скорость пропорциональна концентрациям C. Рассмотрим несколько простых примеров.

1. Мономолекулярная реакция в адсорбированном состоянии:

$$A \rightarrow B.$$

Скорость реакции пропорциональна степени заполнения. Если адсорбция протекает быстро, а реакция на поверхности медленно, то степень заполнения можно находить по равновесной изотерме Лангмюра, откуда скорость реакции:

$$W = k\theta = k\frac{C}{C + b},$$

где k — константа скорости реакции на поверхности. При малых концентрациях реакция идет по первому, при больших —

по нулевому порядку. Уже на этом простейшем примере видна важнейшая особенность гетерогенных реакций: эффективный порядок реакции может быть меньше единицы. Для реакций на однородной поверхности этот эффективный порядок меняется с концентрацией. В случае неоднородной поверхности, как мы увидим ниже, реакция может в широком интервале концентраций иметь постоянный дробный порядок. В процессах гетерогенного катализа гораздо чаще встречается противоположный случай, когда скорость процесса определяется медленной активированной адсорбцией. В этом случае скорость реакции равна скорости адсорбции:

$$W = \frac{d\theta}{dt} = k_1 C(1-\theta) = \frac{k_1' C}{C+b}.$$

2. Бимолекулярная реакция между двумя молекулами одного и того же вещества в адсорбированном состоянии:

$$2\,\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}.$$

Если адсорбция протекает быстро, то скорость реакции пропорциональна квадрату степени заполнения, находимой по простой изотерме Лангмюра:

$$W = k\theta^2 = \frac{kC^2}{(C+b)^2},$$

где k — константа скорости реакции на поверхности. Здесь эффективный порядок реакции меняется от второго до нулевого. Если медленной стадией является адсорбция, то кинетика остается такой же, как и для мономолекулярной реакции.

3. Реакция прямым ударом, блокируемая адсорбцией того же вещества.

$$W = kC(1-\theta) = kb\frac{C}{C+b}.$$

Кинетика такая же, как и для мономолекулярной реакции в адсорбированном состоянии.

4. Реакция между двумя адсорбированными веществами. При быстрой адсорбции скорость реакции выразится как

$$W = k\theta_1\theta_2 = \frac{kC_1C_2}{\left(C_1 + b_1 + \frac{b_1}{b_2}C_2\right)\left(C_2 + b_2 + \frac{b_2}{b_1}C_1\right)}.$$

Во многих случаях одно из веществ адсорбируется гораздо сильнее другого. Обозначим это вещество индексом 2. Тогда $b_2 \ll b_1$, и получаются следующие приближенные результаты:

$$\theta_1 \approx \frac{b_2}{b_1}\cdot\frac{C_1}{C_2+b_2},$$

$$\theta_2 \approx \frac{C_2}{C_2+b_2},$$

$$W \approx k\frac{b_2}{b_1}\frac{C_1C_2}{(C_2+b_2)^2}.$$

При большой концентрации хорошо адсорбирующегося вещества оно тормозит реакцию, так что скорость реакции оказывается обратно пропорциональной концентрации этого вещества. Таким образом, у гетерогенных реакций порядок может быть не только дробным, но и отрицательным. Если адсорбция протекает медленно, то скорость реакции определяется скоростью адсорбции, как и в предшествующих случаях.

Торможение продуктами реакции

В процессах гетерогенного катализа часто наблюдается торможение реакции образующимся продуктом. Это явление может происходить по двум различным причинам. Одной из них является адсорбция продукта реакции, уменьшающая свободную поверхность. В качестве примера рассмотрим мономолекулярную реакцию в адсорбированном состоянии, продукт которой хорошо адсорбируется на поверхности. При быстрой адсорбции скорость реакции выражается как:

$$W = k\theta_1 \approx k \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1}{C_2 + b_2},$$

где индекс 1 относится к исходному веществу, индекс 2 — к продукту реакции. При большой концентрации продукта здесь, как и в предыдущем случае, получается простой результат:

$$W \approx k \frac{b_2}{b_1} \frac{C_1}{C_2},$$

т. е. скорость реакции оказывается обратно пропорциональна концентрации продукта.

При медленной адсорбции скорость реакции определяется скоростью адсорбции, т. е. выражается как

$$W = kC_1(1 - \theta_1 - \theta_2) \approx kb_2 \frac{C_1}{C_2 + b_2}.$$

Точно такой же результат получится и для реакции прямым ударом, блокируемой сильной адсорбцией продукта. Таким образом, в первом приближении результаты для быстрой и медленной адсорбции отличаются только значением константы скорости.

Для обратимых реакций возможен и совершенно иной механизм торможения продуктом, на который указал Темкин [13]. В этом механизме медленной стадией является активированная адсорбция одного из исходных веществ. В дальнейшем адсорбированное вещество реагирует настолько быстро, что оно находится в равновесии с остальными веществами и продуктами реакции в газовой фазе. Хотя адсорбция и медленная, но степень заполнения поверхности θ можно здесь считать равновесной, только она определяется не фактической C, а равновесной C^* концентрацией адсорби-

рующегося вещества в газовой фазе:

$$\theta = \frac{C^*}{C^* + b} .$$

Это значит, что степень заполнения определяется не медленными процессами адсорбции и десорбции, а быстрыми прямыми и обратными реакциями между адсорбированным веществом и остальными веществами и продуктами реакции в газовой фазе. Отсюда скорость реакции

$$W = kC(1 - \theta) = kC\frac{b}{C^* + b},$$

где C — фактическая, C^* — равновесная концентрация адсорбирующегося вещества в газовой фазе. Согласно исследованиям Темкина и его сотрудников именно такой механизм действует в весьма важных для техники процессах синтеза аммиака на железном [14] и метилового спирта на цинк-хромовом [15] катализаторе. Для синтеза аммиака из прямых экспериментальных данных известно, что на поверхности катализатора адсорбируется в значительных количествах только азот; аммиак практически не адсорбируется. Для синтеза метилового спирта из CO и H_2 показано, что продукт тормозит основную реакцию, но не тормозит побочную реакцию:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C.$$

Отсюда следует, что механизм торможения связан не с заполнением поверхности адсорбированным продуктом, но с влиянием его на равновесную степень заполнения исходным веществом.

Кинетика на неоднородной поверхности и реакции дробного порядка

Рассмотрим, следуя Темкину [13], кинетику гетерогенных реакций на неоднородной поверхности. Как мы видели, во многих случаях различные механизмы приводят к кинетическому уравнению типа

$$W = kC(1 - \theta),$$

где θ — степень заполнения поверхности, определяемая либо адсорбционным равновесием, либо химическим равновесием между адсорбированным веществом и другими веществами и продуктами реакции в газовой фазе. Без нарушения общности можно воспользоваться для θ выражением типа изотермы Лангмюра:

$$\theta = \frac{C^*}{C^* + b},$$

где для адсорбционного равновесия C^* есть фактическая, для хими-

ческого — равновесная концентрация адсорбирующегося вещества в газовой фазе. Тогда уравнение кинетики примет вид:

$$W = k \frac{C}{1 + aC^*},$$

где $a = 1/b$. Для неоднородной поверхности это уравнение надлежит проинтегрировать по всем участкам поверхности, отличающимся значениями k и a:

$$\overline{W} = C \int_0^1 \frac{k}{1 + aC^*} ds,$$

где s — доля поверхности. Величины k и a зависят экспоненциально от энергетических характеристик поверхности (энергии активации и теплоты адсорбции). Если принять, что эти характеристики линейно зависят от s, то получится:

$$k = k_0 e^{-gs},$$

$$a = a_0 e^{-fs},$$

где g и f — постоянные, характеризующие неоднородность поверхности. Скорость реакции на неоднородной поверхности выразится как

$$\overline{W} = C \int_0^1 \frac{k_0 e^{-gs} ds}{1 + C^* a_0 e^{-fs}}.$$

С помощью замены переменных:

$$C^* a_0 e^{-fs} = y$$

это выражение приводится к виду:

$$\overline{W} = \frac{k_0 C}{f (C^* a_0)^\alpha} \int_{y_1}^{y_0} \frac{y^{\alpha-1} dy}{1 + y},$$

где

$$y_1 = (C^* a_0) e^{-f}; \; y_0 = C^* a_0; \; \alpha = \frac{g}{f}.$$

Для $\alpha = \frac{1}{2}$ интеграл выражается через элементарные функции. Но аналитическое выражение несколько сложно и неудобно для использования.

Гораздо важнее то обстоятельство, что для широкой области «средних заполнений поверхности» хорошее приближение получается, если положить нижний и верхний пределы интегрирования равными нулю и бесконечности соответственно. В самом деле, сильная экспоненциальная зависимость y от s приводит к тому, что в

широком диапазоне значений s можно считать $y_1 \ll y \ll y_0$. При этом интеграл обращается в постоянное число и зависимость скорости реакции от концентраций принимает вид:

$$\overline{W} \approx \text{Const}\, C\,(C^*)^{-\alpha}.$$

Если в реакции участвует только одно вещество, адсорбционное равновесие которого определяет степень заполнения, то скорость реакции окажется пропорциональной концентрации этого вещества в степени $1-\alpha$, где α — число, у которого нет никаких оснований быть целым. Таким образом, реакция оказывается дробного порядка по исходному веществу. Как мы покажем в главе II, примером может служить реакция углерода с кислородом — основная реакция весьма важного в технике процесса горения угля. В более сложных случаях, когда степень заполнения поверхности определяется не адсорбционным, а химическим равновесием, величина C^* представляет собой равновесную концентрацию адсорбирующегося вещества, а реакция имеет дробный порядок и тормозится продуктом, как в уже упоминавшихся примерах каталитического синтеза аммиака и метилового спирта. Так, для процесса синтеза аммиака на железном катализаторе, согласно Темкину и Пыжеву [14], скорость реакции определяется медленной активированной адсорбцией азота, причем адсорбированный азот находится в равновесии с аммиаком и водородом в газовой фазе, откуда

$$C^* = K\frac{C^2_{NH_3}}{C^3_{H_2}}.$$

Из экспериментальных данных следует, что $\alpha = \frac{1}{2}$ и скорость реакции выражается как

$$\overline{W} = \text{Const}\, C_{N_2}\frac{C^{3/2}_{H_2}}{C_{NH_3}}.$$

Это — типичный случай торможения продуктами реакции по механизму, указанному Темкиным.

СВЕДЕНИЯ ИЗ ТЕОРИИ ДИФФУЗИИ И ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ

Подобие процессов диффузии и теплопередачи

Процессы передачи тепла и вещества подобны друг другу, Передаче тепла молекулярной теплопроводностью соответствует молекулярная диффузия, передаче тепла конвекцией — конвективная диффузия. Только передача тепла излучением не имеет никакой аналогии в процессах передачи вещества.

В силу подобия процессов диффузии и теплопередачи не нужно рассматривать отдельно теорию каждого из этих процессов. Все теоретические и экспериментальные результаты, полученные

при исследовании процессов теплопередачи [16], могут быть непосредственно применены к процессам диффузии, и наоборот.

Экспериментальное изучение переноса тепла осложняется необходимостью производить измерения в среде с переменной температурой. На результатах сказывается при этом зависимость физических констант от температуры. Приходится пользоваться усредненными по температуре значениями этих констант, и результаты обработки экспериментальных данных зависят от способа усреднения. По этим причинам наиболее точные данные для расчета процессов конвективного теплообмена получены методом аналогии с диффузией [19]. Чтобы подчеркнуть аналогию с теплопередачей, диффузионные процессы переноса вещества часто называют массопередачей [17], или массообменом.

Теплопроводность и диффузия в неподвижной среде

Основным законом передачи тепла в неподвижной среде (молекулярной теплопроводностью или кондукцией) является закон Фурье, согласно которому тепловой поток пропорционален градиенту температуры:

$$\mathbf{q} = -\lambda \operatorname{grad} T \equiv -\lambda \frac{dT}{dy}. \qquad (\text{I}, 10)$$

Здесь $\mathbf{q}$ — тепловой поток, т. е. количество тепла, передаваемое через единицу поверхности за единицу времени; $\operatorname{grad} T$ — градиент температуры, т. е. производная от температуры по координате y, направленной по нормали к поверхности, через которую происходит передача тепла, и λ — коэффициент теплопроводности: физическая константа вещества, в котором происходит передача тепла. Знак минус поставлен потому, что передача тепла происходит в направлении, в котором температура понижается, т. е. в направлении отрицательного градиента температур.

Соответствующим законом для диффузии будет закон Фика, согласно которому диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации:

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} C \equiv -D \frac{dC}{dy}, \qquad (\text{I}, 11)$$

где C — концентрация диффундирующего вещества, а $\mathbf{j}$ — диффузионный поток, т. е. количество вещества (в молях), переносимое через единицу поверхности за единицу времени. Коэффициент пропорциональности D носит название коэффициента диффузии и представляет собой физическую константу.

Законы Фурье и Фика в приведенной простой форме являются приближенными и применимы только при соблюдении определен-

ных условий. Прежде всего они относятся к молекулярному переносу в неподвижной среде. Смысл этого утверждения нуждается в подробном пояснении, которое мы дадим, когда перейдем к вопросу о конвекции. Далее, длина свободного пробега должна быть мала в сравнении со всеми характерными длинами задачи. Это условие нарушается для газов при низких давлениях с переходом к кнудсеновской области, т. е. к молекулярному потоку, о котором мы вкратце скажем в конце этой главы. Закон Фурье в форме (I, 10) описывает перенос тепла в среде однородного химического состава. При одновременном протекании процессов теплопередачи и диффузии он должен быть дополнен членами, один из которых выражает перенос тепла диффузией (см. главы III и IV), а другой — диффузионную теплопроводность (см. главу IV).

Закон Фика в форме (I, 11) справедлив для изотермических процессов в приближении независимой диффузии. Допущение изотермичности имеет очевидный смысл: температура среды должна быть везде постоянной. Приближение независимой диффузии может быть строго обосновано для трех случаев: бинарной диффузии, т. е. смеси, состоящей только из двух веществ (или из одного диффундирующего компонента и смеси постоянного состава); разбавленной смеси, содержащей большой избыток одного из компонентов (разбавителя или растворителя), концентрацию которого можно считать везде постоянной, и, наконец, для случая, когда коэффициенты диффузии всех компонентов смеси могут считаться одинаковыми. Если эти условия не выполнены, то возникают более сложные явления неизотермической и многокомпонентной диффузии, которые мы рассмотрим подробно в главе IV.

В общем случае как все диффузионные потоки, так и тепловой поток зависят как от градиентов концентраций всех компонентов смеси, так и от градиента температуры. В приближении независимой диффузии принимается, что поток каждого вещества зависит только от градиента его собственной концентрации. Это допущение широко используется также и вне области строгой его применимости. Для неизотермической диффузии в газовой среде градиент температуры при этом заменяется градиентом парциального давления $p = RTC$, а коэффициент диффузии — величиной D/RT, где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Свободная и вынужденная конвекция

Процессы теплопроводности и диффузии в неподвижной среде в чистом виде могут наблюдаться только в твердых телах, так как в жидкостях и газах на эти процессы неизбежно накладывается движение среды как целого — свободная и вынужденная конвекция.

Если причиной движения служит та же самая разность температур или концентраций, которая приводит к переносу тепла

или вещества, то говорят о свободной или естественной конвекции. Если движение вызывается внешними силами, то процесс носит название вынужденной конвекции.

Отделение молекулярного переноса от конвективного принципиально не является однозначным. Так, в неоднородной смеси под движением среды как целого можно понимать либо поток частиц (молей), либо поток массы. Если неоднородная газовая смесь находится в замкнутом сосуде, то при диффузии число молей, а следовательно, для идеальных газов и объем, сохраняются. Смесь, заключенную в замкнутый сосуд, естественно считать неподвижной, но неподвижность в данном случае имеет смысл отсутствия молярного, а не массового потока. При диффузии компонентов разного молекулярного веса массовая скорость и импульс смеси в замкнутом сосуде не равны нулю, а закон сохранения импульса соблюдается только за счет сил взаимодействия газа со стенками сосуда.

Как мы увидим в главах III и IV, наиболее общее описание процессов переноса достигается, если вообще не отделять молекулярные потоки от конвективных и пользоваться средними скоростями отдельных компонентов, включающими как молекулярный, так и конвективный перенос. Для бинарной смеси при этом получается закон диффузии в форме Максвелла — Стефана, для более сложных случаев — система уравнений многокомпонентной гидродинамики с силами взаимного трения.

В приближении независимой диффузии удобнее сохранить форму законов Фурье и Фика, пополнив их конвективными членами, выражающими конвективный перенос, связанный с движением смеси как целого. Если линейную скорость последнего обозначить через $\mathbf{v}$, то закон Фурье примет вид:

$$\mathbf{q} = -\lambda \operatorname{grad} T + c_p \rho \mathbf{v} T, \qquad \text{(I, 10a)}$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, ρ — плотность, а закон Фика принимает вид:

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} C + \mathbf{v} C. \qquad \text{(I, 11a)}$$

При пользовании законами (I, 10a) и (I, 11a) необходимо уточнить, что подразумевается под общей скоростью течения смеси $\mathbf{v}$: средняя массовая скорость, выражающая поток массы и импульс смеси, или средняя молярная скорость, выражающая поток частиц (для идеальных газов она совпадает со средней объемной). В систему уравнений гидродинамики входит уравнение Эйлера, выражающее закон сохранения импульса и содержащее, соответственно, среднюю массовую скорость. В задачах, рассматриваемых в настоящей книге, инерционные силы, как правило, не существенны, и закон сохранения импульса не используется. В этих условиях, в силу принципа инвариантности Галилея, скорость $\mathbf{v}$

в законах (I, 10а) и (I, 11а) можно определять в любой инерциальной системе отсчета. Для переноса тепла вопрос решается просто: если под c_p подразумеваются молярные теплоемкости, то $\mathbf{v}$ есть средняя объемная, если массовые — то средняя массовая скорость. Для диффузии в разбавленных смесях оба определения средней скорости совпадают с той же точностью, с какой оправдывается приближение независимой диффузии. Но следует иметь в виду, что если концентрации и потоки выражены в молярных единицах, то для бинарной диффузии закон Фика в форме (I, 11а) справедлив при любых концентрациях с практически постоянным коэффициентом D, когда под $\mathbf{v}$ подразумевается средняя объемная скорость смеси.

В задачах, где процессы переноса рассматриваются совместно с системой уравнений гидродинамики, включающей уравнение Эйлера, удобно пользоваться системой отсчета, связанной со средней массовой скоростью смеси, а концентрации и потоки выражать не в молярных, а в массовых единицах. Массовая доля (иногда ее называют концентрацией) определяется как

$$C_{mi} = \frac{M_i C_i}{\sum\limits_k M_k C_k} = \frac{M_i C_i}{\rho},$$

где индексы i, k нумеруют компоненты смеси, M — молекулярные веса.

Для бинарной смеси:

$$C_{m1} + C_{m2} = 1,$$

вследствие чего градиенты абсолютной молярной и относительной массовой концентрации однозначно связаны между собой. Как будет показано в главе IV, массовый поток:

$$\mathbf{g} = M\mathbf{j}$$

для бинарной смеси выражается через градиент массовой доли и среднюю массовую скорость смеси простой формулой:

$$\mathbf{g} = -D\rho\,\mathbf{grad}\,C_m + \mathbf{v}C_m, \qquad \text{(I, 11б)}$$

где $\mathbf{v}$ — средняя массовая скорость смеси. Для многокомпонентных смесей закон Фика может быть представлен в форме (I, 11б), только если пренебречь изменением плотности смеси, что впрочем для разбавленных смесей вполне допустимо. Если коэффициенты диффузии всех компонентов близки между собою, то, как правило, близки и молекулярные веса, что опять позволяет пренебречь изменением плотности и различием между средней объемной и средней массовой скоростью. Таким образом, оказывается, что во всех случаях, где оправдано приближение независимой диффу-

зии, обе формы закона Фика (I, 11а) и (I, 11б) можно считать равноценными.

В этой книге мы практически не будем иметь дела с законом сохранения импульса (уравнением Эйлера) и очень много будем пользоваться стехиометрическими соотношениями. Поэтому для нас удобнее выражать концентрации и потоки в молярных единицах, пользоваться законом Фика в форме (I, 11а) и, соответственно, средней молярной скоростью.

Ламинарный и турбулентный режим

Характер конвективной передачи тепла или вещества зависит от характера движения газа или жидкости. В зависимости от гидродинамической обстановки процесса это движение может быть либо ламинарным, либо турбулентным. Ламинарным называется упорядоченное стационарное движение, в котором скорость в каждой точке не меняется со временем и скорости в соседних точках параллельны друг другу. Турбулентным называется неупорядоченное нестационарное движение, в котором скорость в каждой точке непрерывно меняется во времени совершенно незакономерным образом.

В ламинарном потоке механизм передачи тепла или вещества по существу такой же, как и в неподвижной среде. Перенос попрежнему происходит посредством молекулярной теплопроводности или диффузии, и только внешние условия меняются вследствие наличия массового потока.

В турбулентном потоке, напротив, осуществляется совершенно иной механизм передачи тепла и вещества. Перенос производится здесь турбулентными пульсациями — беспорядочными движениями малых объемов газа или жидкости.

Коэффициенты переноса

Кроме подобия между процессами диффузии и теплопередачи существует еще глубокая аналогия между механизмом этих двух процессов и механизмом процесса переноса количества движения, которым определяется сопротивление движению газа или жидкости. В отсутствии турбулентности интенсивность всех трех процессов характеризуется коэффициентами молекулярного переноса.

Для того чтобы выявить подобие всех трех процессов, определим эти коэффициенты следующим образом.

Для процесса передачи тепла введем так называемый коэффициент температуропроводности a, связанный с обычным коэффициентом теплопроводности соотношением

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho}, \qquad (I, 12)$$

где λ — теплопроводность; c_p — средняя теплоемкость смеси при постоянном давлении на единицу массы и ρ — плотность. Если теплоемкость складывается аддитивно из теплоемкостей компонентов, что во всяком случае справедливо для идеальных газовых смесей, то определение температуропроводности можно записать в виде:

$$a = \frac{\lambda}{\sum_k M_k c_{pk} C_k}. \qquad \text{(I, 12a)}$$

Здесь $M_k c_{pk}$ — молярные теплоемкости компонентов смеси; C_k — их концентрации в молях на единицу объема. Во всех случаях температуропроводность равна теплопроводности, деленной на теплоемкость единицы объема.

Для передачи вещества пользуемся обычным коэффициентом диффузии D, входящим в формулу (I, 11).

Для передачи количества движения вводим коэффициент кинематической вязкости ν, связанный с обычным коэффициентом вязкости, или внутреннего трения, μ соотношением

$$\nu = \frac{\mu}{\rho}. \qquad \text{(I, 13)}$$

Все три кинетических коэффициента, или коэффициента переноса, a, D и ν, имеют одинаковую размерность — *см²/сек*. Для газов, где механизм переноса всех трех величин — тепла, вещества и количества движения — одинаков и связан с тепловым движением молекул, все три коэффициента a, D, ν по численному значению — одного порядка. В случае жидкостей коэффициент кинематической вязкости может быть гораздо больше коэффициентов температуропроводности и, в особенности, диффузии.

Согласно кинетической теории газов, для идеального газа коэффициенты переноса по порядку величины равны произведению длины свободного пробега Λ на скорость теплового движения молекул U*

$$a \approx D \approx \nu \approx \Lambda U. \qquad \text{(I, 14)}$$

Коэффициент турбулентного обмена

При турбулентном движении газа или жидкости роль всех трех коэффициентов переноса играет так называемый коэффициент турбулентного обмена A. Беспорядочное турбулентное движение

* Величина U в формуле (I, 14) имеет смысл средней по величине скорости теплового движения молекул в одном направлении. Но сама формула верна только с точностью до численных множителей порядка единицы, которые для a, D и ν несколько различны. Поэтому под U можно понимать и среднюю квадратичную скорость теплового движения, которая отличается от скорости движения в одном направлении только множителем порядка единицы.

газа или жидкости подобно беспорядочному тепловому движению молекул. Мы только должны говорить при этом не о движении отдельных молекул, но о движении отдельных малых объемов газа или жидкости, сохраняющих в течение некоторого времени свою индивидуальность. Такие малые объемы мы будем называть газовыми или жидкими частицами. Представление о характере турбулентного движения можно составить на основании рассмотрения рис. 1, на котором изображены пульсации скоростей ветра. Величины размерности длины, характеризующие турбулентное движение, называются масштабами турбулентности.

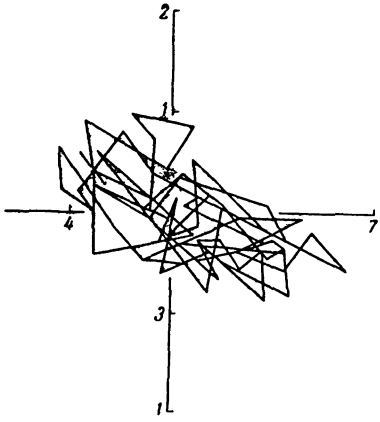


Рис. 1. Пульсации скоростей ветра
По оси абсцисс отложена горизонтальная, по оси ординат — вертикальная составляющая скорости, по измерениям на аэродроме в Акроне (США)

В гидродинамике применяются два различных метода описания движения газа или жидкости. В одном, предложенном Лагранжем, мы следим за движением данной индивидуальной жидкой частицы; в другом, предложенном Эйлером, рассматриваем распределение скоростей в пространстве в данный момент времени.

В соответствии с этим два основных масштаба турбулентности называются лагранжевым и эйлеровым. Лагранжев масштаб турбулентности есть тот путь, на протяжении которого частица сохраняет свою индивидуальность. Эйлеров масштаб турбулентности есть средний размер такой индивидуальной частицы.

Можно ввести для турбулентности величину, играющую роль длины свободного пробега. Эту величину называют путем смешения l. Она связана с масштабами турбулентности, причем вид этой связи может зависеть от характера движения.

Для простейшего случая изотропной турбулентности, когда пульсации скорости одинаковы во всех направлениях, путь смешения совпадает с лагранжевым масштабом турбулентности.

Роль, аналогичную средней квадратичной скорости движения молекул, играет для турбулентности средняя пульсационная скорость u.

По аналогии с кинетической теорией газов, коэффициент турбулентного обмена представляют как произведение этих величин

$$A = lu. \qquad (I, 15)$$

Коэффициент теплоотдачи

Процессы передачи тепла и вещества при конвективном движении не всегда поддаются аналитическому расчету, в особенности когда движение имеет турбулентный характер. Поэтому для расчета этих процессов прибегают к помощи эмпирических коэффициентов.

Для процессов теплопередачи отношение теплового потока к разности температур принято называть коэффициентом теплоотдачи α. Таким образом, тепловой поток выражают, как

$$q = \alpha \Delta T, \qquad (I, 16)$$

где ΔT — разность температур.

Это выражение часто называют законом теплопередачи Ньютона. В действительности его следует рассматривать не как выражение какого-либо закона природы, но просто как определение коэффициента теплоотдачи.

Формула (I, 16), конечно, не решает вопроса о расчете процесса теплопередачи, но просто сводит его к определению коэффициента теплоотдачи. Последний должен быть определен либо из экспериментальных данных и выведенных из них эмпирических формул, либо с помощью методов теории подобия, как будет изложено ниже.

Тем не менее, пользование коэффициентом теплоотдачи представляется весьма удобным расчетным приемом и прочно укоренилось в практике в силу установившейся традиции.

Коэффициент массоотдачи (константа скорости диффузии)

Для расчета процессов переноса вещества удобно вводить коэффициент массоотдачи β, аналогичный коэффициенту теплоотдачи. Он определяется как отношение диффузионного потока к разности концентраций. Диффузионный поток при этом выражается как

$$j = \beta \Delta C, \qquad (I, 17)$$

где ΔC — разность концентраций. Это выражение может рассматриваться как определение коэффициента массоотдачи β. Так как диффузионный поток j выражает количество вещества, проходящее через единицу площади за единицу времени, а концентрация — количество вещества, содержащееся в единице объема, то при любом выборе единицы количества вещества коэффициент массоотдачи имеет размерность отношения длины к времени, т. е. линейной скорости. Отношение этого коэффициента к линейной скорости потока является, таким образом, безразмерным числом, которое называется критерием Стэнтона и играет важнейшую роль в теории вынужденной конвекции.

Заметим, что с точки зрения размерности коэффициент β соответствует не коэффициенту теплоотдачи α (размерность которого зависит от выбора единицы количества тепла), а его отношению к теплоемкости единицы объема. Это отношение $\alpha/c_p\rho$ также имеет размерность линейной скорости.

Дело в том, что для диффузии нет величины, аналогичной теплоемкости. Концентрация определяется просто как количество вещества в единице объема, в то время как температура не равна количеству тепла в единице объема: его надо еще разделить на величину $c_p\rho$ — теплоемкость единицы объема.

Скорость гетерогенной реакции выражает количество вещества, реагирующее на единице поверхности за единицу времени, т. е. имеет ту же размерность, что и диффузионный поток. Константа скорости гетерогенной реакции первого порядка имеет, следовательно, ту же размерность, что и коэффициент массоотдачи и эти величины можно непосредственно сравнивать друг с другом. На этом основании в первом издании настоящей книги мы назвали величину β константой скорости диффузии.

Теория подобия

Для нахождения значений коэффициентов теплоотдачи α и массоотдачи β редко удается воспользоваться аналитическим расчетом. В большинстве случаев приходится пользоваться экспериментальными данными. Поэтому очень большое значение приобретает методика обобщения экспериментальных данных. Так, результаты опытов по изучению теплопередачи могут быть использованы для расчета процессов диффузии и наоборот. Результаты опытов, произведенных на малой модели, могут быть использованы для расчета процессов, происходящих в большом приборе. Результаты опытов, произведенных с одним веществом, могут быть использованы для расчета процессов с участием другого вещества.

Способы такого обобщения экспериментальных данных даются теорией подобия. Эта теория основывается на том положении, что никакие реальные закономерности, существующие в природе, не могут зависеть от выбора системы единиц измерения. Поэтому всякая реальная закономерность может быть представлена в виде зависимости между безразмерными величинами — так называемыми критериями подобия. Установив посредством обработки экспериментальных данных вид этой зависимости для определенных геометрических и физических условий, мы можем в дальнейшем пользоваться найденной зависимостью для расчета любых процессов, совершающихся в тех же геометрических и физических условиях, но при других размерах, скоростях, физических свойствах вещества. Кроме того, зависимость между безразмерными величинами, полученная из анализа явлений теплопереда-

чи, может быть непосредственно использована для расчета процессов диффузии.

Нас интересует вопрос об определении коэффициентов теплоотдачи α и массоотдачи β. Как показывает теория подобия, из этих величин можно построить два различных безразмерных параметра. Один из них называется критерием Нуссельта, другой — критерием Стэнтона.

Критерий Нуссельта для процесса теплопередачи определяется как

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d}{\lambda}, \qquad (\mathrm{I}, 18)$$

где α — коэффициент теплоотдачи; d — линейный размер; λ — коэффициент теплопроводности для среды, в которой происходит передача тепла.

Критерий Нуссельта для процесса диффузии определяется как

$$\mathrm{Nu} = \frac{\beta d}{D}, \qquad (\mathrm{I}, 19)$$

где β — коэффициент массоотдачи; d — линейный размер; D — коэффициент диффузии. Иногда диффузионный критерий Нуссельта называют критерием Шервуда и обозначают посредством Sh. Мы будем пользоваться этим обозначением в тех случаях, когда рассматривается совместное протекание теплового и диффузионного процессов.

Критерий Нуссельта является наиболее удобной величиной для расчета процессов переноса в неподвижной среде или в ламинарном потоке. В случае чисто молекулярного переноса критерий Нуссельта оказывается постоянной величиной, зависящей только от геометрической формы тела. В случае развитой турбулентности более удобной оказывается другая безразмерная величина, называемая критерием Стэнтона *. Эта величина характеризует отношение скорости поперечного переноса тепла или вещества к линейной скорости потока. Для процесса теплопередачи критерий Стэнтона выражается как

$$\mathrm{St} = \frac{\alpha}{V c_p \rho}, \qquad (\mathrm{I}, 20)$$

где V — линейная скорость потока.

Для процесса диффузии критерий Стэнтона определяется просто как отношение коэффициента массоотдачи к линейной скорости потока

$$\mathrm{St} = \frac{\beta}{V}. \qquad (\mathrm{I}, 21)$$

---

* Иногда его называют критерием Маргулиса. Такое название было принято в первом издании настоящей книги.

Коэффициент массоотдачи, как мы уже указывали, имеет размерность линейной скорости.

Теория подобия приводит к выводу, что для тел данной геометрической формы критерии Нуссельта и Стэнтона должны быть функциями от других безразмерных величин, выражающих физические свойства среды и характер движения газа или жидкости.

Физические свойства среды, в которой происходит передача тепла или вещества, характеризуются значением безразмерной величины, называемой критерием Прандтля для теплопередачи или Шмидта для диффузии*. Этот критерий представляет собою отношение между двумя коэффициентами молекулярного переноса.

Для процесса теплопередачи критерий Прандтля выражается как

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{a}. \qquad (\mathrm{I}, 22)$$

Для процесса диффузии критерий Шмидта выражается как

$$\mathrm{Sc} = \frac{\nu}{D}. \qquad (\mathrm{I}, 23)$$

Здесь ν — кинематическая вязкость; a — коэффициент температуропроводности; D — коэффициент диффузии.

Как явствует из сказанного выше о порядке величины коэффициентов молекулярного переноса, для газов значения критериев Прандтля и Шмидта близки к единице. Для жидкостей они гораздо больше единицы. Тепловой критерий Прандтля для вязких жидкостей может достигать значений порядка нескольких сотен. Диффузионный критерий Шмидта еще больше и уже для обычных водных растворов достигает значений порядка тысячи

Характер движения газа или жидкости при вынужденной конвекции определяется значением критерия Рейнольдса

$$\mathrm{Re} = \frac{Vd}{\nu}. \qquad (\mathrm{I}, 24)$$

Критерий Рейнольдса есть величина чисто гидродинамической природы. В него не входят величины, характеризующие самый процесс передачи тепла или вещества. Поэтому нет никакой разницы

---

* Ввиду полной аналогии между процессами переноса тепла и вещества все формулы, связывающие критерии подобия, можно считать общими для обоих процессов. Поэтому целесообразно давать соответственным тепловому и диффузионному критериям одинаковые названия. Введение специального названия для критерия Шмидта широко распространилось в новейшей литературе, но несколько усложняет изложение. Там, где это представляется нам более удобным, мы будем называть его диффузионным критерием Прандтля. Отношение коэффициентов диффузии и температуропроводности, т. е. критериев Прандтля и Шмидта иногда называют критерием Льюиса: $\mathrm{Le} = D/a \equiv \mathrm{Pr}/\mathrm{Sc}$.

в определении критерия Рейнольдса для процесса теплопередачи и процесса диффузии. Значение критерия Рейнольдса определяет характер движения газа или жидкости в потоке. При малых значениях критерия Рейнольдса движение будет ламинарным, при больших — турбулентным.

В теории подобия доказывается, что для процессов вынужденной конвекции критерий Нуссельта или Стэнтона для определенных геометрических и физических условий является определенной функцией от критериев Рейнольдса и Прандтля (или Шмидта)

$$\mathrm{Nu} = f(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}), \qquad \text{(I, 25)}$$

$$\mathrm{St} = \varphi(\mathrm{Re}, \mathrm{Pr}). \qquad \text{(I, 26)}$$

Вид этой зависимости находят из анализа экспериментальных данных по теплопередаче или диффузии. Раз такая зависимость установлена, ею можно в дальнейшем пользоваться для вычисления коэффициента теплоотдачи или массоотдачи для любых процессов, происходящих в подобных геометрических и физических условиях. Разница между расчетом процесса теплопередачи и процесса диффузии только в том, что в первом случае в формуле (I, 25) или (I, 26) следует подставлять значение теплового, во втором — значение диффузионного критерия Прандтля (критерия Шмидта).

Вычислив по формулам (I, 25) или (I, 26) значение критерия Нуссельта или критерия Стэнтона, мы затем легко можем определить коэффициент теплоотдачи α или массоотдачи β с помощью формул (I, 18), (I, 19) или (I, 20), (I, 21), которые для этой цели принимают вид:

$$\alpha = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{d} = \mathrm{St}\, c_p \rho V, \qquad \text{(I, 25а)}$$

$$\beta = \frac{\mathrm{Nu}\,D}{d} = \mathrm{St}\, V. \qquad \text{(I, 26а)}$$

Вид зависимости (I, 25) или (I, 26) различен для ламинарного и турбулентного потоков. В случае ламинарного потока критерий Нуссельта принимает постоянное значение

$$\mathrm{Nu}_0 = \mathrm{Const},$$

не зависящее ни от критерия Рейнольдса, ни от критериев Прандтля или Шмидта. В турбулентном потоке критерий Стэнтона ближе к постоянному значению. Поэтому для ламинарного потока удобнее пользоваться зависимостью (I, 25), для турбулентного — (I, 26).

Для процессов свободной конвекции критерием, определяющим характер движения, вместо критерия Рейнольдса будет другая безразмерная величина, которая называется критерием Грасгофа

и выражается как

$$\mathrm{Gr} = \frac{g d^3}{\nu^2} \gamma \Delta T, \qquad \text{(I, 27)}$$

где g — ускорение силы тяжести: γ — коэффициент объемного расширения среды, в которой происходит процесс; ΔT — разность температур, вызывающая процесс конвекции.

Для газов $\gamma = \frac{1}{T}$, где T — абсолютная температура, и выражение критерия Грасгофа принимает вид:

$$\mathrm{Gr} = \frac{g d^3}{\nu^2} \frac{\Delta T}{T}. \qquad \text{(I, 27а)}$$

Для процессов свободной конвекции критерий Нуссельта или Стэнтона является определенной функцией от критериев Грасгофа и Прандтля (или Шмидта).

Приведенная пленка

При описании процессов передачи тепла или вещества между потоком газа или жидкости и твердой поверхностью часто вводят для наглядности условное понятие приведенной пленки. Допустим, что вдали от поверхности (в так называемом ядре течения) температура и концентрация постоянны (для турбулентного потока это допущение не так далеко от действительности) и что изменение этих величин происходит только в слое толщины δ, непосредственно прилегающем к поверхности. Этот воображаемый слой и называют приведенной пленкой. Толщину ее δ подбирают таким образом, чтобы получить истинную интенсивность переноса в допущении, что механизм его в пленке является чисто молекулярным. Таким образом имеем:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta},$$

$$\beta = \frac{D}{\delta},$$

причем эти соотношения следует рассматривать как определение величины δ.

Сопоставляя с (I, 18) и (I, 19), получаем

$$\delta = \frac{d}{\mathrm{Nu}}. \qquad \text{(I, 28)}$$

Таким образом, толщина приведенной пленки является по существу вспомогательной величиной, заменяющей критерий Нуссельта. Для диффузионных процессов приведенную пленку называют иногда диффузионным слоем.

Внешняя и внутренняя задачи

Влияние критерия Рейнольдса на характер движения жидкости оказывается различным в зависимости от геометрических условий. В гидродинамике различают два типа задач о характере движения жидкости — так называемые внешнюю и внутреннюю задачи.

Под внешней задачей подразумевается обтекание изолированного тела потоком, общие размеры которого можно считать бесконечными. Роль линейного размера при вычислении критериев подобия будет при этом играть размер обтекаемого тела.

Под внутренней задачей подразумевается поток внутри трубы или канала. В этом случае линейный размер d будет означать диаметр трубы.

Во внешней задаче переход от ламинарного режима к турбулентному происходит без скачка, плавным образом. При постепенном изменении критерия Рейнольдса непрерывно изменяются все величины, характеризующие поток, в частности критерии Нуссельта и Стэнтона.

Во внутренней задаче переход от ламинарного режима к турбулентному происходит скачком при определенном критическом значении критерия Рейнольдса, которое для прямой круглой трубы лежит между 2100 и 2300. Это явление носит название гидродинамического кризиса. В точке гидродинамического кризиса резким скачком меняются значения всех величин, характеризующих поток, в частности критериев Нуссельта и Стэнтона.

Во внешней задаче чисто ламинарный, так же как и чисто турбулентный режим движения являются только предельными случаями для очень малых и очень больших значений критерия Рейнольдса.

Характерной и замечательной особенностью внутренней задачи является область чисто ламинарного режима движения жидкости — так называемого движения Пуазейля, в котором турбулентность полностью отсутствует. Этот режим является единственным возможным при значениях критерия Рейнольдса, меньших критического.

При ламинарном движении во внутренней задаче распределение скоростей по сечению трубы удовлетворяет параболическому закону Пуазейля:

$$v = v_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right).$$

Такое распределение носит название ламинарного профиля скоростей. В турбулентном потоке профиль скоростей гораздо круче. В большей своей части (ядре течения) поток имеет почти постоянную скорость, и лишь в непосредственной близости к стенке, в так называемом пограничном слое, происходит резкое падение скорости.

Коэффициент сопротивления и аналогия Рейнольдса

При всяком соприкосновении потока газа или жидкости с твердыми телами поток действует на тела с определенной силой и испытывает соответственное сопротивление своему движению. Сила, действующая на единицу поверхности тела, носит название касательного напряжения и обозначается через τ.

Отношение же силы сопротивления к скоростному напору набегающего потока $\rho \frac{V^2}{2}$ носит название коэффициента сопротивления.

В случае внешнего обтекания под коэффициентом сопротивления подразумевают обычно отношение силы, действующей на единицу площади миделевого сечения (т. е. наибольшего сечения тела, перпендикулярного набегающему потоку) к скоростному напору:

$$C = \frac{F}{S\frac{\rho V^2}{2}},$$

где F — полная сила, действующая на тело; S — площадь миделевого сечения.

В случае внутренней задачи общий коэффициент сопротивления ζ определяется как отношение падения давления на длине, равной диаметру трубы, к скоростному напору:

$$\zeta = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{d}{\rho\frac{V^2}{2}} = \frac{2\Delta P}{\rho V^2} \cdot \frac{d}{L}, \qquad \text{(I, 29)}$$

где ΔP — падение давления на длине L.

Локальный коэффициент сопротивления f определяется как отношение касательного напряжения у поверхности τ_0 к скоростному напору:

$$f = \frac{\tau_0}{\rho\frac{V^2}{2}}. \qquad \text{(I, 30)}$$

Определение локального коэффициента сопротивления применимо ко всем случаям взаимодействия потока с поверхностью. Для тел сложной формы его значения различны для разных точек поверхности. Во внутренней задаче коэффициент f меняется только в начальном участке близ входа в трубу, и для длинных труб его можно считать постоянным. В этом случае между коэффициентами ζ и f существует простая связь.

Так как давление действует на площадь, равную поперечному сечению трубы, а касательное напряжение на площадь, равную произведению периметра на длину, то между падением давления и

касательным напряжением существует тождественная связь:

$$\Delta pS = \tau_0 \Pi L, \qquad \text{(I, 31)}$$

где S — площадь поперечного сечения трубы, а Π — ее периметр. Выразив отсюда τ_0 и подставив в (1,30), приведем последнюю формулу к виду

$$f = \frac{\Delta P}{L\frac{\rho V^2}{2}} \cdot \frac{S}{\Pi}. \qquad \text{(I, 32)}$$

Таким образом, коэффициент сопротивления определяется падением давления на длине

$$r' = \frac{S}{\Pi}, \qquad \text{(I, 33)}$$

равной отношению площади поперечного сечения трубы к ее периметру. Эта длина называется гидравлическим радиусом.

Для круглой трубы:

$$S = \frac{\pi d^2}{4}; \quad \Pi = \pi d,$$

откуда

$$r' = \frac{d}{4}. \qquad \text{(I, 34)}$$

Таким образом, для круглой трубы:

$$f = \frac{\zeta}{4}. \qquad \text{(I, 35)}$$

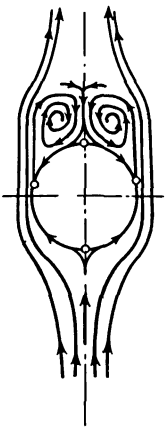


Рис. 2. Картина движения при поперечном обтекании цилиндра

Сила сопротивления складывается из двух частей: сопротивления трения и сопротивления формы. Сопротивление формы (или, как его иначе называют, сопротивление давления) связано с явлениями срыва струй и образованием за обтекаемым телом зоны обратной циркуляции. Характер этих явлений ясно виден на рис. 2, изображающем картину движения при поперечном обтекании цилиндра (по данным Лориша).

Изменение условий срыва струй в связи с турбулизацией пограничного слоя может привести в известных условиях к резкому изменению коэффициента сопротивления при внешнем обтекании. Это хорошо видно на графике (рис. 3), изображающем зависимость коэффициента сопротивления от критерия Рейнольдса для обтекания шара. При значениях критерия Рейнольдса около 100 000 происходит резкое падение коэффициента сопротивления.

Все эти явления существенны для внешней задачи, в особенности для поперечного обтекания тел плохо обтекаемой формы. Для прямой трубы с гладкими стенками играет роль только сопротивление трения.

Так как механизм внутреннего трения сводится к процессу переноса количества движения, который совершенно подобен процессам переноса тепла и вещества, то подобие между процессами диффузии и теплопередачи можно распространить и на сопротивление трения. Такое подобие между теплоотдачей (а следовательно и диффузией) и сопротивлением трения было впервые установлено Рейнольдсом и получило название аналогии Рейнольдса. Если сопротивление связано только с трением, то коэффициент сопротивления оказывается соответствующим критерию Стэнтона и между обеими величинами получается весьма простая численная связь:

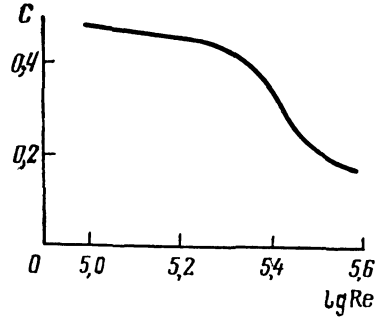


Рис. 3. Зависимость сопротивления C от критерия Рейнольдса Re для обтекания шара

$$\mathrm{St} = \frac{\zeta}{8} = \frac{f}{2}. \qquad (\mathrm{I}, 36)$$

Аналогия Рейнольдса является точной только при равенстве коэффициентов переноса, т. е. при условии, что критерий Прандтля (Шмидта) равен единице. Для $\mathrm{Pr} \neq 1$ формула (I, 36) заменяется более сложными соотношениями, которые мы рассмотрим в главе V.

Уравнения связи между критериями

Вид зависимости критериев Нуссельта и Стэнтона от критериев Рейнольдса и Прандтля для систем определенной геометрической формы устанавливают посредством анализа и обобщения экспериментальных данных, или — для простейших случаев, где влияние турбулентности отсутствует, посредством аналитического расчета.

В случае внутренней задачи мы будем иметь две совершенно различные зависимости для ламинарного и для турбулентного режима. В ламинарном потоке критерий Нуссельта лишь слабо зависит от критерия Рейнольдса, в турбулентном потоке он пропорционален критерию Рейнольдса в степени, близкой к единице.

Для наиболее важного и чаще всего встречающегося на практике случая турбулентного движения во внутренней задаче зависимость критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса может быть выражена только эмпирическими формулами, полученными посредством обработки и обобщения экспериментальных данных. Различными исследователями предлагался целый ряд таких формул, которые мало отличаются друг от друга.

Наиболее популярной из них является формула Крауссольда

$$Nu = 0{,}024\,Re^{0{,}8}\,Pr^{0{,}35}. \qquad (I, 37)$$

При ламинарном движении во внутренней задаче закон передачи тепла или вещества оказывается сильно зависящим от длины трубы. В начальном участке трубы происходит процесс формирования профиля скоростей, а затем профиля температур или концентраций. Лишь на достаточно большом расстоянии от начала трубы мы имеем дело с полностью установившимся потоком, в котором распределение скоростей, температур и концентраций по сечению трубы не меняется уже более с ее длиной. Профиль скоростей при этом удовлетворяет хорошо известному из гидродинамики параболическому закону Пуазейля.

В полностью установившемся потоке, т.е. при большой длине трубы, критерий Нуссельта для ламинарного потока стремится к постоянному значению

$$Nu_0 = 3{,}659, \qquad (I, 38)$$

которое было найдено Нуссельтом посредством аналитического расчета.

Для потока, не установившегося в гидродинамическом отношении, задача становится неопределенной, так как процесс будет зависеть от формы профиля скоростей, определяемой условиями на входе в трубу.

Для ламинарного потока, установившегося в гидродинамическом но не установившегося в тепловом или диффузионном отношении (т.е. со сформировавшимся профилем скоростей, но не сформировавшимся профилем температур или концентраций), аналитическое решение было найдено Левеком. Согласно закону Левека [18], зависимость между критериями подобия имеет вид

$$Nu = 1{,}615\sqrt[3]{Re\,Pr\frac{d}{L}}, \qquad (I,39)$$

где d — диаметр трубы, а L — ее длина. Эта формула дает среднее по всей длине трубы значение критерия Нуссельта. Для локального его значения в точке, находящейся на расстоянии z от начала трубы, будет справедлива такая же формула, только со значением постоянной 1,077 вместо 1,615.

Входящее в формулу Левека произведение $Re \cdot Pr$ представляет собой новую безразмерную величину (критерий подобия), которую иногда называют критерием Пекле:

$$Pe = Re\,Pr = \frac{Vd}{a}. \qquad (I, 40)$$

Таким образом, для ламинарного потока критерий Нуссельта при малой длине трубы пропорционален корню кубичному из

критерия Рейнольдса, при большой — становится не зависящим от него.

Закон Левека (I, 39) и закон установившегося потока (I, 38) являются предельными законами, справедливыми для очень больших и очень малых значений величины $\mathrm{Pe}\frac{d}{L}$. С практически

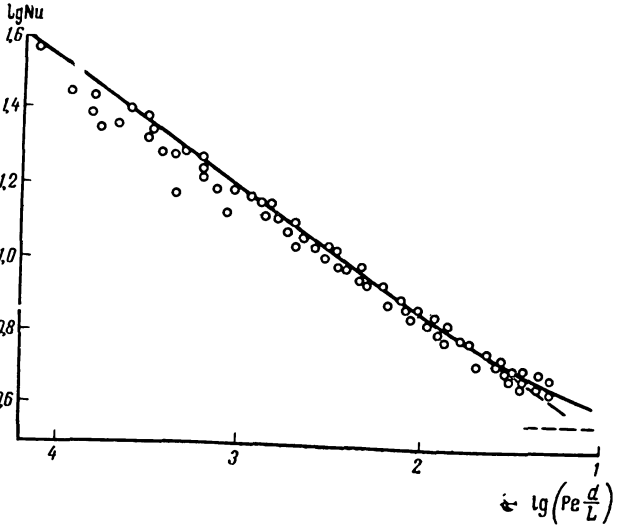


Рис. 4. Среднее значение критерия Нуссельта Nu в ламинарном потоке, по Я. М. Рубинштейну [19]

Сплошная кривая представляет точное теоретическое решение Нуссельта. Верхняя прямолинейная ее часть совпадает с формулой Левека (I, 39), продолжение которой показано пунктирной прямой. Горизонтальная пунктирная прямая показывает предельное значение критерия Нуссельта для бесконечно длинной трубы (I, 38). Кружками представлены экспериментальные данные Я. М. Рубинштейна

приемлемой точностью можно считать, что закон Левека оправдывается при значениях $\mathrm{Pe}\frac{d}{L} > 50$, а закон (I, 38) — при значениях этой величины меньше единицы.

В промежутке мы будем иметь дело с переходной областью, где можно пользоваться только эмпирическими формулами или весьма неудобным для практических расчетов решением Нуссельта в виде бесконечного ряда.

Зависимость среднего и локального значений критерия Нуссельта от величины $\mathrm{Pe}\frac{d}{L}$ представлена графически на рис. 4 и 5, взятых из работы Рубинштейна [19].

Если для внутренней задачи зависимость между критериями может быть выражена общими формулами, то для внешней задачи

она сильно зависит от формы обтекаемого тела и характеристик потока (например, степени его турбулизации). Обычно критерий Нуссельта оказывается пропорциональным критерию Рейнольдса в степени 0,5, причем эта зависимость остается справедливой в широком диапазоне изменения значений критерия Рейнольдса. Резкий переход от ламинарного режима к турбулентному во внешней задаче отсутствует.

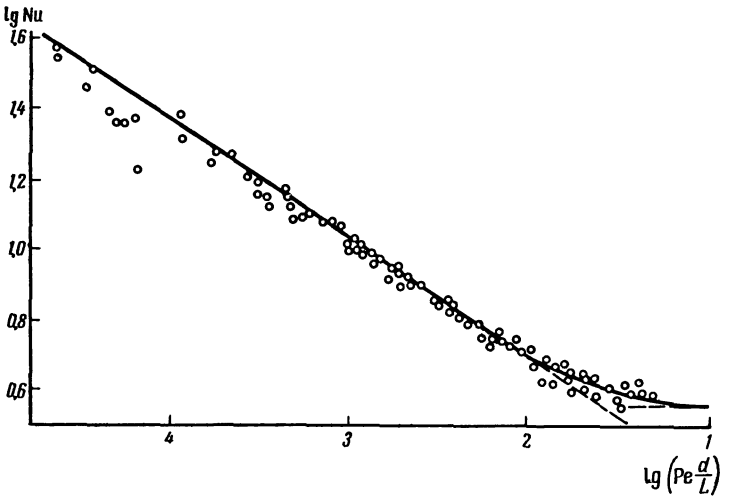


Рис. 5. Локальное значение критерия Нуссельта в ламинарном потоке, по Я. М. Рубинштейну [19]

Пояснения те же, что и к рис. 4

Таким образом, для внешней задачи можем принять:

$$\mathrm{Nu} = k\,\mathrm{Re}^m\,\mathrm{Pr}^n, \qquad \text{(I, 41)}$$

где значение показателя m варьирует между 0,4 и 0,67, а значение показателя n — от 0,3 до 0,4. Обе эти величины, так же как и коэффициент k, зависят от геометрической формы обтекаемого тела и степени турбулизации набегающего потока. Наиболее часто встречающиеся значения показателей в формуле (I, 41):

$$m = \frac{1}{2}\,;\ n = \frac{1}{3}\,. \qquad \text{(I, 42)}$$

Для простейшего случая внешней задачи — продольного обтекания пластины — именно эти значения показателей были получены аналитически Польгаузеном [20].

Для другого простейшего случая — обтекания шара газовым потоком (т. е. при значении критерия Прандтля, близком к единице) — экспериментальные данные, полученные Вырубовым [21],

приводят для больших значений Re к формуле

$$\mathrm{Nu} = 0{,}54\sqrt{\mathrm{Re}}. \qquad \text{(I, 43)}$$

Эта формула справедлива при $\mathrm{Re} > 200$.

При малых значениях Re критерий Нуссельта для шара стремится к предельному постоянному значению

$$\mathrm{Nu}_0 = 2, \qquad \text{(I, 44)}$$

которое чрезвычайно легко получить аналитически. В промежут-

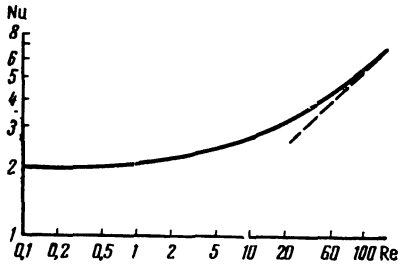


Рис. 6. Зависимость критерия Нуссельта Nu от критерия Рейнольдса Re для обтекания шара [21, 22]

Сплошная кривая по формуле Сокольского (I, 45), пунктирная прямая — по формуле Вырубова (I, 43). График построен в логарифмическом масштабе

ке при $\mathrm{Re} < 200$ справедлива формула Сокольского [22]

$$\mathrm{Nu} = 2\left(1 + 0{,}08\,\mathrm{Re}^{\frac{2}{3}}\right). \qquad \text{(I, 45)}$$

Полный вид зависимости критерия Нуссельта от критерия Рейнольдса при обтекании шара газовым потоком по опытам Сокольского представлен на рис. 6. Пунктирная прямая отвечает формуле Вырубова (I, 43). Для тонкой нити диаметра δ, помещенной коаксиально в трубе диаметра d, предельное значение критерия Нуссельта зависит логарифмически от отношения диаметров:

$$\mathrm{Nu}_0 = \frac{2}{\ln\frac{d}{\delta}}. \qquad \text{(I, 46)}$$

При стремлении d к бесконечности, т. е. для нити в свободном пространстве, результат становится очень чувствительным к внешним возмущениям. Эксперименты дают значение $\mathrm{Nu}_0 \approx 0{,}45$.

Выше мы приводили уравнения связи между критериями в форме (I, 25), т. е. давали выражения для критерия Нуссельта, как это обычно делается в литературе. Если известен критерий Нуссельта, то очень легко вычислить критерий Стэнтона, пользуясь очевидным соотношением

$$\mathrm{St} = \frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Re\,Pr}} = \frac{\mathrm{Nu}}{\mathrm{Pe}}. \qquad \text{(I, 47)}$$

Таким образом можно перейти от зависимости вида (I, 25) к зависимости вида (I, 26).

Зависимость коэффициента сопротивления от критерия Рейнольдса примерно такова же, как и зависимость критерия Стэн-

тона, как это можно заключить и из аналогии Рейнольдса (формула I, 36).

Для турбулентного движения во внутренней задаче большой популярностью пользуется формула Блазиуса

$$f = \frac{0{,}3164}{\sqrt[4]{\mathrm{Re}}} \qquad (\mathrm{I}, 48)$$

Согласно этой формуле, коэффициент сопротивления f обратно пропорционален критерию Рейнольдса в степени 0,25, в то время как из формул (I, 37) и (I, 48) следует, что критерий Стэнтона

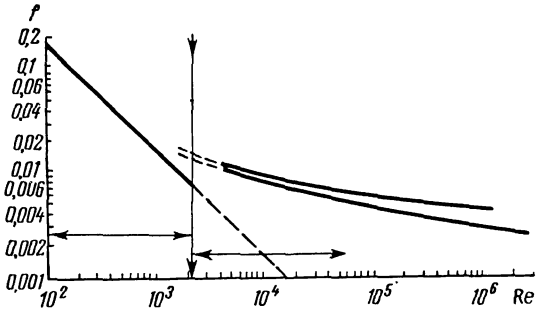


Рис. 7. Зависимость коэффициента сопротивления f от критерия Рейнольдса Re при течении по трубе

График построен в логарифмическом масштабе. Вертикальная стрелка отвечает критическому значению критерия Рейнольдса. Слева от нее ламинарная, справа — турбулентная область. Сплошная прямая в ламинарной области отвечает закону Пуазейля. Пунктиром она продолжена в область, где ламинарное движение возможно, но неустойчиво. Сплошные кривые в турбулентной области относятся к турбулентному течению в гладких (нижняя) и шероховатых (верхняя) трубах. График взят из книги Мак-Адамса «Теплопередача»

обратно пропорционален критерию Рейнольдса в степени 0,2. Зависимость коэффициента сопротивления от критерия Рейнольдса для труб различной шероховатости представлена графически на рис. 7.

Продольное обтекание пластины

Простейшим случаем внешней задачи является продольное обтекание пластины бесконечным потоком. В этом случае для всех интересующих нас величин: критериев Рейнольдса, Нуссельта, Стэнтона, коэффициента сопротивления, нужно различать локальные, или местные, и средние значения.

Под локальным значением какой-либо величины будем подразумевать значение ее на расстоянии x от начала пластины. За

определяющий размер при вычислении локальных значений нужно принимать это значение x.

Локальное значение критерия Рейнольдса выразится как $\frac{Vx}{\nu}$ и возрастает пропорционально расстоянию от начала пластины. Локальное значение критерия Нуссельта пропорционально корню квадратному из критерия Рейнольдса, т. е. возрастает пропорционально корню квадратному из расстояния от начала пластины. Локальные значения критерия Стэнтона и коэффициента сопротивления обратно пропорциональны корню квадратному из критерия Рейнольдса, т. е. обратно пропорциональны корню квадратному из расстояния от начала пластины. То же относится и к локальным значениям коэффициента теплоотдачи и константы скорости диффузии.

Эти закономерности справедливы для начального участка при обтекании любого тела, в частности и для стенок трубы в начальном ее участке. Они переходят в совершенно иные закономерности, характерные для внутренней задачи, лишь при достаточно большой длине трубы, когда поток становится стабилизированным в гидродинамическом отношении.

Конвекция в слое

Движение потока через слой, составленный из отдельных частиц материала (например, слой угля на колосниковой решетке или слой катализатора в контактном аппарате), представляет собой случай, промежуточный между внешней и внутренней задачами. Слой с одинаковым правом можно рассматривать и как совокупность частиц, обтекаемых потоком (внешняя задача), и как совокупность каналов между этими частицами (внутренняя задача). Естественно, что законы передачи тепла и вещества в слое (между потоком и поверхностью частиц) представляют собою нечто среднее между закономерностями, характерными для внешней и внутренней задач.

Вид зависимости между критериями подобия, как и всегда, может быть представлен эмпирической формулой типа (I, 41), где значение показателя m лежит между величиной 0,5, характерной для внешней задачи, и величиной 0,8, характерной для внутренней задачи.

Принципиально ясно, что конкретный вид этой зависимости для слоя не может быть столь же однозначным, как для задач, о которых говорилось выше. Дело в том, что задача о конвекции в слое по существу своему не является физически вполне определенной. Ведь сама картина движения, а следовательно, и определяемые ею процессы переноса зависят не только от формы частиц, образующих слой, но и от плотности упаковки их в слое (так называемой порозности), а в практических условиях также и от

неоднородности размеров частиц и упаковки их по сечению слоя. Все эти факторы трудно выразить количественно, стандартизовать и учесть в эксперименте. Поэтому вполне естественным представляется большой разброс экспериментальных данных, приводимых в обширной литературе по конвекции в слое, а отсюда и различия между эмпирическими формулами типа (I, 41) у различных авторов. Мы приведем только результаты работы Бернштейна [23], в которой для слоя из частиц правильной шарообразной формы в потоке воздуха было тщательно прослежено влияние порозности. Результаты экспериментов Бернштейн представляет формулой

$$\mathrm{Nu} = A\,\mathrm{Re}^m, \qquad \text{(I, 49)}$$

где $m = 0{,}6$. При этом скорость, входящая в критерий Рейнольдса, рассчитывается на полное сечение слоя (а не на свободное сечение). За размер d при составлении критериев Нуссельта и Рейнольдса берется диаметр частицы (шарика).

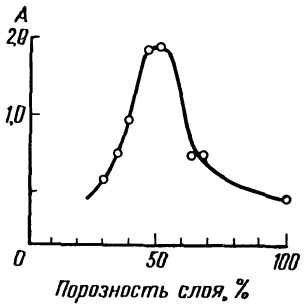


Рис. 8. Зависимость коэффициента A формулы Бернштейна (I, 49) от порозности слоя

Величина A в формуле (I, 49) зависит от порозности слоя. Под порозностью подразумевается отношение объема всех межкусковых пространств к полному объему слоя (без учета внутренней пористости). Зависимость коэффициента A формулы (I, 49) от порозности слоя, полученная Бернштейном, представлена на рис. 8. Как видно из рисунка, коэффициент A как функция от порозности проходит через максимум. Это объясняется тем, что с увеличением порозности растет свободная поверхность частиц, но падает истинная скорость при данном значении скорости, рассчитанной на полное сечение слоя.

Псевдоожиженный (кипящий) слой

До сих пор, говоря о диффузии к твердой поверхности, мы считали эту поверхность неподвижной. Но если твердый реагент или катализатор тонко измельчен и через его слой продувается с большой скоростью газовый поток, то твердые частицы приходят в движение. Удается подобрать условия, при которых твердые частицы не выносятся потоком из слоя, но совершают внутри слоя колебательные или беспорядочные, но ограниченные объемом слоя движения. При этом вся масса твердых частиц, образующих слой, приобретает способность течь подобно жидкости, поэтому такой слой называют п с е в д о о ж и ж е н н ы м. Мы будем пользоваться как равнозначным также и более кратким

названием «кипящий слой», основанным на аналогии между движением частиц в слое и пузырьков в кипящей жидкости.

Быстрые нестационарные движения мелких частиц в кипящем слое приводят к сильной турбулизации газового потока и к весьма интенсивному перемешиванию. Тем самым обеспечивается как высокая скорость диффузии к поверхности взвешенных частиц слоя, так и однородность температуры и химического состава газа по всему объему слоя. С первым обстоятельством связана практическая ценность псевдоожиженного слоя: он является мощным средством интенсификации всех гетерогенных процессов. Второе обстоятельство облегчает расчеты процессов, осуществляемых в кипящем слое: параметры, характеризующие состояние газа (температура и концентрации всех веществ), могут считаться постоянными по всему объему слоя. Нет необходимости рассматривать пространственные распределения этих величин — каждая из них может быть описана одним значением для всего слоя. Таким образом псевдоожиженный слой является хорошим приближением к идеализированному предельному случаю «реактора идеального смешения»,— или «гомогенной реакционной зоны»,— о котором речь будет идти ниже.

Дифференциальные уравнения теплопроводности и диффузии

Мы дали элементарное изложение основных результатов теории процессов передачи тепла и вещества в неподвижных и движущихся средах. Эти элементарные сведения достаточны для решения многих задач макроскопической кинетики. Однако в ряде случаев нам придется пользоваться дифференциальными уравнениями, описывающими процессы передачи тепла и вещества. Мы считаем поэтому уместным дать здесь сводку этих уравнений.

Уравнение диффузии в неподвижной среде имеет вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div} D \operatorname{grad} C + q', \qquad \text{(I, 50)}$$

где C — концентрация; D — коэффициент диффузии; q' — плотность источников вещества, т. е. количество вещества, образующееся вследствие химических реакций в единице объема за единицу времени. Символы div и grad обозначают дифференциальные операции векторного анализа, которые носят названия дивергенции и градиента.

Если коэффициент диффузии D постоянен и $q' = 0$, то уравнение (I, 50) принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C, \qquad \text{(I, 50а)}$$

где $\Delta = \operatorname{div} \operatorname{grad}$ — оператор Лапласа, который в прямоугольной системе координат равен сумме вторых производных по всем трем координатам.

Уравнение теплопроводности в неподвижной среде имеет вид

$$c_p\rho\frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}\lambda\,\mathbf{grad}\,T + q', \qquad \text{(I, 51)}$$

где T — температура; c — теплоемкость; ρ — плотность; λ — коэффициент теплопроводности; q' — плотность источников тепла, т. е. количество тепла, выделяющееся вследствие химических реакций в единице объема за единицу времени.

Если коэффициент теплопроводности λ можно считать постоянным, то уравнение (I, 51) принимает вид

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T + \frac{q'}{c_p\rho}. \qquad \text{(1,51a)}$$

Для стационарных процессов члены $\frac{\partial C}{\partial t}$ и $\frac{\partial T}{\partial t}$ будут равны нулю.

При наличии конвекции уравнения (I, 50) и (I, 51) нужно пополнить конвективными членами $\mathbf{v}\,\mathrm{grad}\,C$ и $\mathbf{v}\,\mathrm{grad}\,T$ (где $\mathbf{v}$ — скопость потока) и решать совместно с уравнениями гидродинамики.

Анализ дифференциальных уравнений методом теории подобия

Теория подобия позволяет, не выполняя интегрирования дифференциальных уравнений, найти общий вид решения с точностью до неизвестной функции, т. е. установить, какие безразмерные параметры должны входить в искомое решение. Для этого нужно преобразовать уравнение к безразмерным переменным, введя в качестве масштабов для измерения всех переменных величин какие-либо величины, фигурирующие в условиях задачи. После этого все постоянные коэффициенты сделаются величинами одинаковой размерности. Разделив обе части уравнения на один из этих коэффициентов, мы получим безразмерное уравнение, в котором роль постоянных коэффициентов будут играть безразмерные параметры. Решение уравнения может содержать, кроме безразмерных переменных, только эти безразмерные параметры, и все закономерности, характеризующие данное физическое явление, могут быть представлены в виде зависимостей между указанными безразмерными параметрами.

Применим изложенный метод к приведенным выше дифференциальным уравнениям. Введем естественный масштаб длины d, за который мы примем определяющий или характеристический размер системы, и заменим обычные координаты x безразмерными координатами

$$\xi = \frac{x}{d}$$

Для температуры и концентрации введем в качестве естественных масштабов характеристическую разность температур ΔT

и характеристическую разность концентраций ΔC, после чего безразмерная температура определится как

$$\vartheta = \frac{T - T_0}{\Delta T},$$

а безразмерная концентрация — как

$$\zeta = \frac{C - C_0}{\Delta C},$$

где T_0 и C_0 — какие-либо величины, принятые за нуль температуры и концентрации и фигурирующие в условиях задачи.

Наконец, в качестве естественного масштаба времени введем характеристическое время τ и определим безразмерное время как

$$t' = \frac{t}{\tau}.$$

После преобразования к безразмерным переменным уравнения теплопроводности и диффузии в неподвижной среде (I, 50а) и (I, 51а) примут вид

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t'} = \frac{a\tau}{d^2} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial \xi^2}; \quad \frac{\partial \zeta}{\partial t'} = \frac{D\tau}{d^2} \cdot \frac{d^2 \zeta}{d\xi^2}.$$

Каждое из этих уравнений содержит один безразмерный параметр $\frac{a\tau}{d^2}$ и $\frac{D\tau}{d^2}$. Эти параметры иногда называют тепловым и диффузионным критериями гомохронности.

Если мы так сформулируем условия задачи, чтобы в них содержалась величина размерности времени, которую мы и примем за характеристическое время, то, поскольку уравнение содержит только один параметр, решение его должно давать зависимость безразмерной температуры или концентрации от безразмерных координат и безразмерного времени, содержащую один только этот безразмерный параметр:

$$\vartheta = f\left(\xi, t', \frac{a\tau}{d^2}\right), \qquad \text{(I, 52)}$$

$$\zeta = f\left(\xi, t', \frac{D\tau}{d^2}\right). \qquad \text{(I, 53)}$$

Закономерности, характеризующие протекание явления в целом, должны выражаться зависимостями между безразмерными параметрами. В данном случае, поскольку мы имеем только один безразмерный параметр, такая зависимость сведется к постоянному значению этого параметра $\frac{a\tau}{d^2} = \text{Const}$ для теплопередачи или $\frac{D\tau}{d^2} = \text{Const}$ для диффузии.

Отсюда непосредственно следует весьма полезный практически вывод, что характеристическое время теплопередачи или диф-

фузии в неподвижной среде пропорционально квадрату линейного размера тела.

Если в условиях задачи отсутствуют величины размерности времени, то за естественный масштаб времени нужно принять единственную величину размерности времени, которую можно составить из других величин, фигурирующих в условиях задачи: $\tau = \frac{d^2}{a}$ — для теплопередачи и $\tau = \frac{d^2}{D}$ — для диффузии.

Безразмерное время выразится как $t' = \frac{at}{d^2}$ или $t' = \frac{Dt}{d^2}$, и решения уравнений примут вид:

$$\vartheta = f\left(\xi, \frac{at}{d^2}\right), \qquad \text{(I, 54)}$$

$$\zeta = f\left(\xi, \frac{Dt}{d^2}\right). \qquad \text{(I, 55)}$$

Эти выражения могут быть получены из (I, 52) и (I, 53), если заменить масштаб времени τ переменным временем t.

Совершенно аналогичным образом мы можем преобразовать к безразмерным переменным законы Фурье и Фика. Введя безразмерную температуру $\vartheta = \frac{T - T_0}{\Delta T}$, безразмерную концентрацию $\zeta = \frac{C - C_0}{\Delta C}$ и безразмерную координату $\xi = \frac{x}{d}$, приведем (I, 10) к виду

$$\frac{q}{\Delta T}\frac{d}{\lambda} = -\left(\frac{d\vartheta}{d\xi}\right),$$

а (I,11) — к виду

$$\frac{j}{\Delta C}\frac{d}{D} = -\left(\frac{d\zeta}{d\xi}\right).$$

Левая часть этих выражений представляет собой хорошо нам известный критерий Нуссельта.

Если пополнить законы Фурье и Фика конвективными членами, то преобразование их к безразмерным переменным приведет к появлению критерия Пекле, а уравнения гидродинамики таким же образом дают критерий Рейнольдса. Комбинируя эти критерии между собой, можно получить и все остальные критерии подобия, которыми мы пользовались выше.

Молекулярные потоки

Во всем предшествующем изложении принималось, что для газовых сред размеры системы велики в сравнении с длиной свободного пробега Λ. Только при этом условии движение газа может описываться в гидродинамическом, а процессы переноса —

в диффузионном приближении. В условиях высокого вакуума становится необходимым учитывать свободный пробег молекул газа (кнудсеновская область). При этом к числу безразмерных параметров задачи добавляется критерий Кнудсена $\mathrm{Kn} = d/\Lambda$. Все предшествующие результаты отвечают предельному случаю стремления этого критерия к бесконечности. Противоположная предельная область свободного молекулярного потока рассчитывается методами, заимствованными в значительной степени из геометрической оптики. Изложение этих вопросов, включая классические работы Кнудсена и Клаузинга, можно найти в монографии Любитова [24]. В переходной области, где длина пробега сравнима с размерами системы, удобен метод сложения сопротивлений, который мы подробно рассмотрим в главе II.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944.
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Усп. хим., **7**, вып. 9, 1277 (1938).
3. Н. Я. Бубен, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **20**, 225 (1946).
4. Г. К. Боресков. Хим. пром., **1947**, 221, 257.
5. В. А. Ройтер. Хим. наука и пром., **2**, 210 (1957).
6. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **13**, 738 (1939).
7. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. Журн. эксп. теор. физики, **10**, 1116 (1940).
8. Z. Klibanova, D. Frank-Kamenetzky. Acta physicochimica URSS, **18**, 387 (1943).
9. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
10. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимтехиздат, 1934.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **14**, 695 (1940).
12. Д. А. Франк-Каменецкий. Успехи химии, **10**, 373 (1941).
13. М. И. Темкин. Журн. физ. химии, **15**, 296 (1941).
14. М. И. Темкин, В. М. Пыжёв. Журн. физ. химии, **13**, 851 (1939).
15. В. М. Чередниченко, М. И. Темкин. Журн. физ. химии, **31**, 1072 (1957).
16. М. В. Кирпичев, М. А. Михеев, Л. С. Эйгенсон. Теплопередача. М.— Л., Госэнергоиздат, 1940.
17. В. В. Кафаров. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1962.
18. E. Léveque. Ann. des Mines, (12), **13**, 201, 305, 381 (1928).
19. Я. М. Рубинштейн. Сб. «Исследование процессов регулирования, теплопередачи и обратного охлаждения». М., Госэнергоиздат, 1938, стр. 31.
20. E. Pohlhausen. Zeitschr. ang. Math. Mech., **1**, 115 (1921).
21. Д. И. Вырубов. Журн. техн. физики, **9**, 1923 (1939).
22. А. П. Сокольский, Ф. А. Тимофеева. Сб. «Исследование процессов горения натурального топлива». Под ред. Г. Ф. Кнорре. М., Госэнергоиздат, 1948, стр. 175.
23. Р. С. Бернштейн. Сб. «Исследование процессов горения натурального топлива». М., Госэнергоиздат, 1948, стр. 88.
24. Ю. Н. Любитов. Расчет взаимодействия молекулярных потоков с ограждающими их сосудами. М., изд-во «Наука», 1964.

ГЛАВА

II

ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА

При реальном протекании гетерогенной реакции в природе или технике наблюдаемая скорость реакции определяется, с одной стороны, истинной химической кинетикой на поверхности, а с другой,— скоростью транспорта реагирующих веществ к этой поверхности молекулярной или конвективной (в частности турбулентной) диффузией. Исследование протекания химических процессов в подобных условиях составляет предмет диффузионной кинетики.

Принципиально возможны и практически используются три метода подхода к этому вопросу.

Первый из них заключается в точном аналитическом решении дифференциального уравнения диффузии в граничных условиях, заключающихся в задании кинетики реакции на поверхности. Выражаясь математическим языком, это будут комбинированные граничные условия вида

$$D\,grad\,C = kC^m,$$

где кинетика реакции выражена формулой типа (I, 1).

Строгое аналитическое решение может быть получено общими методами для процессов в неподвижной среде или ламинарном потоке и проще всего для линейных задач с линейными граничными условиями, т. е. реакций первого порядка. Для турбулентного потока используются приближенные методы теории турбулентности. Рассмотрению этих вопросов для движущихся сред посвящены обширная монография Левича [1] и глава V настоящей книги. Реакцию первого порядка на стенках замкнутого сосуда наиболее строго рассмотрел Семенов [31]. Из нелинейных задач (реакция второго порядка) можно отметить серию работ Уайза и сотр. [2], экспериментально и теоретически исследовавших диф-

фузионную кинетику рекомбинации свободных атомов при одновременном протекании объемных и поверхностных процессов. Укажем еще работу Предводителева и Цухановой [3] о горении угольного канала, с которой мы будем иметь дело в дальнейшем, и работу Ройтера и Радченко [4], где, одновременно с нашей работой [5], были высказаны близкие идеи в применении к гетерогенному катализу.

Мы еще встретимся ниже со многими примерами аналитического решения задач диффузионной кинетики, в частности с помощью операторного метода (преобразование Лапласа). При этом каждый конкретный случай, характеризующийся определенными геометрическими и физическими условиями, превращается в самостоятельную сложную проблему. Ни о каких общих результатах, пригодных для любой геометрической формы и любого характера движения газа или жидкости в потоке, не может быть и речи.

Второй метод заключается в полном отказе от аналитического рассмотрения и применении методов теории подобия и моделирования не только к процессам переноса, но и к самому химическому процессу. Этот метод был намечен в работе Дамкелера [8] и систематически развит в дальнейшем Дьяконовым [9]. Однако широкого практического применения он не получил. В работе Слинько [10] убедительно показано, что условия подобия для химического процесса оказываются обычно несовместимыми с условиями подобия процессов переноса. На этом основании Боресков и Слинько (см. главу X) отказываются от физического моделирования, заменяя его математическим моделированием конкретных процессов с помощью вычислительных машин, т. е. переходя к методам химической кибернетики.

В наших работах мы широко использовали третий метод [5], который мы называем квазистационарным методом, или методом равнодоступной поверхности. Этот приближенный метод не только резко упрощает расчет, но и, что самое важное, позволяет выявить физически существенные предельные случаи.

МЕТОД РАВНОДОСТУПНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Используемый нами приближенный, но совершенно общий метод решения задачи диффузионной кинетики заключается в следующем. Мы принимаем, что условия диффузионного транспорта могут считаться приближенно не зависящими от протекания химической реакции на поверхности.

Этот метод применим к тем случаям, когда все участки поверхности можно считать одинаково доступными в диффузионном отношении. Такую поверхность мы называем равнодоступной.

Для описания диффузионного процесса мы можем воспользоваться либо результатами интегрирования уравнения диффузии

уже не с комбинированным, а с простым граничным условием ($C = 0$ на поверхности), либо результатами обработки экспериментальных данных по диффузии или теплопередаче. При этом мы получаем возможность широкого использования методов и результатов теории подобия.

Обозначим концентрацию реагирующего вещества в объеме через C, а концентрацию его у поверхности, где происходит реакция, через C'. Под концентрацией в объеме C во внешней задаче будет подразумеваться концентрация на бесконечном расстоянии от поверхности, во внутренней — средняя концентрация по объему.

Скорость реакции на поверхности зависит от концентрации C'. Эта зависимость дается истинной химической кинетикой реакции на поверхности. Будем считать, что скорость реакции задана нам как функция от концентрации реагирующего вещества у поверхности, и обозначим ее через $f(C')$. В стационарном или квазистационарном состоянии скорость реакции должна быть равна количеству реагирующего вещества, доставляемому к поверхности молекулярной или турбулентной диффузией. Последнее, согласно формуле (I, 17), может быть выражено как

$$j = \beta(C - C'), \qquad \text{(II, 1)}$$

где β — коэффициент массоотдачи.

Приравнивая количество вещества, расходуемое вследствие реакции на поверхности и доставляемое к этой поверхности диффузией, получаем алгебраическое уравнение

$$\beta(C - C') = f(C'). \qquad \text{(II, 2)}$$

Для любого конкретного вида $f(C')$ мы можем решить это уравнение относительно C' и получить таким образом зависимость C' от C. Подставив полученное значение C' в (II, 1) или в $f(C')$, получим искомое значение суммарной скорости реакции.

Значение коэффициента массоотдачи β может быть найдено либо аналитическим расчетом, либо анализом экспериментальных данных по диффузии или теплопередаче с применением теории подобия, согласно которой

$$\beta = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} = \mathrm{St}\, V. \qquad \text{(II, 3)}$$

Реакция первого порядка и сложение сопротивлений

Рассмотрим простейший случай [5—7], когда реакция на поверхности идет по первому порядку:

$$f(C') = kC',$$

тогда уравнение (II, 2) примет вид:

$$\beta(C - C') = kC'. \qquad \text{(II, 2а)}$$

Решение его будет:

$$C' = \frac{\beta C}{k + \beta}. \qquad \text{(II, 4)}$$

Для квазистационарной скорости реакции получится:

$$j = \frac{k\beta}{k + \beta} C. \qquad \text{(II, 5)}$$

В этом случае макроскопическая скорость реакции также следует первому порядку по концентрации реагирующего вещества. Мы можем представить ее в виде:

$$j = k^* C, \qquad \text{(II, 6)}$$

где

$$k^* = \frac{k\beta}{k + \beta}. \qquad \text{(II, 7)}$$

Это соотношение примет особенно наглядный вид, если вместо константы скорости реакции и коэффициента массоотдачи рассматривать их обратные величины. Тогда получается:

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}. \qquad \text{(II, 7а)}$$

Таким образом, в рассматриваемом простейшем случае складываются обратные величины константы скорости реакции и коэффициента массоотдачи — диффузионное и кинетическое сопротивления [6, 7].

Для реакций, кинетика которых не удовлетворяет первому порядку, можно также формально ввести химическое сопротивление, определив его как отношение концентрации у поверхности к скорости реакции. Такой метод описания диффузионной кинетики часто называют методом сложения сопротивлений.

При сложной кинетике практическая польза от него невелика, так как здесь само сопротивление сложным образом зависит от концентрации. В случае же реакции первого порядка метод сложения сопротивлений очень удобен, так как диффузионное сопротивление становится постоянным; при этом он в точности совпадает с методом равнодоступной поверхности.

Молекулярно-кинетическая интерпретация сложения сопротивлений

Для газовых сред изложенные результаты допускают простое молекулярно-кинетическое истолкование. Если концентрация молекул у поверхности равна n', то газокинетическое число соударений молекул с поверхностью порядка $n'U$, где U — скорость теплового движения. Вероятность того, что в результате соударения молекула вступит во взаимодействие с поверхностью, на-

зывается коэффициентом аккомодации Кнудсена и обозначается посредством a. Концентрации непрореагировавших молекул в объеме n, у поверхности n' и поток молекул J связаны уравнением

$$J \approx \frac{\Lambda U}{\delta}(n - n') \approx aUn', \qquad \text{(II, 2б)}$$

откуда

$$J \approx \frac{nU}{\frac{\delta}{\Lambda} + \frac{1}{a}}. \qquad \text{(II, 5а)}$$

Здесь δ — толщина приведенной пленки (I, 28); Λ — длина свободного пробега; ΛU — коэффициент переноса (I, 14). Развиваемые соображения применимы в одинаковой степени к переносу вещества, количества движения и энергии. При этом под ΛU понимаются соответственно коэффициенты диффузии, кинематической вязкости или температуропроводности. Как видно из формулы (II, 5а), поток молекул, поступающий на поверхность, равен свободному молекулярному потоку nU, деленному на сумму двух сопротивлений: объемного δ/Λ и поверхностного $1/a$.

Объемное сопротивление можно с помощью формулы (I, 28) выразить через критерий Кнудсена $\mathrm{Kn} = d/\Lambda$:

$$J \approx \frac{nU}{\frac{\mathrm{Kn}}{\mathrm{Nu}} + \frac{1}{a}}, \qquad \text{(II, 5б)}$$

где d — характерный размер системы.

В применении к переносу вещества и химическому процессу формулы (II, 5а) или (II, 5б) совпадут с (II, 5), если выразить концентрации и потоки не в числах молекул, а в молях. Для простейшего случая реакции, идущей прямым ударом, коэффициент a должен совпадать с множителем Аррениуса $e^{-E/RT}$. К сожалению, с этим простым случаем практически едва ли приходится встречаться. Но если для реакции со сложной кинетикой коэффициент химической аккомодации и не имеет простого физического смысла, он все же остается экспоненциально малой величиной для больших значений E/RT. Поэтому для реакций с заметной энергией активации химическое сопротивление остается существенным и при больших значениях критерия Кнудсена, с какими приходится иметь дело при обычных или высоких давлениях.

Напротив, для процессов передачи тепла или количества движения коэффициент аккомодации уже не является экспоненциально малой величиной и во многих случаях достигает значений порядка единицы. Для этих процессов поверхностное сопротивление становится существенным только при не слишком больших значениях критерия Кнудсена, т. е. в условиях высокого вакуума (кнудсеновская область). При этом у поверхности возникает скачок температур или скоростей, и поверхностное сопротивление может рассматриваться как сопротивление скачка. Приближен-

ное, но вполне надежное описание процессов переноса в кнудсеновской области может быть получено с помощью метода сложения сопротивлений. Так, для теплового потока q аналогично (II, 2б) можем написать:

$$\frac{q}{c_p\rho} \approx \frac{\Lambda U}{\delta}(T - T') \approx a_T U (T' - T_0),$$

где T' — температура вещества у поверхности; T_0 — температура самой поверхности; a_T — коэффициент тепловой аккомодации. Отсюда находится скачок температуры:

$$\frac{T' - T_0}{T - T'} \approx \frac{\mathrm{Nu}}{a_T \mathrm{Kn}}$$

и тепловой поток в зависимости от полной разности температур:

$$\frac{q}{c_p\rho} \approx \frac{(T - T_0)\,U}{\frac{\mathrm{Kn}}{\mathrm{Nu}} + \frac{1}{a_T}}. \qquad \text{(II, 5в)}$$

Легко убедиться, что при больших значениях критерия Кнудсена формула (II, 5в) переходит в обычный закон теплоотдачи:

$$q \approx \lambda \frac{T - T_0}{\delta},$$

где коэффициент теплопроводности $\lambda \approx c_p \rho \Lambda U$ С другой стороны, формула (II, 5в) совершенно подобна формуле сложения диффузионного и химического сопротивлений (II, 5). Разница лишь в том, что практически коэффициент тепловой аккомодации гораздо больше коэффициента химической аккомодации, вследствие чего поверхностное тепловое сопротивление и скачок температуры становятся существенными только в кнудсеновской области.

Аналогичным образом можно приближенно представить и перенос количества движения, т. е. внутреннее трение. Если ввести коэффициент скоростной аккомодации a_V, то поток импульса, т. е. касательное напряжение у поверхности, запишется как

$$\tau_0/\rho \approx \frac{\Lambda U}{\delta}(V - V') \approx a_V U V'.$$

Здесь V — скорость течения вдали от поверхности, V' — в контакте с ней. Отсюда для скачка скорости у поверхности (скорости проскальзывания) получится:

$$\frac{V'}{V - V'} \approx \frac{\mathrm{Nu}}{a_V \mathrm{Kn}}.$$

Касательное напряжение выразится через скорость основного потока, как

$$\tau_0 \approx \frac{\rho U V}{\frac{\mathrm{Kn}}{\mathrm{Nu}} + \frac{1}{a_V}}. \qquad \text{(II, 5г)}$$

В пределе при больших значениях критерия Кнудсена эта формула перейдет в обычный закон вязкости:

$$\tau_0 = \mu \frac{V}{\delta},$$

где коэффициент вязкости $\mu \approx \rho \Lambda U$. С помощью аналогии Рейнольдса легко убедиться, что этот результат по порядку величины согласуется и с формулой (I, 30).

Все формулы, в которые входят коэффициенты аккомодации, мы записали с точностью до численных множителей порядка единицы, зависящих от углового распределения скоростей молекул. Для получения более точных результатов необходимо использование сложных математических методов физической кинетики. Но в грубом приближении все процессы переноса в кнудсеновской области могут быть описаны формулами сложения сопротивлений, которые совершенно аналогичны формуле (II, 5).

Диффузионная и кинетическая области

Легко заметить, что формула (II, 7) примет особенно простой вид в двух предельных областях, где одна из величин k и β велика в сравнении с другой. При $k \gg \beta$ мы будем иметь: $k^* \cong \beta$; при этом, согласно (II, 4), $C' = \frac{\beta}{k} C \ll C$; скорость суммарного процесса в этом случае всецело определяется скоростью диффузии. Напротив, при $k \ll \beta$ (II, 7) даст: $k^* \cong k$, а (II, 4): $C' \cong C$; в этом случае скорость суммарного процесса всецело определяется истинной кинетикой химической реакции на поверхности и не зависит от условий диффузии.

Те же предельные области, которые мы установили сейчас для реакции первого порядка, будут наблюдаться и при более сложном виде истинной кинетики на поверхности.

В случае, когда диффузионное сопротивление гораздо меньше химического, т. е.

$$\beta C \gg f(C),$$

макроскопическая скорость реакции будет совпадать с истинной скоростью реакции на поверхности, т. е. равняться $f(C)$, и концентрация реагирующего вещества у поверхности совпадать с концентрацией в объеме

$$C' \approx C.$$

В этом случае наблюдаемая скорость реакции будет зависеть от внешних параметров так же, как и истинная скорость реакции, т. е. от концентраций реагирующих веществ,— сколь угодно сложным образом, в соответствии с механизмом реакции; от температуры — по закону Аррениуса. В этом случае скорость

реакции, очевидно, никак не может зависеть от скорости газового потока и должна быть строго пропорциональна величине свободной реагирующей поверхности.

Рассматриваемую предельную область, в которой мы можем непосредственно измерять истинную кинетику реакции, мы назвали кинетической областью [5].

Противоположный предельный случай будет наблюдаться, когда диффузионное сопротивление гораздо больше химического:

$$\beta C \ll f(C).$$

В этом случае наблюдаемая скорость суммарного процесса будет всецело определяться скоростью диффузии. Концентрация реагирующего вещества у поверхности будет гораздо меньше, чем в объеме

$$C' \ll C,$$

и наблюдаемая скорость реакции выразится как

$$\beta C = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} C.$$

Эту предельную область мы назвали диффузионной [5]. Очевидно, что в диффузионной области наблюдаемая макроскопическая кинетика реакции не имеет ничего общего с истинной кинетикой на поверхности. Все реакции в диффузионной области имеют первый порядок по концентрации реагирующего вещества при постоянном общем давлении. При этом порядок реакции по общему давлению отличается от порядка по концентрации.

В неподвижной среде Nu есть величина постоянная, зависящая только от геометрической конфигурации системы. С изменением общего давления при постоянном составе смеси концентрация C будет изменяться пропорционально давлению, а коэффициент диффузии D — обратно пропорционально ему, вследствие чего макроскопическая скорость реакции не будет зависеть от общего давления. Если изучать реакцию в газовом потоке, то Nu будет являться функцией от критерия $\mathrm{Re} = \frac{Vd}{\nu} = \frac{wd}{\mu}$, где V — линейная скорость газового потока; w — весовая скорость; ν — кинематическая вязкость; μ — динамическая вязкость. У идеального газа динамическая вязкость не зависит от давления. Поэтому, если мы будем менять общее давление при постоянной массовой скорости w, то Re будет оставаться постоянным, а с ним и Nu и наблюдаемая скорость реакции. Таким образом, в диффузионной области все реакции идут по первому порядку по концентрации реагирующего вещества при постоянном общем давлении и по нулевому порядку по общему давлению при постоянных составе смеси и массовой скорости.

В диффузионной области скорость реакции лишь весьма слабо, так же как коэффициент диффузии, зависит от температуры и обязательно зависит от скорости газового потока — так же, как критерий Нуссельта, т. е. пропорционально скорости газового потока в степени 0,4—0,5 во внешней задаче и в степени 0,8 — при турбулентном движении во внутренней задаче. Очевидно, что в диффузионной области скорость реакции никак не зависит от конкретных особенностей ее химического механизма; скорости самых различных реакций в диффузионной области будут различаться лишь постольку, поскольку отличны коэффициенты диффузии реагирующих веществ (а в случае обратимых реакций — поскольку различны условия равновесия).

С диффузионной областью мы будем иметь дело в условиях, благоприятствующих большой скорости реакции и малой скорости диффузии: при высоких температурах, высоких давлениях и малых скоростях газового потока. Напротив, при низких температурах, низких давлениях и больших скоростях газового потока будет наблюдаться кинетическая область. Последними условиями и пользуются, когда хотят измерить истинную кинетику гетерогенной реакции.

В промежутке между диффузионной и кинетической областями лежит переходная область, в которой протекание процесса должно описываться решением уравнения (II, 2). В частности, для реакции первого порядка скорость реакции в переходной области будет выражаться формулой (II, 5).

ПРИМЕРЫ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ДИФФУЗИОННОЙ ОБЛАСТИ

В диффузионной области концентрация реагирующего вещества у поверхности гораздо меньше, чем в объеме:

$$C' \ll C.$$

Поэтому из (II, 1) непосредственно получаем, что скорость реакции в диффузионной области выражается как

$$j = \beta C. \qquad \text{(II, 8)}$$

Таким образом, в диффузионной области роль константы скорости реакции играет константа скорости диффузии.

Измерение скорости реакции в диффузионной области ничего не может сказать нам об истинной кинетике реакции и ее химическом механизме. Но зато измерение скорости реакции в диффузионной области может служить методом исследования диффузионных процессов, в частности конвективной диффузии.

Для того чтобы установить, протекает ли реакция в диффузионной области, можно воспользоваться различными методами. Наи-

более надежный метод — это проведение реакции в достаточно определенных геометрических и гидродинамических условиях, чтобы можно было с достаточной точностью вычислить абсолютную скорость диффузии. Если реакция протекает в диффузионной области, наблюдаемая скорость реакции должна быть равна вычисленной скорости диффузии. Если наблюдаемая скорость реакции значительно меньше вычисленной скорости диффузии, то процесс находится в кинетической области. Наблюдаемая скорость реакции ни в каких условиях не может быть выше скорости диффузии.

Очень часто химический процесс изучается в недостаточно определенных гидродинамических и геометрических условиях, например, при перемешивании мешалкой или продувании газовой струи через слой пористого материала, так что абсолютную скорость диффузии рассчитать нельзя. В таких случаях судят о том, находится ли процесс в диффузионной или кинетической области, по зависимости скорости его от различных параметров. Зависимость скорости реакции от скорости потока свидетельствует о том, что процесс находится в диффузионной области. Сильная зависимость от температуры, удовлетворяющая закону Аррениуса, говорит о кинетической области (если диффузия протекает в газовой фазе).

Весьма наглядные результаты получаются при исследовании кинетики реакции в условиях внутренней задачи, т. е. при пропускании потока реагирующего газа или жидкости через трубку, на внутренней поверхности которой происходит реакция. При этом, если процесс находится в диффузионной области, должна наблюдаться характерная картина ламинарной и турбулентной областей, разделенных точкой гидродинамического кризиса. В ламинарной области скорость реакции лишь весьма слабо зависит от скорости потока, в турбулентной — в первом приближении — пропорциональна ей. Соответственно, концентрация продуктов реакции на выходе из реакционной трубки в ламинарной области приблизительно обратно пропорциональна скорости потока, в турбулентной — практически не зависит от нее.

Экспериментально протекание химической реакции в диффузионной области наиболее подробно изучено на примерах горения угля и процессов растворения солей в воде и металлов в кислотах.

Горение угля

Как показано многочисленными исследователями [12, 13], процесс горения угля при весьма высоких температурах протекает в диффузионной области. На рис. 9 и 10 представлены экспериментальные данные, полученные Цухановой при изучении процесса горения угля в условиях внутренней задачи. На рисунках достаточно ясно видны области ламинарного и турбу-

лентного горения, разделенные точкой гидродинамического кризиса.

В работе Предводителева и Цухановой [3] при ламинарном течении была исследована также и область, переходная между диффузионной и кинетической, и чисто кинетическая область.

Как было показано автором [14], данные последних исследователей могут быть очень хорошо описаны с помощью формулы

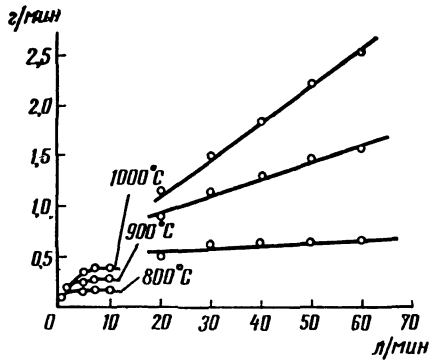


Рис. 9. Скорость горения угольного канала [3]

По оси ординат — количество сгоревшего углерода (в *г/мин*); по оси абсцисс — скорость дутья (в *л/мин*). Кривые относятся к температурам 800, 900 и 1000° С

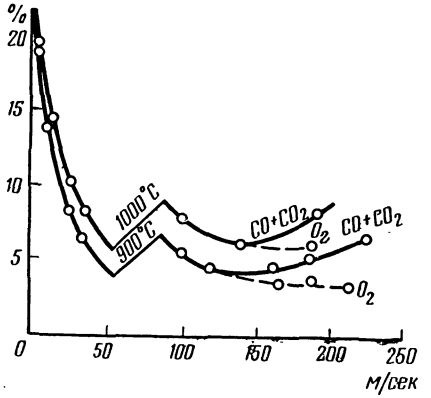


Рис. 10. Состав газа при горении угольного канала [3]

По оси ординат — процентное содержание продуктов сгорания в газе; по оси абсцисс—скорость газа (в *м/сек*)

(II, 5). На рис. 11, взятом из последней цитированной работы, эффективная константа скорости k^* представлена в функции от обратной температуры. Кривая проведена согласно формуле (II, 7).

Исследование горения угольного канала в турбулентном потоке связано с некоторыми экспериментальными затруднениями. Но не подлежит сомнению, что если в турбулентном потоке удастся получить хорошие экспериментальные данные, то они также будут прекрасно описываться формулой (II, 5) с обычным для турбулентного потока значением критерия Нуссельта.

Реакцию углекислоты с углем в угольном канале при ламинарном течении газа в кинетической и переходной областях изучали Вулис и Витман [33]. Эти авторы пользовались для обработки своих экспериментальных данных аналитическим решением Панета и Герцфельда.

Вулис [34] произвел сопоставление всех имеющихся в литературе данных по кинетике реакций горения угля, из которых могут

быть сделаны выводы об истинной химической кинетике на поверхности. Результаты этого сопоставления приводятся в табл. 1.

Кинетику реакций Вулис описывает формулой Аррениуса (1, 2). В таблице приводятся значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя z для реакций углерода с кислородом и углекислотой.

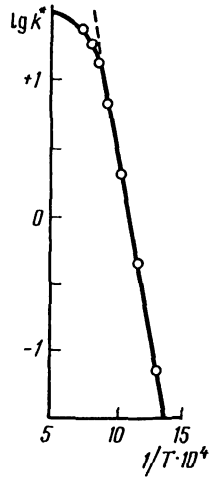


Рис. 11. Обработка экспериментальных данных работы [3]

По оси ординат — логарифм эффективной константы скорости; по оси абсцисс — обратная температура. Кривая проведена по нашей формуле (II, 7). Прямолинейная ее часть отвечает кинетической области, экстраполированной пунктиром в сторону высоких температур. Кружками представлены экспериментальные данные работы [3]

Значения кинетических характеристик различны для разных сортов угля. Но Вулис приходит к выводу, что отношение энергий активации обеих реакций для всех сортов угля постоянно: энергия активации для реакции угля с углекислотой в 2,2 раза больше, чем для реакции угля с кислородом.

Кроме того, Вулис находит, что логарифм предэкспоненциального множителя оказывается линейной функцией от энергии активации и что все значения константы скорости могут быть выражены эмпирической формулой

$$k = k_0 e^{\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)},$$

где k_0 одинакова для обеих реакций и равна 31,6 *см/сек*; $T^* = 1240°$ К для реакции угля с кислородом и $T^* = 1840°$ К для реакции угля с углекислотой.

Единственной индивидуальной характеристикой данного сорта угля, подлежащей экспериментальному определению, оказывается при этом энергия активации E, причем достаточно определить ее для одной из реакций.

Вся изложенная обработка экспериментальных данных базируется на допущении, что истинная химическая кинетика реакции на поверхности удовлетворяет первому порядку. Это допущение не имеет, однако, никаких теоретических или эксперименталь-

Таблица 1

Кинетика реакций горения угля по Вулису [34]

Уголь	Реакция $C + O_2$		Реакция $C + CO_2$		Отношение $\frac{E_{C+CO_2}}{E_{C+O_2}}$
	E, ккал/моль	z, см/сек	E, ккал/моль	z, см/сек	
Электродный уголь	17,5	$5 \cdot 10^1$	40,0	$3 \cdot 10^6$	2,28
	20,3	$1 \cdot 10^3$	—	—	—
	22,0	$2 \cdot 10^5$	—	—	—
Графит	—	—	44,0	$4 \cdot 10^6$	—
Электродный уголь	—	—	44,25	$6{,}9 \cdot 10^6$	—
	—	—	51,2	$7{,}9 \cdot 10^7$	—
Графит	—	—	52,0	2,5·10	—
Электродный уголь	25,5	$1{,}10 \cdot 10^6$	52,0	$1{,}6 \cdot 10^9$	2,23
	26,5	$2{,}5 \cdot 10^6$	59,0	$1{,}6 \cdot 10^9$	2,22
	29,6	$3{,}5 \cdot 10^6$	—	—	—
Кокс	31,5	$1{,}6 \cdot 10^7$	—	—	—
	33,0	$1{,}8 \cdot 10^7$	—	—	—
Электродный уголь	35,5	$2{,}2 \cdot 10^7$	74,0	$3{,}16 \cdot 10^{10}$	2,09
	35,5	$5{,}6 \cdot 10^7$	—	—	—
	37,0	$4 \cdot 10^7$	—	—	—

ных оснований. Кроме того, не учитывается возможное влияние пористости угля. Методы, следуя которым можно было бы учесть влияние этого фактора, будут подробно изложены нами ниже.

Кинетика и химический механизм реакции угля с углекислотой были детально изучены нами [35] посредством измерения скорости реакции в чисто кинетической области. При этом оказалось, что порядок реакции ниже первого.

Прямое изучение кинетики реакции углерода с кислородом сильно затрудняется большим тепловым эффектом этой реакции, приводящим к сильному разогреву поверхности.

Нами было предложено использовать для изучения кинетики подобных реакций явления, связанные именно с этим разогревом,— критические явления воспламенения и потухания поверхности, которые будут подробно рассмотрены в главе IX, при изложении теории теплового режима гетерогенных экзотермических реакций.

В работе Клибановой и автора [32] исследование условий воспламенения угольных нитей в потоке кислорода или воздуха было

применено для нахождения кинетических закономерностей реакции углерода с кислородом. Основной вывод, полученный при этом, сводится к тому, что порядок реакции не первый, как это обычно принимается в литературе, а дробный: он лежит между $^1/_3$ и $^1/_2$.

Этот результат подтверждается имеющимися в литературе данными по прямому измерению концентрации кислорода близ поверхности горящей угольной частицы, если подвергнуть их детальному анализу с точки зрения диффузионной кинетики реакций дробного порядка.

Реакции дробного порядка

Рассмотрим диффузионную кинетику реакций дробного порядка.

Пусть скорость реакции задана как

$$f(C) = kC^m,$$

где $m < 1$. Подставляя в формулу (II, 2), получаем

$$kC'^m = \beta(C - C'), \qquad \text{(II, 9)}$$

где C — концентрация реагирующего вещества в объеме; C' — его концентрация у поверхности.

Преобразуем уравнение (II, 9) к безразмерному виду

$$\frac{k}{\beta C^{1-m}}\left(\frac{C'}{C}\right)^m = 1 - \frac{C'}{C}. \qquad \text{(II, 10)}$$

Введем для безразмерных величин, входящих в формулу (II, 10), обозначения:

$$\frac{C'}{C} = \zeta,$$

$$\frac{k}{\beta C^{1-m}} = \mu. \qquad \text{(II, 11)}$$

Тогда формула (II, 10) напишется как

$$\mu\zeta^m = 1 - \zeta. \qquad \text{(II, 12)}$$

Решение алгебраического уравнения (II, 12) даст безразмерную концентрацию ζ как функцию от параметра μ:

$$\zeta = f(\mu). \qquad \text{(II, 13)}$$

Для макроскопической скорости реакции получим:

$$j = kC'^m = kC^m\zeta^m = kC^m\,[f(\mu)]^m. \qquad \text{(II, 14)}$$

На рис. 12 приведено графическое решение уравнения (II, 12).

В весьма интересной работе Паркера и Хоттеля [11] была экспериментально определена концентрация кислорода C' у поверхности горящей угольной частицы посредством отбора микрогазовых проб непосредственно от поверхности при разных температурах и скоростях газового потока, лежащих в области,

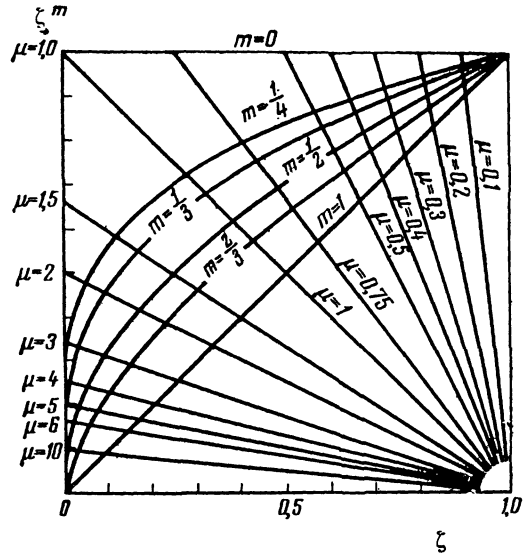


Рис. 12. Диффузионная кинетика реакций дробного порядка

По оси абсцисс отложена безразмерная концентрация ζ, по оси ординат—ζ^m. На каждой кривой надписано соответствующее значение порядка реакции m. Прямые, сходящиеся в точку $\zeta = 1$, изображают величину $(1 - \zeta)/\mu$. На каждой из них надписано соответствующее значение μ. Абсцисса точки пересечения кривой и прямой дает значение безразмерной концентрации ζ как функции μ при данном порядке реакции

переходной между диффузионной и кинетической. Мы воспользовались [32] экспериментальными данными Паркера и Хоттеля для сопоставления со значениями C', вычисленными при разных m по формуле (II, 12), и получили таким образом дополнительные данные для суждения об истинном порядке реакции. Такое сопоставление приведено на рис. 13. Экспериментальные данные Паркера и Хоттеля приведены к безразмерным координатам ζ и μ. Последнее преобразование производилось следующим образом. Безразмерная концентрация ζ вычислялась непосредственно как отношение измеренной Паркером и Хоттелем концентрации у поверхности к концентрации в объеме. Значение параметра μ вычислялось согласно формуле (II, 11).

Полагаем (см. формулы (VI, 23), (VI, 24)):

$$k \approx k_0 e^{\frac{E}{RT_0^2}(T-T_0)},$$

и согласно (I,19)–(I,37), $\beta = \beta_0 \left(\frac{w}{w_0}\right)^a$,

где w — скорость газового потока, а k_0 и β_0 — значения соответствующих величин при произвольно выбранных температуре T_0 и скорости w_0. Обозначив значение μ в тех же условиях через μ_0, получаем из (II, 11):

$$\lg\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right) = \frac{E}{4{,}57\,T_0^2}(T - T_0) - a \lg \frac{w}{w_0}. \qquad (II, 15)$$

Согласно Паркеру и Хоттелю, в условиях их экспериментов $a = 0{,}37$. Значение E можно оценить из зависимости между w и T при постоянной ζ (т. е. постоянном μ):

$$E = \frac{4{,}57aT_0^2}{T - T_0} \lg \frac{w}{w_0}. \qquad (II, 16)$$

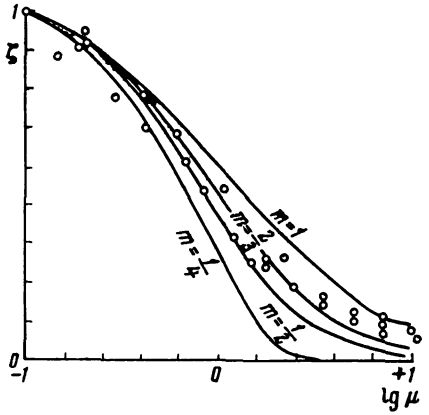


Рис. 13. Обработка экспериментальных данных работы [11]

По оси ординат отложена безразмерная концентрация кислорода ζ, т. е. отношение концентрации у поверхности к концентрации в объеме; по оси абсцисс — логарифм параметра μ. Кривые относятся к разным значениям порядка реакции m. Кривая для $m = 1$ отвечает формуле (II, 4)

Подстановка экспериментальных данных Паркера и Хоттеля в формулу (II, 16) дает значение $E = 41{,}1$ *ккал/моль*; сами авторы посредством совершенно иного метода обработки получили значение $E = 44$ *ккал/моль*.

Выберем $T_0 = 1000°$ К, $w = 21{,}0$ *см/сек*; при этих условиях, согласно экспериментальным данным Паркера и Хоттеля, $\zeta = 0{,}9$. Отсюда из сопоставления с теоретическими кривыми (рис. 13) заключаем, что $\lg \mu_0 \approx -1$. С этим значением μ_0 вычисляем по формуле (II, 15) значения μ для всех экспериментальных точек Паркера и Хоттеля; при принятом значении энергии активации изменению температуры на 100° отвечает изменение $\lg \mu$ на 0,62.

Пересчитанные таким образом данные Паркера и Хоттеля и представлены точками на рис. 13. Сами авторы, как и другие исследователи, считали, что зависимость истинной скорости реакции от концентрации кислорода удовлетворяет первому порядку и что

зависимость между концентрацией у поверхности и концентрацией в объеме должна даваться формулой (II, 4). Но они не сделали никакой попытки проверить, насколько их экспериментальные данные согласуются с этим допущением. В действительности, как видно из рисунка, все точки лежат определенно ниже кривой, отвечающей $m = 1$, и (кроме самых больших значений μ, где C' очень мала и точность определения ζ невелика) располагаются между кривыми, отвечающими $m = \frac{1}{2}$ и $m = \frac{2}{3}$, т. е. приводят к таким же значениям порядка реакции, что и выведенные нами выше из наших опытов по воспламенению. Мы получаем, таким образом, из экспериментальных данных Паркера и Хотеля свидетельство в пользу того, что истинный порядок реакции углерода с кислородом значительно ниже единицы.

Рассмотрение теоретических кривых (рис. 13) позволяет отметить одну интересную черту реакций дробного порядка. Чем ниже порядок реакции, тем раньше и резче происходит переход реакции в диффузионную область. В то время как при $m = 1$ переходная область растягивается до очень больших значений μ, при $m < 1$ получаются асимметрические кривые, быстро спадающие к $\zeta = 0$. Это значит; что уже при сравнительно небольших значениях μ концентрация у поверхности практически обращается в нуль и реакция начинает идти по чисто диффузионному закону.

Известно, что для реакции углерода с кислородом легко наблюдалась чисто диффузионная область без малейшего следа каких-либо искажений, связанных с истинной кинетикой на поверхности. Это объясняется именно тем, что истинный порядок реакции ниже первого и может служить лишним доводом в пользу последнего заключения.

Кинетика растворения

Для очень многих случаев растворения солей и металлов в воде и водных растворах рядом исследователей, со времени классических работ Нернста и Бруннера, показано, что эти процессы протекают по диффузионному закону. Процессы растворения практически всегда обратимы. В диффузионной области у поверхности устанавливается концентрация, отвечающая насыщению. Скорость растворения пропорциональна разности между этой концентрацией и концентрацией вещества в растворе, причем роль коэффициента пропорциональности в диффузионной области играет константа скорости диффузии. В большинстве случаев кинетика таких процессов изучалась в условиях, когда движение жидкости создавалось посредством перемешивания мешалкой,— условия, достаточно неопределенные в гидродинамическом отношении. Степень увлечения жидкости вращением мешалки в силь-

ной степени зависит от конструкции мешалки; опыты различных исследователей могут быть поэтому совершенно несравнимыми в смысле абсолютных скоростей. Факт наличия зависимости скорости растворения от числа оборотов мешалки справедливо рассматривается всегда как доказательство того, что процесс протекает в диффузионной области. При больших числах оборотов эта зависимость обычно ослабевает; однако это вовсе не означает еще перехода в кинетическую область, как полагают некоторые исследователи. Как было показано нами [17], это явление может иметь место и в чисто диффузионной области и объясняется тем, что при больших числах оборотов мешалка перестает увлекать за собой жидкость («эффект скольжения»).

Для того чтобы из опытов с мешалкой можно было делать заключения об абсолютных скоростях растворения, необходимо предварительно определить гидродинамическую характеристику данной конкретной мешалки в совершенно определенных гидродинамических и геометрических условиях опыта. Для этого нужно измерить с данной мешалкой скорость какого-либо процесса растворения, относительно которого точно известно, что он протекает в диффузионной области.

Нойес и впоследствии Кинг с сотр. [15] изучали кинетику растворения в более определенных гидродинамических условиях посредством вращения растворяемого тела, имеющего форму цилиндра, в жидкости. В этом методе, так же как и при перемешивании мешалкой, мы имеем дело с чрезвычайно сильной искусственной турбулизацией. При больших скоростях вращения Кинг наблюдал прямую пропорциональность между скоростью растворения и числом оборотов, что отвечает постоянному значению критерия Стэнтона, не зависящему от критерия Рейнольдса. Однако наблюдаемая при этом зависимость скорости растворения от коэффициента диффузии и вязкости раствора показывает, что зависимость критерия Стэнтона от критерия Прандтля остается достаточно сильной.

Если изменять вязкость раствора посредством изменения температуры или введения добавок, повышающих вязкость (тростниковый сахар, коллоиды), то одновременно меняется и коэффициент диффузии, который обратно пропорционален вязкости. Следовательно, критерий Прандтля: $\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{D}$ изменяется пропорционально квадрату вязкости. Таким образом, изучая диффузионную кинетику растворения в жидкостях с высокой вязкостью, мы можем исследовать процесс конвективной диффузии в предельном случае очень больших значений критерия Прандтля, как это было впервые отмечено Левичем [1]. Этот вопрос будет специально рассмотрен в главе V.

Большой интерес представляет изучение процессов растворения в более определенных в гидродинамическом отношении усло-

виях внутренней задачи. Впервые такого рода исследование произвели Учида и Накаяма [16], изучавшие растворение медной трубки в аммиачных медных растворах. Однако чрезвычайная сложность этого процесса затрудняет обработку полученных ими результатов. Процесс представляет собой собственно наложение двух реакций, одна из которых лимитируется диффузией кислорода, другая — диффузией иона двухвалентной меди. Отделение

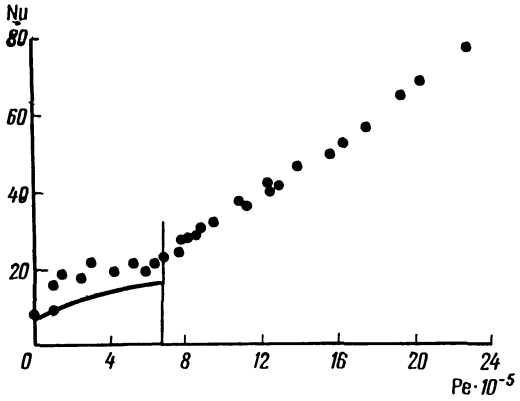


Рис. 14. Растворение медной трубки в азотной кислоте

По оси ординат — диффузионный критерий Нуссельта; по оси абсцисс — диффузионный критерий Пекле. Вертикальная прямая отвечает критическому значению критерия Рейнольдса. Слева от нее ламинарная, справа — турбулентная область. Сплошная кривая в ламинарной области проведена согласно закону Левека (I, 39). Точки — результаты экспериментов [17]

этих реакций друг от друга не может быть с достаточной точностью произведено, что не дает возможности вычислить из данных Учида и Накаяма правильные значения абсолютной скорости диффузии.

Айдаров, Бубен и автор [17] изучали растворение медной трубки в азотной кислоте в условиях внутренней задачи. Посредством добавления нитрита, являющегося катализатором, и перекиси водорода, уничтожающей газообразование, процесс удалось перевести в чисто диффузионную область.

Полученные результаты представлены на рис. 14, где вычисленные из экспериментальных данных значения критерия Нуссельта представлены в функции от критерия Пекле. Как видно из рисунка, в ламинарной области скорость растворения (критерий Нуссельта) лишь слабо зависит от скорости потока (критерия Пекле). Зависимость эта близка к закону Левека, хотя абсолютные значения скорости растворения заметно выше. В турбулентной области скорость растворения примерно пропорциональна

скорости потока, что отвечает почти постоянному значению критерия Стэнтона. Таким образом, нам удалось продемонстрировать на опыте влияние качественных особенностей течения во внутренней задаче на кинетику физико-химического процесса в диффузионной области.

В дальнейших экспериментах, описанных в работе [17], тем же методом изучалось растворение медной трубки в растворах хлорного железа, где затруднения, связанные с газообразованием, сами собой отпадают. Добавление хлористого кальция позволило резко повысить вязкость раствора и таким образом дойти до значения Pr = 40000, которое остается рекордным и до настоящего времени.

Более детально вопросы гидродинамической интерпретации данных по диффузионной кинетике растворения будут рассмотрены в главе V.

Гетерогенный обрыв в цепных реакциях

В кинетике цепных реакций большую роль играют процессы гетерогенного обрыва реакционных цепей, когда активный продукт уничтожается вследствие гетерогенной реакции, происходящей на твердой поверхности.

Чаще всего такой обрыв происходит на поверхности стенок реакционного сосуда. В работе Семенова [31] рассмотрены также и случаи, когда обрыв происходит на поверхности металлического стержня, введенного в стеклянный сосуд, или на поверхности металлического шарика (или пылинки), взвешенного в газе. Последняя модель применима к истолкованию действия металлических антидетонаторов на процесс окисления горючей смеси в двигателях внутреннего сгорания. Экспериментальная проверка выводов Семенова дана в работе Налбандяна и Шубиной [37].

В работах по цепной теории часто применяется неудовлетворительная и могущая ввести в заблуждение терминология. В тех случаях, когда скорость реакции обрыва определяется диффузией активных центров к поверхности, говорят, что «обрыв происходит при каждом столкновении активного центра со стенкой». В действительности, отношение между скоростью реакции и числом столкновений здесь совершенно ни при чем. Существенно только то, что реакция обрыва протекает в диффузионной области. Противоположный предельный случай в литературе обычно характеризуется словами: «вероятность обрыва весьма мала», причем опять-таки не указывается, в сравнении с чем она должна быть мала. В действительности это есть случай, когда реакция обрыва протекает в кинетической области.

Только в работе Семенова [31] приведен правильный критерий, позволяющий судить, протекает ли реакция обрыва цепей в диффузионной или в кинетической области. Семенов предпочи-

тает выражать этот критерий не через макроскопические характеристики диффузии и кинетики, но через газокинетические величины.

В наших обозначениях процесс протекает в кинетической области, если

$$k \ll \beta.$$

В случае диффузии в неподвижной среде имеем

$$\beta \approx \frac{D}{d},$$

где d — диаметр сосуда.

Согласно кинетической теории газов:

$$D \approx \Lambda U; \quad k \approx \varepsilon U,$$

где Λ — длина свободного пробега; U — средняя квадратичная скорость движения молекул; ε — вероятность обрыва, т. е. отношение скорости реакции обрыва к числу столкновений.

Учитывая, что длина свободного пробега обратно пропорциональна давлению, Семенов пишет, кроме того,

$$\Lambda = \frac{\Lambda_0}{P}$$

и получает критерий протекания обрыва в кинетической области в виде

$$\varepsilon P d < \Lambda_0.$$

Диффузионная кинетика в этом случае отличается некоторыми особенностями, так как интересующая нас гетерогенная реакция обрыва цепей происходит на стенках замкнутого сосуда, в который заключен неподвижный газ. Скорость диффузии определяется распределением концентраций реагирующего вещества (активного продукта) в этом газе, которое, в свою очередь, зависит от граничных условий, т. е. от истинной кинетики на поверхности.

Этот случай диффузионной кинетики может представлять существенный интерес не только в связи с обрывом реакционных цепей, но и с возможными другими приложениями и заслуживает специального рассмотрения.

Реакция на стенках замкнутого сосуда

Рассмотрим диффузионную кинетику реакции, происходящей на внутренней поверхности стенок замкнутого сосуда, в котором заключена неподвижная газовая смесь. Если конвекция совершенно отсутствует, процесс может быть полностью рассмотрен аналитически посредством интегрирования уравнения диффузии

в неподвижной среде. Практически этот случай диффузионной кинетики является основой теории гетерогенного обрыва реакционных цепей в цепных реакциях и с этой точки зрения рассматривался рядом авторов. Наиболее совершенная трактовка дана в работе Семенова [31].

Мы покажем, что наш метод рассмотрения позволяет сильно упростить и сделать более наглядным решение этой задачи. Следуя нашему методу, введем коэффициент массоотдачи β, который мы будем определять как отношение диффузионного потока к средней разности концентраций. Будем в первом приближении считать значение коэффициента массоотдачи не зависящим от скорости реакции и одинаковым для стационарных и нестационарных задач. Это допущение не является точным, так как распределение концентраций в газе зависит от граничных условий; мы его проверим посредством сопоставления с точным аналитическим расчетом Семенова.

При нестационарных диффузионных процессах значение коэффициента массоотдачи меняется со временем. В начальный момент, когда у стенки имеется очень крутой градиент концентрации, диффузия происходит весьма интенсивно; в дальнейшем устанавливается плавное распределение концентраций и процесс диффузии замедляется (см. формулы (II, 102), (II, 107) и (II, 108).

По истечении достаточно большого времени от начального момента процесс переходит в так называемую квазистационарную стадию, характеризуемую постоянным значением коэффициента массоотдачи.

Математически нестационарный процесс диффузии в неподвижной среде описывается дифференциальным уравнением (I, 50а). Решение этого уравнения может быть найдено по обычному методу Фурье как сумма частных интегралов, представляющих произведение функции $\mathfrak{T}(t)$, зависящей только от времени, на функцию $X(x)$, зависящую только от координат (под x будем подразумевать совокупность всех трех пространственных координат).

Обозначим через C значение концентрации на границе, т. е. у стенки сосуда, и через φ — разность концентраций

$$\varphi = C - C'.$$

Будем искать φ как сумму выражений вида

$$\varphi_i = \mathfrak{T}_i(t)\, X_i(x). \qquad \text{(II, 17)}$$

Подставив выражение (II, 17) в (I, 50а), получим:

$$\frac{1}{\mathfrak{T}_i} \cdot \frac{d\mathfrak{T}_i}{dt} = \frac{D}{X_i} \Delta X_i. \qquad \text{(II, 18)}$$

Так как левая часть этого выражения зависит только от времени, а правая — только от координат, то каждая должна быть равна постоянному числу, которое обозначается через $-k_i^2$;

число k_i называется собственным, или характеристическим, числом уравнения.

После этого для нахождения функций $\mathfrak{T}$ и X получаем два обыкновенных дифференциальных уравнения:

$$\frac{d\mathfrak{T}_i}{dt} = -k_i^2\mathfrak{T}, \qquad \text{(II, 19)}$$

$$D\Delta X_i = -k_i^2 X_i. \qquad \text{(II, 20)}$$

Решение (II, 19) имеет вид

$$\mathfrak{T}_i = A e^{-k_i^2 t}.$$

Решения (II, 20), удовлетворяющие граничным условиям, называются собственными, или фундаментальными, функциями. Из требования, чтобы эти решения удовлетворяли граничным условиям, определяются все возможные значения собственного числа k_i. Теперь общий интеграл уравнения (I,50а) можем написать в виде

$$\varphi = \sum_i A_i e^{-k_i^2 t} X_i(x), \qquad \text{(II, 21)}$$

где X_i — собственные функции, а k_i — соответствующие собственные числа.

По прошествии достаточно длительного времени от начального момента экспоненциальные множители $e^{-k_i^2 t}$ сделаются весьма малыми и будут чрезвычайно быстро убывать с возрастанием собственного числа k. Поэтому для достаточно больших времен в ряду (II, 21) можно пренебречь всеми членами, кроме первого, и положить с достаточным приближением:

$$\varphi \approx A_1 e^{-k_1^2 t} X_1(x), \qquad \text{(II,22)}$$

где k_1 — первое собственное число; X_1 — соответствующая собственная функция.

Та стадия, когда можно пользоваться приближенным решением (II, 22), и называется квазистационарной стадией процесса. В этой стадии распределение концентраций остается подобным самому себе, и разность концентраций в любой точке экспоненциально убывает со временем.

Как видно из (II, 22), в квазистационарной стадии процесса мы можем написать как для разности концентраций в любой точке, так и для средней разности концентраций

$$\varphi \sim e^{-k_1^2 t}. \qquad \text{(II, 23)}$$

Для этой стадии можно ввести характеристическое время диффузии τ, т. е. время, за которое разность концентраций умень-

шается в e раз. Как видно из (II, 23),

$$\tau = \frac{1}{k_1^2}, \qquad \text{(II, 24)}$$

так как при таком определении τ получится

$$\varphi \sim e^{-\frac{t}{\tau}}. \qquad \text{(II, 25)}$$

Дифференцированием (II, 25) получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\varphi}{\tau}, \qquad \text{(II, 26)}$$

что справедливо как для разности концентраций в любой точке, так и для средней разности концентраций.

С другой стороны, изменение средней концентрации связано с продиффундировавшим количеством вещества, т. е. с диффузионным потоком по условию баланса вещества во всем объеме сосуда:

$$\omega \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial t} = -jS, \qquad \text{(II, 27)}$$

где ω — объем сосуда; S — поверхность стенок его; j — диффузионный поток, а черта сверху обозначает среднее значение по всему объему сосуда.

Введем коэффициент массоотдачи β, определенный как отношение диффузионного потока к средней разности концентраций в данный момент времени:

$$\beta = \frac{j}{\bar{\varphi}}. \qquad \text{(II, 28)}$$

Тогда из (II, 26), (II, 27) и (II, 28) получим:

$$\frac{\bar{\varphi}}{\tau} = j\frac{S}{\omega}, \qquad \text{(II, 29)}$$

$$\beta = \frac{\omega}{S\tau}. \qquad \text{(II, 30)}$$

Из соображений размерности легко получить, как мы видели в главе I, что характеристическое время должно быть пропорционально величине $\frac{d^2}{D}$, где d — размер сосуда, а D — коэффициент диффузии. К тому же выводу легко прийти и из анализа уравнения (II, 20). Так как оператор Лапласа есть сумма вторых производных по координатам, то, введя вместо координат x безразмерные координаты

$$\xi = \frac{k_1 x}{\sqrt{D}},$$

мы приведем уравнение (II, 20) к виду, не содержащему никаких

параметров. Следовательно, функции X_i должны зависеть только от величины ξ и граничные условия примут вид

$$\frac{k_i d}{\sqrt{D}} = \mu_i, \qquad \text{(II, 31)}$$

где μ_i — безразмерные собственные числа, зависящие только от геометрической формы сосуда; d — поперечник сосуда.

Сопоставляя (II, 31) с (II, 24), получаем:

$$\tau = \frac{d^2}{\mu_1^2 D}, \qquad \text{(II, 32)}$$

в согласии с результатом, полученным из соображений размерности.

Подставляя выражение (II, 32) в (II, 30), получим для коэффициента массоотдачи окончательно:

$$\beta = \frac{D}{d^2}\mu_1^2 \frac{\omega}{S}. \qquad \text{(II, 33)}$$

В диффузионной области эффективная константа скорости реакции непосредственно равна определенному таким образом коэффициенту массоотдачи. В кинетической области она определяется истинной кинетикой на поверхности. В переходной области мы можем воспользоваться изложенным выше методом равнодоступной поверхности.

Если считать, что значение коэффициента массоотдачи не меняется при переходе из диффузионной области в переходную, то концентрация у поверхности и скорость реакции могут быть найдены из (II, 2). В частности, для реакции первого порядка получим уже известный нам результат: (II, 7)

$$k^* = \frac{k\beta}{k+\beta}$$

или

$$\frac{1}{k^*} = \frac{1}{k} + \frac{1}{\beta}.$$

В связи с теорией обрыва цепей на стенках реакционного сосуда аналитические расчеты протекания реакции первого порядка на стенках замкнутого сосуда производились Касселем и Сторчем, Льюисом и Эльбе. Наиболее детальное изложение вопроса можно найти в статье Семенова [31].

Для диффузионной области интегрирование уравнения (II, 20) представляет весьма элементарную операцию. Собственными функциями будут для плоского сосуда косинусы, для цилиндрического — функции Бесселя, а для сферического — функции $\frac{\sin x}{x}$. В табл. 2 сведены основные результаты расчета.

Таблица 2

Диффузионная кинетика на стенках замкнутого сосуда

Сосуд	μ_1	τ	β	$\frac{\omega}{S}$
Плоский . . .	π	$\frac{d^2}{\pi^2 D}$	$\frac{\pi^2}{2}\frac{D}{d}$	$\frac{d}{2}$
Цилиндрический	$2\mu_0$	$\frac{d^2}{4\mu_0^2 D}$	$\mu_0^2\frac{D}{d}$	$\frac{d}{4}$
Сферический . .	2π	$\frac{d^2}{4\pi^2 D}$	$\frac{2}{3}\pi^2\frac{D}{d}$	$\frac{d}{6}$

Примечание. $\mu_0 = 2{,}4048$ — первый корень Бесселевой функции нулевого порядка.

Для цилиндра конечной длины L и диаметра d квазистационарное время диффузии найдется как:

$$\frac{1}{\tau} = \left(\frac{\pi^2}{L^2} + \frac{4\mu_0^2}{d^2}\right) D.$$

Для переходной области в качестве первого приближения можно пользоваться нашим методом равнодоступной поверхности и полагать:

$$k^* = \frac{k\beta}{k+\beta}$$

со значениями β, взятыми из приведенной таблицы.

Точное решение задачи было дано Семеновым [31]. Он вводит вспомогательные величины μ и u_1, которые в наших обозначениях выражаются как

$$\mu = \frac{kd}{2D}, \qquad \text{(II, 34)}$$

$$u_1^2 = \frac{1}{4}\frac{d^2}{D}\frac{S}{\omega}k^*. \qquad \text{(II, 35)}$$

Как показывает точное интегрирование стационарного уравнения диффузии, величина u_1 есть первый положительный корень трансцендентного уравнения, которое имеет вид:

для плоского сосуда—

$$\operatorname{ctg} u = \frac{u}{\mu}; \qquad \text{(II, 36)}$$

для цилиндрического сосуда —

$$\frac{J_0(u)}{J_1(u)} = \frac{u}{\mu} \qquad \text{(II, 37)}$$

(J_0 и J_1 — Бесселевы функции нулевого и первого порядка);

для сферического сосуда—

$$1 - u\,\mathrm{ctg}\,u = \mu. \qquad (II, 38)$$

Решения этих уравнений для цилиндрического и сферического сосудов представлены в статье Семенова в виде графиков, дающих зависимость u_1^2 от μ.

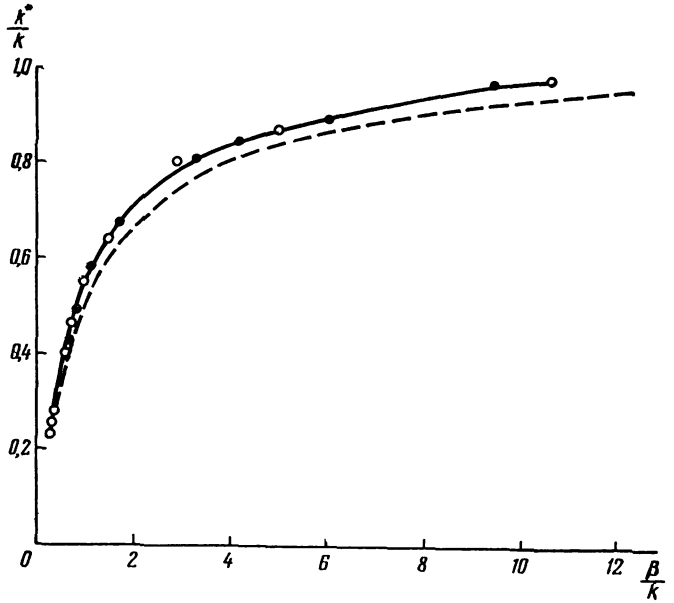


Рис. 15. Диффузионная кинетика на стенках замкнутого сосуда

По оси ординат— отношение эффективной константы скорости k^* к истинной константе скорости химической реакции k; по оси абсцисс — отношение коэффициента массоотдачи β к константе скорости химической реакции k.

Точками представлены результаты вычислений Н. Н. Семенова [31] для цилиндра, кружками — для сферы. Сплошная кривая проведена через точки и выражает, таким образом, результат точного расчета. Пунктирная кривая проведена согласно формуле (II, 7), т. е. соответствует методу равнодоступной поверхности

Пересчитав эти графики на зависимость между $\frac{k^*}{k}$ и $\frac{\beta}{k}$, мы получили результаты, представленные на рис. 15 (сплошная кривая). Точки, соответствующие цилиндрическому и сферическому сосудам, точно укладываются на одну и ту же кривую. Пунктирная кривая на том же графике проведена по формуле (II, 7), соответствующей нашему методу равнодоступной поверхности. Как видно из чертежа, он дает достаточно хорошее приближение к точному решению.

До сих пор мы рассматривали простейший случай реакции, скорость которой зависит от концентрации только одного реагирующего вещества. При этом рассматривалось протекание реакции не только в диффузионной, но и в переходной области.

Теперь рассмотрим случаи более сложных реакций, ограничиваясь в этом рассмотрении только диффузионной областью.

Случай нескольких диффундирующих веществ

Рассмотрим случай, когда в реакции участвует несколько диффундирующих веществ, связанных одним стехиометрическим уравнением

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots,$$

где A_1, A_2,... — химические символы исходных веществ; ν_1, ν_2,... — стехиометрические коэффициенты.

При квазистационарном протекании процесса все исходные вещества должны поставляться диффузией к поверхности в эквивалентных количествах, т. е. должно удовлетворяться условие стехиометрии диффузионных потоков:

$$\frac{j_1}{\nu_1} = \frac{j_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{j_i}{\nu_i} = \cdots \qquad (II, 39)$$

Очевидно, что, как бы ни была велика скорость реакции на поверхности, концентрации всех реагирующих веществ у поверхности не могут одновременно сделаться малыми при соблюдении условия (II, 39). Допустим, что для всех веществ концентрации их у поверхности C_i' стали малыми в сравнении с концентрациями в объеме C_i. Тогда диффузионные потоки выразятся как

$$j_i = \beta_i C_i, \qquad (II, 40)$$

и условие (II, 39) может выполниться только в одном частном случае — при таком составе смеси, когда

$$\frac{\beta_1 C_1}{\nu_1} = \frac{\beta_2 C_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{\beta_i C_i}{\nu_i} = \cdots \qquad (II, 41)$$

Если все коэффициенты массоотдачи β_i равны между собой, то это будет смесь, в которой концентрации веществ пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам, т. е. стехиометрическая смесь. Если коэффициенты массоотдачи реагирующих веществ отличаются друг от друга, то условие (II, 41) будет соблюдаться при некотором определенном составе смеси, отличающемся от стехиометрического.

Согласно формуле (II, 3),

$$\beta = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}.$$

В случае диффузии в неподвижной среде значения как d, так и Nu для всех веществ будут одинаковы (в неподвижной среде критерий Нуссельта зависит только от геометрической формы системы). Поэтому при диффузии в неподвижной среде β_i будут пропорциональны D_i и условие (II, 41) сведется к

$$\frac{D_1 C_1}{\nu_1} = \frac{D_2 C_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{D_i C_i}{\nu_i} = \cdots \qquad \text{(II, 41а)}$$

При наличии конвекции значение критерия Нуссельта (Шервуда) зависит от критерия Прандтля (Шмидта), следовательно, и от коэффициента диффузии; поэтому в данном случае значения критерия Нуссельта для разных веществ будут различны. Представив, как обычно, зависимость критерия Нуссельта от критериев Рейнольдса и Прандтля в виде (I,41)

$$\mathrm{Nu} = k\,\mathrm{Re}^m\,\mathrm{Pr}^n,$$

замечаем, что $\mathrm{Re} = \frac{Vd}{\nu}$ для всех веществ имеет одинаковое значение, ибо все величины, входящие в этот параметр, характеризуют всю систему в целом. Критерий же Прандтля (Шмидта)

$$\mathrm{Pr} = \frac{\nu}{D}$$

обратно пропорционален коэффициенту диффузии данного вещества, так как кинематическая вязкость ν есть константа, характеризующая свойство всей смеси, а не отдельного компонента. Следовательно, при наличии конвекции значения критерия Нуссельта для различных веществ будут обратно пропорциональны их коэффициентам диффузии в степени n. Отсюда условие (II, 41) дает

$$\frac{D_1^{1-n} C_1}{\nu_1} = \frac{D_2^{1-n} C_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{D_i^{1-n} C_i}{\nu_i} = \cdots \qquad \text{(II, 41б)}$$

Условие (II, 41) мы будем называть условием диффузионной стехиометрии; оно сводится к требованию, чтобы скорости диффузии реагирующих веществ были пропорциональны их стехиометрическим коэффициентам. Только в смеси, состав которой удовлетворяет условию диффузионной стехиометрии, концентрации всех реагирующих веществ у поверхности могут одновременно сделаться малыми в сравнении с концентрациями в объеме. В неподвижной среде и при наличии конвекции это произойдет при различном составе смеси: в первом случае условие диффузионной стехиометрии сводится к (II, 41а), во втором — к (II, 41б). Только в частном случае, когда коэффициенты диффузии всех реагирующих веществ равны между собой, условие диффузионной стехиометрии совпадает с обычным стехиометрическим составом смеси.

Если условие диффузионной стехиометрии не выполнено, то скорость процесса всегда будет определяться диффузией одного из реагирующих веществ. Если бы потоки реагирующих веществ не удовлетворяли условию эквивалентности (II, 39) и какое-либо вещество поступало к поверхности в большем количестве, чем это требуется согласно стехиометрии, то сколь бы велика ни была скорость реакции, это вещество неизбежно будет аккумулироваться у поверхности и его концентрация C_i' будет возрастать до тех пор, пока диффузионный поток

$$j_i = \beta_i (C_i - C_i')$$

не станет удовлетворять условию стехиометрии потоков.

Следовательно, для всех веществ, за исключением того, для которого величина $\frac{\beta_i C_i}{\nu_i}$ имеет наименьшее значение, концентрации у поверхности C_i' не будут малы в сравнении с концентрацией в объеме. Для этих веществ концентрации их у поверхности могут быть определены из условия стехиометрии потоков:

$$\frac{\beta_i}{\nu_i}(C_i - C_i') = \left(\frac{\beta C}{\nu}\right)_{\min}, \qquad (II, 42)$$

где $\left(\frac{\beta C}{\nu}\right)_{\min}$ есть наименьшая из величин $\frac{\beta_i C_i}{\nu_i}$. Скорости диффузии всех веществ, за исключением того, для которого $\frac{\beta C}{\nu}$ имеет наименьшее значение, не зависят ни от концентраций этих веществ, ни от их коэффициентов диффузии и определяются исключительно стехиометрией. Иными словами, все протекание процесса определяется исключительно диффузией того вещества, для которого величина $\frac{\beta C}{\nu}$ имеет наименьшее значение. Это вещество называют лимитирующим. Согласно сказанному выше, в случае диффузии в неподвижной среде величины β можно заменить коэффициентами диффузии D, при наличии конвекции — величинами D^{1-n}. Таким образом, лимитирующее вещество находится в неподвижной среде по наименьшему значению величины DC/ν, в конвективной — величины $D^{1-n}C/\nu$.

Изложенные соображения хорошо подтверждаются экспериментальными данными по кинетике растворения металлов в кислотах в присутствии окислителей, полученными Плетеневым [24] и Кингом [15] с сотрудниками. Наблюдавшаяся при этом зависимость скорости растворения от концентрации окислителя (деполяризатора) изображена на рис. 16. При малых концентрациях окислителя скорость растворения пропорциональна концентрации окислителя и не зависит от концентрации кислоты.

Так продолжается до определенной концентрации окислителя, отвечающей диффузионной стехиометрии. По достижении ее скорость растворения перестает зависеть от концентрации деполяри-

затора и становится пропорциональна концентрации кислоты. В первом случае процесс лимитируется диффузией деполяризатора, во втором — диффузией кислоты. Аналогичные соотношения наблюдались при гидрировании непредельных соединений в жидкой фазе: скорость гидрирования не зависела от концентрации гидрируемого вещества и была пропорциональна давлению водорода.

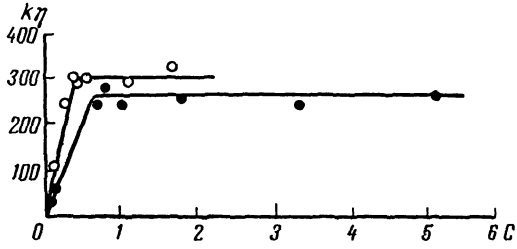


Рис. 16. Зависимость скорости растворения цинка от концентрации окислителя [24]

Светлые кружки и верхняя кривая — $H_2SO_4 + KBrO_3$; черные кружки и нижняя кривая — $H_2SO_4 + H_2O_2$

По оси абсцисс — концентрация окислителя в *г-экв/л*, по оси ординат — произведение константы скорости реакции на вязкость раствора в относительных единицах. Константа скорости рассчитана по концентрации конечного продукта (иона цинка) в растворе. Она умножена на вязкость, чтобы исключить влияние вязкости на коэффициент диффузии. На наклонных частях кривых лимитирующим веществом является окислитель, на горизонтальных — кислота

Это, конечно, никак не относится к случаю, когда на поверхности протекают несколько независимых параллельных реакций, скорости которых могут определяться диффузией различных веществ.

В случае растворения меди в аммиачных медных растворах, изучавшегося Ямазаки и Учида и Накаяма [16], мы имеем, повидимому, наложение двух параллельных процессов — растворения меди под действием кислорода:

$$Cu + \frac{1}{2} O_2 + H_2O = Cu^{2+} + 2\,OH^-,$$

скорость которого определяется диффузией кислорода, и растворения под действием двухвалентной меди:

$$Cu + Cu^{2+} = 2\,Cu^+$$

с последующим окислением иона Cu^+ в объеме. Если последний процесс может протекать в диффузионной области, то скорость его будет лимитироваться диффузией ионов Cu^{2+}. В этом случае для скорости растворения меди будут существенны одновременно

и диффузия кислорода, и диффузия ионов меди, что было бы совершенно невозможно, если бы эти вещества были связаны между собой одним стехиометрическим уравнением.

Обратимые реакции

В случае протекания обратимой реакции в диффузионной области скорость реакции не зависит от истинной ее кинетики, но зависит от термодинамического равновесия. Во многих случаях наблюдалась экспериментально тесная связь между скоростью реакции и термодинамическим равновесием. Весьма вероятно, что в ряде случаев это объясняется именно протеканием реакции в диффузионной области.

Рассмотрим для примера простейший случай обратимой реакции, в которой одна молекула исходного вещества дает одну молекулу продукта реакции:

$$A \rightleftarrows B.$$

Обозначим концентрации A и B в объеме через C_A и C_B, концентрации их у поверхности — через C'_A и C'_B. Если и прямая и обратная реакции находятся в диффузионной области, то у поверхности должно установиться равновесие, определяемое законом действующих масс:

$$\frac{C'_B}{C'_A} = K, \qquad (II, 43)$$

где K — константа равновесия. С другой стороны, при квазистационарном протекании процесса скорость диффузии исходного вещества к поверхности должна быть равна скорости обратной диффузии продукта реакции от поверхности в объем.

Если обозначить коэффициент массоотдачи исходного вещества A через β_1, а коэффициент массоотдачи продукта реакции B — через β_2, то это условие даст:

$$\beta_1 (C_A - C'_A) = \beta_2 (C'_B - C_B). \qquad (II, 44)$$

Условия (II, 43) и (II, 44) дают нам два уравнения для определения двух неизвестных величин C'_A и C'_B.

Решив их, получаем:

$$C'_A = \frac{\beta_1 C_A + \beta_2 C_B}{\beta_1 + \beta_2 K}; \quad C'_B = \frac{\beta_1 C_A + \beta_2 C_B}{\frac{\beta_1}{K} + \beta_2}.$$

Скорость реакции, равная скорости диффузии:

$$j = \beta_1 (C_A - C'_A) = \beta_2 (C'_B - C_B) = \frac{\beta_1}{K + \frac{\beta_1}{\beta_2}} (K C_A - C_B). \qquad (II, 45)$$

Это выражение можно привести к весьма изящному виду, если ввести так называемую максимальную работу реакции:

$$\mathfrak{A} = \ln RT\ K - RT \ln \frac{C_B}{C_A} = RT \ln \frac{KC_A}{C_B} \ldots, \qquad \text{(II, 46)}$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Величина $\mathfrak{A}$ равна убыли свободной энергии системы в результате протекания реакции:

$$\mathfrak{A} = -\Delta F.$$

Для того чтобы реакция могла происходить, величина $\mathfrak{A}$ должна быть положительной.

Пользуясь определением величины $\mathfrak{A}$, можем привести формулу (II, 45) к виду

$$j = \frac{\beta_1 C_A \left(1 - e^{-\frac{\mathfrak{A}}{RT}}\right)}{1 + \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{C_A}{C_B} e^{-\frac{\mathfrak{A}}{RT}}}. \qquad \text{(II, 47)}$$

Рассмотрим предельные случаи, когда система находится вдали и вблизи от равновесия.

Вдали от равновесия

$$\mathfrak{A} \gg RT;\ e^{-\frac{\mathfrak{A}}{RT}} \ll 1,$$

и формула (II, 47) стремится к

$$j \cong \beta_1 C_A, \qquad \text{(II, 48)}$$

т. е. скорость процесса определяется диффузией исходного вещества, как и должно быть для небратимой реакции в диффузионной области.

Вблизи равновесия

$$\mathfrak{A} \ll RT;$$

можем разложить $e^{-\frac{\mathfrak{A}}{RT}}$ в ряд

$$e^{-\frac{\mathfrak{A}}{RT}} \approx 1 - \frac{\mathfrak{A}}{RT},$$

после чего (II, 47) даст

$$j \cong \frac{\beta_1 C_A \cdot \beta_2 C_B}{\beta_1 C_A + \beta_2 C_B} \cdot \frac{\mathfrak{A}}{RT}. \qquad \text{(II, 49)}$$

В этом случае скорость реакции оказывается пропорциональна изменению свободной энергии. Можно предположить, что именно таким образом объясняется пропорциональность между скоростью реакции и изменением свободной энергии, наблюдавшаяся в некоторых случаях, например в кинетике фотографического проявления [25].

Если в смеси одновременно протекает несколько обратимых реакций, связанных между собой общим компонентом, и если каждая из этих реакций как в прямом, так и в обратном направлении протекает в диффузионной области, то на поверхности будет устанавливаться полное равновесие и соотношение между количествами образующихся продуктов будет целиком определяться этим равновесием и не зависеть от скоростей отдельных реакций.

Диффузионная теория фотографического проявления

Уравнение (II, 47) диффузионной кинетики обратимых реакций было выведено в нашей работе [25] для описания кинетики фотографического проявления в допущении, что этот электрохимический процесс протекает в диффузионной области. Основанием для такого допущения служит тот общеизвестный факт, что скорость проявления возрастает при перемешивании раствора. Для электрохимических процессов изменение свободной энергии $\mathfrak{A}$ связано с разностью потенциалов ΔE соотношением

$$\mathfrak{A} = \mathcal{F}\Delta E,$$

где $\mathcal{F}$ — число Фарадея.

Для процесса проявления величина ΔE есть разность между потенциалом серебряного электрода при данной концентрации ионов серебра и окислительно-восстановительным потенциалом инертного электрода при данной концентрации проявителя и продуктов его окисления в растворе:

$$\Delta E = E_{\mathrm{Ag}} - E_{\mathrm{Ox}} = E^0_{\mathrm{Ag}} - E^0_{\mathrm{Ox}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{C\,[\mathrm{Ag}^+]}{Q}.$$

Здесь C, Q и $[\mathrm{Ag}^+]$ — концентрации проявителя, продукта его окисления и ионов серебра в растворе. Если, кроме того, выразить β через толщину приведенной пленки δ и пренебречь разницей между коэффициентами диффузии проявителя и продукта окисления, то формула (II, 47) для процесса проявления примет вид:

$$j = \frac{D}{\delta} \frac{C\left(1 - e^{-\frac{\mathcal{F}}{RT}\Delta E}\right)}{1 + \frac{C}{Q} e^{-\frac{\mathcal{F}}{RT}\Delta E}}. \qquad \text{(II, 47а)}$$

При анализе экспериментальных данных удобнее пользоваться вместо ΔE несколько иной величиной:

$$\Delta E^* = E^0_{\mathrm{Ox}} - E_{\mathrm{Ag}},$$

которая представляет собой разность между нормальным окислительно-восстановительным потенциалом проявителя и потен-

циалом серебряного электрода при данной концентрации ионов серебра. В процессе проявления ионы серебра находятся в равновесии с бромистым серебром и потенциал E_{Ag} может быть определен экспериментально как потенциал серебряного электрода, покрытого слоем бромистого серебра. Сопоставление выражений для ΔE и ΔE^* дает связь между ними:

$$\Delta E = -\Delta E^* + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{C}{Q},$$

после чего формула (II, 47а) принимает вид:

$$j = \frac{D}{\delta} \frac{C - Q e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} \Delta E^*}}{1 + e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} \Delta E^*}}. \qquad (II, 47б)$$

Дальнейшее развитие диффузионной теории фотографического проявления и ее сопоставление с экспериментом содержатся в работе Енике и Зуттера [44]. Эти авторы учли двухступенчатую диссоциацию реальных проявителей с отщеплением ионов водорода, вследствие которой концентрация недиссоциированного проявителя C^* меньше суммарной концентрации C и связана с ней соотношением

$$C = C^* \left(1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2}\right),$$

где K_1 и K_2 — константы первой и второй ступеней диссоциации; $[H^+]$ — концентрация водородных ионов. Согласно Енике и Зуттеру, чтобы учесть влияние концентрации водородных ионов на скорость проявления, нужно в выражении для ΔE заменить под логарифмом C на $C^* [H^+]^2$. Кроме того, при двухступенчатом процессе каждая молекула проявителя восстанавливает два атома серебра. В результате для скорости проявления получается формула Енике и Зуттера:

$$j = \frac{2D}{\delta} \frac{C - Q([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2) e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} \Delta E^*}}{1 + ([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2) e^{\frac{\mathcal{F}}{RT} \Delta E^*}}. \qquad (II, 47в)$$

В большинстве случаев второй член в числителе оказывается пренебрежимо малым, так что концентрация продуктов окисления Q выпадает. Для буферных растворов эта формула хорошо согласуется с опытом для гидрохинона во всей исследованной области параметров, а для *n*-фенилендиамина — в области малых концентраций и низких значений p_{H^+}. Отсюда можно сделать вывод, что в указанных условиях процесс проявления протекает в диффузионной области.

Основным вопросом теории проявления считается обычно вопрос о том, почему восстановление серебра происходит по преимуществу в контакте с зародышами металлического серебра. С точки зрения изложенных представлений нет необходимости искать этому специальное объяснение. Нужно только, чтобы проявитель обладал способностью к электрохимическому окислению на поверхности серебра и создавал на ней потенциал, достаточный для осаждения серебра из раствора.

Параллельные и последовательные реакции

В ряде случаев из одного исходного вещества может получаться одновременно несколько различных продуктов. При этом реакции, ведущие к образованию различных продуктов, могут быть либо параллельными, либо последовательными.

Примером может служить горение угля. При реакции углерода с кислородом могут получаться два продукта — углекислота и окись углерода. До последнего времени обычно принимали, что образование этих продуктов является следствием двух последовательных реакций:

$$C + O_2 = CO_2,$$
$$CO_2 + C = 2CO.$$

Чухановым и Гродзовским [26] была высказана противоположная концепция, согласно которой образование обоих продуктов горения является следствием двух параллельных реакций:

$$C + x\,O_2 = y\,CO_2 + 2\,(x - y)\,CO,$$
$$C + \frac{1}{2}\,O_2 = CO.$$

Как было отмечено нами [27], экспериментальные данные не дают еще оснований для такого заключения.

При переходе реакции в диффузионную область соотношение между выходами различных продуктов будет меняться совершенно различным образом в зависимости от того, имеем ли мы дело с параллельными или с последовательными реакциями.

В случае параллельных реакций количества образующихся продуктов будут пропорциональны скоростям этих реакций, причем эта зависимость будет сохраняться как в кинетической, так и в диффузионной области. Это единственный случай, когда и в диффузионной области истинная кинетика на поверхности остается существенной и когда из экспериментальных данных, полученных в диффузионной области, могут быть сделаны некоторые заключения об этой истинной кинетике.

Совсем иные соотношения будут иметь место в случае последовательных реакций. Рассмотрим случай двух последовательных реакций, где исходное вещество А дает продукт В, а последний,

в свою очередь, превращается в продукт С:

$$A \rightarrow B,$$
$$B \rightarrow C.$$

Будем считать обе реакции мономолекулярными и обозначим их константы скорости соответственно через k_1 и k_2. Концентрации веществ А, В и С в объеме обозначим через C_A, C_B и C_C, у поверхности через C'_A, C'_B и C'_C. Коэффициенты массоотдачи веществ А, В, С обозначим через β_1, β_2, β_3. Скорость расходования вещества А обозначим через j_A, скорость образования вещества В — через j_B, скорость образования вещества С — через j_C.

Тогда для квазистационарного состояния имеем:

$$\begin{aligned} j_A &= \beta_1 (C_A - C'_A) = k_1 C'_A, \\ j_B &= \beta_2 (C'_B - C_B) = k_1 C'_A - k_2 C'_B, \\ j_C &= \beta_3 (C'_C - C_C) = k_2 C'_B. \end{aligned} \qquad \text{(II, 50)}$$

Из этих уравнений можем найти C'_A, C'_B, C'_C. Нам понадобятся только значения C'_A и C'_B:

$$C'_A = \frac{\beta_1 C_A}{k_1 + \beta_1}, \qquad \text{(II, 51)}$$

$$C'_B = \frac{k_1 \beta_1 C_A + (k_1 \beta_2 + \beta_1 \beta_2) C_B}{(k_1 + \beta_1)(k_2 + \beta_2)}. \qquad \text{(II,52)}$$

Рассмотрим простейший и наиболее интересный случай, когда концентрация вещества В в объеме C_B равна нулю. Тогда

$$C'_B = \frac{k_1 \beta_1 C_A}{(k_1 + \beta_1)(k_2 + \beta_2)}. \qquad \text{(II, 53)}$$

Найдем, каковы будут в этом случае скорости образования веществ В и С:

$$j_B = k_1 \cdot \frac{\beta_1 C_A}{k_1 + \beta_1} - k_2 \frac{k_1 \beta_1 C_A}{(k_1 + \beta_1)(k_2 + \beta_2)} = \frac{k_1 \beta_1 \beta_2 C_A}{(k_1 + \beta_1)(k_2 + \beta_2)},$$

$$j_C = \frac{k_1 k_2 \beta_1 C_A}{(k_1 + \beta_1)(k_2 + \beta_2)}.$$

Теперь мы можем найти отношение между выходами обоих продуктов реакции:

$$\frac{j_B}{j_C} = \frac{\beta_2}{k_2}. \qquad \text{(II, 54)}$$

Этот чрезвычайно простой результат показывает, что соотношение между выходами обоих продуктов реакции зависит исключительно от того, находится ли вторая реакция в диффузионной или в кинетической области.

Если вторая реакция находится в кинетической области, ($\beta_2 \gg k_2$), то $j_B \gg j_C$, т. е. будет получаться практически только вещество B. Напротив, если вторая реакция находится в диффузионной области ($\beta_2 \ll k_2$), то $j_B \ll j_C$, т. е. единственным продуктом реакции будет вещество C, несмотря на то, что оно отнюдь не является первичным продуктом реакции, но получается исключительно из вещества B, концентрация которого в объеме равна нулю.

Этот результат является вполне естественным. Образовавшееся на поверхности вещество B удаляется от поверхности со скоростью, равной скорости диффузии. Если же вторая реакция находится в диффузионной области, т. е. скорость ее гораздо больше скорости диффузии, то вещество B успеет прореагировать и перейти в вещество C гораздо раньше, чем оно будет удалено от поверхности вследствие диффузии.

Таким образом, при сколь угодно малой концентрации вещества B в объеме мы можем получить в продуктах реакции сколь угодно большое содержание вещества C, и это ни в какой мере не будет означать, что вещество C является первичным продуктом реакции. В частности, при горении угля при высоких температурах, когда реакция $CO_2 + C$ переходит в диффузионную область, мы должны наблюдать в продуктах реакции CO и не можем получить его в качестве единственного продукта горения только вследствие существования вторичной реакции окисления CO. Возможность получения значительных количеств CO при сколь угодно малой концентрации CO_2 в объеме (кислородная зона) ни в какой мере не доказывает, как это иногда полагают, что CO является первичным продуктом горения.

Это можно было бы доказать только в том случае, если бы было установлено, что реакция $CO_2 + C$ при этом не находится в диффузионной области. Последнее, однако, мы доказать никак не можем, так как о скорости этой реакции в присутствии кислорода у нас никаких данных не имеется.

Другой интересный и практически важный пример процесса, в котором из одного и того же исходного вещества могут быть получены два различных продукта, дает нам каталитическое получение азотной кислоты из аммиака. Здесь аммиак может дать либо окись азота, либо элементарный азот. Последняя реакция является вредной (дефиксация азота). Повышение температуры и уменьшение времени контакта благоприятствуют образованию NO и уменьшают выход элементарного азота.

Очевидно, что в данном случае мы имеем дело не с последовательными реакциями. В случае последовательных реакций мы должны были бы ожидать с повышением температуры увеличения скорости второй реакции и, следовательно, увеличения выхода конечного продукта N_2; в действительности наблюдается обратное. Кроме того, прямыми опытами показано, что при окисле-

нии аммиака наблюдается дефиксация азота при таких температурах поверхности катализатора, при которых каталитическое разложение NO еще совершенно не имеет места. С другой стороны, при допущении параллельных реакций мы никак не могли бы объяснить влияния времени контакта.

По-видимому, в данном случае существенную роль играют образующиеся при окислении аммиака нестойкие промежуточные продукты. Образование элементарного азота следует объяснять реакцией NO с этими промежуточными продуктами.

Автокаталитические реакции

В случае автокаталигических реакций увеличение скорости диффузии может привести к уводу катализирующего продукта реакции от поверхности и, следовательно, к уменьшению скорости реакции. Рассмотрим простейший случай автокаталитической реакции первого порядка по образующемуся продукту. Обозначим концентрацию продукта реакции в объеме через C, у поверхности — через C'. Ограничимся случаем, когда концентрации C и C' малы в сравнении с общим запасом реагирующего вещества в системе. Тогда можно считать концентрации исходных веществ постоянными и рассматривать только зависимость скорости реакции от концентрации образующегося продукта:

$$f(C') = kC'. \qquad (\text{II}, 55)$$

Это выражение по виду точно совпадает с (II, 2а), но отличается от него смыслом величины $f(C')$. В (II, 2а) эта величина означала скорость расходования вещества, концентрация которого обозначена через C', теперь — скорость его образования.

Для квазистационарного состояния получим уравнение

$$\beta(C' - C) = kC', \qquad (\text{II}, 56)$$

отличающееся от (II, 2) только знаком.

Решив уравнение (II, 56) относительно C', получим для этой величины формулу

$$C' = \frac{\beta C}{\beta - k}. \qquad (\text{II}, 57)$$

Если скорость диффузии велика: $\beta > k$, то мы будем наблюдать квазистационарное протекание процесса, причем при $\beta \gg k$ концентрация продукта реакции у поверхности будет стремиться к концентрации в объеме.

Напротив, при малой скорости диффузии $\beta < k$ стационарный режим в принятом нами приближении сделается невозможным. При сколь угодно малой концентрации продукта реакции в объеме концентрация его у поверхности будет неограниченно возра-

стать, причем предел этому возрастанию будет положен только израсходованием запаса исходного вещества, которое сделает непригодным принятое нами при выводе формул допущение о независимости скорости реакции от концентраций исходных веществ. При $\beta = k$ мы будем наблюдать критическое условие перехода от стационарного к нестационарному режиму протекания реакции, совершенно аналогичное критическим условиям цепного воспламенения, рассматриваемым в цепной теории.

Таким образом, при малых скоростях диффузии мы можем наблюдать большую скорость реакции вследствие накопления у поверхности больших количеств катализирующего продукта. При увеличении скорости диффузии (например, посредством повышения интенсивности перемешивания) может наблюдаться резкое уменьшение скорости реакции вследствие перехода к стационарному режиму ее протекания.

Экспериментально уменьшение скорости реакции с увеличением скорости перемешивания наблюдалось для процесса растворения меди в азотной кислоте [17]. Эта реакция представляет собой типичный автокаталитический процесс, так как ускоряется образующимся при реакции нитритом.

РАВНОДОСТУПНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Изложенные простые соотношения справедливы в простейшем случае, когда реакция, в которой участвует только одно реагирующее вещество, диффундирующее из объема к поверхности, протекает на поверхности, все точки которой одинаково доступны в диффузионном отношении (равнодоступная поверхность). Ясно, что для приложимости изложенных рассуждений необходимо, чтобы реагирующее вещество было разбавлено большим избытком постороннего инертного газа (или растворителя) или продуктов реакции. Если в объеме находится чистый реагирующий газ, то диффузионное сопротивление равно нулю. Мы пренебрегли здесь некоторыми сравнительно мало существенными обстоятельствами, например, течением газа вследствие изменения объема при реакции, а также специфическими эффектами многокомпонентной диффузии. Все эти обстоятельства мы рассмотрим ниже (см. главы III и IV).

Однако наиболее существенным ограничением приложимости изложенной выше простой теории является допущение равнодоступной поверхности, которое оправдывается лишь в самых простейших случаях. Если реакция происходит на поверхности тела произвольной геометрической формы, но не обладающего глубокими трещинами или порами и помещенного в сосуд, размеры которого велики в сравнении с размерами тела, то такую поверхность без большой ошибки можно считать равнодоступной. То же будет справедливо, если реакция происходит на стенках канала, по которому протекает поток газа или жидкости. Напротив, к

реакции, происходящей на пористом или порошкообразном материале, результаты, полученные для равнодоступной поверхности, совершенно неприложимы.

ПОРИСТАЯ ПОВЕРХНОСТЬ

Скорость реакции на пористом или порошкообразном материале слагается из скоростей на различных участках поверхности, характеризующихся различной доступностью по отношению к диффузии. Суммарная скорость реакции зависит как от формы и диаметра пор, так и от толщины и геометрической формы слоя материала.

Для мелкопористого материала можно, по предложению Зельдовича [28], рассматривать задачу так, как если бы реакция происходила во всем объеме, занятом материалом.

Результаты будут непосредственно приложимы и к таким случаям, как растворение газа в жидкости, сопровождающееся химической реакцией в объеме жидкой фазы. Иными словами, мы будем рассматривать процесс так, как если бы реакция происходила гомогенно, но реагирующее вещество доставлялось диффузией из другой фазы.

Рассмотрим предельный случай, когда толщина слоя материала настолько велика, что ее можно считать бесконечно большой.

Для того чтобы рассмотреть задачу в общем виде, независимо от формы и диаметра самих пор, будем описывать диффузию внутри массы пористого материала посредством эффективного коэффициента диффузии D', определенного таким образом, чтобы уравнение диффузии в массе материала имело вид:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = D' \Delta \zeta - f'(\zeta), \qquad \text{(II, 58)}$$

где ζ — концентрация реагирующего вещества в некоторой точке внутри массы пористого материала, а $f'(\zeta)$ — эффективная скорость реакции, т. е. количество вещества, расходуемого в этой точке за единицу времени на единицу объема вследствие реакции.

В соответствии с нашим допущением о бесконечной толщине слоя пористого материала будем считать его поверхность плоской. Тогда нам нужно будет рассматривать диффузию только в одном направлении — перпендикулярно к этой поверхности, и условия задачи не будут содержать никаких величин размерности длины.

В этом случае уравнение (II, 58) перепишется как

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} - f'(\zeta), \qquad \text{(II, 59)}$$

где x — расстояние рассматриваемой точки от поверхности.

По прошествии некоторого времени установится стационарное распределение концентраций в массе материала, при котором $\frac{\partial \zeta}{\partial t}$ будет равна нулю. Это стационарное состояние рассматривается в теории Зельдовича. Для стационарного состояния уравнение (II, 59) примет вид:

$$D' \frac{d^2\zeta}{dx^2} = f'(\zeta). \qquad \text{(II, 60)}$$

Для того чтобы можно было воспользоваться методом размерностей, положим, что истинная кинетика реакции соответствует n-му порядку:

$$f'(\zeta) = k'\zeta^n. \qquad \text{(II, 61)}$$

Теперь уравнение (II, 60) примет вид

$$D' \frac{d^2\zeta}{dx^2} = k'\zeta^n. \qquad \text{(II, 62)}$$

Пусть концентрация реагирующего вещества у поверхности равна C; эту величину мы и примем за естественный масштаб концентраций. Масштаба длины вводить не будем, так как величины размерности длины в условиях задачи отсутствуют.

По введении безразмерной концентрации $\zeta' = \frac{\zeta}{C}$, уравнение (II, 62) примет вид:

$$D'C \frac{d^2\zeta'}{dx^2} = k'C^n (\zeta')^n \qquad \text{(II, 63)}$$

или

$$\frac{D'}{k'C^{n-1}} \frac{d^2\zeta'}{dx^2} = (\zeta')^n. \qquad \text{(II, 64)}$$

Очевидно, что уравнение в безразмерных переменных получится в наиболее простом виде, если ввести в качестве безразмерной координаты

$$\xi = x \sqrt{\frac{k'C^{n-1}}{D'}}. \qquad \text{(II, 65)}$$

Тогда уравнение (II, 64) перейдет в

$$\frac{d^2\zeta'}{d\xi^2} = (\zeta')^n \qquad \text{(II, 66)}$$

с граничными условиями:

$$\zeta' = 1 \text{ при } \xi = 0;$$

$$\zeta' = 0 \text{ и } \frac{d\zeta'}{d\xi} = 0 \text{ при } \xi = \infty.$$

Уравнение (II, 66) нетрудно проинтегрировать аналитически. Но основной результат мы можем легко получить сразу с помощью

метода размерностей. Нас интересует общее количество вещества, реагирующее за единицу времени на единицу свободной поверхности слоя (но не полной внутренней поверхности пор), которое мы обозначим через $\left(\frac{dm}{dt}\right)$. Оно равно диффузионному потоку, проходящему через свободную поверхность слоя:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -D'\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_{x=0}. \qquad \text{(II, 67)}$$

Величина $\left(\frac{d\zeta}{dx}\right)_{x=0}$ находится из решения уравнения (II, 66). Так как ни уравнение (II, 66), ни граничные условия не содержат никаких параметров, то решение также не может содержать никаких параметров и должно иметь вид $\zeta' = f(\xi)$. Следовательно, $\left(\frac{d\zeta'}{d\xi}\right)_{\xi=0}$ будет постоянным числом.

Очевидно, что при принятом направлении оси x, $\left(\frac{d\zeta'}{d\xi}\right)_{\xi=0}$ отрицательно; поэтому обозначим его через $(-A)$. Подставляя вместо ζ' и ξ их выражения через ζ и x, получим:

$$\frac{d\zeta}{dx} = \sqrt{\frac{k'C^{n+1}}{D'}}\frac{d\zeta'}{d\xi}.$$

Подставляя в (II, 67), получим:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = -\sqrt{D'k'C^{n+1}}\left(\frac{d\zeta'}{d\xi}\right)_{\xi=0} = A\sqrt{D'k'C^{n+1}}. \qquad \text{(II, 68)}$$

Таким образом, в рассматриваемом случае скорость суммарного процесса пропорциональна среднему геометрическому из скорости реакции $k'C^n$ и скорости диффузии $D'C$.

Аналитическое решение уравнения (II, 66) дает значение множителя пропорциональности A. Интегрирование с учетом граничных условий дает:

$$\frac{d\zeta'}{d\xi} = -\sqrt{\frac{2}{n+1}}(\zeta')^{\frac{n+1}{2}}; \quad \zeta' = \left(\frac{n-1}{\sqrt{2(n+1)}}\xi + 1\right)^{\frac{2}{1-n}}.$$

Заметим, что при $n > 1$ концентрация остается конечной на сколь угодно большом расстоянии от поверхности и лишь асимптотически приближается к нулю. Напротив, для реакций дробного порядка ($n < 1$) концентрация реагирующего вещества обращается в нуль на конечном расстоянии от поверхности, а именно при

$$\xi = \frac{\sqrt{2(n+1)}}{1-n}.$$

При $n = \frac{1}{3}$ концентрация обратится в нуль на расстоянии $\xi = 2{,}45$; при $n = \frac{2}{3}$ — на расстоянии $\xi = 5{,}50$ от поверхности.

Таким образом характерной особенностью реакций дробного порядка является конечная глубина проникновения реакции в слой материала, в то время как для реакций с $n > 1$ эта глубина по существу бесконечна, и эффективная глубина проникновения реакции означает лишь расстояние, на котором происходит заметное падение концентрации.

Как мы уже упоминали во Введении, случай реакции дробного порядка отнюдь не является нереальным. Для гетерогенных реакций, в связи с законами адсорбции на неоднородной поверхности, порядок реакции очень часто оказывается меньше единицы.

В частном случае $n = 1$ (реакция первого порядка) выражение для ζ' обращается в неопределенность, раскрытие которой дает:

$$\zeta' = e^{-\xi}.$$

При любом n для множителя пропорциональности получается

$$A = -\left(\frac{d\zeta'}{d\xi}\right)_{\xi=0} = \sqrt{\frac{2}{n+1}}$$

(согласно граничному условию, при $\xi = 0$, $\zeta' = 1$). Для макроскопической скорости реакции получаем окончательно:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \sqrt{\frac{2}{n+1} D' k' C^{n+1}}, \qquad \text{(II, 69)}$$

где n — порядок реакции.

Теперь мы можем точно сформулировать, при каких условиях можно пользоваться введенным нами допущением бесконечной толщины слоя материала. Как видно из формулы (II, 65), естественным масштабом длины (получившимся из самого уравнения) служит в данном случае величина $\sqrt{\frac{D'}{k' C^{n-1}}}$; если толщина слоя пористого материала велика в сравнении с этой величиной, то допущение может быть принято. Таким образом, чем больше скорость реакции, тем при меньших толщинах слоя можно будет им пользоваться. Напротив, при конечной толщине слоя с уменьшением скорости реакции мы дойдем до такой области, где толщина слоя сделается гораздо меньше, чем $\sqrt{\frac{D'}{k' C^{n-1}}}$; здесь вся внутренняя поверхность материала будет целиком работать как свободная, т. е. мы окажемся в чисто кинетической области.

Для наглядности мы можем ввести понятие эффективной глубины проникновения реакции в слой пористого материала L.

С точностью до безразмерного множителя порядка единицы глубину проникновения реакции можем определить как

$$L \approx \sqrt{\frac{D'}{k' C^{n-1}}}. \qquad \text{(II, 70)}$$

В частности, для реакции первого порядка

$$L \approx \sqrt{\frac{D'}{k'}}. \qquad \text{(II, 70а)}$$

Как видим, чем больше скорость реакции, тем меньше глубина проникновения ее в слой материала.

Если полная толщина слоя H велика в сравнении с глубиной проникновения реакции L, то можно пользоваться только что изложенным расчетом, основанным на допущении бесконечной толщины слоя. Если L становится порядка H, то макроскопическая скорость реакции станет зависеть от отношения $\frac{L}{H}$. Наконец, если скорость реакции станет столь велика, что глубина проникновения реакции L уменьшится до значений, сравнимых с диаметром отдельных пор h, то весь примененный Зельдовичем метод рассмотрения сделается непригодным. Нельзя уже будет вводить ни эффективного коэффициента диффузии, ни эффективной константы скорости, отнесенной к единице объема, так как реакция будет происходить только на внешней поверхности куска. Дальнейшее увеличение скорости реакции не будет уже приводить к уменьшению глубины проникновения ее в глубь куска, поскольку эта глубина и так уже порядка диаметра отдельных пор (или меньше). Следовательно, при

$$L \lesssim h$$

влиянием пористости можно совершенно пренебречь и считать, что реакция происходит только на внешней поверхности куска.

Если допущение бесконечной толщины слоя оправдано, то суммарная скорость реакции описывается формулой (II, 69). При этом зависимость скорости реакции от температуры должна отвечать половинной энергии активации.

С помощью только что введенного понятия эффективной глубины проникновения реакции в слой материала мы можем дать формуле (II, 69) весьма наглядное истолкование. При увеличении истинной скорости реакции глубина проникновения уменьшается; согласно (II, 70), она обратно пропорциональна корню квадратному из скорости реакции. Макроскопическая же скорость реакции пропорциональна произведению из истинной скорости реакции на глубину проникновения и, следовательно, увеличивается пропорционально корню квадратному из истинной скорости реакции.

В формуле (II, 69) и предыдущих мы считали заданной концентрацию реагирующего вещества C непосредственно у свободной поверхности слоя пористого материала и учитывали только диффузию внутри этого слоя. Если скорость реакции велика, то может стать существенной также и диффузия в газовой (или жидкой) фазе к поверхности слоя. Последняя может быть легко учтена уже известными нам методами. Диффузионный поток из объема к поверхности:

$$j = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}(C_0 - C),$$

где C_0 — концентрация реагирующего вещества в объеме; C — у поверхности слоя; D — истинный коэффициент диффузии реагирующего вещества в объеме.

Приравнивая величину диффузионного потока правой части выражения (II, 69), получим алгебраическое уравнение

$$\frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}(C - C) = \sqrt{\frac{2}{n+1} D' k' C^{n+1}} \qquad \text{(II, 71)}$$

для определения квазистационарной концентрации C реагирующего вещества у поверхности. В частном случае, если истинная кинетика реакции удовлетворяет первому порядку, уравнение (II, 71) примет вид:

$$\frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}(C_0 - C) = \sqrt{D' k'}\, C,$$

откуда

$$C = \frac{\frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} C_0}{\frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} + \sqrt{D' k'}}$$

и

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{\frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}\sqrt{D' k'}}{\frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} + \sqrt{D' k'}} C_0.$$

В рассматриваемой задаче возможны четыре предельные области:

1. При $\sqrt{D' k'} \gg \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}$ скорость суммарного процесса определяется диффузией в объеме

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} C_0.$$

Концентрация реагирующего вещества даже и на поверхности слоя, а тем более внутри пор, гораздо меньше, чем в объеме

$$C \ll C_0.$$

Согласно предложению Вулиса, эту область называют внешней диффузионной областью.

2. При $\frac{\mathrm{Nu}D}{d} \gg \sqrt{D'k'}$ и $H \gg L \gg h$ (L — глубина проникновения реакции внутрь куска, определяемая формулой (II, 70), H — толщина куска или слоя пористого материала, h — средний диаметр отдельных пор) определяющей стадией является диффузия в порах. Концентрация реагирующего вещества у свободной поверхности слоя весьма близка к концентрации в объеме: $C \approx C_0$; концентрация же в порах спадает практически до нуля. Скорость реакции в этой области выражается формулой (II, 69). Эту область можно назвать областью диффузии в порах, или, согласно весьма удачному предложению Вулиса, внутренней диффузионной областью.

3. При $\frac{\mathrm{Nu}D}{d} \gg \sqrt{D'k'}$ и $L \gg H$ макроскопическая кинетика совпадает с истинной кинетикой реакции на поверхности. В этой внутренней кинетической области концентрация реагирующего вещества в порах по всей толщине слоя совпадает с концентрацией в объеме.

Во внутренней кинетической области работает целиком вся внутренняя поверхность пористого материала.

4. Наконец, при $L \lesssim h$ и $\frac{\mathrm{Nu}D}{d} \gg k$ (k — истинная константа скорости реакции на поверхности) мы будем наблюдать внешнюю кинетическую область, где макроскопическая кинетика также совпадает с истинной кинетикой на поверхности, но реакция протекает только на внешней поверхности кусков пористого материала.

Очевидно, что во внутренней кинетической области макроскопическая скорость реакции пропорциональна объему пористого материала, а во внешней кинетической области — его поверхности.

В области, переходной между внешней диффузионной и внутренней диффузионной, поле концентраций и скорость суммарного процесса могут быть получены посредством решения уравнения (II, 71). Для простейшего случая мономолекулярной реакции это было сделано выше. Соответствующие формулы для области, переходной между внутренней диффузионной и внутренней кинетической, могут быть получены посредством решения уравнения (II, 58) в измененных граничных условиях: $\frac{d\zeta}{dx} = 0$ при $x = L$. В этих граничных условиях уравнение может быть проинтегрировано в элементарных функциях только для простейшего случая мономолекулярной реакции. Даже и для этого простейшего случая конечные формулы получаются довольно громоздкими; мы не будем их здесь приводить.

Для пользования изложенной теорией необходимо еще выяснить значение эффективного коэффициента диффузии D' и эффективной скорости реакции $f'(\zeta)$ или эффективной константы скорости k'. Наиболее простое значение эти величины имеют, если рассматривать не реакцию в пористом материале, но гомогенную реакцию, для которой реагирующее вещество поставляется диффузией из другой фазы; например, абсорбцию газа жидкостью, сопровождаемую химической реакцией в жидкости. Если считать, что конвекция в жидкости отсутствует, то этот процесс будет описываться формулой (II, 71). При этом D' будет обозначать просто коэффициент диффузии реагирующего вещества в жидкости, а k' — константу скорости гомогенной химической реакции в жидкости.

В случае пористого или порошкообразного материала значение этих величин будет несколько иное. Оно существенным образом связано со строением пористой поверхности. Примем простейшую модель пористого материала, считая поры капиллярами, проходящими от свободной поверхности, не прерываясь и не пересекаясь друг с другом, сквозь всю толщину слоя. Введем для характеристики пор: средний диаметр пор h, число пор на единицу площади N и „коэффициент извилистости" χ. Последний равен среднему расстоянию вдоль пор, соответствующему единице длины в направлении, перпендикулярном поверхности*:

$$\chi = \frac{dl}{dx},$$

где l — расстояние, отсчитываемое по направлению пор, а x — по перпендикуляру к поверхности.

Поверхность пор на единицу объема слоя равна

$$\chi N \pi h.$$

Следовательно, эффективная скорость реакции $f'(\zeta)$ на единицу объема связана с истинной скоростью реакции $f(\zeta)$ на единицу реагирующей поверхности соотношениями:

$$f'(\zeta) = \chi N \pi h f(\zeta), \qquad \text{(II, 72)}$$

$$k' = \chi N \pi h k, \qquad \text{(II, 72a)}$$

где k — константа скорости, определенная, как в (II, 2a).

Закон Фика для диффузии в порах напишется как

$$j^* = D \frac{dC}{dl},$$

*Как отметил Ройтер [36] в простейшем случае коэффициент извилистости равен 3, так как поры ориентированы равномерно по всем трем направлениям пространства. Для крупнопористых объектов коэффициент извилистости приближается к этому значению, которое и используется в работах Ройтера.

где j^* — диффузионный поток на единицу площади свободного сечения пор. Для того чтобы найти эффективный коэффициент диффузии D', нужно найти диффузионный поток на единицу площади полного сечения слоя и отнести его не к $\frac{dC}{dl}$, а к $\frac{dC}{dx}$. Имея в виду, что

$$\frac{dC}{dl} = \frac{dC}{dx}\frac{dx}{dl} = \frac{1}{\chi}\frac{dC}{dl}$$

и что площадь свободного сечения пор на единицу площади полного сечения слоя

$$\Omega = N\frac{\pi h^2}{4},$$

получим для диффузионного потока j на единицу площади полного сечения слоя:

$$j = N\frac{\pi h^2}{4}j^* = DN\frac{\pi h^2}{4}\frac{dC}{dl} = \frac{DN}{\chi}\frac{\pi h^2}{4}\frac{dC}{dx},$$

$$D' = D\frac{N}{\chi}\frac{\pi h^2}{4}. \qquad \text{(II, 73)}$$

Подставляя (II, 72а) и (II, 73) в (II, 69), получим:

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \sqrt{\frac{2}{n+1}N^2\frac{\pi^2h^3}{4}DkC^{n+1}}. \qquad \text{(II, 74)}$$

Можно перейти в характеристике пор к величине непосредственно измеряемой — пористости материала. Последняя определяется как отношение объема пор к полному объему слоя. При принятой нами модели пористого слоя пористость равна отношению площади свободного сечения пор к площади полного сечения слоя. Это отношение мы выше обозначили через Ω. Выразив N через эту величину, можем представить (II, 74) в виде

$$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \Omega\sqrt{\frac{8}{n+1}\frac{Dk}{h}C^{n+1}}. \qquad \text{(II, 75)}$$

Эта формула особенно наглядна. Величина Ω безразмерна. Как видно из (II, 75), реакционная способность пористого материала в области диффузии в порах при постоянном диаметре пор прямо пропорциональна пористости. С увеличением диаметра пор при постоянной пористости реакционная способность уменьшается как корень квадратный из диаметра пор вследствие уменьшения полной поверхности пор.

При практических расчетах наибольший интерес обычно представляет вопрос о том, в какой из охарактеризованных выше четырех предельных областей протекает процесс в том или ином конкретном случае. Для того чтобы ответить на этот вопрос, нужно вычислить глубину проникновения реакции внутрь куска L

согласно формуле (II, 70) или (II, 70а). Эффективная константа скорости реакции k' на единицу объема пористого материала может быть определена непосредственно из экспериментальных данных по скорости реакции при весьма низких температурах, где реакция заведомо протекает во внутренней кинетической области. Эффективный коэффициент диффузии можно оценить с помощью формулы (II, 73), если только поры достаточно широки и давление достаточно высоко, чтобы диаметр пор был велик в сравнении с длиной свободного пробега молекул. При малых диаметрах пор и низких давлениях мы можем оказаться в кнудсеновской области, где закон Фика сделается неприложимым. В кнудсеновской области (когда диаметр пор меньше длины свободного пробега) в газокинетическом определении коэффициентов переноса (I, 14) длина свободного пробега заменяется на диаметр пор. При этом эффективный коэффициент диффузии становится пропорционален кубу диаметра пор и равен коэффициенту газопроницаемости:

$$D' = m_0 = 1{,}27 \cdot 10^3 \sqrt{\frac{T}{M}} \frac{Nh^3}{\chi}, \qquad \text{(II, 73а)}$$

где T — температура в °К; M — молекулярный вес.

Для того чтобы пользоваться формулой (II, 73), нужно знать средний диаметр пор h и число пор на единицу площади N. Для вычисления этих двух неизвестных величин можно воспользоваться любыми двумя легко доступными экспериментальному определению и связанными с ними величинами. В качестве последних можно взять либо газопроницаемость и полную поверхность (определенную из адсорбционных измерений), либо газопроницаемость и пористость (определенную по соотношению между удельным и объемным весом).

В тех случаях, когда величина L, вычисленная по формуле (II, 70), велика в сравнении с размером зерна катализатора, мы можем считать, что работает вся внутренняя поверхность зерна. В тех случаях, когда величина L сравнима с диаметром пор, работает только внешняя поверхность зерна. Если L велика в сравнении с диаметром пор, но мала в сравнении с размером зерна, то определяющей является диффузия в порах, и процесс протекает согласно формуле Зельдовича (II, 69). В каждом из этих случаев необходимо еще удостовериться, в какой мере может оказаться существенной диффузия в объеме.

Изложенное рассмотрение связано с рядом упрощающих допущений: мы рассматриваем здесь диффузию только одного вещества, пренебрегаем стефановским потоком (см. главу III) и возможным изменением температуры. Анализ допустимости этих упрощений можно найти в работе Пшежецкого и Рубинштейна [43].

Дальнейшее развитие и экспериментальное подтверждение изложенной теории явилось в применении к пористым катализаторам предметом многолетних обширных исследований Ройтера и его сотрудников [36]. Ими разработан изящный экспериментальный метод изучения макроскопической кинетики на пористых катализаторах, получивший название метода диафрагм. Реакционный сосуд разделяется перегородкой из пористого катализатора; одна сторона ее омывается потоком исходной смеси, другая соприкасается с замкнутым пространством, из которого отбираются пробы для анализа. После выхода на стационарный режим в замкнутой части сосуда устанавливается такая же концентрация каждого из компонентов, как в центре куска катализатора с радиусом порядка толщины диафрагмы. Подавая в проточную часть сосуда компоненты по отдельности или в смеси с инертными (не реагирующими в данных условиях) газами, определяют непосредственно эффективные коэффициенты диффузии. При этом постоянство давления достигается заполнением замкнутого объема инертным газом. Создавая же на диафрагме перепад давлений, определяют по скорости истечения газопроницаемость диафрагмы. Уже по характеру зависимости газопроницаемости от давления устанавливают, находится ли процесс в порах в кнудсеновской области, или течение происходит по закону Пуазейля. В последнем случае диаметр пор можно определить из отношения коэффициентов диффузии и газопроницаемости. В кнудсеновской области эти коэффициенты совпадают, и необходимо дополнительное определение внутренней поверхности адсорбционными методами.

РЕАКЦИИ В НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКИХ ФАЗАХ

Многие реакции с участием органических веществ удобно проводить в условиях, когда исходные вещества растворены в различных несмешивающихся жидкостях и процесс связан с переносом растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую. Очевидно, что формула (II, 70) для глубины проникновения реакции полностью применима и к таким процессам. В большинстве случаев скорость реакции в одной из фаз гораздо больше, чем в другой (эту фазу называют реакционной). Процесс во многом аналогичен рассмотренным выше реакциям в пористых средах. Здесь также следует различать четыре характерных области.

Во внешней диффузионной области процесс лимитируется диффузией из той фазы, где скорость реакции мала. Внутренней диффузионной является область, где глубина проникновения мала в сравнении с размером реакционной фазы. Здесь макроскопическая скорость равна среднему геометрическому из скорости реакции и скорости диффузии в реакционной фазе. Внутренней кинетической является область объемной реакции, в которой глубина проникновения велика и реакция протекает равномерно по

всему объему реакционной фазы. Наконец, аналогом внешней кинетической является область поверхностной реакции, где реакция протекает в адсорбционном слое на границе между фазами.

Процесс сложнее, чем в рассмотренных выше задачах диффузионной кинетики. Кроме скоростей реакции и диффузии, на него влияют коэффициенты распределения веществ между фазами, адсорбция их на поверхности раздела, а при наличии потока или перемешивания — также и поверхностное междуфазовое натяжение, от которого зависит деформация поверхности раздела (при сильном перемешивании она приводит к дроблению фаз, и процесс становится микрогетерогенным). Ряд примеров реакций в несмешивающихся жидких системах исследовал Абрамзон с сотр. [38]. Они ограничились установлением реакционной фазы и выделением кинетической области, но не стремились оценить глубину проникновения и разграничить теоретически области объемной и поверхностной реакций. В процессах рассматриваемого рода наблюдалась зависимость скорости реакции от концентрации типа кривых рис. 16*. В этих случаях вещество, от которого зависит скорость реакции, является, видимо, лимитирующим, и реакция должна происходить в адсорбционном слое. Такие реакции на поверхности раздела двух жидкостей отличаются от рассмотренного выше случая нескольких диффундирующих веществ только тем, что исходные вещества диффундируют из разных фаз. В случае же объемной реакции (в том числе и во внутренней диффузионной области) скорость реакции должна зависеть от концентраций обоих веществ.

ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ

В живых организмах очень большое значение имеют процессы диффузии через коллоидные пленки или мембраны. В некоторых случаях диффузия через пленки высокополимерных веществ имеет значение и в технике.

Диффузия через мембраны не является просто физическим процессом. Она тесно связана с сорбционными явлениями и неравновесными химическими процессами. Простейшая теория диффузии через мембраны — это теория равновесной сорбции. Согласно этой теории, процесс диффузии связан с сорбцией диффундирующего вещества, т. е. с растворением его в материале пленки. Затем вещество диффундирует в растворенном состоянии, после чего с другой стороны пленки происходит десорбция.

В основе изложенной простейшей теории лежит допущение равновесной сорбции, т. е. предполагается, что сорбционное равновесие устанавливается чрезвычайно быстро. В этом случае количество продиффундировавшего вещества должно быть пропор-

* Так называемые кривые Хатта (ссылки на литературу см. в [38]).

ционально времени, т. е. процесс должен формально описываться законом Фика.

Экспериментальные данные показывают, что в действительности процесс протекает во времени нестационарным образом. При малых концентрациях диффундирующего вещества или для веществ, слабо сорбирующихся, скорость диффузии вначале возрастает со временем, а затем становится постоянной. В начальном периоде происходит, очевидно, процесс постепенного проникновения диффундирующего вещества в толщу пленки, до тех пор, пока не установится стационарное распределение концентраций. Такая картина была обнаружена рядом исследователей для таких процессов, как диффузия водорода [18] или паров воды [19] через полимерные пленки. В этих случаях диффузия связана только с физическими процессами сорбции, но не с глубоким химическим взаимодействием между адсорбированным веществом и материалом пленки. Такой вид процесса мы можем назвать пассивной диффузией.

Совершенно иные явления могут наблюдаться при высоких концентрациях веществ, сильно сорбирующихся материалом пленки. Здесь мы имеем дело с активной диффузией, т. е. с процессом, когда диффузия сопровождается активным химическим взаимодействием между диффундирующим веществом и материалом пленки, происходящим с очень малой скоростью. В зависимости от характера этих процессов они могут приводить либо к фиксации диффундирующего вещества внутри пленки, к более прочному его связыванию (отрицательная активная диффузия), либо, наоборот, к выделению первоначально связанного вещества (положительная активная диффузия).

В случаях активной диффузии пленка, хотя и пропускает только данное вещество, будучи непроницаемой для остальных (инертных) веществ, но сильно отличается по своему поведению от классической (равновесной) полупроницаемой перепонки.

Концентрация диффундирующего вещества по обе стороны мембраны не уравнивается, как бы долго ни происходила диффузия. Это в особенности ясно демонстрируется при изучении хода процесса диффузии манометрическим методом.

В случае отрицательной активной диффузии концентрация за мембраной все время меньше, чем перед ней. Процесс диффузии не активизируется, но, напротив, замедляется с насыщением мембраны диффундирующим веществом, и, в конце концов, при изучении диффузии манометрическим методом, может даже наблюдаться падение давления диффундирующего газа за мембраной.

Наиболее естественным объяснением отрицательной активной диффузии нам представляется теория двухстадийной неравновесной сорбции. Согласно этой теории, за первичным процессом быстрой (равновесной) сорбции диффундирующего вещества материалом пленки следует гораздо более медленный процесс пере-

хода сорбированного вещества в более прочно связанное состояние. Возможно, что, как это предполагается в коллоидно-химических теориях сорбции, первая стадия связана с растворением диффундирующего вещества в интермицеллярной жидкости, а вторая — с проникновением его внутрь коллоидных мицелл. Набухание мицелл уменьшает величину интермицеллярных промежутков и тем самым препятствует диффузии. После полного насыщения пленки диффундирующим веществом проницаемость ее уменьшается.

Прямо противоположный характер имеют явления положительной активной диффузии, где концентрация диффундирующего вещества за мембраной оказывается выше, чем перед ней. Этот вид активной диффузии, отсутствующий, по-видимому, в неживой природе, но широко распространенный в живом организме, носит в физиологии название секреции. Здесь перемещение вещества от меньшей концентрации к большей происходит за счет одновременного протекания неравновесных химических процессов. Явления секреции относятся к важнейшим проявлениям жизнедеятельности живого организма. Они происходят во всех железах, а также в таких органах, как почки. Существует теория дыхательных процессов, в которой предполагается, что в легких происходит секреция кислорода. Однако господствующим в современной физиологии является взгляд, согласно которому эта теория неправильна, и транспорт кислорода в легких может быть целиком истолкован, исходя из представления об обычной (пассивной) диффузии.

Наиболее замечательный пример секреции газов [20] представляют явления, происходящие в плавательном пузыре глубоководных рыб. Рыба уравновешивает давление окружающей ее воды, создавая в своем пузыре равное давление газа. У глубоководных рыб этот газ состоит главным образом из кислорода, и давление его может достигать нескольких сот атмосфер. Между тем кислород рыба получает из воды, где он находится не в бóльшей концентрации, чем та, которая соответствует равновесию с атмосферным воздухом. Потребляемый из воды кислород поглощается гемоглобином крови, а затем специальная кислородная железа производит секрецию его в плавательный пузырь.

Таким образом, эта кислородная железа выполняет функцию мощного компрессора, сжимающего кислород от парциального давления в 0,21 *атм*, под которым он находится в воздухе, до нескольких сот атмосфер.

Живой организм оказывается здесь гораздо мощнее человеческой техники. Ту задачу, для которой в технике требуются громоздкие и тяжелые компрессоры, в организме рыбы с успехом выполняет крохотная и нежная железа.

Так как прямой переход вещества от низшей концентрации к высшей находился бы в резком противоречии с термодинами-

кой, то очевидно, что явления положительной активной диффузии также связаны с неравновесными химическими процессами. Но в противоположность тому, что мы имели в случаях отрицательной активной диффузии, эти процессы должны вести не к связыванию диффундирующего вещества, а наоборот, к выделению его из первоначально связанного состояния. При этом они должны происходить не по всей толщине мембраны, а лишь у той ее стороны, где происходит освобождение и выделение диффундирующего вещества. Таким образом, мембрана, способная к секреции, должна иметь достаточно сложную структуру и химические условия не должны быть одинаковыми по всей толщине мембраны.

Если бы удалось изготовить искусственно мембраны, способные к положительной активной диффузии, т. е. искусственный аналог секреторного действия, то это было бы большим шагом вперед по пути искусственной имитации биологических процессов.

Пока такая искусственная секреция не наблюдалась. Явления отрицательной активной диффузии в известном смысле родственны явлениям секреции, но представляют их прямую противоположность. Можно считать, что более детальное их изучение также может приблизить нас к пониманию механизма биологической диффузии.

ДИФФУЗИЯ ЧЕРЕЗ ПОРЫ

Говоря о диффузии через мембраны, мы имели в виду мембраны, не обладающие пористостью. Проникновение вещества через такую мембрану возможно только через посредство растворения или вообще поглощения (сорбции) его веществом мембраны.

Напротив, в случае пористых перегородок возможна чисто физическая диффузия газа через поры. Этот процесс происходит по обыкновенным законам газовой диффузии.

Диффузию через поры можно легко отличить от диффузии сорбционной, если сравнивать диффузию разных газов через одну и ту же мембрану. В случае диффузии через поры газы с низким молекулярным весом (например, водород) должны диффундировать легче. Если же первой стадией диффузии является сорбция, то газ должен тем легче диффундировать, чем лучше он поглощается веществом пленки.

Экспериментальные данные показывают, что для коллоидных мембран пористость обычно имеет второстепенное значение и механизм диффузии связан в основном с сорбцией.

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ ПЛЕНОК

Интересный и распространенный случай диффузионной кинетики — реакция, продукт которой образует на поверхности твердую пленку, сквозь которую должен диффундировать реаги-

рующий газ. Важным примером таких процессов является окисление металлов кислородом воздуха [21], причем на поверхности образуется твердая пленка окисла, сквозь которую должен диффундировать кислород.

К простейшим случаям такого рода применима весьма элементарная теория. Обозначим толщину пленки через δ. Скорость диффузии через пленку обратно пропорциональна ее толщине, а скорость роста пленки пропорциональна количеству проникающего сквозь нее газа.

Следовательно, имеем

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{A}{\delta}, \qquad \text{(II, 76)}$$

где A — постоянная, пропорциональная произведению коэффициента диффузии на скорость реакции.

Интегрирование дает:

$$\delta = \sqrt{2At}. \qquad \text{(II, 77)}$$

Таким образом, толщина пленки возрастает пропорционально корню квадратному из времени. Количество же диффундирующего газа и скорость реакции обратно пропорциональны толщине пленки, т. е. обратно пропорциональны корню квадратному из времени.

Этот результат становится справедливым по прошествии достаточного времени от начала процесса: после того как в пленке устанавливается стационарное распределение концентрации диффундирующего вещества. В начальном периоде скорость реакции будет зависеть от времени по иному, более сложному закону. Вопрос этот был рассмотрен математически Вулисом [22] в работе, посвященной теории горения зольного угля.

С точки зрения математической теории, горение зольного угля совершенно аналогично рассматриваемым нами сейчас процессам. Здесь также по мере протекания реакции происходит на поверхности образование твердой пленки, сквозь которую должен диффундировать реагирующий газ; только роль твердого продукта реакции играет остающаяся после сгорания угля зола.

В работе Вулиса можно найти точное решение уравнения диффузии для рассматриваемого случая и формулы для зависимости толщины пленки и скорости реакции от времени. В пределе, по прошествии достаточно длительного времени от начала процесса, эти формулы приводят к скорости реакции, обратно пропорциональной корню квадратному из времени, в согласии с результатом, который мы здесь получили совершенно элементарным путем.

Эти простые соотношения хорошо оправдываются на опыте для целого ряда важных случаев, в частности для воздействия иода на серебро и для окисления кислородом воздуха ряда металлов:

вольфрама, меди, латуни, железа, никеля. Однако известен ряд случаев, когда скорость роста пленки уменьшается гораздо быстрее, чем обратно пропорционально корню из времени, но следует некоему закону, близкому к экспоненциальному, и по достижении некоторой толщины пленки рост ее практически прекращается. Такое явление наблюдается во многих случаях воздействия окислителей на поверхность металлов и приводит к образованию защитных пленок, препятствующих коррозии. Типичным примером является образование окисной пленки на поверхности алюминия.

Причины, по которым прекращается рост пленки, в настоящее время еще недостаточно ясны. По этому поводу существует несколько теорий, ни одна из которых не может считаться достаточно солидно обоснованной. Следует отметить остроумную квантово-механическую теорию Мотта [23], согласно которой диффузия реагирующего вещества через пленку может иметь характер туннельного перехода под потенциальным барьером. Скорость такого процесса должна чрезвычайно резко уменьшаться с увеличением толщины пленки, и таким образом можно получить правдоподобное объяснение явлений, наблюдающихся при образовании защитных пленок.

МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Интересные и важные примеры диффузионной кинетики встречаются в области микрогетерогенных реакций, т. е. реакций, протекающих на поверхности дисперсных частиц, взвешенных в другой фазе. Примерами микрогетерогенных реакций могут служить: горение угольной пыли, вдуваемой в печь потоком воздуха; энзиматические реакции, протекающие на поверхности коллоидных частиц энзима, и аналогичные им процессы катализа коллоидными металлами, которым Бредиг дал название «неорганических ферментов»; гидрирование жидких масел под каталитическим действием дисперсного катализатора, взвешенного в массе масла.

Вследствие малых размеров частиц диффузия в микрогетерогенных системах сильно интенсифицирована; из выражения для коэффициента массоотдачи β

$$\beta = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}$$

следует, что в случаях, когда влияние конвекции мало существенно, скорость диффузии обратно пропорциональна определяющему размеру.

Влияние конвекции на процесс диффузии в микрогетерогенных системах ослаблено, так как частицы движутся вместе с потоком, и относительная скорость потока по отношению к поверхности, на которой происходит реакция, гораздо меньше абсолют-

ной скорости потока. Однако в настоящее время мы не располагаем еще никакими конкретными данными, которые позволяли бы судить об интенсивности диффузии к взвешенным в потоке частицам и о том, в какой мере влияние турбулентности на скорость диффузии сохраняется в микрогетерогенных системах.

Реакции в микрогетерогенных системах мы можем подразделить на две группы. К первой отнесем процессы, в которых имеет место только диффузия реагирующего вещества к поверхности дисперсных частиц; ко второй — процессы, в которых одно из реагирующих веществ поставляется диффузией из другой фазы и существенна не только диффузия его к поверхности каждой отдельной частицы, но и диффузия в объеме.

В случае процессов первой группы реагирующее вещество находится в гомогенном растворе, из которого оно диффундирует к поверхности каждой отдельной дисперсной частицы. Поверхность в этом случае можно считать за равнодоступную.

При этом будут иметь место все обычные рассмотренные выше для равнодоступной поверхности соотношения; будут, как обычно, наблюдаться диффузионная и кинетическая области, только значение константы скорости диффузии и зависимость ее от скорости потока (или перемешивания) будут иными, чем для сплошной поверхности, и при современном состоянии наших знаний расчет константы скорости диффузии является затруднительным.

Весьма своеобразным представляется случай микрогетерогенного процесса, в котором одно из реагирующих веществ поставляется диффузией из другой фазы. Наиболее изученным примером такого рода процессов является гидрирование непредельных соединений в жидкой фазе с применением диспергированного в масле катализатора.

С точки зрения диффузионной кинетики процессы гидрирования исследовались в работах Дэвиса с сотрудниками [29] и особенно подробно — в работах Еловича, Жабровой и Гольданского [30].

Естественно ожидать, что при достаточно большой скорости реакции на поверхности скорость этого процесса будет определяться диффузией водорода из газовой фазы, так как диффузия непредельного соединения из среды, непосредственно окружающей частичку катализатора, гораздо менее затруднена, чем диффузия водорода из другой фазы. И действительно, экспериментально в ряде случаев наблюдалось, что скорость гидрирования не зависела от концентрации гидрируемого соединения и была пропорциональна давлению водорода. Такая зависимость скорости процесса от концентраций реагирующих веществ как раз отвечает допущению, что процесс лимитируется диффузией водорода.

Отступления от пропорциональности между скоростью гидрирования и концентрацией водорода наблюдались лишь

близ критической точки, где растворимость водорода в масле перестает подчиняться закону Генри.

В подобного рода процессах мы должны рассмотреть, с одной стороны, диффузию реагирующего вещества (в случае гидрирования — водорода) в объеме жидкой фазы, а с другой — диффузию его к поверхности каждой отдельной частицы катализатора. Рассмотрим простейший случай, когда кинетика реакции на поверхности дисперсных частиц удовлетворяет первому порядку. Тогда для каждой отдельной дисперсной частицы, поверхность которой, конечно, можно считать равнодоступной, мы можем воспользоваться формулой (II, 7), согласно которой эффективная константа скорости на единицу поверхности дисперсной частицы выражается как

$$k^* = \frac{k\beta}{k+\beta},$$

где k — истинная константа скорости химической реакции на поверхности дисперсной частицы, а β — коэффициент массоотдачи к этой поверхности

$$\beta = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{z},$$

где z — средний диаметр дисперсных частиц.

Если на основании приведенных выше соображений считать влияние конвекции на диффузию к поверхности дисперсных частиц несущественным и рассматривать приближенно дисперсные частицы как сферы диаметра z, взвешенные в неограниченной покоящейся среде, то значение критерия Нуссельта будет $\mathrm{Nu} = 2$, и для коэффициента массоотдачи получим:

$$\beta = \frac{2D}{z}. \qquad \text{(II, 78)}$$

От выражения (II, 7), где эффективная константа скорости k^* отнесена к единице поверхности дисперсной частицы, перейдем к эффективной константе скорости k' отнесенной к, единице объема жидкой фазы. Очевидно, что для этого надо умножить k^* на среднюю поверхность σ дисперсной частицы и на число дисперсных частиц в единице объема жидкости N:

$$k' = N\sigma k^* = \frac{N\sigma k\beta}{k+\beta}. \qquad \text{(II, 79)}$$

Скорость реакции, отнесенная к единице объема жидкости, выразится как $k'C$, где C — концентрация растворенного реагирующего вещества в жидкости.

Обозначим через C_0 концентрацию реагирующего вещества на поверхности, от которой происходит диффузия. Она связана с концентрацией в газе согласно закону Генри. Для того чтобы выразить концентрацию C через C_0, нужно рассмотреть процесс

диффузии в объеме жидкой фазы. Здесь возможны два метода, соответствующие двум физически возможным предельным случаям.

При достаточно интенсивном перемешивании можно считать концентрацию C одинаковой во всем объеме, за исключением тонкой приведенной пленки, в которой сконцентрировано все диффузионное сопротивление. Тогда количество реагирующего вещества, поставляемое диффузией из другой фазы, выразится как

$$\frac{D}{\delta} S (C_0 - C),$$

где D — коэффициент диффузии; δ — толщина приведенной пленки; S — поверхность соприкосновения между фазами, через которую происходит диффузия реагирующего вещества.

В стационарном состоянии таково же должно быть количество вещества, расходуемое вследствие реакции в объеме:

$$k' \omega C,$$

где ω — объем жидкой фазы, в которой происходит реакция.

Отсюда получаем уравнение для определения квазистационарной концентрации реагирующего вещества в объеме жидкой фазы:

$$\frac{D}{\delta} S (C_0 - C) = k' \omega C, \qquad \text{(II, 80)}$$

откуда концентрация C выразится как

$$C = \frac{\frac{D}{\delta} S}{\frac{D}{\delta} S + k' \omega} C_0, \qquad \text{(II, 81)}$$

а скорость реакции на единицу объема жидкой фазы — как

$$- \frac{dC}{dt} = k' C = \frac{k' \frac{D}{\delta} S}{\frac{D}{\delta} S + k' \omega} C_0. \qquad \text{(II, 82)}$$

Подставив сюда вместо k' (II, 79), получим окончательное выражение для квазистационарной скорости реакции.

Легко заметить, что скорость реакции не будет, вообще говоря, пропорциональной концентрации катализатора N. Такая пропорциональность будет наблюдаться только при малых концентрациях катализатора. С увеличением же концентрации катализатора скорость реакции будет стремиться к предельному постоянному значению. Такого рода зависимость скорости реакции от концентрации катализатора многократно наблюдалась экспериментально при гидрировании непредельных соединений в жидкой фазе.

Очевидно, что тем же методом легко могут быть рассмотрены и более сложные случаи, когда истинная кинетика реакции на поверхности дисперсных частиц не удовлетворяет первому порядку.

В случае, если в жидкости конвекция отсутствует или она весьма слаба, мы должны учесть уменьшение концентрации C по мере удаления от поверхности. В этом случае можно непосредственно воспользоваться изложенными выше результатами теории Зельдовича, которая применима не только к реакции на пористой поверхности, но и ко всем случаям, когда реакция протекает в объеме, но реагирующее вещество поставляется диффузией из другой фазы.

В частности, в довольно широкой области скорость реакции должна быть пропорциональна корню квадратному из концентрации катализатора.

В случае микрогетерогенных процессов, связанных с диффузией одного из реагирующих веществ из другой фазы, возможно большое число различных случаев, в которых скорость процесса лимитируется различными стадиями и определяется различными параметрами. Для скорости процесса может быть существенна как диффузия в объеме, так и диффузия из объема к поверхности дисперсных частиц.

Роль диффузии к поверхности определяется соотношением между величинами k и β. Роль диффузии в объеме при достаточно сильной конвекции, когда применима формула (II, 82), определяется соотношением между величинами $\frac{D}{\delta} S$ и $k'\omega$. Если же конвекция отсутствует или слаба и нужно пользоваться теорией Зельдовича, то роль диффузии в объеме будет определяться соотношением между δ и глубиной проникновения реакции в объем жидкой фазы L. Последняя дается формулой (II, 70), которая для данного случая примет вид:

$$L = \sqrt{\frac{D}{k'}} = \sqrt{\frac{D(k+\beta)}{N\sigma k\beta}}. \qquad \text{(II, 83)}$$

При полном отсутствии конвекции роль толщины δ будет играть просто толщина слоя жидкой фазы или линейный размер системы.

Если $\frac{D}{\delta} S \gg k'\omega$ или $L \gg \delta$, то диффузия в объеме несущественна. При этом, если $k \gg \beta$, то скорость процесса на поверхности дисперсных частиц будет всецело определяться диффузией к этой поверхности. Напротив, при $k \ll \beta$ ни диффузия в объеме, ни диффузия к поверхности не будут существенны, и скорость процесса будет всецело определяться истинной кинетикой на поверхности.

При слабой конвекции и $L \ll \delta$, когда существенна диффузия в объеме, возможен как случай $k \gg \beta$, когда существенна диффузия к поверхности, так и случай $k \ll \beta$, когда существенна истинная кинетика на поверхности.

В случае сильной конвекции, когда применима формула (II,82), скорость процесса в обоих случаях будет всецело определяться диффузией в объеме, т. е. просто будет равна скорости растворения реагирующего газа. Поэтому в случае сильной конвекции разумно говорить только о трех характерных областях протекания реакции:

1) область диффузии в объеме ($\frac{D}{\delta} S \ll k'\omega$);

2) область диффузии к поверхности ($\frac{D}{\delta} S \gg k'\omega$; $k \gg \beta$;

3) кинетическая область ($\frac{D}{\delta} S \gg k'\omega$; $k \ll \beta$).

Между каждыми двумя из перечисленных областей существует переходная область.

Мы можем переводить процесс из диффузионной области в кинетическую по отношению к диффузии в объеме, независимо от того, в какой области находится диффузия к поверхности. Диффузия в объеме и диффузия к поверхности зависят от разных факторов. Так, изменяя концентрацию катализатора, мы изменяем условия диффузии в объеме и можем переводить процесс из кинетической области в диффузионную по отношению к диффузии в объеме, не меняя совершенно соотношения между величинами k и β, т. е. никак не влияя на условия диффузии к поверхности. Диспергирование реагирующего газа, т. е. увеличение поверхности соприкосновения между газовой и жидкой фазами, также влияет только на условия диффузии в объеме и, следовательно, приводит к увеличению скорости реакции только в области диффузии в объеме, где скорость реакции пропорциональна указанной поверхности соприкосновения.

Внутренняя диффузионная область при произвольной кинетике

Реакции на пористой поверхности весьма распространены, в частности среди процессов гетерогенного катализа. При этом кинетика реакции оказывается обычно гораздо сложнее рассмотренного выше случая реакции первого порядка. Приходится иметь дело с реакциями дробного порядка и торможением продуктами реакции, как это было объяснено в главе I. Нередко реакция оказывается обратимой. В литературе имеется ряд работ, в которых диффузионная кинетика пористых сред рассматривается с учетом этих усложнений.

Внутренняя диффузионная область и при произвольной кинетике определяется условием, что глубина проникновения реакции

мала в сравнении с размером зерна катализатора:

$$\frac{D'C_0}{W(C_0)} \ll a^2,$$

где W — скорость реакции; C_0 — концентрация лимитирующего вещества на поверхности зерна; D' — эффективный коэффициент диффузии этого вещества в порах катализатора; a — линейный размер зерна. При соблюдении этого условия слой, в котором происходит реакция, можно считать плоским, и уравнение диффузии для стационарной реакции записывается как

$$D'\frac{d^2C}{dx^2} + W(C) = 0.$$

При любом виде функции $W(C)$ уравнение легко интегрируется в квадратурах с помощью подстановки:

$$\frac{dC}{dx} = p,$$

$$\frac{d^2C}{dx^2} = \frac{dp}{dx} = p\frac{dp}{dC} = \frac{1}{2}\frac{d}{dC}p^2.$$

Отсюда общий интеграл имеет вид:

$$p = \sqrt{\frac{2}{D'}\int W(C)\,dC + \text{Const}}.$$

Вдали от поверхности концентрация стремится к постоянному значению, т. е. производная p — к нулю, откуда градиент концентрации у поверхности зерна выражается как:

$$\left.\frac{dC}{dx}\right|_{x=0} = \sqrt{\frac{2}{D'}\int W(C)\,dC}.$$

Диффузионный поток (равный макроскопической скорости реакции на единицу поверхности слоя) для единичного зерна находится в виде:

$$j = \sqrt{2D'\int W(C)\,dC}. \qquad \text{(II, 84)}$$

Одним из пределов интегрирования служит концентрация лимитирующего вещества на поверхности зерна. Это будет верхний предел, если лимитирующим является исходное вещество, и нижний — если продукт реакции. Вторым пределом интегрирования служит равновесная концентрация для обратимых и концентрация, отвечающая полному завершению реакции,— для необратимых реакций. Если скорость реакции зависит от концентрации лимитирующего вещества степенным образом, то интегрирование приводит к формуле (II,69) за исключением особого случая обратной пропорциональности ($n = -1$). Как уже отмечалось в главе I, именно этот особый случай очень часто встречается в процессах гетерогенного катализа, тормозящихся продуктом реак-

ции. Если скорость необратимой реакции выражается как

$$W(C)=\frac{k}{C}\,, \qquad \text{(II, 85)}$$

то интегрирование дает для макроскопической скорости реакции на единичном зерне выражение

$$j=\sqrt{2D'k\ln\frac{C_1}{C_0}}\,. \qquad \text{(II, 86)}$$

Здесь C_0 — концентрация продукта у поверхности зерна; C_1 — его концентрация при полном завершении реакции. Более важный случай обратимой реакции, тормозящейся продуктом, рассмотрели в наиболее полном виде Чередниченко и Темкин [39]. Полученные ими результаты относятся к двум случаям: когда обратная реакция имеет нулевой и первый порядок по продукту прямой реакции. В первом случае скорость реакции записывается как

$$W(C)=\frac{k_1}{C}-k_2, \qquad \text{(II, 87)}$$

во втором — как

$$W(C)=\frac{k_1}{C}-k_2C. \qquad \text{(II, 88)}$$

После выполнения интегрирования в формуле (II, 84) получаются выражения для макроскопической скорости реакции:

для первого случая

$$j=\sqrt{2D'k_1\left[\ln\frac{C_2}{C_0}-\left(1-\frac{C_0}{C_2}\right)\right]}, \qquad \text{(II, 89)}$$

для второго случая

$$j=\sqrt{D'k_1\left[\left(\frac{C_0}{C_2}\right)^2-\ln\left(\frac{C_0}{C_2}\right)^2-1\right]}. \qquad \text{(II, 90)}$$

В этих выражениях C_0 — концентрация тормозящего продукта у поверхности зерна; C_2 — его равновесная концентрация. Так как отношения концентраций не зависят от того, к какому объему эти концентрации отнесены, то в приведенных выражениях концентрации можно относить и не к объему зерна, а к полному объему слоя катализатора. Чередниченко и Темкин выполняют в дальнейшем интегрирование по длине слоя. Если обозначить посредством u относительный выход продукта, т. е. отношение концентрации его на выходе из слоя к равновесной концентрации, то для обратной реакции нулевого порядка получается:

$$\sqrt{D'k_1}=\frac{C_2}{\sqrt{2}SN\tau}\int_0^u\frac{du'}{\sqrt{u'-\ln u'-1}} \qquad \text{(II, 91)}$$

и для обратной реакции первого порядка:

$$\sqrt{D'k_1} = \frac{C_2}{SN\tau}\int_0^u \frac{du'}{\sqrt{(u')^2 - 2\ln u' - 1}}. \qquad \text{(II, 92)}$$

В этих формулах S — средняя площадь поверхности зерна; N — число зерен в единице объема слоя; τ — эффективное время контакта, т. е. отношение объема слоя к расходу газа за единицу времени; C_2 — равновесная концентрация продукта на единицу объема слоя. Если выход продукта мал, то интегралы в формулах (II,91) и (II,92) приближенно выражаются через табулированную функцию:

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-(z')^2} dz',$$

которая называется интегралом вероятности. В этом приближении формула (II, 91) принимает вид:

$$\sqrt{D'k_1} \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}\frac{1}{e}} C_2 \frac{1 - \operatorname{erf} z^*}{SN\tau}, \qquad \text{(II, 91a)}$$

где $z^* = \sqrt{-\ln(eu)}$, и формула (II, 92) — вид:

$$\sqrt{D'k_1} \approx \sqrt{\frac{\pi}{2e}} C_2 \frac{1 - \operatorname{erf} z^*}{SN\tau}, \qquad \text{(II, 92a)}$$

где $z^* = \sqrt{-\ln(\sqrt{eu})}$.

Формулы (II, 91а) или (II, 92а) позволяют по наблюденной в эксперименте зависимости выхода продукта от эффективного времени контакта сделать заключения о кинетике обратной реакции, а по его зависимости от температуры слоя — об энергии активации прямой реакции, если она тормозится продуктом. В цитированной работе рассмотрено также протекание реакции в области, переходной между кинетической и внутренней диффузионной. Важные результаты, относящиеся к этому кругу вопросов, были получены рядом авторов в более ранних работах [40—43].

НЕСТАЦИОНАРНАЯ ДИФФУЗИОННАЯ КИНЕТИКА И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ В РАДИАЦИОННОЙ ХИМИИ

До сих пор мы имели дело со стационарными или квазистационарными задачами. Для нестационарных процессов существенно усложняется математическая сторона вопроса. Нестационарные задачи диффузионной кинетики доступны аналитическому решению, как правило, лишь в тех случаях, когда они описываются линейными уравнениями, т. е. для реакций первого порядка. Рассмотрим прежде всего важный случай реакции реком-

бинации (второго порядка), где решение может быть получено только приближенными или численными методами. В данном случае речь идет уже не о гетерогенных, но о гомогенных реакциях.

Пусть в начальный момент $t = 0$ вследствие неоднородного в пространстве внешнего воздействия в объеме, который можно считать неограниченным, возникло некоторое распределение радикалов, свободных атомов или ионов. Если процессы диссоциации или ионизации имели импульсный характер, то в дальнейшем изменение концентрации атомов или ионов во времени и пространстве определяется только процессами диффузии и рекомбинации, которые описываются нелинейным уравнением в частных производных:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - \alpha n^2. \qquad \text{(II, 93)}$$

Здесь n — концентрация осколков (радикалов, свободных атомов или ионов); α — константа скорости реакции рекомбинации второго порядка * (ее часто называют коэффициентом рекомбинации). Нелинейное уравнение в частных производных (II,93) не поддается аналитическому решению. Для приближенного его решения широко используется простой метод, который еще в 1913 г. предложил Яффе [45]. В этом методе принимается, что пространственное распределение концентрации остается подобным самому себе и таким же, как и при диффузии без рекомбинации. Обычно рассматриваются задачи с цилиндрической или сферической симметрией, когда пространственное распределение является функцией от одной радиальной координаты r. Тогда зависимость концентрации от координаты и времени ищут в виде

$$n = N(t)\Psi(r, t), \qquad \text{(II, 94)}$$

где функция $\Psi(r, t)$ есть решение однородного уравнения

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D\Delta\Psi, \qquad \text{(II, 95)}$$

нормированное таким образом, что интеграл по всему бесконечному объему (или в цилиндрическом случае — на единицу длины цилиндра):

$$\int \Psi(r, t)\, d\omega = 1. \qquad \text{(II, 96)}$$

Для определения зависимости $N(t)$ от времени проще всего воспользоваться тем, что в силу принятой нормировки N есть полное число осколков во всем объеме, зависимость которого от времени

* Принимается, что исходная молекула распадается только на два осколка. В случае ионизации это означает, что образуются только однозарядные ионы.

определяется полным числом актов рекомбинации:

$$\frac{dN}{dt} = -\int \alpha n^2 \, d\omega = -\overline{\Psi^2} \cdot \alpha N^2, \qquad \text{(II, 97)}$$

где

$$\overline{\Psi^2} \equiv \int \Psi^2 \, d\omega.$$

Последняя величина является известной функцией времени, так что уравнение (II, 97) легко интегрируется и после подстановки в формулу (II, 94) дает приближенный вид распределения концентраций. Так, для цилиндрического случая, который рассматривал Яффе, нормированное решение однородного уравнения (II, 95) имеет вид:

$$\Psi = \frac{1}{\pi (4Dt + b^2)} e^{-\frac{r^2}{4Dt+b^2}}.$$

Константа интегрирования b характеризует размытость начального распределения. В этом случае

$$\overline{\Psi^2} = \int_0^\infty \frac{2r\,dr}{\pi (4Dt + b^2)^2} e^{-\frac{2r^2}{4Dt+b^2}} = \int_0^\infty \frac{e^{-x}\,dx}{2\pi (4Dt + b^2)} = \frac{1}{2\pi (4Dt + b^2)}.$$

Уравнение (II, 97) для цилиндрического случая принимает вид:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\alpha N^2}{2\pi (4Dt + b^2)}.$$

Это уравнение легко интегрируется и дает:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \ln\left(1 + \frac{4Dt}{b^2}\right)}.$$

Отсюда для распределения концентрации получается окончательно:

$$n = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \ln\left(1 + \frac{4Dt}{b^2}\right)} \cdot \frac{e^{-\frac{r^2}{4Dt+b^2}}}{\pi (4Dt + b^2)}.$$

Этот результат справедлив при условии, если начальное распределение при $t = 0$ имело вид:

$$n = \frac{N_0}{\pi b^2} e^{-r^2/b^2}.$$

Предположение о неоднородной в пространстве начальной концентрации реализуется в процессах радиационной химии, где осколки образуются под действием отдельных ионизующих частиц. Цилиндрическая симметрия отвечает допущению, что начальная

ионизация происходит вдоль линейного пути (трека) ионизующей частицы. Влияние начальной неоднородности называют иногда эффектом трека. Аналогичным образом рассматривается и сферический случай [46], отвечающий представлению об отдельных очагах ионизации.

В сферическом случае:

$$\Psi = \frac{1}{\pi^{3/2}(4Dt + b^2)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt+b^2}},$$

откуда

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\alpha N^2}{[2\pi(4Dt + b^2)]^{3/2}}.$$

Интегрирование дает:

$$N = \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{2Db(2\pi)^{3/2}}\left(1 - \frac{b}{\sqrt{4Dt + b^2}}\right)}.$$

Дальнейшее развитие изложенного метода дано в работах Ли [47], Фрике [48] и ряда других авторов *. Фрике применил тот же метод к исследованию вопроса о действии растворенных веществ, являющихся акцепторами радикалов, на радиолиз воды. В этом случае уравнение диффузионной кинетики имеет вид:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n - \alpha n^2 - \beta C n, \qquad \text{(II, 93а)}$$

где C — концентрация акцептора. Полагая

$$n = N(t)\Psi(r, t),$$

где нормированная функция Ψ имеет приведенный выше вид для цилиндрического и сферического случаев, находят изменение общего числа осколков как

$$\frac{dN}{dt} = -\int(\alpha n^2 + \beta n C)\, d\omega.$$

Действуя аналогично предыдущему, получают для N обыкновенное дифференциальное уравнение типа Риккати, решение которого удается выразить через табулированные функции. Так, для сферического случая получается уравнение

$$\frac{dN}{dx} = -A\frac{N^2}{x^{3/2}} - BN,$$

где

$$x = \frac{4Dt + b^2}{b^2};\quad A = \frac{\alpha}{4bD(2\pi)^{3/2}};\quad B = \frac{\beta b^2 C}{4D}.$$

* Обширный обзор литературы можно найти в книге Верещинского и Пикаева [49].

Решение этого уравнения имеет вид:

$$N = \frac{N_0 e^{B(1-x)}}{1 + N_0 A \int_1^x \frac{e^{B(1-x)}}{x^{3/2}} dx}.$$

Входящий сюда интеграл удается выразить через интеграл вероятности. Для цилиндрического случая решение выражается через интегральные показательные функции.

Конечным результатом расчета является вычисление доли радикалов, захваченных акцептором после полного завершения рекомбинации:

$$I_s = \frac{1}{N_0} \int_0^\infty dt \int \beta C n \, d\omega.$$

Флендерс и Фрике [50] сопоставили приближенный метод с точным решением уравнения (II, 93а) на электронной вычислительной машине. Интересно отметить, что и здесь расчеты удалось упростить, исходя из вида приближенного решения. Дело в том, что интегрирование в бесконечном интервале изменения радиуса и времени связано с определенными вычислительными трудностями, которые устраняют, вводя вместо r и t новые переменные:

$$R = \exp\left[-\frac{r^2/b^2}{1 + \frac{4Dt}{b^2}}\right],$$

$$T = \left[1 + \frac{4Dt}{b^2}\right]^{-1/\varepsilon},$$

где $\varepsilon = 1$ для цилиндрического и $\varepsilon = 2$ для сферического случая. Новые переменные не только безразмерны, но и имеют ограниченные интервалы изменения, что сильно облегчает расчеты. Легко видеть, что вид этих переменных продиктован видом приближенного решения.

Сравнение с численными расчетами показало, что приближенный метод правильно передает общий ход зависимостей, но всегда занижает долю радикалов, захваченных акцептором, причем ошибка в отдельных случаях может доходить до 30%. Ошибка, естественно, тем больше, чем выше скорости реакций по сравнению со скоростью диффузии.

При сравнении с экспериментом комбинируют решения для сферического и цилиндрического случаев. Начальная стадия процесса рассчитывается для сферических очагов, расположенных на известных расстояниях вдоль трека. После того, как эквивалентный радиус реакционной зоны $b_1 = \sqrt{4Dt + b^2}$ достигнет половины начального расстояния между очагами, используют

формулы для цилиндрического случая, считая, что очаги слились в один цилиндрический трек. Изложенный приближенный метод решения нестационарных задач диффузионной кинетики естественно обобщается на любой вид кинетических уравнений и может, конечно, быть применен не только в радиационной химии, но и во всех случаях, где начальное распределение концентраций существенно неоднородно. Он является прямым аналогом метода равнодоступной поверхности, так как в основе его лежит та же идея раздельного описания диффузии и кинетики.

ОПЕРАТОРНЫЙ МЕТОД В НЕСТАЦИОНАРНОЙ ДИФФУЗИОННОЙ КИНЕТИКЕ

Аналитические решения задач, сводящихся к линейным дифференциальным уравнениям с линейными граничными условиями, удобно получать с помощью операторного метода (преобразования Лапласа). Сущность метода заключается в том, что функции (оригиналу) приводится в соответствие другая функция (изображение), для которой операция дифференцирования заменяется умножением, а интегрирование — делением на независимую переменную. Таким образом, обыкновенным дифференциальным уравнениям для оригиналов отвечают алгебраические уравнения для изображений, а уравнениям в частных производных для оригиналов — обыкновенные дифференциальные уравнения для изображений. Оригиналы и их изображения связаны между собой формулами прямого и обратного преобразования Лапласа. Изображение функции $F(t)$ по Лапласу определяется как*

$$F^*(s) = \int_0^\infty F(t)\, e^{-st}\, dt.$$

Вспомогательная переменная s называется лапласовской переменной и имеет размерность $1/t$. Большим значениям t отвечают малые значения s и наоборот. Переход от изображения к оригиналу совершается с помощью аналитического продолжения переменной s в комплексную область по формуле обратного преобразования Лапласа, которая имеет общий вид:

$$F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\varepsilon - i\infty}^{\varepsilon + i\infty} F^*(s)\, e^{st}\, ds.$$

Здесь интегрирование ведется вдоль бесконечной прямой, параллельной мнимой оси и сдвинутой относительно нее вправо так, чтобы все особые точки подынтегральной функции лежали левее

* В главе V изображение будем отмечать не звездочкой, а чертой сверху (формулы (V, 66) и след.).

этой прямой. Конкретные формулы для нахождения функций по их изображениям получаются методами теории функций комплексного переменного (контурное интегрирование). Результаты приводятся в виде таблиц в ряде руководств и справочников, так что практическое применение операторного метода не требует в большинстве случаев знакомства с теорией функций комплексного переменного и самостоятельного выполнения контурного интегрирования. По историческим причинам вместо изображений по Лапласу в справочниках часто приводятся изображения по Хэвисайду *, определяемые как

$$s\int_0^\infty F(t)\,e^{-st}\,dt \equiv sF^*(s).$$

Как видно из этого определения, изображение по Хэвисайду равно просто изображению по Лапласу, умноженному на переменную s. Мы будем пользоваться только изображениями по Лапласу.

Переход от оригинала к изображению обозначается символом:

$$F(t) \to F^*(s).$$

Изображение производной получается умножением изображения функции на переменную s и вычитанием значения функции при $t = 0$:

$$\frac{\partial F}{\partial t} \to sF(s) - F(0).$$

Многократным повторением этой операции легко получить операторные формулы для высших производных. В диффузионной кинетике операторный метод используется для решения нестационарного уравнения диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C.$$

Преобразование Лапласа по времени приводит к уравнению для изображения C^*:

$$D\Delta C^* - sC^* + C_0 = 0, \qquad \text{(II, 98)}$$

где C_0 — начальное пространственное распределение концентраций. Таким образом, нестационарная задача сводится к стационарной.

Решение легко довести до конца для симметричных задач, зависящих только от одной пространственной координаты. Рассмот-

* Изображения по Хэвисайду иногда называют изображениями по Карсону, или по Карсону — Хэвисайду, а изображения по Лапласу — изображениями по Лапласу — Карсону. Раньше чем пользоваться таблицей изображений, рекомендуется проверить, какое определение изображения принято ее составителем.

рим одномерный случай (плоская задача), когда все величины зависят только от координаты x. Уравнение для изображения принимает вид:

$$D\frac{d^2C^*}{dx^2} - sC^* + C_0(x) = 0, \qquad \text{(II, 98а)}$$

где $C_0(x)$ — заданное начальное распределение концентраций. Это уравнение проще всего решить подстановкой:

$$C^* = A(x)e^{-qx}, \qquad \text{(II, 99)}$$

где q — положительное значение квадратного корня:

$$q = \sqrt{\frac{s}{D}}.$$

Для функции $A(x)$ получается уравнение

$$A'' - 2qA' = -\frac{1}{D}C_0(x)e^{qx}.$$

По отношению к производной A' — это уравнение первого порядка и решается стандартным методом. После этого для функции $A(x)$ получается выражение в виде двойного интеграла, которое после перемены порядка интегрирования и подстановки в формулу (II, 99) дает общее решение уравнения (II, 98а):

$$C^*(s, x) = \frac{1}{qD}\int_0^x C_0(\xi)\,\mathrm{sh}\,q(x-\xi)d\xi + \frac{K}{qD}\,\mathrm{sh}\,qx + \frac{K'}{2qD}e^{-qx}. \qquad \text{(II, 100)}$$

Здесь K и K' — постоянные интегрирования, определяемые из граничных условий. Выражая гиперболические функции через экспоненты, можно представить формулу (II, 100) в не столь изящном, но зато более наглядном виде:

$$C^*(s, x) = \frac{e^{qx}}{2qD}\left(K - \int_0^x C_0(\xi)e^{-q\xi}d\xi\right) + \frac{e^{-qx}}{2qD}\left(K - K' - \int_0^x C_0(\xi)e^{q\xi}d\xi\right). \qquad \text{(II, 100а)}$$

Если начальная концентрация C_0 постоянна по всему рассматриваемому объему, то операторное решение принимает простой вид:

$$C^*(s, x) = Ae^{qx} + Be^{-qx} = A'\,\mathrm{ch}\,qx + B'\,\mathrm{sh}\,qx. \qquad \text{(II, 100б)}$$

Начальная стадия диффузионного процесса для тела любой формы может быть описана уравнением (II, 98а), если начальные и граничные условия одинаковы по всей поверхности. Пока глубина проникновения мала, можно пользоваться приближенной моделью бесконечного полупространства. Для этой модели коэффициент при e^{qx} в решении (II, 100а) должен обращаться в нуль

при $x \to \infty$, откуда и находится одна из постоянных интегрирования:

$$K = \int_0^\infty C_0(\xi)\, e^{-q\xi}\, d\xi \quad \text{или} \quad A = 0.$$

Постоянная K' определяется из граничного условия на поверхности (при $x = 0$).

Решение (II, 100) уравнения (II, 98а) может быть применено также и для описания диффузии в плоском слое, если толщина его мала в сравнении с остальными размерами. Слой рассматривается при этом как неограниченная плоскопараллельная пластина и постоянные интегрирования находятся из граничных условий на ограничивающих ее плоскостях. Сферическая задача сводится к плоской посредством подстановки $\psi = rC$.

Заметим, что можно находить в операторной форме выражения для таких величин, как диффузионный поток и его интеграл по времени (т. е. полное количество продиффундировавшего вещества), и обращением их получать сразу конечные результаты, не выписывая в явной форме распределение концентраций. Из формулы (II, 100) получается изображение диффузионного потока:

$$j^* = -D \left.\frac{dC^*}{dx}\right|_{x=0} = \frac{1}{2} K' - K$$

или для бесконечного полупространства:

$$j^* = \frac{1}{2} K' - \int_0^\infty C_0(\xi)\, e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}\,\xi}\, d\xi.$$

Полное количество вещества M, продиффундировавшее за время t, найдется интегрированием потока от нуля до t, чему в операторной форме отвечает просто деление на s. Отсюда

$$M^* = \frac{1}{2s} K' - \frac{K}{s}.$$

После того как постоянные K и K' определены из конкретного граничного условия, обращение этих формул позволяет получить выражения для потока и его интеграла в явном виде.

Сводка формул операторного метода

Для получения конкретных результатов нужно иметь формулы, связывающие изображения, и оригиналы для конкретных функций. Обширные таблицы изображений имеются в различных справочниках и монографиях. Наиболее удобна для решения диффузионных задач таблица, приведенная в монографии Лыкова [51]. Мы дадим здесь только важнейшие формулы, необходимые для решения задач диффузионной кинетики.

1. Степенная функция обращается по формуле

$$t^n \to \Gamma(n+1)\, s^{-(n+1)}.$$

Здесь Γ — гамма-функция; основное ее свойство: $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$. Формула справедлива при $n > -1$ (в случае комплексного показателя n его действительная часть должна удовлетворять тому же условию).

Частные случаи этой формулы:

$$1 \to \frac{1}{s},$$

$$t \to \frac{1}{s^2},$$

$$\frac{1}{\sqrt{t}} \to \sqrt{\frac{\pi}{s}},$$

$$\sqrt{t} \to \frac{\sqrt{\pi}}{2} s^{-3/2}.$$

2. При решении нестационарного уравнения диффузии приходится иметь дело с трансцендентными функциями, которые выражаются через интеграл вероятности (функцию ошибок). В литературе используются различные наименования и обозначения для этих функций, что может повести к недоразумениям. Мы будем пользоваться следующими обозначениями:

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-x^2}\, dx.$$

Эту функцию мы будем называть первой формой интеграла вероятности. Для сокращения формул используется и тождественно связанная с ней функция:

$$\operatorname{erfc} z \equiv 1 - \operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-x^2}\, dx,$$

которую мы будем называть второй формой интеграла вероятности *. Множитель $2/\sqrt{\pi}$ вводится для нормировки:

$$z = 0;\ \operatorname{erf} z = 0;\ \operatorname{erfc} z = 1,$$

$$z = \infty;\ \operatorname{erf} z = 1;\ \operatorname{erfc} z = 0.$$

---

* При пользовании формулами и таблицами изображений нужно быть внимательным, чтобы сходство в обозначениях этих функций не повело к недоразумениям.

Основные свойства этих функций:
производная:

$$\frac{d}{dz}\operatorname{erf} z = -\frac{d}{dz}\operatorname{erfc} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2},$$

интеграл:

$$\int_z^\infty \operatorname{erfc} x\, dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} - z \operatorname{erfc} z.$$

Разложение в ряд для малых z:

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(z - \frac{z^3}{3} + \frac{z^5}{10} - \cdots\right).$$

Асимптотическое разложение для больших z находится последовательным интегрированием по частям с использованием тождества:

$$e^{-x^2} dx \equiv -\frac{de^{-x^2}}{2x},$$

таким образом получается асимптотический ряд:

$$\operatorname{erfc} z \approx \frac{e^{-z^2}}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{z} - \frac{1}{2z^3} + \frac{3}{4z^5} - \cdots\right).$$

Отсюда видно, что вторая форма интеграла вероятности уменьшается с ростом аргумента быстрее, чем функция e^{-z^2}.

В некоторых задачах в решение входит интеграл вероятности от мнимого аргумента или функция Крампа, которая определяется как

$$\Phi(z) = \frac{1}{i}\operatorname{erf}(iz) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{x^2} dx.$$

Разложение этой функции в ряд для малых z:

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(z + \frac{z^3}{3} + \frac{z^5}{10} + \cdots\right).$$

Асимптотическое разложение при больших z имеет вид:

$$\Phi(z) \approx \frac{e^{z^2}}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{z} + \frac{1}{2z^3} + \frac{3}{4z^5} + \cdots\right).$$

Отсюда видно, что функция Крампа возрастает с увеличением аргумента медленнее, чем функция e^{z^2}.

В диффузионных задачах чаще всего приходится встречаться с функциями типа интеграла вероятности от аргумента $z = \frac{a}{2\sqrt{t}}$.

При этом преобразование Лапласа делается по переменной t; величина a рассматривается как параметр. Изображения рассматриваемых функций получаются, исходя из соотношений, которые легко проверить:

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \int_0^\infty e^{-\left(u-\frac{a}{u}\right)^2} du = \int_0^\infty e^{-\left(u-\frac{1}{u}\right)^2} du =$$

$$= a\int_0^\infty e^{-\left(u-\frac{a}{u}\right)^2} \frac{du}{u^2} = a\int_0^\infty e^{\left(bu-\frac{a}{u}\right)^2} \frac{du}{u^2}.$$

Для вывода этой формулы проще всего заменить в первом интеграле переменную u на a/u и сложить полученные выражения. Первый интеграл не зависит от параметра a, последний — от b. Непосредственно отсюда находится изображение первой производной (подынтегральной функции) интеграла вероятности:

$$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{a^2}{4t}} \to \frac{1}{\sqrt{s}} e^{-a\sqrt{s}}.$$

Последовательным интегрированием по параметру a получаются изображения интеграла вероятности и интегралов от него, а последовательным дифференцированием по тому же параметру — изображения производных высших порядков.

3. Если изображение как функция от лапласовской переменной s не имеет других особых точек, кроме простых полюсов, и может быть представлено в виде отношения двух функций:

$$F^*(s) = \frac{\varphi(s)}{\psi(s)},$$

то оригинал можно найти по теореме вычетов в виде ряда:

$$F(t) = \sum_n \frac{\varphi(s_n)}{\psi'(s_n)} e^{-s_n t},$$

где штрих означает дифференцирование по s; s_n — корни (вообще говоря, комплексные) уравнения

$$\psi(s) = 0.$$

При решении уравнений в частных производных такой ряд совпадает с разложением по собственным функциям, которое получается методом Фурье. Преимущество операторного метода заключается в том, что он дает общее выражение для изображения, из которого можно получать приближенные результаты для различных предельных случаев и прежде всего для начальной стадии процесса, когда разложения по собственным функциям плохо сходятся.

Таблица 3

Изображение	Оригинал
$\frac{1}{s-a}$	e^{at}
$\frac{1}{s+a}$	e^{-at}
$\frac{1}{\sqrt{s}+a}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - ae^{a^2t}\operatorname{erfc}(a\sqrt{t})$
$\frac{\sqrt{s}}{s-a}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} + \sqrt{a}e^{at}\operatorname{erf}(\sqrt{at})$
$\frac{\sqrt{s}}{s+a}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - \sqrt{a}e^{-at}\Phi(\sqrt{at})$
$\frac{1}{\sqrt{s}(s+a)}$	$\frac{1}{\sqrt{a}} \cdot e^{-at}\Phi(\sqrt{at})$
$\frac{1}{\sqrt{s}(\sqrt{s}+a)}$	$e^{a^2t}\operatorname{erfc}(a\sqrt{t})$
$\frac{1}{s\sqrt{s}(\sqrt{s}+a)}$	$\frac{2}{a}\sqrt{\frac{t}{\pi}} + \frac{1}{a^2}[e^{a^2t}\operatorname{erfc}(a\sqrt{t}) - 1]$
$\frac{1}{\sqrt{s}}e^{-a\sqrt{s}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}e^{-\frac{a^2}{4t}}$
$e^{-a\sqrt{s}}$	$\frac{a}{2\sqrt{\pi t^3}}e^{-\frac{a^2}{4t}}$
$\frac{1}{s}e^{-a\sqrt{s}}$	$\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right)$
$\frac{1}{s\sqrt{s}}e^{-a\sqrt{s}}$	$2\sqrt{\frac{t}{\pi}}e^{-\frac{a^2}{4t}} - a\operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2\sqrt{t}}\right)$
$\frac{1}{\sqrt{s}(\sqrt{s}+b)}e^{-a\sqrt{s}}$	$e^{ab+b^2t}\operatorname{erfc}\left(b\sqrt{t} + \frac{a}{2\sqrt{t}}\right)$

4. Если изображение может быть представлено в виде произведения двух функций, оригиналы которых известны, то для обращения можно воспользоваться теоремой о свертке (теорема Бореля), согласно которой

$$\int_0^t F_1(\xi)\,F_2(t-\xi)\,d\xi \to F_1^*(s)\,F_2^*(s).$$

5. Изображение интеграла равно изображению подынтегральной функции, деленному на лапласовскую переменную:

$$\int_0^t F(t)\,dt \to \frac{F^*(s)}{s}.$$

На стр. 127 приведена краткая таблица изображений, которые понадобятся нам в дальнейшем. Параметр a считается положительным.

Более подробные таблицы можно найти в монографиях Лыкова [51] и Крэнка [55].

Бесконечное полупространство с нулевым начальным условием

В качестве простейшего примера применения операторного метода рассмотрим диффузию в бесконечное полупространство, полагая, что начальная концентрация $C_0 = 0$ везде, кроме ограничивающей плоскости, на которой задано граничное условие. Модель бесконечного полупространства является хорошим приближением для тел любой формы в начальной стадии процесса, пока глубина проникновения мала в сравнении с размерами тела и с радиусом кривизны поверхности. Выражение для изображения (II, 100б) принимает при этом простой вид:

$$C^* = Be^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \qquad (II, 101)$$

Принятое здесь начальное условие непосредственно описывает диффузию от поверхности в объем. В диффузионной кинетике часто приходится встречаться с обратной ситуацией: вещество с начальной концентрацией C_0 диффундирует из рассматриваемого объема и расходуется на ограничивающей его поверхности. Для любого начального распределения концентрации $C_0(x)$ задача может быть решена с помощью формулы (II, 100). Но если начальная концентрация C_0 постоянна по объему, то можно воспользоваться результатами решения задачи с нулевым начальным условием, заменив в них текущую концентрацию C на величину

$$\widetilde{C} = C_0 - C.$$

При этом, только сохранив направление координаты x от поверхности в объем, придется считать диффузионный поток положительным, когда он направлен в сторону отрицательных значений x, т. е. принять правило знаков, обратное обычному:

$$j = D\frac{\partial C}{\partial x} = -D\frac{\partial \widetilde{C}}{\partial x}.$$

Рассмотрим три конкретных варианта граничных условий, имеющих применение в диффузионной кинетике. В каждом из них получим результаты для диффузии в объем и из объема.

Постоянное граничное условие (диффузионная область)

В диффузионной области концентрация на поверхности постоянна: при $x = 0$, $C = C_1 = \text{Const}$; $C_1^* = \frac{C_1}{s}$. В этом случае формула (II, 101) переходит в

$$C^* = \frac{C_1}{s} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \qquad \text{(II, 101а)}$$

Обращая преобразование Лапласа, получим полное решение задачи для диффузии в объем:

$$C = C_1 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \qquad \text{(II, 101б)}$$

Диффузионный поток может быть найден двумя путями. Прямое дифференцирование формулы (II, 101б) дает:

$$j = -D\frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\, C_1. \qquad \text{(II, 102)}$$

Еще проще получить из формулы (II, 101а) изображение диффузионного потока:

$$j^* = -D\frac{\partial C^*}{\partial x}\Big|_{x=0} = \sqrt{\frac{D}{s}}\, C_1.$$

Отсюда по формуле обращения получается результат (II, 102).

Для диффузии из объема при начальной концентрации C_0 и граничном условии $C_1 = 0$ можно воспользоваться теми же результатами заменив C на $\widetilde{C} = C_0 - C$.

Граничное условие для нее примет вид: при $x = 0$, $\widetilde{C}_1 = C_0$, т. е. в формулах (II, 101б) и (II, 102) надо заменить C на $\widetilde{C}$ и C_1 на C_0. Таким образом, для начальной стадии нестационарного протекания необратимой реакции в диффузионной области распределение концентрации имеет вид:

$$C = C_0 \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \text{(II, 101в)}$$

(напоминаем, что $1 - \operatorname{erfc} z = \operatorname{erf} z$).

Выражение диффузионного потока сохранит вид (II, 102), если только считать его положительным, когда он направлен в сторону уменьшения координаты x.

Экспоненциальное граничное условие

Операторный метод очень удобен для решения задач с переменным граничным условием. Пусть, например, концентрация на границе меняется со временем по экспоненциальному закону:

$$C_1 = C_1^0 e^{-\alpha t}.$$

Изображение этой функции согласно таблице:

$$C_1^* = \frac{C_1^0}{s+a}.$$

Для начальной стадии процесса объем, непосредственно прилегающий к границе, можно рассматривать как бесконечное полупространство.

Рассмотрим два простейших случая: диффузию в объем и диффузию из объема. Для диффузии в объем положим начальную концентрацию везде, кроме границы, равной нулю, и можем непосредственно воспользоваться решением (II, 101), которое примет вид:

$$C^* = \frac{C_1^0}{s+a} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}.$$

В задаче о диффузии из объема положим начальную концентрацию постоянной в пространстве: $C_0 = C_1^0$. Как и выше, можем свести ее к задаче с нулевым граничным условием, введя вспомогательную функцию:

$$\widetilde{C} = C_0 - C.$$

Ее изображение:

$$\widetilde{C}^* = \frac{C_0}{s} - C^*,$$

откуда на границе:

$$\widetilde{C}_1^* = \frac{C_0}{s} - C_1^* = \frac{a}{s(s+a)} C_0,$$

после чего решение (II, 101) примет вид:

$$C^* = C_0 \frac{a}{s(s+a)} e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}.$$

Мы не приводим обращения этих функций, имеющие довольно громоздкий вид. Найдем непосредственно изображение диффузионного потока и его обращение.

Для диффузии в объем:

$$j^* = C_1^0 \frac{\sqrt{Ds}}{s+a},$$

$$j = C_1^0 \left[\sqrt{\frac{D}{\pi t}} - \sqrt{aD} e^{-at} \Phi(\sqrt{at}) \right]; \qquad \text{(II, 103)}$$

для диффузии из объема *:

$$j^* = C_0 \frac{a\sqrt{D}}{\sqrt{s}(s+a)},$$

$$j = C_0 \sqrt{aD} e^{-at} \Phi(\sqrt{at}). \qquad \text{(II, 103а)}$$

Здесь Ф — функция Крампа (интеграл вероятности от мнимого аргумента). В случае диффузии в объем диффузионный поток с течением времени меняет знак, что вполне естественно, так как концентрация на границе становится меньше, чем внутри.

В начальной стадии процесс в случае диффузии в объем протекает так же, как и при постоянном граничном условии. В случае диффузии из объема, где в начальный момент отсутствует скачок концентрации, диффузионный поток в начальной стадии оказывается пропорциональным корню из времени: разложение формулы (II, 103а) в ряд по степеням $\sqrt{at}$ дает:

$$j = 2aC_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} + \cdots.$$

Интегрирование диффузионного потока по времени

Часто бывает нужно найти полное количество вещества M, продиффундировавшее за время t, т. е. интеграл от диффузионного потока по времени. Операторный метод позволяет чрезвычайно легко решить эту задачу в операторной форме. Для этого достаточно разделить изображение диффузионного потока на лапласовскую переменную s:

$$M^* = \frac{j^*}{s}.$$

Полученное изображение обращается по таблицам.

Для постоянного граничного условия диффузионный поток интегрируется элементарно. Для экспоненциального граничного условия только что изложенный метод дает

для диффузии в объем:

$$M = C_0 \sqrt{\frac{D}{a}} e^{-at} \Phi(\sqrt{at});$$

для диффузии из объема:

$$M = C_0 \sqrt{D} \left[2\sqrt{\frac{t}{\pi}} - \frac{1}{\sqrt{a}} e^{-at} \Phi(\sqrt{at}) \right].$$

---

* Так как координата x отсчитывается от поверхности в объем, то здесь поток считается положительным, когда он направлен в сторону отрицательных значений x.

Разложение в ряд для малых at дает для диффузии в объем:

$$M \approx 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}};$$

для диффузии из объема:

$$M \approx \frac{4}{3} C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi}} at^{3/2}.$$

При больших значениях at в первом случае M проходит через максимум и стремится к нулю, так как вещество, пришедшее в объем, возвращается наружу. Во втором же случае M, естественно, неограниченно возрастает, как и при $C_1 = 0$. Для ограниченного тела интеграл от потока во втором случае стремится с увеличением времени к конечному значению, которое равно полному запасу вещества.

Граничное условие первого порядка (переходная область)

Перейдем теперь к основной задаче нестационарной диффузионной кинетики. Пусть в начальный момент $t = 0$ на поверхности начинается реакция. В прилегающем объеме равномерно распределено реагирующее вещество с концентрацией C_0. Для начальной стадии объем можно рассматривать как бесконечное полупространство. Скорость реакции на поверхности зависит от концентрации реагирующего вещества C_1 на этой поверхности. Операторный метод применим непосредственно только к линейным граничным условиям, т. е. к реакции первого порядка. Тогда граничное условие при $x = 0$ имеет вид *:

$$D \frac{\partial C}{\partial x}\Big|_{x=0} = kC_1, \qquad \text{(II, 104)}$$

где k — константа скорости реакции. Решение проще искать для функции: $\bar{C} = C_0 - C$, которая удовлетворяет тому же дифференциальному уравнению, что и концентрация C, но с простым начальным условием: при $t = 0$, $\bar{C} = 0$. Следовательно, ее изображение имеет вид:

$$\tilde{C}^* = \tilde{C}_1^* e^{-\sqrt{\frac{s}{D}} x}.$$

---

* Координату x удобно отсчитывать от границы в положительную сторону. Тогда диффузионный поток следует считать положительным, если он направлен в сторону уменьшения x, т. е. принять правило знаков, обратное обычному: $j = D$ grad C.

Граничное условие для функции $\widetilde{C}$:

$$-D\frac{\partial\widetilde{C}}{\partial x}\Big|_{x=0}=k(C_0-\widetilde{C}_1), \qquad \text{(II, 104a)}$$

что в операторной форме примет вид:

$$\sqrt{Ds}\,\widetilde{C}_1^*=k\left(\frac{C_0}{s}-\widetilde{C}_1^*\right).$$

Отсюда значение изображения на границе:

$$\widetilde{C}_1^*=\frac{kC_0}{s(k+\sqrt{Ds})}=C_0\frac{k/\sqrt{D}}{s(\sqrt{s}+k/\sqrt{D})}$$

и решение задачи в операторной форме:

$$\widetilde{C}^*=C_0\frac{k/\sqrt{D}}{s(\sqrt{s}+k/\sqrt{D})}e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x}. \qquad \text{(II, 105)}$$

Обращение преобразования Лапласа приводит к результату:

$$\widetilde{C}=C_0\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)-e^{\frac{k}{D}x+\frac{k^2}{D}t}\operatorname{erfc}\left(k\sqrt{\frac{t}{D}}+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right], \qquad \text{(II, 106)}$$

откуда распределение концентрации:

$$C=C_0\left[\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)+e^{\frac{k}{D}x+\frac{k^2}{D}t}\operatorname{erfc}\left(k\sqrt{\frac{t}{D}}+\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]. \qquad \text{(II, 106a)}$$

Диффузионный поток на границе, равный макроскопической скорости реакции, находится дифференцированием этой формулы:

$$j=kC_0e^{\frac{k^2t}{D}}\operatorname{erfc}\left(k\sqrt{\frac{t}{D}}\right). \qquad \text{(II, 107)}$$

Тот же результат можно получить более простым путем, если найти сначала из (II, 105) изображение диффузионного потока:

$$j^*=\frac{kC_0}{\sqrt{s}(\sqrt{s}+k/\sqrt{D})}. \qquad \text{(II, 105a)}$$

Характерная особенность рассматриваемой задачи заключается в том, что переход из кинетической области в диффузионную совершается во времени. В начальный момент $t=0$ формула (II, 107) дает:

$$j=kC_0,$$

т. е. реакция протекает в кинетической области. Это и естественно, так как при принятых начальных условиях градиент концентрации и скорость диффузии у поверхности в начальный момент

были бесконечны. Как мы видели, вторая форма интеграла вероятности уменьшается с возрастанием аргумента z быстрее, чем e^{-z^2}. Поэтому макроскопическая скорость реакции по формуле (II, 107) уменьшается со временем. В пределе, при больших

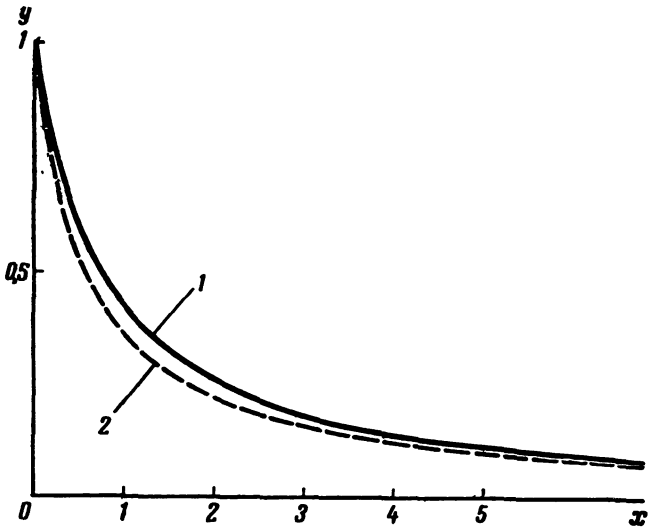


Рис. 17. Нестационарная диффузионная кинетика

Кривая 1 построена по точной формуле (II, 107); *кривая 2 — по приближенной* (квазистационарной) формуле (II, 108); по оси абсцисс $x = k\sqrt{tD}$; по оси ординат $y = j/kC_0$

значениях времени, ограничиваясь первым членом асимптотического разложения, получим:

$$j \approx C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}},$$

что совпадает с формулой (II, 102). Таким образом, с течением времени процесс переходит из кинетической области в диффузионную, что и естественно, так как градиент концентрации сглаживается и скорость диффузии уменьшается.

Как видно из формулы (II, 102), для нестационарной диффузии в неподвижной среде коэффициент массоотдачи явным образом зависит от времени и выражается как

$$\beta = \sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Для приближенного описания процесса можно воспользоваться квазистационарным методом, аналогичным методу равнодоступной поверхности в стационарных задачах, и полагать диффу-

зионный поток равным

$$j = \beta (C_0 - C_1) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_0 - C_1).$$

Приравнивая это выражение скорости реакции на поверхности, получим уравнение для определения C_1, пригодное при любом виде кинетики. Для реакции первого порядка получится приближенная формула

$$j = \frac{kC_0}{1 + k\sqrt{\frac{\pi t}{D}}}, \qquad \text{(II, 108)}$$

аналогичная формуле сложения сопротивлений (II, 7). Эта формула хорошо апроксимирует точный результат (II, 107).

Операторные формулы для тел конечного размера

Для тел конечного размера операторный метод дает в явном виде только операторную формулу (выражение для изображения). Но из этой формулы можно получать решения в виде рядов, хорошо сходящихся в различных предельных случаях. Рассмотрим в качестве примера бесконечную плоскопараллельную пластину с начальной равномерной концентрацией C_0. Для функции

$$\tilde{C} = C_0 - C$$

общее решение будет иметь вид (II, 100б), что при $\tilde{C}_0 = 0$ и симметричных граничных условиях сведется к

$$\tilde{C}^* = A' \operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{D}}\, x. \qquad \text{(II, 109)}$$

Здесь координата x отсчитывается от середины пластины; полуширину ее будем обозначать посредством R.

В диффузионной области граничное условие имеет вид: при $x = \pm R$; $\tilde{C} = C_0$; $\tilde{C}^* = \frac{C_0}{s}$, откуда

$$A' = \frac{C_0}{s \operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{D}}\, R},$$

и решение принимает операторный вид:

$$\tilde{C}^* = \frac{C_0 \operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{D}}\, x}{s \operatorname{ch} \sqrt{\frac{s}{D}}\, R}. \qquad \text{(II, 110)}$$

Обращение по теореме вычетов дает результат в виде ряда Фурье, так как корни знаменателя (кроме $s = 0$) мнимые:

$$\sqrt{\frac{s_n}{D}}R = i(-1)^n \frac{2n+1}{2}\pi.$$

Таким образом, гиперболические функции переходят в тригонометрические и получающийся ряд совпадает с (II, 21). Для начальной стадии процесса ряд Фурье плохо сходится, и удобнее пользоваться другим разложением, пригодным для больших значений s, т. е. малых t. Функция $1/\mathrm{ch}\, z$ может быть разложена в геометрическую прогрессию по степеням e^{-z}:

$$\frac{1}{\mathrm{ch}\, z} = \frac{2e^{-z}}{1-e^{-2z}} = 2e^{-z}(1 + e^{-2z} + e^{-4z} + \cdots).$$

С помощью этого разложения операторная формула приводится к виду:

$$\widetilde{C}^* = \frac{C_0}{s}\left[e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(R-x)} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(R+x)} + \right.$$

$$\left. + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(4R-x)} + e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(4R+x)} + \cdots\right]. \qquad \text{(II, 111)}$$

Обращение первого члена дает результат, совпадающий с формулой для бесконечного полупространства, если заменить $(R - x)$ на x, т. е. отсчитывать координату не от середины, а от края пластины. Следующие члены обращаются по той же формуле и дают ряд, каждый член которого выражается через интеграл вероятностей.

Если не интересоваться распределением концентрации по толщине пластины, то проще получить сразу изображение диффузионного потока:

$$j^* = -D\left.\frac{\partial \widetilde{C}^*}{\partial x}\right|_{x=R}.$$

Подставляя для $\widetilde{C}^*$ выражение (II, 110), получаем:

$$j^* = C_0\sqrt{\frac{D}{s}}\,\mathrm{th}\,\sqrt{\frac{s}{D}}R.$$

Для малых значений s (т. е. больших значений t) обращение производится по теореме вычетов. Для начальной стадии (большие значения s) удобно пользоваться разложением гиперболического тангенса по степеням $e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}R}$:

$$j^* = C_0\sqrt{\frac{D}{s}}\left[1 - 2e^{-2\sqrt{\frac{s}{D}}R} + 2e^{-4\sqrt{\frac{s}{D}}R} - \cdots\right] =$$

$$= C_0\sqrt{\frac{D}{s}}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \cdot \exp\left(-2n\sqrt{\frac{s}{D}}R\right)\right].$$

Каждый член ряда легко обращается по формулам, приведенным выше. Для самой начальной стадии, устремив аргумент гиперболического тангенса к бесконечности, получим результат, тождественный с формулой (II, 102) для бесконечного полупространства. Обращение остальных членов ряда дает поправочные члены, учитывающие конечную толщину пластины:

$$j = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \cdot \exp\left(-\frac{n^2R^2}{Dt}\right)\right].$$

Для реакции первого порядка решение в операторном виде легко получить и для области переходной между диффузионной и кинетической. Граничные условия имеют вид (II, 104), откуда

$$\bar{C}^* = kC_0 \frac{\operatorname{ch}\sqrt{\frac{s}{D}}\,x}{s\left[k \operatorname{ch}\sqrt{\frac{s}{D}}\,R + \sqrt{Ds}\operatorname{sh}\sqrt{\frac{s}{D}}\,R\right]}.$$

При обращении по теореме вычетов полюсами являются мнимые корни * трансцендентного уравнения

$$\operatorname{th}\sqrt{\frac{s}{D}}\,R = -\frac{k}{\sqrt{Ds}}.$$

Для начальной стадии процесса (т. е. больших значений s) разложение по степеням $e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}R}$ дает:

$$\bar{C}^* = \frac{kC_0}{s(k+\sqrt{Ds})}\left\{\left[e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(R-x)} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(R+x)}\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{k-\sqrt{Ds}}{k+\sqrt{Ds}}\left[e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(4R-x)} - e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}(4R+x)}\right] + \ldots\right\}.$$

Первый член разложения совпадает с формулой (II, 105) для бесконечного полупространства (если отсчитывать координату от поверхности). Обращение следующих членов позволяет получить поправочные члены к этой формуле, но требует уже более громоздкой математики. Проще получить непосредственно изображение диффузионного потока:

$$j^* = C_0 \frac{k\sqrt{D}}{\sqrt{s}\left(\sqrt{Ds} + k \operatorname{cth}\sqrt{\frac{s}{D}}\,R\right)}.$$

Для начальной стадии процесса $s \to \infty$, $\operatorname{cth}\sqrt{\frac{s}{D}}\,R \to 1$, и это вы-

* Напоминаем, что когда переменная s стоит под корнем, этот корень всегда считается положительным.

ражение переходит в формулу (II, 105а) для бесконечного полупространства, а обращение даст формулу (II, 107). Поправочные члены, учитывающие конечную толщину пластины, получатся, если разложить правую часть в ряд по степеням $\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D}}\,R\right)$:

$$j^* = C_0\,\frac{k\sqrt{D}}{\sqrt{s}\,(\sqrt{Ds}+k)}\times$$

$$\times\left[1+2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\left(\frac{k-\sqrt{Ds}}{k+\sqrt{Ds}}\right)^n\exp\left(-2n\sqrt{\frac{s}{D}}\,R\right)\right].$$

Применения операторного метода

Приведенные выше результаты применимы прежде всего к диффузионной кинетике процессов, лимитируемых диффузией в твердой фазе. Как показали Розен и Шевелев [52, 53], сюда относятся некоторые процессы изотопного обмена, как, например, обмен изотопов кислорода между твердыми окислами и газовой фазой. Формула (II, 100) позволяет, кроме приведенных выше, получать решения и для более сложных нестационарных процессов, где контакт с газовой фазой прерывается и через некоторое время возобновляется вновь, так что начальное распределение для последующих стадий определяется предшествующими. Такого рода расчеты приведены в работе Розена и Шевелева [52]. В работе [53] те же авторы рассчитали влияние распределения зерен по размерам на диффузионную кинетику порошков или пористых сред. Расчеты показали, что в условиях, когда для одних зерен процесс протекает в диффузионной, для других — в кинетической области, полидисперсность может имитировать кинетические закономерности, характерные для неоднородной поверхности. Аналогичных явлений следует ожидать и для процессов поглощения газов тонкодисперсными жидкими каплями, где конвекцией внутри капли можно пренебречь.

Наиболее прямые применения операторного метода связаны с диффузией в неподвижной среде. Сложнее применение этого метода к процессам конвективной диффузии, хотя и в этой области имеется ряд интересных результатов. В качестве примера укажем работу Кишиневского [54], где процесс поглощения газов жидкими растворами рассматривается не как стационарная диффузия в пограничном слое, но как нестационарный процесс турбулентной диффузии в течение времени обновления поверхностного слоя, которое вводится в теорию в качестве параметра. Для описания турбулентного переноса используется обычное уравнение диффузии, в котором роль коэффициента диффузии играет коэффициент турбулентного обмена. Операторный метод применим только к линейным уравнениям и потому, как правило, к реакциям толь-

ко первого порядка. Однако в рассматриваемом случае задача может быть сведена к линейному уравнению даже и для реакции второго порядка посредством следующего приема. Уравнения диффузии для концентраций поглотителя C_1 и газа C_2 в растворе имеют вид:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = A\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - mkC_1C_2,$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = A\frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} - kC_1C_2,$$

где A — коэффициент турбулентного обмена, одинаковый для всех веществ; k — константа скорости реакции в растворе; m — стехиометрический коэффициент. Разделив первое уравнение на m и вычтя из второго, Кишиневский получает для величины:

$$\widetilde{C} = \frac{C_1}{m} - C_2$$

линейное уравнение, тождественное с уравнением диффузии без источников. Так как поглотитель не обменивается с газовой фазой, то градиент его концентрации у поверхности равен нулю и скорость абсорбции определяется градиентом величины $\widetilde{C}$:

$$j = A\left.\frac{\partial \widetilde{C}}{\partial x}\right|_{x=0}.$$

Таким образом, задача сводится к решению уравнения диффузии без источников с переменным граничным условием. Кишиневский принимает, что концентрация поглотителя у поверхности уменьшается со временем по экспоненциальному закону * и использует решение вида (II,103).

Применения преобразования Лапласа отнюдь не исчерпываются стандартной схемой операторного метода. С помощью более тонких математических приемов удается в ряде случаев получать, применяя то же преобразование, аналитические решения сложных нелинейных задач. Однако для таких задач нет уже общего метода решения; его приходится находить заново в каждом конкретном случае. С одним из подобных примеров применения преобразования Лапласа мы встретимся в главе V, где будет показано, как с его помощью Шамбре и Акривосу удалось решить задачу диффузионной кинетики для ламинарного пограничного слоя.

---

* Концентрация газа у поверхности определяется равновесием с газовой фазой и считается постоянной. Тогда расходование поглотителя должно определяться реакцией первого порядка (по его концентрации), что приводит к экспоненциальной зависимости от времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
2. H. Wise et al. Journ. Chem. Phys., 32, 1893 (1960); 35, 10 (1961); Journ. Phys. Chem., 65, 1976 (1961); 66, 1049 (1962); 67, 1462 (1963).
3. А. С. Предводителев, О. А. Цуханова. Журн. техн. физики, 10, 1113 (1940).
4. В. А. Ройтер, В. А. Радченко. Журн. физ. химии, 13, 896 (1939).
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 13, 756 (1939).
6. K. Fischbeck et al. Zeitschr. Elektrochemie, 39, 316 (1933); 40, 517 (1934).
7. C. M. Tu, H. Davis, H. C. Hottel. Ind. Eng. Chem., 26, 749 (1934).
8. G. Damköhler. Zeitschr. Elektrochemie, 42, 846 (1946).
9. Г. К. Дьяконов. Вопросы теории подобия в области физико-химических процессов. М., Изд-во АН СССР, 1956.
10. М. Г. Слинько. Кинетика и катализ, 3, 481 (1962).
11. A. S. Parker, H. C. Hottel. Ind. Eng. Chem., 28, 1334 (1936).
12. Процесс горения угля. Сборник работ под ред. А. С. Предводителева. М., ГОНТИ, 1938.
13. Д. А. Франк-Каменецкий. Усп. химии, 7, 1277 (1938).
14. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. техн. физики, 10, 1207 (1940).
15. C. W. King et al. Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 828 (1935); 59, 63 (1937); 61, 2290 (1939); Ind. Eng. Chem., 29, 75 (1937).
16. S. Uchida, I. Nakayama. Journ. Soc. Chem Ind. Japan (Suppl.), 36, 635 (1933).
17. Н. Я. Бубен, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 20, 225 (1946).
18. А. Я. Дринберг. Журн. физ. химии, 6, 871 (1932).
19. W. H. Gardner, W. Kappenberg. Ind. Eng. Chem., 28, 437 (1936).
20. Дж. Б. С. Холден, Дж. Г. Пристли. Дыхание. Пер. с англ. М., Биомедгиз, 1937, стр. 237.
21. Ю. Р. Эванс. Коррозия и окисление металлов. Перев. с англ. М., Машгиз, 1962.
22. Л. А. Вулис. Журн. техн. физики, 10, 1959 (1940).
23. N. F. Mott, W. Gurney. Electronic Processes in Ionic Crystals. Oxford, Clarendon Press, 1948.
24. С. А. Плетенев, С. Л. Сосунов. Журн. физ. химии, 13, 901 (1939).
25. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 13, 1403 (1939).
26. З. Ф. Чуханов, М. К. Гродзовский. Журн. прикл. химии, 7, 1398 (1934); 9, 73 (1936).
27. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. техн. физики, 9, 1457 (1939).
28. Я. Б. Зельдович. Журн. физ. химии, 13, 163 (1939).
29. H. S. Davis et al. Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 3757, 3769 (1930); 54, 2340 (1932).
30. С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва, Журн. физ. химии, 19, 239 (1945). В. И. Гольданский, С. Ю. Елович. Журн. физ. химии, 20, 1085 (1946). С. Ю. Елович, Г. М. Жаброва. Теоретические основы гидрирования жиров. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1948.
31. N. N. Semenoff. Acta physicochimica URSS, 18, 93 (1943).
32. Z. Klibanova, D. Frank-Kamenetzky. Acta physicochimica URSS, 18, 387 (1943).

33. Л. А. Вулис, Л. А. Витман. Журн. техн. физики, 11, 509 (1941).
34. Л. А. Вулис. Журн. техн. физики, 16, 83 (1946).
35. А. Ф. Семечкова, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 14, 291 (1940).
36. В. А. Ройтер и др. Журн. физ. химии, 24, 459 (1950); 28, 1638, 1812 (1954); 29, 1073 (1955); 32, 2525 (1958).
37. А. Б. Налбандян, С. М. Шубина. Журн. физ. химии, 20, 1249 (1946).
38. А. А. Абрамзон и др. Журн. прикл. химии, 34, 2226 (1961); 35, 2426, 2688 (1962); 36, 2012 (1963); 37, 1550, 1771, 2314 (1964); 38, 602 (1965).
39. В. М. Чередниченко, М. И. Темкин. Журн. физ. химии, 31, 157 (1957).
40. Г. К. Боресков. Проблемы кинетики и катализа, т. VI. М., Изд-во АН СССР, 1949, стр. 404; Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. Журн. физ. химии, 26, 235 (1952).
41. С. Я. Пшежецкий. Журн. физ. химии, 19, 376 (1945).
42. С. Я. Пшежецкий, С. А. Каменецкая. Журн. физ. химии, 23, 136 (1949).
43. С. Я. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн. Журн. физ. химии, 20, 1127 (1946).
44. W. Jaenicke, F. Sutter. Zeitschr. Elektrochemie, 63, 782 (1959).
45. G. Jaffe. Ann. Physik, 42, 312 (1913).
46. A. H. Samuel, J. L. Magee. Journ. Chem. Phys., 21, 1080 (1953).
47. D. E. Lea. Actions of Radiations on living Cells. Cambridge, Univ. Press, 1946.
48. H. Fricke. Ann. New York Acad. Sci., 59, 567 (1955).
49. И. В. Верещинский, А. К. Пикаев. Введение в радиационную химию. М., Изд-во АН СССР, 1963.
50. D. A. Flanders, H. Fricke. Journ. Chem. Phys., 28, 1126 (1958).
51. А. В. Лыков. Теория теплопроводности. М., Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1952.
52. А. М. Розен, Я. В. Шевелев. ДАН СССР, 87, 817 (1952).
53. А. М. Розен, Я. В. Шевелев. Журн. физ. химии, 29, 1353 (1955).
54. М. Х. Киширевский. Журн. прикл. химии, 27, 450 (1954).
55. J. Grank. The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1957.

ГЛАВА
III

СТЕФАНОВСКИЙ ПОТОК

Если гетерогенная реакция сопровождается изменением объема, то она приводит к общему течению реагирующей смеси в направлении, нормальном к поверхности, на которой происходит реакция. Возникающий от этого конвективный поток складывается согласно закону (I, 11а) с диффузионным потоком и изменяет скорость диффузии. Его значение было впервые подчеркнуто Стефаном [1], почему мы и называем его стефановским потоком. Особенно существенным оказывается стефановский поток для процессов испарения и конденсации паров, в теории которых он имеет первостепенное значение. Для химических реакций влияние стефановского потока оказывается обычно второстепенной поправкой.

В настоящей главе нам придется встречаться с многокомпонентной и неизотермической диффузией. Не вдаваясь в теорию этих процессов, которая будет подробно рассмотрена в следующей главе, мы воспользуемся простейшими приближениями: в многокомпонентной смеси будем полагать все коэффициенты диффузии одинаковыми, а при переменной температуре будем заменять в законе Фика градиент концентрации градиентом парциального давления (что означает пренебрежение термодиффузией). Таким образом мы выясним основные физические свойства стефановского потока. Дальнейшие уточнения будут внесены в следующей главе.

Мы будем последовательно пренебрегать влиянием стефановского потока на толщину приведенной пленки, т. е. на гидродинамические характеристики течения. В первом приближении это всегда допустимо. Более точное рассмотрение теории пограничного слоя при наличии стефановского потока относится уже к химической гидродинамике (см. главу V).

Общая скорость течения смеси

Прежде всего необходимо выяснить, что именно следует понимать в формуле (I,11а) под скоростью v. В смеси нескольких веществ понятие общей скорости течения смеси теряет свою однозначность. Легко определить среднюю скорость для каждого из компонентов *:

$$\bar{\mathbf{u}}_i = \frac{\mathbf{j}_i}{C_i}. \qquad \text{(III, 1)}$$

Скорости хаотического теплового движения при усреднении выпадают, так что $\bar{\mathbf{u}}_i$ суть средние скорости направленного движения компонентов смеси. Величина их зависит от системы отсчета. Инвариантными являются разности $\bar{\mathbf{u}}_i - \bar{\mathbf{u}}_k$.

Общая скорость течения смеси может быть составлена из направленных скоростей отдельных компонентов по произвольному правилу смешения. Так, можно вводить среднюю молярную (т. е. среднюю объемную) скорость:

$$\mathbf{v}_V = \frac{\sum \mathbf{j}_i}{\sum C_i} = \frac{\sum C_i \bar{\mathbf{u}}_i}{\sum C_i} = \sum x_i \bar{\mathbf{u}}_i \qquad \text{(III, 2)}$$

и среднюю массовую скорость:

$$\mathbf{v}_M = \frac{\sum M_i \mathbf{j}_i}{\sum M_i C_i} = \frac{\sum M_i C_i \bar{\mathbf{u}}_i}{\sum M_i C_i}. \qquad \text{(III, 3)}$$

В дальнейшем нам будет удобно пользоваться не концентрациями, а парциальными давлениями. Выражение потока вещества (I,11а) через парциальное давление записывается как

$$\mathbf{j}_i = -\frac{D_i}{RT} \operatorname{grad} p_i + \frac{\mathbf{v}}{RT} p_i. \qquad \text{(III, 4)}$$

Как мы увидим в следующей главе, это выражение годится как первое приближение и для неизотермического случая. Суммирование по всем компонентам смеси дает:

$$\sum_i \mathbf{j}_i = -\frac{1}{RT} \sum_i D_i \operatorname{grad} p_i + \frac{\mathbf{v}}{RT} P, \qquad \text{(III, 5)}$$

где P — общее давление. Рассмотрим простейший случай, когда все коэффициенты диффузии одинаковы. В этом случае

$$\sum_i \mathbf{j}_i = -\frac{D}{RT} \operatorname{grad} P + \frac{\mathbf{v}}{RT} P. \qquad \text{(III, 6)}$$

---

* Средняя направленная скорость $\bar{\mathbf{u}}$ не имеет ничего общего со средней квадратичной скоростью $\sqrt{\bar{\mathbf{u}}^2}$, которая вводится в элементарной кинетической теории газов. Средняя квадратичная скорость — скаляр, $\bar{\mathbf{u}}$ — вектор. Если газ находится в равновесии, то $\bar{\mathbf{u}} = 0$, в то время как $\sqrt{\bar{\mathbf{u}}^2}$ отнюдь не равна нулю.

Если гидравлическое сопротивление отсутствует, то общее давление везде одинаково:

$$\operatorname{grad} P = 0. \qquad \text{(III, 7)}$$

Тогда из (III,6) получается выражение для скорости v, входящей в закон диффузии (I,11а) или (III,4):

$$\mathbf{v} = \frac{RT}{P} \sum_i \mathbf{j}_i = \frac{\sum \mathbf{j}_i}{\sum C_i}. \qquad \text{(III, 8)}$$

Таким образом, в рассмотренном простейшем случае скорость v в законе диффузии есть средняя объемная скорость.

В гидродинамике удобнее пользоваться средней массовой скоростью, так как через нее проще выражается закон сохранения импульса. Для согласования с гидродинамикой иногда выражают закон диффузии не в молярных, а в массовых единицах. Для наших целей важнее согласование не столько с гидродинамикой, сколько с химической кинетикой. Поэтому в настоящей книге потоки и концентрации везде выражены в молярных единицах *.

В этой главе мы будем описывать диффузию одним коэффициентом D. Это всегда верно для бинарной смеси (состоящей только из двух компонентов) и, следовательно, для процессов испарения и конденсации, для которых стефановский поток имеет наибольшее значение. Если существенны одновременно несколько разных коэффициентов диффузии, то вступает в силу более сложная теория многокомпонентной диффузии, которая будет рассмотрена в следующей главе.

Мы будем пользоваться условием отсутствия гидравлического сопротивления (III,7) и считать, что градиенты вдоль поверхности малы в сравнении с нормальными к ней. Оба условия можно считать выполненными для тонкого слоя, непосредственно прилегающего к поверхности (пограничный слой). Толщину его будем полагать равной толщине приведенной пленки $\delta = d/\mathrm{Nu} = D/\beta$ (I,28). При этом под скоростью v в законе диффузии (III, 4) или (I,11а) надлежит понимать среднюю молярную (т. е. среднюю объемную) скорость смеси, определенную согласно формуле (III,2). В дальнейшем под v будет пониматься как скорость основного потока (параллельная поверхности), так и скорость стефановского потока, нормальная к ней и вызванная самой реакцией.

Стехиометрия потоков

Протекание химической реакции накладывает условия на потоки отдельных веществ.

Рассмотрим гетерогенную химическую реакцию, протекаю-

* К вопросу о выражении закона диффузии через массовую концентрацию мы еще вернемся в следующей главе.

щую на твердой поверхности и выражаемую стехиометрическим уравнением:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_k A_k + \nu_{k+1} A_{k+1} + \cdots = 0.$$

Здесь A_1, A_2... — химические символы исходных веществ; A_k, A_{k+1}... — химические символы продуктов реакции; ν — стехиометрические коэффициенты. Уравнение реакции нам удобно записать так, чтобы все его члены были перенесены в левую часть. Тогда стехиометрические коэффициенты исходных веществ будут положительными, а стехиометрические коэффициенты продуктов реакции — отрицательными. Если реакция протекает только на поверхности, то потоки веществ связаны условием стехиометрии потоков:

$$\frac{j_1}{\nu_1} = \frac{j_2}{\nu_2} = \cdots = \frac{j_i}{\nu_i}. \qquad \text{(III, 9)}$$

При этом поток вещества считается положительным, когда он направлен к поверхности, и отрицательным, когда он направлен от поверхности.

Выражение (III,9) по форме совпадает с (II,39), но по существу шире его, так как распространяется не только на исходные вещества, но и на продукты реакции. Если реакционная смесь разбавлена инертными газами, то для них стехиометрические коэффициенты и диффузионные потоки равны нулю.

СКОРОСТЬ СТЕФАНОВСКОГО ПОТОКА

В непосредственной близости от поверхности, на которой происходит реакция, скорость нормального к поверхности течения смеси не зависит от гидродинамических условий и всецело определяется условиями диффузии и стехиометрией потоков. Эту скорость мы и будем вычислять по формуле (III,8) и называть скоростью стефановского потока. Как мы видели в главе II при рассмотрении диффузионной кинетики в случае нескольких диффундирующих веществ, процесс всегда лимитируется диффузией одного из веществ — именно того, для которого величина $\beta C/\nu$ имеет наименьшее значение. Обозначим это вещество индексом 1.

Для необратимых реакций лимитирующим может быть только одно из исходных веществ. При протекании необратимой реакции в диффузионной области концентрация лимитирующего вещества у поверхности равна нулю, концентрации остальных веществ определяются из условия стехиометрии потоков. При протекании обратимой реакции в диффузионной области концентрации всех веществ определяются химическим равновесием на поверхности и лимитирующим может быть как исходное вещество, так и продукт реакции.

На основании (III,9) можем выразить все потоки через поток лимитирующего вещества:

$$j_i = \frac{\nu_i}{\nu_1} j_1.$$

Подстановка в (III,8) дает для скорости стефановского потока:

$$v = \frac{RT}{P} \frac{\sum_i \nu_i}{\nu_1} j_1 = \frac{RT}{P} \gamma j_1, \qquad (III, 10)$$

где

$$\gamma = \frac{\sum_i \nu_i}{\nu_1}. \qquad (III, 11)$$

Величина γ есть изменение объема при реакции, отнесенное к единице объема лимитирующего компонента. Если лимитирующим является одно из исходных веществ, то γ положительна для реакции с уменьшением объема. Если лимитирующим является один из продуктов реакции (что возможно только для обратимых реакций), то γ положительна для реакции с увеличением объема.

Как видим, скорость стефановского потока пропорциональна потоку лимитирующего вещества, т. е. скорости реакции. Направление его определяется знаком величины γ. При $\gamma > 0$ (реакция с уменьшением объема) поток направлен к поверхности, при $\gamma < 0$ (реакция с увеличением объема) — от поверхности. Условием отсутствия стефановского потока является $\gamma = 0$.

Стефановский поток при одномерной диффузии

Рассмотрим диффузию к плоской поверхности и будем считать, что все величины зависят только от одной координаты y, направленной перпендикулярно к поверхности. Переносом вещества в направлении, параллельном поверхности, мы при этом пренебрегаем. Это допущение одномерной диффузии можно считать оправданным для пограничного слоя, так как пограничным слоем, по определению, называется область течения, в которой продольными градиентами можно пренебречь в сравнении с поперечными. Для одномерной диффузии формула (III, 4) принимает вид:

$$j_i = -\frac{D_i}{RT} \frac{dp_i}{dy} + \frac{v}{RT} p_i. \qquad (III, 4a)$$

Подстановка в (III,4а) скорости стефановского потока (III,10) дает для распределения лимитирующего вещества в пограничном слое дифференциальное уравнение:

$$\frac{dp_1}{dy} = -\frac{RT}{D} j_1 \left(1 - \gamma \frac{p_1}{P}\right) \qquad (III, 12)$$

или, если обозначить посредством x_1 молярную долю лимитирующего компонента в смеси:

$$\frac{dx_1}{dy} = -\frac{RT}{DP} j_1 (1 - \gamma x_1). \qquad \text{(III, 12a)}$$

В пределах пограничного слоя мы пренебрегаем всеми продольными градиентами. В этом приближении перенос вещества вдоль поверхности не меняет его концентрации и вообще никак не сказывается на процессе. Следовательно, если нет объемных реакций, то поток каждого из компонентов смеси j в пределах пограничного слоя не зависит от расстояния y и при интегрировании уравнения (III,12) величину j_1 можно считать постоянной. Тогда интеграл этого уравнения можно написать в виде:

$$-\int_{x_1^0}^{x_1'} \frac{dx_1}{1 - \gamma x_1} = \frac{j_1}{P} \int_0^{\delta} \frac{RT}{D}\, dy.$$

При принятом правиле знаков координату y надлежит направить из объема к поверхности. В изотермическом случае величина RT/D постоянна и может быть вынесена за знак интеграла. Но и в общем случае можно положить:

$$\int_0^{\delta} \frac{T}{D}\, dy = \frac{\overline{T}}{\overline{D}} \delta,$$

где коэффициент диффузии усредняется по правилу:

$$\overline{D} = \overline{T} \Big/ \int_0^{\delta} \frac{T}{D} \frac{dy}{\delta}. \qquad \text{(III, 13)}$$

$\overline{T}$ — произвольным образом выбранная средняя температура в пограничном слое. Интегрирование уравнения (III,12a) по толщине приведенной пленки (диффузионного слоя) дает:

$$\ln \frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^0} = \frac{\gamma RT}{P} \frac{\delta}{D} j_1,$$

где x_1^0 и x_1' — молярные доли лимитирующего вещества в объеме (при $y = 0$) и на поверхности (при $y = \delta$). Заменяя толщину диффузионного слоя ее значением (I,28), получаем окончательно для скорости реакции выражение

$$j_1 = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d} \frac{P}{\gamma RT} \ln \frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^0} \qquad \text{(III, 14)}$$

или

$$j_1 = \beta \frac{P}{\gamma RT} \ln \frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^0}. \qquad \text{(III, 15)}$$

Отношение $P/RT = \sum_k C_k$ есть суммарная концентрация всех компонентов смеси. Таким образом, при наличии стефановского потока полный поток лимитирующего вещества j_1 равен коэффициенту массоотдачи, умноженному на суммарную концентрацию и на величину:

$$\frac{1}{\gamma} \ln \frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^0},$$

которую можно назвать стефановским логарифмом. Если смесь сильно разбавлена инертным газом или избытком одного из реагирующих веществ, так что и γx_1^0 и $\gamma x_1'$ гораздо меньше единицы, то влияние стефановского потока на скорость реакции сводится к нулю. В самом деле, разложив в (III,15) логарифм в ряд, получаем:

$$j_1 \approx \beta \frac{P}{\gamma RT} \cdot \gamma (x_1^0 - x_1') = \beta (C_1^0 - C_1'),$$

что совпадает с (II,1). Тот же результат, но уже как точный, получается раскрытием неопределенности, если $\gamma = 0$, т. е. стефановский поток отсутствует. В разбавленной смеси стефановский логарифм стремится к разности молярных долей $x_1^0 - x_1'$.

Если же вещество, диффузия которого лимитирует, присутствует в большой концентрации, то стефановский поток может заметно изменить скорость реакции *.

При протекании необратимой реакции в диффузионной области $x_1' = 0$ и скорость реакции с учетом стефановского потока выразится как

$$j_1 = \beta \frac{P}{\gamma RT} [-\ln (1 - \gamma x_1^0)] \qquad \text{(III, 15а)}$$

(величина под знаком логарифма меньше единицы, так что логарифм отрицателен).

---

* Рассмотрение стефановского потока, отличающееся от изложенного принадлежит Дамкелеру [2]. Этот автор исходит из допущения: $\sum_i D_i \frac{dp_i}{dy} = 0$ для которого не видно никаких оснований. Сполдинг [5] развил своеобразную теорию стефановского потока, в которой стефановский логарифм обозначается посредством $\ln (1 + B)$. Безразмерное число B Сполдинг называет параметром переноса и дает ряд приближенных рецептов для его вычисления.

В технике часто приходится встречаться с примерами, в которых химическая реакция или физико-химический процесс испарения, конденсации, поглощения и т. п. происходит на боковой поверхности трубы, канала или слоя. Задачей является достижение возможно более высокой степени полноты процесса, т. е. использования рабочего вещества. Для определения этой величины нужно проинтегрировать формулу (III,14) по длине аппарата, т. е. вдоль направления основного потока. Ниже мы покажем, как это делается на примере простого процесса конденсации. Для любой стехиометрически более сложной реакции интегрирование производится аналогично выводу формулы (III,38), но конкретный результат будет, вообще говоря, зависеть от стехиометрических коэффициентов и начального состава смеси.

Стефановский поток в сферическом случае

Приближение плоской приведенной пленки допустимо, если толщина ее δ мала в сравнении с радиусом кривизны поверхности. Это условие может нарушиться, если процесс происходит на поверхности дисперсных частиц,— например в случае сжигания пылевидного топлива или испарения капель жидкости в газовом потоке. Такого рода процессы являются технически прогрессивными, так как развитая поверхность дисперсной фазы способствует интенсификации процесса. Поэтому для развития самых различных отраслей техники характерно все более широкое использование процессов, протекающих на поверхности мелких твердых или жидких частиц в интенсивном газовом потоке (кипящий слой, циклонные процессы и т. п.). При обтекании потоком неподвижной частицы толщина приведенной пленки (диффузионного слоя) уменьшается с возрастанием скорости потока и в интенсивном процессе становится меньше размеров частицы, так что в разумном приближении можно пользоваться результатами, полученными для плоской поверхности. Но если частицы увлекаются основным потоком или турбулентными пульсациями, толщина приведенной пленки, зависящая от относительной скорости, возрастает и поверхность нельзя уже считать плоской. В разумном приближении можно апроксимировать частицу шаром радиуса r_0. В сферическом случае роль координаты y играет текущий радиус, с той только разницей, что постоянным является не поток через единицу поверхности j, а полный поток:

$$J = 4\pi r^2 j,$$

и, кроме того, для того чтобы сохранить правило знаков, по которому потоки исходных веществ считаются положительными, нужно принять:

$$dy = -dr,$$

так как радиус всегда направлен изнутри наружу, в то время как координату y мы направляли из объема к поверхности. С учетом этих изменений получим вместо уравнения (III, 12):

$$\frac{dp_1}{dr} = \frac{RT}{D}\frac{J_1}{4\pi r^2}\left(1 - \gamma\frac{p_1}{P}\right),$$

и интегрирование даст:

$$\int_{x_1'}^{x_1^0} \frac{dx_1}{(1-\gamma x_1)} = \frac{J_1}{4\pi P}\int_{r_0}^{\infty}\frac{RT}{D}\frac{dr}{r^2},$$

откуда

$$\ln\frac{1-\gamma x_1'}{1-\gamma x_1^0} = \frac{\gamma RT}{D}\frac{J_1}{4\pi r_0 P} = \frac{\gamma RT r_0}{PD}j_1.$$

Здесь x_1^0 — молярная доля лимитирующего вещества в объеме; x_1' — у поверхности.

Таким образом, в сферическом случае сохраняются все результаты, полученные для плоского, с той только разницей, что вместо толщины приведенной пленки входит радиус шара r_0. Отсюда следует, что формула (III, 14) сохраняет силу и для сферической поверхности, причем в пределе, при относительной скорости, равной нулю, критерий Нусселъта стремится к значению $\mathrm{Nu}_0 = 2$. Усреднение коэффициента диффузии по температуре в сферическом случае производится по формуле

$$\frac{\overline{T}}{\overline{D}r_0} = \int_{r_0}^{\infty}\frac{T}{D}\frac{dr}{r^2}$$

или

$$\overline{D} = \frac{\overline{T}}{r_0\int_{r_0}^{\infty}\frac{T}{D}\frac{dr}{r^2}}.$$

Бинарная смесь

Для бинарной смеси, т. е. смеси, состоящей только из двух компонентов, все изложенные результаты могут быть получены изящным методом, который был предложен Максвеллом и широко применялся Стефаном [1]. В этом методе рассматривается только разность направленных скоростей обоих компонентов смеси; скорость стефановского потока в явном виде не вводится.

В бинарной смеси существует только один общий коэффициент взаимной диффузии. Согласно (III, 1) и (I, 11а), средние на-

правленные скорости обоих компонентов выражаются как

$$\bar{\mathbf{u}}_1 = -\frac{D}{C_1}\operatorname{grad} C_1 + \mathbf{v},$$

$$\bar{\mathbf{u}}_2 = -\frac{D}{C_2}\operatorname{grad} C_2 + \mathbf{v}.$$

Разность их, не зависящая от общей скорости смеси:

$$\bar{\mathbf{u}}_1 - \bar{\mathbf{u}}_2 = D\frac{C_1\operatorname{grad} C_2 - C_2\operatorname{grad} C_1}{C_1C_2}. \qquad \text{(III, 16)}$$

Но по условию постоянства полного давления:

$$\operatorname{grad} C_2 = -\operatorname{grad} C_1,$$

что по подстановке в (III, 16) дает формулу Максвелла — Стефана:

$$\bar{\mathbf{u}}_1 - \bar{\mathbf{u}}_2 = -\frac{C_1 + C_2}{C_1C_2} D\operatorname{grad} C_1. \qquad \text{(III, 17)}$$

Из кинетической теории газов закон диффузии получается непосредственно в форме Максвелла — Стефана. Как мы увидим в следующей главе, целесообразнее писать формулу (III, 17) в виде

$$\bar{\mathbf{u}}_1 - \bar{\mathbf{u}}_2 = -\frac{P}{p_1p_2} D\operatorname{grad} p_1, \qquad \text{(III, 17a)}$$

имея в виду распространение ее на неизотермические процессы.

ПЕРЕНОС ТЕПЛА СТЕФАНОВСКИМ ПОТОКОМ

Если вследствие реакции на поверхности выделяется или поглощается тепло, то температура поверхности определяется уравнением теплового баланса. Теплосодержание (энтальпия) подводится к поверхности теплопроводностью и потоком вещества. Поток вещества приносит и химическую энергию (положительную или отрицательную). Удобно ввести полный тепловой поток:

$$\mathbf{q} = -\lambda\operatorname{grad} T + \sum_i \mathbf{j}_i H_i(T), \qquad \text{(III, 18)}$$

где $\mathbf{j}_i$ — потоки компонентов смеси; H_i — их парциальные молярные теплосодержания (энтальпии), включающие химическую энергию. Строгий вывод этой формулы из термодинамической теории процессов переноса мы дадим в следующей главе.

В стационарном состоянии весь этот поток энергии должен отводиться от поверхности во внешнюю среду, что и выражается уравнением теплового баланса:

$$-\lambda\operatorname{grad} T + \sum_i \mathbf{j}_i H_i(T) = \mathbf{q}^*. \qquad \text{(III, 19)}$$

Здесь $\mathbf{q}^*$ — поток тепла, отводимый от поверхности лучеиспусканием и прямым контактом с телами, не принимающими участия в реакции. Формула (III, 19) применима как к химическим реакциям, так и к фазовым переходам, где роль теплового эффекта играет скрытая теплота превращения. Передача тепла самой реагирующей смеси, т. е. реагентам и продуктам реакции не входит в $\mathbf{q}^*$, так как она учтена полностью в левой части (III, 19). Уравнение (III, 19) выражает тепловой баланс поверхности, на которой происходит реакция. Но поток энергии, составляющий левую его часть, так же как и потоки веществ j, остается постоянным в пределах пограничного слоя. Поэтому под температурой T можно понимать не только температуру поверхности T', но и текущую температуру в пограничном слое. С помощью условия стехиометрии потоков (III, 9) уравнение теплового баланса приводится к виду:

$$-\lambda \operatorname{grad} T + \frac{\mathbf{j}_1}{\nu_1} \sum_i \nu_i H_i(T) = \mathbf{q}^*. \qquad \text{(III, 19а)}$$

Здесь индекс 1 относится к тому веществу, диффузия которого лимитирует процесс. Стехиометрические коэффициенты ν_i считаются положительными для исходных веществ и отрицательными для продуктов реакции. Разобьем теплосодержание каждого компонента смеси $H_i(T)$ на постоянный член и член, зависящий от температуры:

$$H_i(T) = H_i(T_0) + M_i \overline{c_{pi}} (T - T_0). \qquad \text{(III, 20)}$$

В правой части первый член может рассматриваться как химическая энергия, второй — как физическое тепло; за T_0 будем принимать температуру газа вдали от поверхности; $\overline{c}_{pi}$ — средняя теплоемкость при постоянном давлении на единицу массы между температурами T и T_0; M_i — молекулярный вес. Если в реакции участвуют только газообразные вещества*, то подстановка (III, 20) в (III, 19) дает:

$$-\lambda \operatorname{grad} T + \frac{\mathbf{j}_1}{\nu_1} Q(T_0) + b\mathbf{j}_1 (T - T_0) = \mathbf{q}^*, \qquad \text{(III, 21)}$$

где

$$Q(T_0) = \sum_i \nu_i H_i(T_0), \qquad \text{(III, 22)}$$

$$b = \frac{1}{\nu_1} \sum_i \nu_i M_i \overline{c_{pi}}. \qquad \text{(III, 23)}$$

Для малых температурных интервалов мы будем пренебрегать

* Случай, когда некоторые из веществ, участвующих в реакции, находятся в конденсированной фазе, мы рассмотрим отдельно.

зависимостью величины b от температуры, т. е. подразумевать в формуле (III, 23) под c_p средние теплоемкости в рассматриваемом интервале температур. Но в принципе в определение b входят истинные теплоемкости, и если в реакции участвуют только газообразные вещества, то закон Кирхгоффа выражается как

$$\frac{dQ}{dT} = \nu_1 b.$$

Величина $Q(T_0)$, определенная согласно формуле (III, 22), есть тепловой эффект реакции при температуре T_0 и постоянном давлении, рассчитанный на то число молей, для которого написано уравнение реакции. Для него справедливо обычное правило знаков: тепловой эффект положителен, если тепло при реакции выделяется, и отрицателен, если оно поглощается. В левой части (III, 21) первый член есть тепло, переносимое теплопроводностью, второй — выделяемое (или поглощаемое) реакцией. Третий член выражает тепло, переносимое стефановским потоком.

Можно преобразовать уравнение (III, 19а) и другим образом, если ввести тепловой эффект реакции не при исходной температуре T_0, а при текущей температуре T:

$$Q(T) = \sum_i \nu_i H_i(T). \qquad \text{(III, 22а)}$$

Тогда вместо (III, 21) получим:

$$-\lambda \operatorname{grad} T + \frac{j_1}{\nu_1} Q(T) = \mathbf{q}^*. \qquad \text{(III, 21а)}$$

При постоянных теплоемкостях переход от уравнения (III,21) к (III, 21а) можно произвести с помощью закона Кирхгоффа. Таким образом, учет переноса тепла стефановским потоком тождествен с учетом зависимости теплового эффекта реакции от температуры. Уравнение (III, 21) определяет распределение температур в пограничном слое с учетом стефановского потока.

Интегрирование его по толщине приведенной пленки дает с учетом (I, 28):

$$j_1 = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{bd} \ln\left[1 + \frac{b(T' - T_0)}{\dfrac{Q(T_0)}{\nu_1} - \dfrac{q^*}{j_1}}\right]. \qquad \text{(III, 24)}$$

Поток j_1, как и выше, полагается в пределах пограничного слоя не зависящим от координаты y. Если нужно учесть зависимость теплопроводности и теплоемкостей от температуры, то величина, стоящая перед логарифмом, усредняется по правилу:

$$\left(\overline{\frac{b}{\lambda}}\right)\delta = \int_0^\delta \frac{b}{\lambda}\, dy, \qquad \text{(III, 25)}$$

аналогичному (III, 13). При $b = 0$ раскрытие неопределенности дает:

$$\frac{j_1}{\nu_1} Q - q^* = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{d}(T' - T_0).$$

В этом случае перенос тепла стефановским потоком отсутствует и по закону Кирхгоффа Q не зависит от T.

Все результаты, относящиеся к переносу тепла стефановским потоком, не зависят от закона диффузии и остаются справедливыми и в случае многокомпонентной диффузии. Учитывая закон Кирхгоффа, можно записать формулу (III, 24) в виде

$$j_1 = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{bd} \ln \frac{\frac{Q(T')}{\nu_1} - \frac{q^*}{j_1}}{\frac{Q(T_0)}{\nu_1} - \frac{q^*}{j_1}}. \qquad \text{(III, 24а)}$$

По существу тождественные результаты, но в значительно менее наглядной форме, содержатся в работе Аккермана [3].

Уравнения (III, 15) и (III, 24) образуют систему двух уравнений с двумя неизвестными, из которой могут быть определены поток лимитирующего вещества j_1 и температура поверхности T'. При наличии внешнего теплоотвода решение системы усложняется тем, что в уравнении (III, 24) j_1 оказывается под знаком логарифма. В этом случае уравнения приходится решать графически или последовательными приближениями. Простые результаты получаются в случае, когда $q^* = 0$, к рассмотрению которого мы и перейдем.

Автотермические процессы

Рассмотрим важный случай, когда тепло от поверхности передается только самому реагирующему газу:

$$q^* = 0.$$

Такие процессы называют автотермическими. Уравнение теплового баланса (III, 21а) при этом дает:

$$-\lambda\,\mathbf{grad}\,T + \frac{j_1}{\nu_1} Q(T) = 0. \qquad \text{(III, 21б)}$$

Формула (III, 24а) принимает простой вид:

$$j_1 = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{bd} \ln \frac{Q(T')}{Q(T_0)}.$$

Стационарная температура поверхности находится приравниванием выражений (III, 24) и (III, 14), представляющих собой один и тот же поток, исходя из условий переноса тепла и вещества. При этом следует учесть разницу между значениями критериев Нуссельта $\mathrm{Nu}_D \equiv \mathrm{Sh}$ и $\mathrm{Nu}_\lambda \equiv \mathrm{Nu}$ для процессов диффузии и тепло

передачи. В дальнейшем нам будет удобно различать эти величины. Поэтому для диффузионного критерия Нуссельта будем пользоваться обозначением Sh (критерий Шервуда).

Строго говоря, мы имеем здесь дело уже с неизотермической диффузией, о которой речь будет в следующей главе. Но, как мы уже отмечали, формула (III, 4) может быть использована в качестве первого приближения и для неизотермического случая. Более точные результаты, учитывающие термодиффузию, будут приведены в следующей главе. Чтобы выявить подобие процессов диффузии и теплопередачи, нужно связать между собой величины b (III, 23) и γ (III, 11). Обозначим отношение этих величин:

$$\frac{b}{\gamma} = \frac{\sum_i \nu_i M_i c_{pi}}{\sum_i \nu_i} \equiv \overline{(Mc_p)}_\nu. \qquad \text{(III, 26)}$$

Определенную таким образом величину можно назвать средней стехиометрической молярной теплоемкостью. Она усреднена по стехиометрическим коэффициентам с тем условием, что для инертных газов они считаются равными нулю, а для продуктов реакции берутся со знаком минус. Если все молярные теплоемкости равны, то $\overline{(Mc_p)}_\nu$ равна любой из них. Для реакции, идущей без изменения объема, определение (III, 26) теряет смысл, но в этом случае отсутствует и стефановский поток.

Теперь нашей задачей является определение разности температур между поверхностью, на которой происходит реакция, и газовым объемом, т. е. перепада температур в пограничном слое. Для его нахождения приравняем выражения (III, 24) и (III, 14) с учетом (III, 26):

$$\frac{\mathrm{Sh}\, DP}{RT} \ln \frac{1-\gamma x_1'}{1-\gamma x_1^0} = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{\overline{(Mc_p)}_\nu} \ln \left[1 + \frac{\overline{(Mc_p)}_\nu}{Q\,(T_0)} \gamma \nu_1 (T' - T_0)\right]. \qquad \text{(III, 27)}$$

Удобно определить эффективную температуропроводность a^* посредством соотношения

$$a^* = \frac{\lambda}{\overline{(Mc_p)}_\nu} \frac{RT}{P} \equiv a \frac{\overline{Mc}}{\overline{(Mc_p)}_\nu}. \qquad \text{(III, 28)}$$

Здесь $\overline{Mc}$ — молярная теплоемкость, усредненная обычным образом по всем компонентам смеси, включая инертные газы:

$$\overline{Mc} = \frac{\sum_i M_i C_i c_{pi}}{\sum_i C_i} \equiv \sum_i M_i x_i c_{pi}.$$

Обычная температуропроводность a определена согласно (I, 12):

$$a = \frac{\lambda}{\overline{Mc}} \frac{RT}{P}.$$

Подстановка (III, 28) в (III, 27) дает после потенцирования уравнение для определения стационарной температуры поверхности T':

$$1 + \frac{(\overline{Mc_p})_v}{Q(T_0)} \gamma \nu_1 (T' - T_0) = \left(\frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^0}\right)^{\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a^*}}. \qquad \text{(III, 29)}$$

Величина, стоящая в показателе в правой части формулы (III,29), может быть с помощью (III,28), (III,13), (III,25) и (III,26) представлена в виде

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a^*} = \frac{D}{a^*} \frac{\delta_\lambda}{\delta_D} = \frac{P \int_0^{\delta_\lambda} \frac{\sum \nu_i M_i c_{p_i}}{\lambda \sum \nu_i} dy}{\int_0^{\delta_D} \frac{RT}{D} dy}, \qquad \text{(III, 30)}$$

где δ_λ и δ_D — значения толщины приведенной пленки для процессов теплопередачи и диффузии соответственно. Но в большинстве случаев отношение коэффициентов диффузии и температуропроводности лишь весьма слабо зависит от температуры. Поэтому при вычислении этого показателя можно не заботиться об усреднении по температуре и пользоваться значениями D и a, взятыми при любой произвольной (но одинаковой) температуре. Что же касается разницы между истинной температуропроводностью смеси a и эффективной a^*, то она сводится к тому, что в определение величины a^* (III,28) входит теплопроводность всей смеси λ, но молярные теплоемкости — только для веществ, участвующих в реакции. Поэтому для вычисления a^* нужно истинную теплопроводность смеси разделить на среднюю стехиометрическую молярную теплоемкость, определенную согласно (III,26), и на полное число молей всех веществ (включая и инертный газ) в единице объема. Инертному газу при этом как бы приписывается молярная теплоемкость реагирующих веществ. Значение отношения

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} = \frac{\delta_\lambda}{\delta_D}$$

в формуле (III,30) зависит от условий конвекции. Если конвекция отсутствует, то значение критерия Нуссельта зависит только от геометрической конфигурации системы, т. е. тепловой и диффузионный критерии Нуссельта совпадают. Тогда показатель в (III,29) равен просто D/a^*. В большинстве реальных случаев мы имеем

дело с наличием конвекции. В этом случае тепловой критерий Нуссельта зависит от критерия Прандтля, а диффузионный (критерий Шервуда) — от критерия Шмидта. Если представить эту зависимость степенным законом (I,41) или (I,37) с показателем n, то получится:

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} = \frac{\delta_\lambda}{\delta_D} = \left(\frac{a}{D}\right)^n \qquad \text{(III, 31)}$$

(критерий Рейнольдса в обоих случаях одинаков). Здесь n — показатель при критерии Прандтля в формуле (I,41). Значение его зависит от гидродинамических условий; в большинстве случаев, как мы видели в главе I, оно близко к $^1/_3$. Таким образом, практически вместо формулы (III,30) можно пользоваться простым соотношением:

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}}\frac{D}{a^*} \approx \frac{D^{1-n}a^n}{a^*} = \frac{\overline{(Mc_p)}_\nu}{\overline{Mc}}\left(\frac{D}{a}\right)^{1-n}. \qquad \text{(III, 30а)}$$

Если молярные теплоемкости реагирующих веществ и инертного газа мало отличаются между собой, то

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}}\frac{D}{a^*} \approx \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} = \left(\frac{\mathrm{Pr}}{\mathrm{Sc}}\right)^{1-n}, \qquad \text{(III, 30б)}$$

где Pr и Sc — критерии Прандтля и Шмидта.

Это значение показателя может быть использовано в формуле (III,29) для нахождения стационарной температуры поверхности. Если молярная доля x_1 лимитирующего вещества мала, то правую часть уравнения (III,29) можно разложить в биномиальный ряд и ограничиться первым членом. Тогда температура поверхности будет определяться соотношением

$$T' - T_0 = \frac{Q(T_0)}{\nu_1 \overline{(Mc_p)}_\nu}\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}}\frac{D}{a^*}(x_1^0 - x_1'). \qquad \text{(III, 32)}$$

Можно ввести гомогенную адиабатическую температуру реакции T^*. Если бы в гомогенной среде молярная доля лимитирующего вещества уменьшилась за счет реакции от x_1^0 до x_1', то выделилось бы количество тепла:

$$\frac{Q(T_0)}{\nu_1}(x_1^0 - x_1')\sum_i C_i$$

при общей теплоемкости смеси:

$$\sum_i M_i C_i c_{p_i} = \overline{Mc}\sum_i C_i.$$

Отсюда

$$T^* - T_0 = \frac{Q(T_0)}{\nu_1}\frac{x_1^0 - x_1'}{\overline{Mc}_p}. \qquad \text{(III, 33)}$$

Таким образом, температура поверхности при гетерогенном автотермическом процессе связана с адиабатической температурой гомогенной реакции соотношением

$$T' - T_0 = \frac{\overline{Mc}}{(Mc_p)_\nu} \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a^*} (T^* - T_0). \qquad \text{(III, 34)}$$

Если учесть (III,28), то (III,34) принимает простой вид:

$$T' - T_0 = \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a} (T^* - T_0). \qquad \text{(III, 34а)}$$

Коэффициент в правой части этого равенства может быть представлен формулами (III,30), (III,30а) и (III,30б). Если коэффициент диффузии равен коэффициенту температуропроводности, то $T' = T^*$. Это — одно из проявлений подобия температурных и концентрационных полей, являющегося следствием подобия процессов диффузии и теплопередачи.

Но этот простой результат справедлив только при малой молярной доле лимитирующего вещества; в противном случае подобие искажается стефановским потоком.

Реакции с участием конденсированных фаз

В реакциях, в которых некоторые из участвующих веществ находятся в конденсированной фазе, их стехиометрические коэффициенты при вычислении γ и b полагаются равными нулю. Уравнение теплового баланса (III,19) принимает в этом случае вид

$$-\lambda \operatorname{grad} T + \frac{j_1}{\nu_1}\left[\sum_k \nu_k H_k(T) + \sum_l \nu_l H_l(T'')\right] = q^*. \qquad \text{(III, 19а)}$$

Здесь индекс k отличает вещества, находящиеся в газообразной, l — в конденсированной фазе; T'' — температура в объеме конденсированной фазы, которая может отличаться от температуры поверхности T'. Правило знаков для стехиометрических коэффициентов остается прежним.

В выражении теплового эффекта реакции (III,22) учитываются, разумеется, и компоненты, находящиеся в конденсированной фазе:

$$Q(T_0) = \left[\sum_k \nu_k H_k(T_0) + \sum_l \nu_l H_l(T_0)\right]. \qquad \text{(III, 22а)}$$

Подставляя в (III,19а) выражение (III,20) с учетом (III,22а), находим, что в формуле (III, 21) тепловой эффект $Q(T_0)$ должен быть заменен на величину

$$Q^* = Q(T_0) + \sum_l \nu_l M_l c_{pl} (T'' - T_0) = Q(T'') - b\nu_1 (T'' - T_0). \qquad \text{(III, 35)}$$

Формула (III,24) для реакции с участием конденсированных фаз заменяется на

$$j_1 = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{bd} \ln \left[1 + \frac{b(T' - T_0)}{\frac{Q(T'')}{\nu_1} - \frac{q^*}{j_1} - b(T'' - T_0)} \right] \qquad \text{(III, 24б)}$$

или в симметричном виде:

$$j_1 = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{bd} \ln \frac{Q(T'') - \nu_1 \left[b(T'' - T') + \frac{q^*}{j_1} \right]}{Q(T'') - \nu_1 \left[b(T'' - T_0) + \frac{q^*}{j_1} \right]}. \qquad \text{(III, 24в)}$$

Для автотермических процессов $T'' = T'$, $q^* = 0$, откуда

$$j_1 = -\frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{bd} \ln \left[1 - \frac{b\nu_1}{Q(T')} (T' - T_0) \right]. \qquad \text{(III, 24г)}$$

При $b \to 0$ разложение логарифма в ряд даст элементарный результат:

$$\frac{j_1}{\nu_1} Q(T') = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{d} (T' - T_0).$$

КОНДЕНСАЦИЯ ПАРОВ В ПРИСУТСТВИИ НЕКОНДЕНСИРУЮЩИХСЯ ГАЗОВ

В ряде технических приложений приходится встречаться с конденсацией пара, сильно разбавленного неконденсирующимися газами. Сюда относятся, например: рекуперация летучих растворителей по конденсационному методу; работа конденсаторов паросиловых установок; выделение аммиака из азото-водородной смеси после синтеза; очистка газа, содержащего окислы азота от водяного пара для прямого получения крепкой азотной кислоты; концентрирование серной кислоты и производство олеума.

К процессам конденсации может быть непосредственно применена формула (III,14). В этом случае имеется одно реагирующее вещество: конденсирующийся пар. Газообразные продукты реакции отсутствуют и, следовательно, $\Sigma\nu_i = \nu_1$, т. е. $\gamma = 1$. Парциальное давление пара у поверхности равно в этом случае давлению насыщенного пара ($p_н$) при температуре поверхности, которую мы пока будем считать заданной:

$$p' = p_н.$$

При этом из (III,14) получается известная формула Стефана:

$$j_1 = \frac{D}{\delta} \frac{P}{RT} \ln \frac{P - p_н}{P - p_0} = \beta \frac{P}{RT} \ln \frac{P - p_н}{P - p_0}, \qquad \text{(III, 36)}$$

где p_0 — парциальное давление пара вдали от поверхности. Тот же результат чрезвычайно легко получается из формулы (III,17).

Пусть индексом 1 обозначен конденсирующийся пар, индексом 2 — инертный газ. Так как инертный газ нигде не возникает и не расходуется, то в стационарном состоянии $\bar{u}_2 = 0$. Таким образом, (III,17) дает для рассматриваемого случая:

$$\bar{u}_1 = -\frac{C_1 + C_2}{C_1 C_2} D \operatorname{grad} C_1,$$

откуда

$$\mathbf{j}_1 = \bar{u}_1 C_1 = -\frac{C_1 + C_2}{C_2} D \operatorname{grad} C_1. \qquad \text{(III, 37)}$$

Но при постоянном общем давлении

$$\operatorname{grad} C_1 = -\operatorname{grad} C_2$$

и (III,37) принимает вид:

$$\mathbf{j}_1 = (C_1 + C_2)\frac{D}{C_2} \operatorname{grad} C_2,$$

что после интегрирования по толщине приведенной пленки дает формулу Стефана (III,36).

Интегрирование формулы Стефана по длине трубы

Во многих технических приложениях задачей является возможно более полная конденсация пара из смеси его с инертным газом. При этом парциальное давление пара меняется во много раз и возникает необходимость в интегрировании формулы Стефана по длине трубы, в которой происходит конденсация [4—7]. Если гидравлическое сопротивление мало, то можно считать общее давление постоянным. Число молей пара, конденсирующееся на длине dl, равно $j_1 \Pi dl$, где П — периметр трубы. Изменение содержания пара в смеси вследствие конденсации:

$$\frac{dC}{C} = \frac{dx}{x} = \frac{j_1 \Pi\, dl}{\mathrm{J}_1 S},$$

где J_1 — продольный поток пара через единицу сечения трубы; S — ее сечение. При конденсации поток пара меняется, но поток инертного газа вдоль трубы J_2 остается постоянным. Поэтому поток пара следует выразить через поток инертного газа:

$$\mathrm{J}_1 = \frac{x}{1-x}\mathrm{J}_2,$$

где x — молярная доля пара в смеси. Тогда для изменения молярной доли пара по длине трубы получается дифференциальное уравнение:

$$\frac{dx}{dl} = (1-x)\frac{\Pi}{S\mathrm{J}_2} j_1.$$

Если подставить значение j_1 по формуле Стефана (III,36), перейдя в ней от парциональных давлений к молярным долям, то получится:

$$\frac{dx}{dl} = \frac{\Pi}{S J_2} \beta \frac{P}{RT} (1 - x) \ln \frac{1 - x_н}{1 - x}.$$

Под x мы будем здесь подразумевать молярную долю пара в рассматриваемом сечении трубы. Для интегрирования положим: $\ln (1 - x) = z$; $\ln (1 - x_н) = z_н$, тогда уравнение примет вид:

$$- \frac{dz}{dl} = K (z_н - z),$$

где

$$K = \frac{\Pi}{S J_2} \beta \frac{P}{RT}.$$

Интегрирование дает:

$$KL = \ln \frac{z_н - z_1}{z_н - z_0},$$

где индексы 0 и 1 относятся к началу и концу трубы; L — полная длина трубы. Подстановка значений z и K дает формулу

$$\ln \frac{\ln \frac{1 - x_н}{1 - x_1}}{\ln \frac{1 - x_н}{1 - x_0}} = \beta \frac{\Pi}{S} \frac{P}{RT J_2} L. \qquad (III, 38)$$

Так как J_2 — поток инертного газа в молях на единицу сечения трубы, а P/RT — суммарная концентрация, то

$$J_2 \cdot \frac{RT}{P} = \frac{J_2}{\Sigma C_i} = V_\infty$$

есть скорость газа в пределе после полной конденсации пара. Если ввести критерий Стэнтона, отнесенный к этой скорости:

$$St_\infty = \frac{\beta}{V_\infty},$$

то формула (III,38) примет вид:

$$\ln \frac{\ln \frac{1 - x_н}{1 - x_1}}{\ln \frac{1 - x_н}{1 - x_0}} = \frac{\Pi}{S} L St_\infty. \qquad (III, 38а)$$

Для трубы круглого сечения

$$\frac{\Pi}{S} L = 4 \frac{L}{d}.$$

В литературе [4, 5] левую часть формулы (III,38) называют «числом единиц переноса» (ЧЕП). Это — безразмерное число, которому

прямо пропорциональна длина канала, необходимая для достижения данной степени конденсации. Для систем сложной геометрической конфигурации (например, насадки) можно определить на опыте число единиц переноса на единицу длины и затем пользоваться им для расчета других случаев и даже других процессов. Для противоточных процессов число единиц переноса можно связать с числом теоретических тарелок (ступеней переноса). Так поступают при расчете процессов перегонки и поглощения газов жидкостями.

Роль теплоотдачи при конденсации

Если количество инертного газа в смеси стремится к нулю, то p_0 приближается к P и скорость конденсации по формуле Стефана (III,36) должна бы была стремиться к бесконечности. В действительности при малой концентрации инертного газа скорость конденсации определяется уже не диффузией, а либо гидравлическим сопротивлением, либо отводом выделяющегося тепла от поверхности. При большой скорости конденсации выделяющаяся скрытая теплота нагревает поверхность, так что давление насыщенного пара $p_н$ растет и приближается к p. В общем случае температура поверхности не может считаться заданной, а должна определяться из уравнения теплового баланса. Для ее определения мы можем воспользоваться формулой (III,29). В данном случае исходным веществом является пар, продуктом реакции — жидкость, стехиометрический коэффициент которой, как конденсированной фазы, во внимание не принимается. Отсюда

$$\nu_1 = \sum \nu_i = 1; \quad \gamma = 1.$$

В данном случае величина b равна просто средней молярной теплоемкости пара: $b = M\bar{c}_p$. При конденсации выделяется скрытая теплота испарения при постоянном давлении $\mathscr{L}$, которая и играет роль теплового эффекта реакции:

$$Q = \mathscr{L}$$

Но так как в процессе участвует конденсированная фаза, то вместо теплового эффекта должна подставляться величина (III,35), которая в данном случае равна:

$$\mathscr{L}^* = \mathscr{L}(T'') - b(T'' - T_0),$$

где T'' — температура в объеме жидкости. Температура поверхности находится приравниванием выражений (III, 36) и (III, 24б), что после подстановки $b = \overline{Mc_p}$ и потенцирования дает:

$$\left(\frac{P - p_н}{P - p_0}\right)^{\frac{D}{a^*}\frac{\delta_\lambda}{\delta_D}} = \frac{Mc_p(T' - T_0)}{\mathscr{L}(T'') - b(T'' - T_0) + \frac{q^*}{j}} + 1, \quad \text{(III, 39)}$$

где эффективная температуропроводность

$$a^* = \frac{\lambda}{Mc_p}\frac{RT}{P}. \qquad \text{(III, 28а)}$$

При ее определении инертному газу приписывается молярная теплоемкость пара. Величина $p_н$ есть упругость насыщенного пара при температуре T'. Если известна зависимость упругости пара от температуры:

$$p_н = (f(T'), \qquad \text{(III, 40)}$$

то уравнения (III,39) и (III,40) образуют систему из двух уравнений с двумя неизвестными $p_н$ и T', которую можно решить графически. Расчет резко упрощается, если внешняя теплоотдача отсутствует, например, в случае конденсации пара на капельках тумана, имеющем большое значение для метеорологии. Здесь $q^* = 0$ и в большинстве случаев можно также считать $T'' = T'$, т. е. вместо (III, 24б) пользоваться формулой (III, 24г). После нахождения значений $p_н$ и T', удовлетворяющих уравнению (III,39), скорость конденсации может быть определена по любой из формул (III, 36) или (III, 24).

В случае сильного разбавления смеси инертным газом: $P \gg p_0$ (а при конденсации $p_0 > p_н$), левая часть уравнения (III, 39) близка к единице. Отсюда $T' \approx T_0$, и скорость конденсации может рассчитываться по формуле Стефана без учета теплоотдачи. Напротив, при малом содержании инертного газа разность температур велика, но никакого простого предельного случая не возникает.

Испарение в присутствии инертного газа

Формула Стефана применима и к обратному случаю испарения жидкости в среде инертного газа. В этом случае пар является продуктом реакции: $\nu_1 = \Sigma\nu_i = -1$, откуда $\gamma = 1$. Чтобы поток пара j был положительным, в формуле (III, 36) числитель и знаменатель под логарифмом нужно поменять местами. Таким образом, формула Стефана для испарения будет иметь вид:

$$j = \beta\frac{P}{RT}\ln\left(\frac{P - p_0}{P - p_н}\right). \qquad \text{(III, 41)}$$

Если температуру поверхности можно считать заданной, то эта формула исчерпывает вопрос. В противном случае она должна использоваться совместно с формулой (III, 24). При испарении скрытая теплота поглощается, т. е. тепловой эффект Q равен скрытой теплоте $\mathcal{L}$ с обратным знаком. Но стехиометрический коэффициент $\nu_1 = -1$, так что

$$Q/\nu_1 = \mathcal{L}.$$

Величина b равна, как и в случае конденсации, молярной теплоемкости пара при постоянном давлении Mc_p. Чтобы считать поток пара j положительным, меняем под логарифмом местами числитель и знаменатель, после чего из (III, 24в) получается:

$$j = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{\bar{Mc}_p d} \ln \frac{\mathscr{L}(T'') - \bar{Mc}_p (T'' - T_0) - \frac{q^*}{j}}{\mathscr{L}(T'') - \bar{Mc}_p (T'' - T') - \frac{q^*}{j}}. \qquad \text{(III, 42)}$$

Чтобы найти температуру поверхности, приравниваем выражения (III, 41) и (III, 42), что после потенцирования дает:

$$\left(\frac{P - p_0}{P - p_\text{н}}\right)^{\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a^*}} = 1 + \frac{\bar{Mc}_p (T_0 - T')}{\mathscr{L}(T'') - \bar{Mc}_p (T'' - T') - \frac{q^*}{j_1}}, \qquad \text{(III, 43)}$$

где эффективная температуропроводность a^* определяется по общей теплопроводности и общему числу молей в смеси, но по молярной теплоемкости пара. Уравнение (III, 43) вместе с (III, 40) образуют систему уравнений для нахождения температуры поверхности T' и скорости испарения j_1.

Рассмотрим предельные случаи. При испарении $p_\text{н} > p$ и для того чтобы левая часть (III, 43) была близка к единице, требуется $P \gg p_\text{н}$. Но это условие означает, что температура T_0 должна быть значительно ниже температуры кипения при давлении P. При этом уравнение (III, 43) дает:

$$T' \approx T_0,$$

т. е. испарение будет изотермическим. Его скорость дается непосредственно формулой (III, 41), причем давление $p_\text{н}$ берется при температуре среды T_0. В противоположном предельном случае для скорости испарения также получаются простые результаты. Давление пара у поверхности $p_\text{н}$ не может превысить общее давление P. Если температура среды T_0 значительно выше температуры кипения при давлении P, то в отсутствие гидравлического сопротивления давление $p_\text{н}$ должно стремиться к P, т. е. температура поверхности T' — к температуре кипения T_k. Таким образом, при $T_0 \gg T_k$ скорость испарения можно рассчитывать непосредственно по формуле (III, 42), полагая в ней $T' = T_k$.

Испарение капель жидкости в газовом потоке

В технике горения очень важное значение имеет сжигание распыленного жидкого топлива. При этом во многих случаях оказывается, что испарение капель затягивается, заканчивается уже в стадии горения газа, или даже задерживает весь процесс. Тепло, необходимое для компенсации скрытой теплоты испарения, капля

получает от самого газового потока. Автотермическое протекание процесса может нарушаться лишь теплопередачей излучением, которая сколько-нибудь существенна только в коптящих пламенах. В силу малых размеров капли время выравнивания температуры внутри нее мало, так что температуру в объеме капли T'' можно считать равной температуре поверхности T'. В таких условиях формула (III, 42) принимает вид, соответствующий (III, 24г):

$$j = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{\bar{Mc}_p d} \ln\left[1 + \frac{\bar{Mc}_p}{\mathscr{L}(T')}(T_0 - T')\right]. \qquad \text{(III, 44)}$$

Разница в знаке с (III, 24г) происходит оттого, что для испарения положительным считается поток, направленный от поверхности. Приравниванием правых частей (III, 41) и (III, 44) получается уравнение для определения температуры капли T':

$$\left(\frac{P - p_0}{P - p_н}\right)^{\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}}\frac{D}{a^*}} = \frac{\bar{Mc}_p}{\mathscr{L}(T')}(T_0 - T') + 1, \qquad \text{(III, 45)}$$

которое решается совместно с зависимостью упругости пара $p_н$ от температуры. После нахождения значений T' и $p_н$ скорость испарения может быть найдена по любой из формул (III, 41) или (III, 44). Если испарение капли происходит одновременно с нагревом газового потока, то процесс можно разбить на две стадии. Пока температура газа ниже температуры кипения капли, испарение можно считать изотермическим и рассчитывать его по формуле (III, 41), находя значение $p_н$ по температуре в объеме газа. Когда температура газа станет выше температуры кипения капли, процесс можно рассчитывать по формуле (III, 44), полагая в ней температуру капли T' равной температуре кипения $T_к$ при давлении P. Расчет для второй стадии очень прост, он не требует даже знания упругости пара. Более сложный расчет по уравнению (III,45) необходим только для узкой области температур вблизи температуры кипения. Для этой области также можно предложить приближенный метод расчета. Здесь разность $T_0 - T'$ мала, вследствие чего (III, 44) можно приближенно представить как

$$j = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{d}\frac{(T_0 - T')}{\mathscr{L}(T')} \approx \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{d}\frac{T_0 - T_к}{\mathscr{L}(T_к)}. \qquad \text{(III, 46)}$$

Этот результат показывает, что вблизи температуры кипения перенос тепла стефановским потоком мало существен. Как видно из изложенного, при температурах газа, низких в сравнении с температурой кипения, процесс испарения лимитируется диффузией, при высоких — теплопередачей.

Практически дело осложняется еще тем, что и критерий Нуссельта оказывается меняющимся во времени, так как относитель-

ная скорость, от которой он зависит, меняется по мере увлечения капли газовым потоком. Вначале относительная скорость велика (она определяется в этой стадии применяемым способом инжекции капель в газовый поток) и испарение является интенсивным. В дальнейшем, по мере того, как капли увлекаются (или тормозятся) основным потоком, или даже турбулентными пульсациями, относительная скорость стремится к нулю, и в пределе (если капли не успевают до тех пор полностью испариться) процесс заканчивается так, как если бы капля была неподвижной, т. е. со значением $Nu = 2$.

Диффузионные процессы химической технологии

В химической технологии большое значение имеют процессы диффузионного обмена веществом между фазами. Сюда относятся с одной стороны перегонка (ректификация) жидких смесей, с другой, — процессы абсорбции (поглощения газов жидкостями) и экстракции (переноса вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами). Перегонка представляет собой многократное повторение процессов испарения и конденсации при переменном составе жидкой смеси. Поглощение газа жидкостью подобно процессу конденсации, с той лишь разницей, что к диффузионному сопротивлению газа добавляется диффузионное сопротивление конденсированной фазы. Если абсорбция не сопровождается медленными химическими реакциями, то на поверхности устанавливается равновесие между концентрациями диффундирующего вещества в газовой и жидкой фазах. При стационарном протекании процесса он может быть описан моделью двух пленок: газовой и жидкой. Как и всегда в подобных случаях, действует закон сложения последовательных сопротивлений:

$$j_1 = \beta_г (C^0_г - C'_г) = \beta_ж (C'_ж - C^0_ж), \qquad (III, 47)$$
$$C'_ж = \varkappa C'_г,$$

где индекс г относится к газовой, ж — к жидкой фазе; $\varkappa$ — равновесная растворимость; откуда

$$C'_г = \frac{\beta_г C^0_г + \beta_ж C^0_ж}{\beta_г + \varkappa\beta_ж} \qquad (III, 48)$$

и окончательно:

$$j_1 = \frac{\varkappa C^0_г - C^0_ж}{\frac{1}{\beta_ж} + \frac{\varkappa}{\beta_г}} = \frac{C^0_г - \frac{C^0_ж}{\varkappa}}{\frac{1}{\beta_г} + \frac{1}{\varkappa\beta_ж}}. \qquad (III, 49)$$

Величины, стоящие в знаменателе, представляют собой диффузионные сопротивления газовой и жидкой пленок, отнесенные к концентрациям либо в жидкой, либо в газовой фазе.

Диффузионные процессы, при которых меняется состав обеих фаз, выгодно проводить по принципу противотока: газ и жидкость поступают с противоположных концов аппарата (газ снизу, жидкость сверху). Таким образом используется наибольшая доступная разность концентраций. При расчете противоточных процессов удобно ввести понятие теоретической тарелки или ступени переноса *. При этом непрерывный процесс переноса приближенно заменяется ступенчатым и принимается, что на каждой ступени устанавливается равновесие между фазами. Необходимое число теоретических тарелок находится простым графическим методом: строится диаграмма, в которой по двум осям отложены концентрации рассматриваемого компонента в двух фазах. На этой диаграмме проводятся линия равновесия по закону растворимости и рабочая линия по уравнению материального баланса. Ступенчатый процесс представляется на диаграмме ломаной, прямоугольные ступеньки которой лежат между линией равновесия и рабочей линией. Число теоретических тарелок равно числу ступенек этой линии.

В тарельчатых колоннах необходимое число действительных тарелок находится умножением числа теоретических тарелок на коэффициент полезного действия тарелки, находимый раз навсегда экспериментально. В насадочных колоннах (скрубберах) определяется экспериментально длина насадки, эквивалентная одной теоретической тарелке. В аппаратах с пробулькиванием (барботажем) из эксперимента находится высота подъема пузырьков, эквивалентная теоретической тарелке.

Метод теоретических тарелок позволяет, таким образом, для противоточных аппаратов обойти расчет самого диффузионного процесса: он заменяется расчетом равновесия, дополненным эмпирическими коэффициентами. Если известны коэффициенты переноса, то длину, эквивалентную одной теоретической тарелке, или коэффициент полезного действия можно рассчитать. Для тарельчатых колонн естественным представляется нестационарный метод расчета коэффициента полезного действия, подробно разработанный Кишиневским [8]. В этом методе рассматривается нестационарный процесс диффузии для жидкой частицы за время ее пребывания на тарелке, без пользования понятием приведенной пленки. Для насадочных колонн успешно применяется стационарный метод расчета в приближении двойной пленки; при этом число теоретических тарелок выражается через число единиц переноса (ЧЕП), которое, согласно формуле (III, 38а), связано с критерием Стэнтона. Изложение этого вопроса можно найти в монографии Рамма [9], к которой и отсылаем интересующегося читателя. Анализ, учитывающий процессы не только диффузии, но и теплопередачи, дал Жаворонков [10].

---

* К прямоточным процессам это понятие неприменимо.

Методы расчета диффузионных процессов и аппаратов химической технологии излагаются более подробно в специальных курсах (например, [11, 12]), снабженных обширной библиографией. Изложенная в настоящей главе стационарная модель, строго говоря, соответствует случаю пленочного течения жидкости. Для интенсивных процессов, где жидкость разбивается на отдельные капли, физическая картина явления ближе к нестационарной модели обновляющейся поверхности, развитой Кишиневским [8] и другими авторами. То же относится и к процессам, в которых газ разбивается на отдельные пузырьки, пробулькивающие сквозь жидкость (барботаж). Работу Кишиневского, который пользовался операторным методом (преобразованием Лапласа), мы уже излагали в главе II. Более подробные сведения по этому вопросу с указанием соответствующей литературы можно найти в книге Кафарова [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Stephan. Ann. Phys., **17**, 550 (1882); **41**, 725 (1890).
2. G. Damköhler. Chemie-Ingenieur, **3**, 448 (1937).
3. G. Ackermann. VDJ-Forschungsheft, № 382 (1937).
4. T. H. Chilton, A. P. Colburn. Ind. Eng. Chem., **27**, 225 (1935).
5. Д. Б. Сполдинг. Основы теории горения. Пер. с англ. М., Энергоиздат, 1959.
6. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. техн. физики, **12**, 327 (1942).
7. А. Г. Амелин. Журн. техн. физики, **15**, 287 (1945).
8. М. Х. Кишиневский. Журн. прикл. химии, **27**, 450 (1954).
9. В. М. Рамм. Абсорбционные процессы в химической промышленности. М.— Л., Госхимиздат, 1951.
10. Н. М. Жаворонков. Гидравлические основы скрубберного процесса и теплопередача в скубберах. М., «Советская наука», 1944.
11. В. В. Кафаров. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1962.
12. Я. Циборовский. Процессы химической технологии. Пер. с польск. Л., Госхимиздат, 1958.

ГЛАВА

IV

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ И МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ

В химических процессах очень часто приходится иметь дело с явлениями, где одновременно в одной и той же системе протекают процессы диффузии нескольких веществ и переноса тепла. Это означает, что в каждой точке пространства, в каждый момент времени сосуществуют градиенты концентраций нескольких веществ и градиент температуры. До сих пор мы принимали, что диффузионный поток каждого вещества зависит только от градиента его собственной концентрации (или парциального давления), а тепловой поток — только от градиента температуры. Такой метод рассмотрения мы будем называть приближением независимой диффузии. Пользуясь им, мы пренебрегали взаимным влиянием процессов диффузии различных веществ, а также процессов диффузии и теплопроводности. Приближение независимой диффузии достаточно близко к действительности для смесей, разбавленных растворителем в случае жидкостей или не диффундирующими в данных условиях газами — в случае газовых сред. Чем меньше концентрация диффундирующих веществ в растворе или в газовой смеси, тем более точным становится приближенный метод описания процессов переноса, которым мы пользовались в предыдущих главах.

Применительно к химическим процессам область, где пригодно приближение независимой диффузии, оказывается еще значительно шире. Дело в том, что для химического процесса во многих случаях определяющей оказывается диффузия одного из веществ и притом как раз того, которое присутствует в смеси в малой концентрации. Это вещество называется лимитирующим. Для гетерогенных реакций лимитирующее вещество определяется формулой (II, 42), вытекающей из условия диффузионной стехиометрии (II, 41). Как мы увидим в главе VI, и в простейших про-

цессах гомогенного горения, описываемых уравнением (VI, 14), основную роль играет диффузия одного из исходных веществ; здесь лимитирующим оказывается компонент, присутствующий в исходной смеси в недостающей по стехиометрии концентрации. В подобных случаях приближение независимой диффузии оказывается применимым для всех смесей, далеких от стехиометрического состава. Лимитирующее вещество в них сильно разбавлено избытком остальных компонентов, которые с точки зрения диффузии могут рассматриваться как инертные разбавители.

В настоящей главе мы изложим более точную теорию, применимую и к неразбавленным смесям и учитывающую взаимное влияние процессов теплопроводности и диффузии — термодиффузию и диффузионную теплопроводность. Рассматриваемые здесь эффекты приобретают существенное практическое значение, если состав исходной смеси приближается к стехиометрическому для гомогенных и к условию диффузионной стехиометрии (II, 41) для гетерогенных реакций.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

В общем случае среды с произвольными термодинамическими свойствами законы диффузии и теплопроводности могут быть получены только для предельного случая малых отступлений от состояния термодинамического равновесия. В состоянии равновесия потоки отсутствуют и, как известно из термодинамики, температура T и химические потенциалы μ_i всех веществ постоянны в пространстве, т. е. их градиенты равны нулю. Отсюда потоки должны быть функциями градиентов, обращающимися в нуль вместе с ними. Разлагая эти функции в ряды и ограничиваясь линейными членами, получают общие выражения для потоков. В неравновесной термодинамике [1] доказывается, что эти выражения могут быть записаны в симметричном виде, если ввести так называемые термодинамические силы X_i и термодинамические скорости $\dot{x}_i$. Они определяются так, чтобы скорость генерации энтропии, т. е. ее возрастания за счет внутренних процессов в объеме ω, выражалась как

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = -\int \sum_i X_i \dot{x}_i \, d\omega, \qquad \text{(IV, 1)}$$

где ω — объем, а величины $\dot{x}$ линейно связаны с потоками *.

* Названия «термодинамические силы» и «термодинамические скорости» основаны на аналогии (весьма неточной) между генерацией энтропии в термодинамических и энергии в механических системах. Для механической системы мощность, которую можно рассматривать как скорость генерации энергии, равна сумме произведений сил на скорости.

Из условия максимума энтропии вблизи состояния равновесия величины $\dot{x}_i$ должны быть линейными функциями X_k:

$$\dot{x}_i = -\sum_k \gamma_{ik} X_k. \qquad \text{(IV, 2)}$$

Коэффициенты γ_{ik} называются кинетическими коэффициентами и, согласно принципу Онзагера, симметричны по индексам i, k. Они не совпадают с обычными коэффициентами переноса, но связаны с ними. Эту связь можно найти, воспользовавшись известным термодинамическим тождеством для теплосодержания (энтальпии) H:

$$dH = T\,dS + \frac{dP}{\rho} + \sum_i \mu_i\,dC_i.$$

Отсюда полная скорость изменения энтропии в объеме ω при постоянном давлении P выражается как

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}\int\left(\frac{dH}{dt} - \sum_i \mu_i \frac{dC_i}{dt}\right) d\omega.$$

Если исключить другие необратимые процессы, кроме теплопередачи и диффузии (в частности, теплоту трения), то

$$\frac{dH}{dt} = -\operatorname{div}\mathbf{q}; \qquad \frac{dC_i}{dt} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_i;$$

откуда

$$\frac{dS}{dt} = -\int \frac{1}{T}\operatorname{div}\mathbf{q}\,d\omega + \int\sum_i \frac{\mu_i}{T}\operatorname{div}\mathbf{j}_i\,d\omega.$$

Интегралы в правой части преобразуются посредством векторного интегрирования по частям, т. е. применения известной формулы векторного анализа:

$$U\operatorname{div}\mathbf{V} = \operatorname{div}(U\mathbf{V}) - \mathbf{V}\,\mathbf{grad}\,U,$$

где U — скаляр; $\mathbf{V}$ — вектор, что дает:

$$\frac{dS}{dt} = -\int \operatorname{div}\frac{\mathbf{q} - \sum_i \mu_i \mathbf{j}_i}{T}\,d\omega - \int\left(\frac{\mathbf{q}}{T^2}\,\mathbf{grad}\,T + \sum_i \mathbf{j}\ \mathbf{grad}\,\frac{\mu_i}{T}\right) d\omega.$$

Первый интеграл в правой части по теореме Гаусса равен потоку энтропии через внешнюю поверхность, ограничивающую объем ω. Скорость генерации энтропии за счет процессов переноса внутри рассматриваемого объема выражается вторым интегралом:

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = -\int\left(\frac{\mathbf{q}}{T^2}\,\mathbf{grad}\,T + \sum_i \mathbf{j}_i\,\mathbf{grad}\,\frac{\mu_i}{T}\right) d\omega. \qquad \text{(IV, 1a)}$$

Термодинамические силы и скорости могут быть определены различным образом; нужно только, чтобы они были сопряжены между собою соотношением (IV, 1). Можно выбирать в качестве термодинамических сил градиенты химических потенциалов, или величин μ_i/T, как нередко и поступают. Мы воспользуемся другим, физически более наглядным представлением термодинамических сил, в котором они явным образом связаны с градиентами непосредственно наблюдаемых величин: температуры T, общего давления P и относительных концентраций (молярных долей) x_i. Так как химический потенциал каждого компонента зависит, вообще говоря, от концентраций всех компонентов, температуры и общего давления, то

$$\mathbf{grad}\,\frac{\mu_i}{T} = \frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu_i}{T}\cdot\mathbf{grad}\,T + \frac{\partial}{\partial P}\frac{\mu_i}{T}\cdot\mathbf{grad}\,P + \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\mu_i}{T}\cdot\mathbf{grad}\,x_k. \tag{IV, 3}$$

Зависимость химических потенциалов от общего давления в большинстве случаев мало существенна, а для задач, с которыми мы имеем дело в настоящей книге, вообще не имеет значения, поскольку здесь рассматриваются процессы, в которых градиентом общего давления можно пренебречь. Поэтому в дальнейшем члены, зависящие от градиента общего давления, будем опускать. Тем самым мы выбрасываем из рассмотрения эффекты, которые иногда называют бародиффузией и баротеплопроводностью.

Воспользуемся, кроме того, термодинамическим соотношением

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\mu_i}{T} = -\frac{H_i}{T^2}. \tag{IV, 4}$$

После этого скорость генерации энтропии выразится через градиенты непосредственно наблюдаемых величин в виде

$$\left(\frac{dS}{dt}\right) = -\int\left[\frac{1}{T^2}\left(\mathbf{q} - \sum \mathbf{j}_i H_i\right)\mathbf{grad}\,T + \sum_i \mathbf{j}_i \sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\mu_i}{T}\,\mathbf{grad}\,x_k\right]d\omega. \tag{IV, 5}$$

Здесь H_i — парциальные молярные теплосодержания (энтальпии, тепловые функции) компонентов смеси.

Примем за термодинамические силы величины $\sum_k \frac{\partial}{\partial x_k}\frac{\mu_i}{T}\,\mathbf{grad}\,x_k$ и $(\mathbf{grad}\,T)/T^2$. Тогда сопряженными с ними термодинамическими скоростями будут диффузионные потоки и линейная комбинация:

$$\tilde{\mathbf{q}} = \mathbf{q} - \sum_i \mathbf{j}_i H_i. \tag{IV, 6}$$

Соотношения (IV, 2) дадут систему феноменологических уравнений, связывающих потоки с градиентами:

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{k\neq 0} \gamma_{ik} \sum_{l\neq 0} \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\mu_k}{T} \cdot \operatorname{grad} x_l - \gamma_{i0} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}, \qquad (IV, 7)$$

$$\widetilde{\mathbf{q}} = -\gamma_{00} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - \sum_{k\neq 0} \gamma_{0k} \sum_{l\neq 0} \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\mu_k}{T} \operatorname{grad} x_l. \qquad (IV, 8)$$

Здесь для симметрии записи мы присвоили тепловым величинам индекс 0. Кинетические коэффициенты γ_k подчиняются принципу симметрии Онзагера. Они не совпадают с обычными коэффициентами переноса, но связаны с ними соотношениями, которые будут выведены ниже.

Перенос тепла диффузией

Линейную комбинацию (IV, 6) называют приведенным тепловым потоком [1]. Член $\sum_i \mathbf{j}_i H_i$ имеет простой физический смысл: это есть тепло, переносимое диффузией вследствие разницы в теплосодержаниях (энтальпиях) диффундирующих веществ. Мы уже вводили этот член в предыдущей главе в формуле (III, 18). В термодинамической теории под $\mathbf{q}$ подразумевается полный поток тепла. Приведенный же тепловой поток есть тепло, переносимое чистой теплопроводностью.

Заметим, что в теплосодержания H_i можно либо включать, либо не включать химическую энергию. Если она включена, то в уравнении теплового баланса не нужно уже учитывать тепловой эффект реакции: он получится автоматически как разность теплосодержаний исходных веществ и продуктов реакции. При этом, однако, возникает та практическая трудность, что все энергии нужно отсчитывать от общего нуля, который требуется специально определить. Поэтому удобнее пользоваться индивидуальным нулем энергии, т. е. принять за нуль энергию (и теплосодержание) каждого компонента при абсолютном нуле температуры. В уравнение теплового баланса при этом должен вводиться тепловой эффект реакции, пересчитанный к абсолютному нулю. Можно воспользоваться и еще более упрощенной процедурой, относя нуль теплосодержания к той произвольной температуре, для которой определен тепловой эффект реакции.

Если тепловой эффект реакции учитывается отдельно, а теплосодержания отсчитываются от индивидуального нуля, то перенос тепла диффузией $\sum_i \mathbf{j}_i H_i$ происходит только от различия в теплоемкостях диффундирующих веществ.

В дальнейшем уравнения термодинамической теории удобнее писать для приведенного теплового потока, выделив перенос тепладиффузией как отдельный физический эффект. При этом формулы записываются проще и яснее проявляется свойственная им симметрия.

Фиксация системы отсчета

Термодинамическая теория в ее общем виде рассматривает полные потоки веществ и тепла, без подразделения их на молекулярные и конвективные, т. е. без выделения роли гидродинамического потока. Для практического использования результатов термодинамической теории нужно привязать их к практически удобной системе отсчета из числа рассмотренных в главе III. Приравняв нулю среднюю скорость, определенную формулой (III, 2) или (III, 3), получим уравнения переноса в системе, где смесь как целое неподвижна. Полученное таким образом добавочное условие, фиксирующее систему отсчета, дает связь между диффузионными потоками $\mathbf{j}$, и в смеси из n компонентов независимыми будут только $n-1$ потоков.

Так как мы выражаем потоки в молярных единицах, то нам удобнее выбрать систему отсчета, связанную со средней молярной скоростью смеси (для газов она совпадает со средней объемной). Тогда, согласно формуле (III, 2) или (III, 8), на диффузионные потоки накладывается условие:

$$\sum_i \mathbf{j}_i = 0. \qquad \text{(IV, 9)}$$

В смеси из n компонентов мы выбираем произвольный поток в качестве зависимого и выражаем его через остальные:

$$\mathbf{j}_n = -\sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{j}_i.$$

Тогда в формуле (IV, 1а) можно преобразовать второй член под интегралом следующим образом:

$$\sum_{i=1}^{n} \mathbf{j}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} = \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{j}_i \operatorname{grad} \frac{\mu_i - \mu_n}{T}.$$

После этого число термодинамических сил и скоростей уменьшится на единицу. В системе из n компонентов только $n-1$ молярных долей являются независимыми, так как они связаны очевидным условием:

$$\sum_i x_i = 1; \quad \sum_i \operatorname{grad} x_i = 0.$$

Практически, однако, удобно записывать формулы в виде, симметричном по отношению ко всем компонентам; тогда фиксация системы отсчета накладывает дополнительное условие на кинетические коэффициенты γ_{ik}. Последние, очевидно, должны быть определены применительно к определенной системе отсчета, выбираемой из соображений удобства в соответствии с условиями рассмат-

риваемой задачи. Если уравнения переноса решаются совместно с уравнениями гидродинамики, включающими закон сохранения импульса, то часто пользуются системой отсчета, связанной со средней массовой скоростью (система центра масс). При этом удобнее выражать потоки не в молярных, а в массовых единицах, и условие, фиксирующее систему отсчета, принимает вместо (IV, 9) вид:

$$\sum_i \mathbf{g}_i = 0, \qquad \text{(IV, 10)}$$

где $\mathbf{g}_i$ — массовые потоки:

$$\mathbf{g}_i = M_i \mathbf{j}_i. \qquad \text{(IV, 11)}$$

В настоящей книге рассматриваются в основном задачи, где уравнения переноса решаются совместно с уравнениями химической кинетики или даже условиями стехиометрии, которые формулируются проще в молярных, чем в массовых единицах. Поэтому и диффузионные потоки мы предпочитаем выражать в молярных единицах, так что естественной системой отсчета для нас является система средней молярной скорости. С законом сохранения импульса нам практически не приходится иметь дела, и поэтому неудобства, связанные с переходом от средней молярной к средней массовой скорости, могут нас не заботить. Впрочем ниже мы рассмотрим систему многокомпонентной гидродинамики, позволяющую и задачи, связанные с уравнением Эйлера, решать в произвольной системе отсчета.

Идеальные смеси

В наиболее распространенных случаях можно принять, что химический потенциал каждого компонента зависит только от его собственной концентрации и от температуры. Такие смеси мы будем называть идеальными. Для идеальных смесей уравнения переноса резко упрощаются. В этом случае

$$\sum_{l \neq 0} \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\mu_k}{T} \cdot \mathbf{grad}\, x_l = \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu_k}{T} \cdot \mathbf{grad}\, x_k, \qquad \text{(IV, 12)}$$

и система (IV, 7) — (IV, 8) принимает простой вид:

$$\mathbf{j}_i = -\sum_{k \neq 0} \gamma_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu_k}{T} \cdot \mathbf{grad}\, x_k - \gamma_{i0} \cdot \frac{\mathbf{grad}\, T}{T^2}, \qquad \text{(IV, 13)}$$

$$\tilde{\mathbf{q}} = -\gamma_{00} \frac{\mathbf{grad}\, T}{T^2} - \sum_{k \neq 0} \gamma_{0k} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu_k}{T} \cdot \mathbf{grad}\, x_k. \qquad \text{(IV, 14)}$$

Практически идеальными смесями являются разбавленные растворы и смеси идеальных газов. Для тех и других химические

потенциалы компонентов μ_k выражаются через их молярные доли x_k как

$$\mu_k = \mu_k^0(T) + RT \ln x_k. \qquad \text{(IV, 15)}$$

Система феноменологических уравнений принимает при этом вид:

$$\mathbf{j}_i = -R \sum_{k \neq 0} \gamma_{ik} \frac{\operatorname{grad} x_k}{x_k} - \gamma_{i0} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}, \qquad \text{(IV, 16)}$$

$$\tilde{\mathbf{q}} = -\gamma_{00} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - R \sum_{k \neq 0} \gamma_{0k} \frac{\operatorname{grad} x_k}{x_k}. \qquad \text{(IV, 17)}$$

Полный тепловой поток выражается, согласно формуле (IV,6), как

$$\mathbf{q} = -\gamma_{00} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} + \sum_i \mathbf{j}_i H_i - R \sum_{k \neq 0} \gamma_{0k} \frac{\operatorname{grad} x_k}{x_k}. \qquad \text{(IV, 18)}$$

Для идеального газа, как известно из статистической физики:

$$\mu_k^0 = -\left(\frac{m}{2} + 1\right) RT \ln T + \text{const}. \qquad \text{(IV, 19)}$$

Здесь m — число полностью возбужденных степеней свободы молекулы, причем каждая колебательная степень свободы считается за две. Отсюда для идеального газа с постоянной теплоемкостью

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_k^0}{T} = -\left(\frac{m}{2} + 1\right) R \cdot \frac{1}{T}, \qquad \text{(IV, 20)}$$

где

$$\left(\frac{m}{2} + 1\right) R = c_p. \qquad \text{(IV, 21)}$$

Здесь

$$c_p = \left(\frac{\partial H_k}{\partial T}\right)_p \qquad \text{(IV, 22)}$$

— молярная теплоемкость компонента при постоянном давлении. Этот результат является частным случаем общего термодинамического соотношения (IV, 4). Таким образом, полный тепловой поток в смеси идеальных газов с постоянными теплоемкостями выразится как

$$\mathbf{q} = -\gamma_{00} \frac{\operatorname{grad} T}{T^2} + \sum_i \mathbf{j}_i c_{pi} T - R \sum_{k \neq 0} \gamma_{0k} \frac{\operatorname{grad} x_k}{x_k}. \qquad \text{(IV, 23)}$$

Применение к бинарной смеси

Чтобы выяснить связь между кинетическими коэффициентами и обычными коэффициентами переноса, рассмотрим простейший случай процессов переноса в бинарной смеси.

Под бинарной подразумевается смесь, состоящая только из двух компонентов, которые мы будем обозначать индексами 1 и 2, оставляя индекс 0 по-прежнему для тепловых величин. Заметим, что все результаты, относящиеся к бинарной смеси, полностью сохраняют силу и для таких смесей сколь угодно сложного состава, где все компоненты, кроме одного, находятся в постоянном соотношении, — все они тогда могут считаться за второй компонент. Так обстоит, например, дело при диффузии газов или паров в воздух.

Для бинарной смеси идеальных газов при постоянном общем давлении система феноменологических уравнений (IV, 16) — (IV, 17) сводится к:

$$\mathbf{j}_1 = -R\left(\gamma_{11}\frac{\operatorname{grad} x_1}{x_1} + \gamma_{12}\frac{\operatorname{grad} x_2}{x_2}\right) - \gamma_{10}\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}, \qquad \text{(IV, 24)}$$

$$\mathbf{j}_2 = -R\left(\gamma_{21}\frac{\operatorname{grad} x_1}{x_1} + \gamma_{22}\frac{\operatorname{grad} x_2}{x_2}\right) - \gamma_{20}\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}, \qquad \text{(IV, 25)}$$

$$\widetilde{q} = -\gamma_{00}\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - R\left(\gamma_{01}\frac{\operatorname{grad} x_1}{x_1} + \gamma_{02}\frac{\operatorname{grad} x_2}{x_2}\right). \qquad \text{(IV, 26)}$$

Сумма молярных долей обоих компонентов равна единице, откуда

$$\operatorname{grad} x_1 = -\operatorname{grad} x_2.$$

В системе отсчета, связанной со средней молярной (объемной) скоростью, дополнительное условие (IV, 9) дает связь между диффузионными потоками в виде

$$\mathbf{j}_1 = -\mathbf{j}_2.$$

Из сопоставления этих формул с учетом принципа симметрии Онзагера сразу следуют соотношения между кинетическими коэффициентами:

$$\gamma_{11} = -\gamma_{12} = \gamma_{22} = -\gamma_{21}, \qquad \text{(IV, 27)}$$

$$\gamma_{10} = -\gamma_{20}. \qquad \text{(IV, 28)}$$

Таким образом, процессы переноса в бинарной смеси полностью описываются тремя кинетическими коэффициентами, в качестве которых мы можем выбрать γ_{00}, γ_{11}, γ_{10}.

После этого система феноменологических уравнений для бинарной смеси принимает окончательный вид:

$$\mathbf{j}_1 = -R\frac{\gamma_{11}}{x_1x_2}\operatorname{grad} x_1 - \gamma_{10}\frac{\operatorname{grad} T}{T_2}, \qquad \text{(IV, 29)}$$

$$\widetilde{q} = -\gamma_{00}\frac{\operatorname{grad} T}{T^2} - R\frac{\gamma_{10}}{x_1x_2}\operatorname{grad} x_1. \qquad \text{(IV, 30)}$$

Формулы (IV, 29) — (IV, 30) можно рассматривать как термодинамическое обобщение законов Фика и Фурье, где роль собственных коэффициентов диффузии и теплопроводности играют

величины:

$$D = \frac{R}{\Sigma C}\frac{\gamma_{11}}{x_1 x_2}, \qquad \text{(IV, 31)}$$

$$\lambda = \frac{\gamma_{00}}{T^2}. \qquad \text{(IV, 32)}$$

Кроме того, в них содержатся перекрестные коэффициенты переноса, которые принято выражать через безразмерное отношение

$$k_T = \frac{\gamma_{10}}{DT\Sigma C}. \qquad \text{(IV, 33)}$$

Через эти коэффициенты уравнения термодинамической теории для бинарной смеси записываются в общепринятом виде:

$$\mathbf{j}_1 = -D\Sigma C\left(\operatorname{grad} x_1 + \frac{k_T}{T}\operatorname{grad} T\right), \qquad \text{(IV, 34)}$$

$$\boldsymbol{q} = -\lambda \operatorname{grad} T - RT\frac{D\Sigma C}{x(1-x)}k_T \operatorname{grad} x_1 + \mathbf{j}_1(H_1 - H_2). \qquad \text{(IV, 35)}$$

Опыт и кинетическая теория показывают, что бинарный коэффициент диффузии лишь слабо зависит от концентрации и в разбавленной смеси стремится к постоянному значению. Отсюда следует, что кинетические коэффициенты γ_{ik} $(i,\ k \neq 0)$ в бинарной смеси зависят от концентраций примерно как $x\,(1-x)$, т. е. как $C_1 \cdot C_2$. Ниже мы увидим, что приближенная кинетическая теория приводит к такому же выводу и для γ_{i0}.

В правой части (IV, 34) первый член описывает собственную диффузию, второй — термодиффузию; в правой части (IV, 35) первый член описывает собственную теплопроводность, второй — диффузионную теплопроводность, третий — перенос тепла диффузией.

Для газовых смесей при постоянном общем давлении можем перейти от молярных долей x к парциальным давлениям $p = Px$, и, учитывая, что $P = RT\Sigma C$, записать эти результаты в виде

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{D}{RT}\left(\operatorname{grad} p_1 + k_T\frac{P}{T}\operatorname{grad} T\right), \qquad \text{(IV, 36)}$$

$$\mathbf{q} = -\lambda \operatorname{grad} T - Dk_T\frac{P^2}{p_1 p_2}\operatorname{grad} p_1 + \mathbf{j}_1(H_1 - H_2). \qquad \text{(IV, 37)}$$

Такая форма записи диффузионной теплопроводности годится, конечно, только при использовании системы единиц, в которой давление и плотность тепловой энергии имеют одинаковую размерность. Если используемые тепловые единицы отличаются от механических или давление измеряется в практических единицах, то лучше записать (IV, 37) в виде

$$\boldsymbol{q} = -\lambda \operatorname{grad} T - RTD\Sigma C k_T\frac{P}{p_1 p_2}\operatorname{grad} p_1 + \mathbf{j}_1(H_1 - H_2), \qquad \text{(IV, 37a)}$$

где газовая постоянная R выражена в тепловых единицах.

Термодинамическая теория дает только общую структуру уравнений и связь между перекрестными коэффициентами термодиффузии и диффузионной теплопроводности. Но она ничего не может сказать не только о значениях коэффициентов и их зависимости от параметров, но и о перекрестных коэффициентах диффузии в многокомпонентной смеси и их связи с бинарными коэффициентами диффузии. Для газов, которые можно рассматривать как идеальные, ответ на эти вопросы можно получить методами физической кинетики. Мы не будем здесь вдаваться в сложный математический аппарат кинетической теории, отсылая читателя к соответствующей литературе [2—5]. Поставим перед собой задачу получить нужные нам результаты, пользуясь менее строгими, но более простыми и наглядными методами.

Мы остановимся на двух вопросах. Первый из них — физически наглядная модель термодиффузии, позволяющая связать термодиффузионное отношение с температурной зависимостью коэффициента диффузии. Второй — гидродинамическое представление диффузионных процессов с помощью системы уравнений многокомпонентной гидродинамики. Коэффициенты этой системы полностью определяются бинарными коэффициентами диффузии и термодиффузионными отношениями для всех пар, которые можно составить из компонентов смеси.

Функция распределения

Важнейшим объектом физической кинетики является функция распределения f, т. е. концентрация молекул, имеющих тепловую скорость u, на единицу интервала скоростей. Кинетическая теория имеет дело с отдельными молекулами, поэтому концентрацию здесь принято выражать числом молекул (а не молей) в единице объема:

$$n = \mathfrak{N}C,$$

где $\mathfrak{N}$ — число Авогадро. Функция распределения $f(u)$ связана с концентрацией молекул n соотношением

$$dn = f\, d^3u,$$

где d^3u и есть элемент объема в пространстве скоростей, т. е. произведение дифференциалов трех составляющих скорости u:

$$d^3u \equiv du_x\, du_y\, du_z.$$

Полная концентрация есть интеграл от функции распределения:

$$n = \int f(u)\, d^3u.$$

Усреднение любой величины $F(u)$ по распределению скоростей производится по формуле

$$\langle F\rangle = \frac{1}{\mathfrak{N}C}\int F(u)\, f(u)\, d^3u. \qquad \text{(IV, 38)}$$

Угловые скобки означают среднее по тепловым скоростям. Если газ находится в тепловом равновесии, то распределение скоростей выражается законом Максвелла и функция распределения содержит в качестве параметра температуру. При этом среднее значение любой функции $F(u)$ является функцией температуры T.

Элементарная модель термодиффузии в лоренцовом газе

Для выяснения физического механизма термодиффузии воспользуемся простейшей моделью. Рассмотрим диффузию легких частиц, не взаимодействующих между собой, в среде частиц столь тяжелых, что легкие рассеиваются на них, изменяя только направление, но не величину скорости. Это значит, что легкие частицы с разными тепловыми скоростями диффундируют независимо друг от друга. Лоренц пользовался такой моделью в кинетической теории, и она получила название «лоренцов газ». Мы применим к той же модели еще более простой метод рассмотрения.

Будем считать, что функция распределения легких частиц f почти изотропна, т. е. зависит главным образом от величины вектора скорости и лишь гораздо слабее от его направления:

$$f(\mathbf{u}) \approx f(u),$$

где $\mathbf{u}$ — вектор тепловой скорости; u — его абсолютная величина. Для частиц каждой скорости можем записать закон Фика как

$$\mathbf{j}(u) = -\frac{1}{\mathfrak{N}} D(u)\, \mathbf{grad}\, f(u), \qquad \text{(IV, 39)}$$

где $D(u)$ — коэффициент диффузии частиц, имеющих тепловую скорость u. Интегрирование по скоростям дает полный диффузионный поток:

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mathfrak{N}}\int D(u)\, \mathbf{grad}\, f(u)\, d^3u.$$

Коэффициент диффузии легких частиц D зависит, вообще говоря, от их тепловой скорости и от концентрации тяжелых частиц, которую мы обозначим посредством N:

$$D = D(N, u).$$

Будем считать, что тяжелые частицы равномерно распределены в пространстве: $N = \text{Const}$. Тогда коэффициент диффузии для данной скорости не меняется в пространстве; до усреднения по скоростям его можно внести под знак градиента и после этого ин-

тегрирование по скоростям поменять местами с дифференцированием по координате *:

$$\mathbf{j} = -\frac{1}{\mathfrak{N}} \operatorname{grad} \int D(u) f(u) d^3u.$$

Но согласно формуле усреднения (IV, 38):

$$\int D(u) f(u) d^3u = \mathfrak{N} C \langle D \rangle,$$

где $\langle D \rangle$ — функция от температуры. Таким образом:

$$\mathbf{j} = -\operatorname{grad} \langle D \rangle C.$$

Переходя от концентраций к парциальным давлениям $p = RTC$ и раскрывая градиент произведения, находим:

$$\mathbf{j} = -\frac{\langle D \rangle}{RT} \left[\operatorname{grad} p + \frac{p}{T} \left(\frac{\partial \ln \frac{\langle D \rangle}{T}}{\partial \ln T} \right)_N \operatorname{grad} T \right]. \quad \text{(IV, 40)}$$

Этот результат совпадает с формулой (IV, 36), если считать, что $\langle D \rangle$ есть обычный коэффициент диффузии: $\langle D \rangle = D$, а термодиффузионное отношение выражается как

$$k_T = x \left(\frac{\partial \ln \frac{D}{T}}{\partial \ln T} \right)_N = x \left[\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right)_N - 1 \right], \quad \text{(IV, 41)}$$

где $x = p/P$ — молярная доля легких частиц. Сделанное допущение, что легкие частицы не взаимодействуют между собой, означает, что молярная доля их в смеси мала, а в этом случае, как мы уже говорили и как подробнее будет показано ниже, кинетический коэффициент γ_{01}, а с ним и термодиффузионное отношение пропорциональны молярной доле диффундирующего вещества.

Результат (IV, 41) ценен тем, что он связывает термодиффузионное отношение с зависимостью коэффициента диффузии от температуры. В эксперименте эту зависимость обычно измеряют при постоянном давлении, в то время как в формулу (IV, 41) входит производная при постоянной концентрации. Для сопоставления с опытом удобно выразить ее как

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right)_N = \left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right)_P + \left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln P} \right)_T \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln T} \right)_N.$$

Опыт и кинетическая теория говорят, что зависимость коэффициентов диффузии газов от давления и температуры достаточно хорошо выражается формулой

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \frac{P_0}{P}, \quad \text{(IV, 42)}$$

* В физической кинетике координаты и составляющие скорости являются независимыми переменными.

где D_0 — значение коэффициента диффузии при выбранных значениях T_0 и P_0. Отсюда

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T}\right)_P = m,$$

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln P}\right)_T = -1$$

и так как, согласно идеальным газовым законам:

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln T}\right)_N = 1,$$

то

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T}\right)_N = m - 1.$$

Формула (IV, 41) принимает простой вид:

$$k_T = (m-2)\,x. \qquad \text{(IV, 43)}$$

Полученные результаты могут быть непосредственно применены к термодиффузии водорода в разбавленных смесях его с тяжелыми газами, или к термодиффузии электронов в слабо ионизованной плазме. Но гораздо важнее то, что те же идеи могут быть распространены и на смеси с произвольным соотношением концентраций и молекулярных весов, вплоть до смесей изотопов. Сделать это нам поможет гидродинамическое представление диффузионных процессов, к которому мы далее и обратимся. Раньше чем это сделать, выясним связь показателя m с законом сил отталкивания между молекулами.

Связь с молекулярными силами

Заметим, что газокинетическое определение коэффициента диффузии (I, 14) можно представить в виде

$$D \approx \frac{U}{N\sigma},$$

где σ — эффективное сечение столкновения; U — характерная скорость теплового движения. Учитывая, что $U^2 \approx RT/M$, можем записать это в виде

$$D \approx \frac{RT}{MN\langle \sigma u\rangle},$$

откуда

$$\left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T}\right)_N = 1 - \frac{d \ln \langle \sigma u\rangle}{d \ln T}$$

или

$$\frac{d \ln \langle \sigma u\rangle}{d \ln T} = 2 - m.$$

Сопоставляя с формулой (IV, 43), заключаем, что если среднее значение $\langle \sigma u \rangle$ не зависит от температуры, то термодиффузия отсутствует. Таким образом, оказывается, что физический механизм термодиффузии связан с зависимостью эффективного сечения столкновения σ от относительной скорости сталкивающихся частиц u. В частности, если σu постоянно, т. е. сечение обратно пропорционально скорости, то термодиффузия отсутствует. Если бы частицы вели себя, как жесткие шарики, то σ было бы просто геометрическим сечением и не зависело бы от скорости. При этом показатель m равнялся бы $^3/_2$, в то время как в действительности он всегда больше. Реальные молекулы и другие частицы вещества являются центрами сил, которые и определяют взаимодействие между ними при столкновениях.

Зависимость сечения от скорости

Зависимость эффективного сечения столкновения от скорости связана с силами отталкивания, которые действуют между частицами на очень близких расстояниях. Если частицы отталкиваются с силой, обратно пропорциональной расстоянию r в степени ν, то энергия отталкивания

$$E \propto r^{-(\nu-1)}.$$

Для частицы с начальной скоростью u расстояние возможного сближения r_0 найдется приравниванием потенциальной и кинетической энергий:

$$u^2 \propto r_0^{-(\nu-1)},$$

откуда

$$r_0 \propto u^{-\frac{2}{\nu-1}}.$$

Сечение столкновения

$$\sigma \propto r_0^2 \propto u^{-\frac{4}{\nu-1}}.$$

Температура пропорциональна средней кинетической энергии $mu^2/2$; отсюда

$$u \propto \sqrt{T};\ \langle \sigma u \rangle \propto T^{\frac{\nu-5}{2(\nu-1)}}.$$

Показатель при T равен $2 - m$. Отсюда

$$m \equiv \left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T}\right)_P = \frac{3\nu+1}{2(\nu-1)}$$

и термодиффузионное отношение, согласно (IV, 43):

$$k_T = \frac{5-\nu}{2(\nu-1)}\, x. \qquad \text{(IV,44)}$$

Если коэффициент диффузии пропорционален температуре в степени 1,7—1,8, то значения ν в законе отталкивания между частицами должны быть от 7,66 до 11. Эти значения близки к тем, которые принимаются в эмпирических формулах для межмолекулярных сил, предложенных различными авторами (см. [3]).

Из формулы (IV.44) видно, что термодиффузионное отношение меняет знак при значении $\nu = 5$. Если показатель ν превышает это значение, то термодиффузионное отношение отрицательно, при меньших значениях ν (но больших 1) оно положительно. Значение $\nu = 5$ отвечает частному случаю отсутствия термодиффузии. При этом сечение столкновения обратно пропорционально скорости; величина σu не зависит от u и, следовательно, $\langle \sigma u \rangle$ не зависит от температуры. Для частиц, отталкивающихся по такому закону, диффузионный поток определяется только градиентом парциального давления. Максвелл в своей классической работе по кинетической теории газов рассмотрел именно такой закон отталкивания, так как он заметил, что при этом формулы упрощаются. Модель газа, в которой частицы отталкиваются обратно пропорционально пятой степени расстояния, называют максвелловым газом. У него сечение столкновения обратно пропорционально скорости. Это единственная модель, в которой термодиффузия отсутствует. Коэффициент обычной диффузии у максвеллова газа должен быть при постоянном давлении пропорционален квадрату температуры.

Между нейтральными молекулами на больших расстояниях действуют силы притяжения, на малых — силы отталкивания. Силы притяжения, действующие на больших расстояниях, носят название сил Ван-дер-Ваальса; ими в основном определяется уравнение состояния неидеальных газов. Энергия притяжения обратно пропорциональна шестой степени расстояния. Термодиффузия зависит главным образом от сил отталкивания, которые действуют при очень тесном сближении частиц и не позволяют им неограниченно сближаться («упругость молекул»). Эти силы гораздо быстрее возрастают при сближении частиц, чем силы Ван-дер-Ваальса. Для приближенного описания взаимодействия между нейтральными неполярными молекулами широко используется так называемый (6,12)-потенциал Леннард — Джонса, в котором энергия взаимодействия представляется как сумма энергии притяжения, обратно пропорциональной шестой степени расстояния, и энергии отталкивания, обратно пропорциональной двенадцатой степени расстояния. Переход от притяжения на больших к отталкиванию на малых расстояниях приводит к тому, что эффективный показатель ν возрастает по мере сближения частиц. При высоких температурах становятся существенными более тесные соударения. Поэтому с повышением температуры эффективное значение ν возрастает, т. е. показатель m уменьшается.

Для всех нейтральных частиц $\nu > 5$ и термодиффузионное отношение отрицательно, т. е. легкие частицы стремятся в более горячие места. Только для ионизованного газа (плазмы) кулоновские силы отталкивания между заряженными частицами обратно пропорциональны всего лишь второй степени расстояния и соответствующее термодиффузионное отношение положительно.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ (МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ГИДРОДИНАМИКА)

Для диффузии в многокомпонентной смеси кинетическая теория [2, 3] приводит к чрезвычайно громоздким формулам, практическое применение которых затруднительно. Приближенные результаты, выводимые из этих формул, могут быть получены гораздо более простым методом [6—8]. Идея этого метода заключается в том, что каждый из компонентов газовой смеси рассматривается как текучая среда, испытывающая сопротивление трения со стороны других компонентов при своем движении по обычным законам гидродинамики. Такое описание диффузионных процессов естественно назвать гидродинамическим представлением. На единицу объема компонента, которому мы приписываем индекс i, действует гидродинамическая сила, равная градиенту парциального давления этого компонента: $-\operatorname{grad} p_i$ (минус означает, что сила действует в сторону уменьшения парциального давления). Если в единице объема присутствует n_i частиц с индексом i, то на одну частицу будет действовать сила:

$$-\frac{1}{n_i}\operatorname{grad} p_i,$$

которая в стационарном состоянии балансируется силами трения о все остальные компоненты с индексами $k \neq i$. Сила трения равна произведению числа столкновений на импульс, передаваемый при одном столкновении. Число столкновений за единицу времени есть $n_k \langle \sigma u \rangle_{ik}$, где σ —сечение столкновения; u (без индекса) — относительная скорость теплового движения; угловые скобки означают усреднение по распределению скоростей. Импульс среднего движения, передаваемый за одно столкновение, равен произведению приведенной массы на разность скоростей:

$$\tilde{m}_{ik}(\bar{\mathbf{u}}_i - \bar{\mathbf{u}}_k).$$

Здесь $\tilde{m}_{ik} = \dfrac{m_i m_k}{m_i + m_k}$ — приведенная масса; $\bar{\mathbf{u}}_i$ и $\bar{\mathbf{u}}_k$ — средние скорости направленного движения, определенные формулой (III,1). Полный поток вещества равен $C\,\bar{\mathbf{u}}$ молей через единицу площади в единицу времени. В простейшем варианте гидродинамического представления принимается, что частицы движутся без ускорения и на них действуют только силы взаимного трения. Тогда условие

баланса сил имеет вид:

$$\frac{\mathbf{j}}{n_i}\,\mathrm{grad}\,p_i = -\sum_{k\neq i} n_k \langle \sigma u\rangle_{ik}\,\widetilde{m}_{ik}\,(\bar{\mathbf{u}}_i - \bar{\mathbf{u}}_k) \qquad \text{(IV,45)}$$

для каждого компонента смеси, обозначенного индексом i. Левая часть каждого из этих равенств выражает движущую силу, правая — силу трения. Уравнения (IV, 45) можно записать в симметричном виде:

$$\mathrm{grad}\,p_i = \sum_{k\neq i} n_i n_k \langle \sigma u\rangle_{ik}\,\widetilde{m}_{ik}\,(\bar{\mathbf{u}}_k - \bar{\mathbf{u}}_i). \qquad \text{(IV,46)}$$

Если перейти от частичных концентраций n к молярным C по соотношению

$$n = \mathfrak{N}C$$

и от скоростей $\bar{\mathbf{u}}$ к потокам

$$\mathbf{j} = \bar{\mathbf{u}}C,$$

то получится:

$$\mathrm{grad}\,p_i = \sum_{k\neq i} \mathfrak{N}\langle \sigma u\rangle_{ik}\,\widetilde{M}_{ik}\,(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i), \qquad \text{(IV,47)}$$

где $\mathfrak{N}$ — число Авогадро; $\widetilde{M}_{ik}$ — приведенный молекулярный вес:

$$\widetilde{M}_{ik} = \frac{M_i M_k}{M_i + M_k}.$$

Вместо величин $\langle \sigma u\rangle_{ik}$ можно ввести бинарные коэффициенты диффузии, определив их как

$$D_{ik} \equiv D_{ki} = \frac{kT}{m_{ik}\langle \sigma u\rangle_{ik}\sum\limits_k n_k} = \frac{(RT)^2}{P\mathfrak{N}\widetilde{M}_{ik}\langle \sigma u\rangle_{ik}}. \qquad \text{(IV, 48)}$$

После этого уравнение (IV.47) примет вид:

$$\mathrm{grad}\,p_i = \sum_{k\neq i} \frac{(RT)^2}{PD_{ik}}(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i). \qquad \text{(IV, 49)}$$

Тождественную формулу вывели весьма сложным путем, как приближенный результат кинетической теории, Кертисс и Гиршфельдер [3, 11, 12] и более совершенным методом моментов Грэда — Жданов, Каган и Сазыкин [10].

Иногда удобно записать систему (IV, 49) в симметричном виде, т. е. перейти от суммирования по $k \neq i$ к суммированию по всем значениям k. Для этого достаточно прибавить к правой части

каждого из уравнений (IV, 49) величину

$$\frac{(RT)^2}{PD_{ii}}(C_i\mathbf{j}_i - C_i\mathbf{j}_i) \equiv 0.$$

Здесь «коэффициенту самодиффузии» D_{ii} можно, очевидно, приписать любое произвольное значение. После этого вместо (IV, 49) получим:

$$\mathbf{grad}\, p_i = \sum_k \frac{(RT)^2}{PD_{ik}}(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i), \qquad \text{(IV, 50)}$$

отличающуюся от первоначальной только тем, что суммирование распространено на все значения k. Введение произвольных «коэффициентов самодиффузии» бывает удобным как при решении различных задач в общем виде, так и в особенности при предельном переходе к случаю равных коэффициентов диффузии.

Важно отметить, что в систему (IV, 46) входят только разности средних скоростей ($\bar{u}_i - \bar{u}_k$). Отсюда следует, что в эти скорости можно (не меняя ничего другого) включать гидродинамическую скорость движения смеси как целого, измеренную в любой инерциальной системе отсчета. Иными словами, система (IV, 46) тождественно инвариантна по отношению к преобразованию Галилея. То же относится и к полученной из нее системе (IV, 49), в которой в потоки $\mathbf{j}$ можно включать и конвективный перенос. Это удобно для задач диффузионной кинетики, где под $\mathbf{j}$ можно понимать полный поток вещества к поверхности, без подразделения его на диффузионный и конвективный.

Связь с физической кинетикой

Гидродинамическое представление диффузионных процессов может быть строго выведено из кинетического уравнения Больцмана посредством усреднения по импульсам. Полное усреднение по импульсам всех частиц дает уравнение сохранения импульса для смеси в целом, из которого в гидродинамическом приближении получается уравнение Эйлера. При усреднении же только по импульсам каждого компонента приходят к системе уравнений переноса импульса, в которые входит тензор напряжений. Если в этом тензоре пренебречь силами вязкости, а давление считать изотропным, то он сводится к градиенту скалярного давления, и получается система уравнений многокомпонентной гидродинамики в виде (IV, 84), которую мы рассмотрим ниже. Для стационарных процессов (без ускорений, т. е. сил инерции) она переходит в систему (IV, 46). Физическая кинетика дает возможность включить в уравнения гидродинамического представления также и силы вязкости, как это сделано в работе [10], посвященной специально влиянию вязкого переноса импульса на диффузионные процессы. Для химических процессов, которые нас

интересуют в этой книге, силы вязкости и анизотропия давления не имеют обычно существенного значения, так что уравнения вида (IV, 46) или (IV, 84) представляются достаточными.

Приведенные коэффициенты диффузии

Из вида формулы (IV, 49) можно заключить, что традиционное определение коэффициента диффузии не всегда является удобным. Для общего случая диффузии в многокомпонентной смеси уравнения записываются проще через величины вида

$$D^* = \frac{DP}{(RT)^2}, \qquad \text{(IV, 51)}$$

которые мы будем называть приведенными коэффициентами диффузии. Для идеального газа приведенные коэффициенты диффузии не зависят от давления и довольно слабо зависят от температуры. Из сопоставления с (IV, 48) видно, что в абсолютной системе единиц $D^* = \frac{1}{\mathfrak{N}\widetilde{M}\,\langle\sigma u\rangle}$, т. е. его температурная зависимость определяется зависимостью $\overline{\langle\sigma u\rangle}$. В случае максвеллова газа D^* вообще постоянен. Термодиффузионное отношение пропорционально просто логарифмической производной приведенного коэффициента диффузии по температуре.

Единственным неудобством приведенного коэффициента диффузии представляется его несколько необычная размерность. Если выражать потоки в [*моль/см²·сек*], концентрации в [*моль/л*], градиенты парциального давления в [*атм/см*], то размерность D^* будет [*моль/см·сек·л·атм*]. В этих единицах численное значение приведенного коэффициента диффузии при 0° С равно:

$$D^* = \frac{D_{NTP}}{5\cdot 10^5} = \frac{10^9}{\mathfrak{N}\widetilde{M}\,\langle\sigma u\rangle} = \frac{1}{6\cdot 10^{14}\widetilde{M}\,\langle\sigma u\rangle},$$

где D_{NTP} — значение обычного коэффициента диффузии в *см²/сек* при нормальных температуре и давлении:

$$D_{NTP} = \frac{5\cdot 10^{14}}{\mathfrak{N}\widetilde{M}\,\langle\sigma u\rangle}.$$

С точки зрения размерности удобнее записывать (IV, 49) в виде

$$\mathbf{grad}\, p_i = \sum_{k\neq i} \frac{RT}{PD_{ik}} (p_i\mathbf{j}_k - p_k\mathbf{j}) = \sum_{k\neq i} \frac{RT}{D_{ik}} (x_i\mathbf{j}_k - x_k\mathbf{j}_i). \qquad \text{(IV, 49a)}$$

Система уравнений диффузии в многокомпонентной смеси в гидродинамическом представлении записывается через приведенные коэффициенты диффузии так:

$$\mathbf{grad}\, p_i = \sum_{k\neq i} \frac{1}{D^*_{ik}} (C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i).$$

Так как в данной точке температура и общее давление однозначны, то правила смешения для приведенных коэффициентов диффузии имеют такой же вид, как и для обычных. Конкретные задачи многокомпонентной диффузии сводятся часто к отысканию правила смешения для вычисления эффективного коэффициента диффузии по бинарным коэффициентам всех пар, присутствующих в смеси. При записи такого правила смешения можно не делать различия между приведенными и обычными коэффициентами диффузии, как мы и будем поступать в дальнейшем.

Многокомпонентная диффузия

Система (IV, 49) или (IV, 50) описывает в разумном приближении процессы изотермической многокомпонентной диффузии с помощью набора обычных бинарных коэффициентов диффузии D_{ik}, которые считаются независящими от концентраций. Нет необходимости вычислять эти коэффициенты из свойств молекул.

Можно пользоваться экспериментальными значениями, измеренными на бинарных смесях, используя таким образом систему (IV, 49) как феноменологическую.

Правые части уравнений (IV, 49) антисимметричны по индексам i, k, т. е. меняют знак при перестановке этих индексов. Если сложить уравнения (IV, 49) для всех значений индекса i, то все члены в правых частях взаимно уничтожаются и получится тривиальный результат:

$$\mathbf{grad}\, P = 0.$$

Таким образом, в рассматриваемом варианте гидродинамического представления автоматически удовлетворяется условие постоянства общего давления. К задачам, в которых общее давление меняется в пространстве, система (IV, 49) неприменима. С этим ограничением точность ее соответствует первому приближению кинетической теории. Она не учитывает термодиффузии, а также зависимости бинарных коэффициентов диффузии от состава смеси. Последняя, как показывают высшие приближения кинетической теории [2], является весьма слабым эффектом.

Тривиальный результат, получаемый при сложении всех уравнений системы, означает, что эти уравнения не являются линейно независимыми. Если мы отбросим любое из них, то количество информации, содержащееся в системе, не уменьшится. В самом деле, если мы знаем распределение парциальных давлений для всех веществ, кроме одного, то парциальное давление последнего вещества найдется вычитанием суммы остальных из общего давления, которое при пользовании системой (IV, 49) должно быть задано. Математически это свойство системы проявляется

следующим образом. Запишем систему (IV, 49) в матричном виде:

$$\mathbf{grad}\, p_i = \sum_k a_{ik}\mathbf{j}_k,$$

где коэффициенты a_k равны:

$$a_{ik} = \frac{(RT)^2}{P}\frac{C_i}{D_{ik}} \quad (i \neq k),$$

$$a_{ii} = -\frac{(RT)^2}{P}\sum_{l\neq i}\frac{C_l}{D_{il}}.$$

Если бы уравнения были линейно независимы, то определитель матрицы $\|a_{ik}\|$ был бы отличен от нуля. В действительности же определитель обращается в нуль, так как сумма элементов каждого столбца равна нулю. Если бы мы попытались решить систему (IV, 49) относительно потоков $\mathbf{j}$, выразив их через градиенты, то не получили бы однозначного ответа. Выражаясь на языке линейной алгебры, матрицу $\|a_k\|$ невозможно обратить. Физический смысл этого заключается просто в том, что система (IV, 49) определяет направленные скорости $\bar{\mathbf{u}}$ только с точностью до общего слагаемого. Следовательно, и для определения потоков система недостаточна. Чтобы сделать задачу определенной, нужно отбросить одно из уравнений и заменить его дополнительным условием. По существу это дополнительное условие фиксирует систему отсчета, по отношению к которой определены направленные скорости $\bar{\mathbf{u}}$ и потоки $\mathbf{j}$. Выбор системы отсчета определяет, что понимать под общей скоростью течения смеси.

Отметим три важные системы отсчета. В кинетической теории газов обычно используется система центра масс, в которой средняя массовая скорость (III, 3) равна нулю. Простейшей формулировке закона Фика отвечает система, в которой средняя объемная скорость (III, 2) равна нулю. В задачах, связанных с химической кинетикой, удобно подразделить компоненты смеси на реагирующие * вещества и инертный газ и пользоваться системой отсчета, в которой инертный газ неподвижен. Эту систему мы будем называть системой инертного газа. Если перенос вещества происходит только по нормали к твердой поверхности, то система инертного газа совпадает с системой, в которой неподвижна поверхность, т. е. так называемый лабораторной системой. Это справедливо, в частности, для пограничного слоя при протекании гетерогенной реакции на твердой поверхности.

Для нестационарной диффузии в неограниченной среде при отсутствии внешних сил дополнительным условием является сохра-

---

* К реагирующим веществам относятся как исходные вещества, так и продукты реакции.

нение импульса:

$$\sum_i M_i \mathbf{j}_i = \sum_i M_i \mathbf{j}_i^0, \qquad \text{(IV, 52)}$$

где M_i — молекулярные веса компонентов смеси; $\mathbf{j}_i^0$ — их потоки в исходном состоянии. При такой постановке задачи проще всего выбрать систему отсчета, в которой в начальном состоянии суммарный импульс, а с ним и массовая скорость равны нулю. Тогда условие (IV, 52) перейдет в

$$\sum_i M_i \mathbf{j}_i = 0. \qquad \text{(IV, 52a)}$$

Это значит, что диффузия рассматривается в системе центра масс, Чтобы выразить в этой системе отсчета потоки через градиенты. нужно в определителе A матрицы $\| a_k \|$ элементы одной строки заменить на молекулярные веса M_i и выразить соответствующий поток из (IV, 52a). Полученный таким образом определитель $A^{(M)}$ отличен от нуля, и система оставшихся уравнений станет разрешимой единственным образом относительно потоков $\mathbf{j}$. Решение ее имеет вид:

$$\mathbf{j}_i = \sum_k \frac{A_{ik}^{(M)}}{A^{(M)}} \operatorname{grad} p_k, \qquad \text{(IV, 53)}$$

где $A_{ik}^{(M)}$ — алгебраическое дополнение элемента i, k в определителе $A^{(M)}$. Величины — $A_{ik}^M/A^{(M)}$ играют роль эффективных (перекрестных) коэффициентов диффузии в системе центра масс. Они элементарным образом связаны с кинетическими коэффициентами γ_k в той же системе.

В системе отсчета, движущейся со средней объемной скоростью смеси, дополнительное условие имеет простой вид:

$$\sum_i \mathbf{j}_i = 0. \qquad \text{(IV, 52a)}$$

Чтобы выразить потоки через градиенты в этой системе координат, нужно в определителе A элементы одной строки заменить на единицы и выразить соответствующий поток из (IV, 52a) Полученный определитель назовем $A^{(V)}$. Выражения потоков через градиенты в системе объемной скорости будут иметь вид:

$$\mathbf{j}_i = \sum_k \frac{A_{ik}^{(V)}}{A^{(V)}} \operatorname{grad} p_k. \qquad \text{(IV, 53a)}$$

Если рассматривать величины $\left(-\frac{A_{ik}}{A}\right)$ как эффективные коэффициенты диффузии, то за общую скорость $\mathbf{v}$ нужно будет принять:

для $D_{ik} = -\frac{A_{ik}^{(M)}}{A^{(M)}}$ — среднюю массовую, а для $D_{ik} = -\frac{A_{ik}^{(V)}}{A^{(V)}}$ — среднюю объемную скорость смеси.

В этой книге нас особенно интересуют задачи, где реагирующая смесь, разбавленная инертным газом, диффундирует к твердой поверхности. Здесь удобна система отсчета, в которой твердая поверхность неподвижна, т. е. система инертного газа. В этой системе отсчета под $\mathbf{j}_i$ понимаются непосредственно полные потоки веществ к твердой поверхности, нахождение которых является конечной задачей расчета. Условие отсутствия потока *инертного газа сразу делает систему уравнений* (IV, 49) *или* (IV, 50) определенной. Чтобы оставить только линейно независимые уравнения, удобно отбросить уравнение для инертного газа и определять его концентрацию из условия

$$x_0 = 1 - \sum_k x_k, \qquad \text{(IV, 54)}$$

где индекс 0 обозначает инертный газ. Тогда система (IV, 50) вместе с условием $\mathbf{j} = 0$ принимает вид:

$$\frac{P}{RT}\operatorname{grad} x_i = x_i \sum_k \frac{\mathbf{j}_k}{D_{ik}} - \mathbf{j}_i\left[\frac{1}{D_{i0}} + \sum_k\left(\frac{1}{D_{ik}} - \frac{1}{D_{i0}}\right)x_k\right], \qquad \text{(IV, 55)}$$

где индексы i и k относятся только к реагирующим веществам. Для упрощения формул удобно положить здесь $D_{ii} = D_{i0}$.

Система (IV,55) позволяет выразить потоки через градиенты:

$$\mathbf{j}_i = \sum_k \frac{A_{ik}^{(0)}}{A^{(0)}} \frac{P}{RT} \operatorname{grad} x_k, \qquad \text{(IV, 56)}$$

где

$$A^{(0)} = \begin{vmatrix} -\frac{1+\xi_1}{D_{10}} & \frac{x_1}{D_{12}} & \frac{x_1}{D_{13}} & \dots \\ \frac{x_2}{D_{21}} & -\frac{1+\xi_2}{D_{20}} & \frac{x_2}{D_{23}} & \dots \\ \frac{x_3}{D_{31}} & \frac{x_3}{D_{32}} & -\frac{1+\xi_3}{D_{30}} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

$A_{ik}^{(0)}$ — алгебраическое дополнение элемента с индексами i, k в определителе $A^{(0)}$; $\xi_i = \sum_k \left(\frac{D_{i0}}{D_{ik}} - 1\right) x_k - x_i$. Величины $\left(-\frac{A_{ik}^{(0)}}{A^{(0)}}\right)$ играют роль эффективных коэффициентов диффузии в системе инертного газа.

В интересующих нас задачах очень часто можно считать заданными не градиенты, а потоки. Тогда отпадает необходимость

в обращении матриц и решение задач многокомпонентной диффузии резко упрощается. Если задаться потоками $\mathbf{j}_i$, систему (IV,55) следует рассматривать как систему линейных неоднородных дифференциальных уравнений для функций x_i. Решение этой системы дает распределение концентраций, в которое потоки входят в качестве параметров. Если потоки связаны условием стехиометрии (III,9), то все они могут быть выражены через поток лимитирующего вещества, который определяется затем из граничных условий.

Важнейшим примером является одномерная диффузия к твердой поверхности без объемных источников и стоков (в частности, диффузия в пограничном слое). Для этого случая система (IV,55) принимает вид:

$$\frac{P}{RT}\frac{dx_i}{dy} - x_i\sum_k \frac{j_k}{D_{ik}} + j_i\sum_k\left(\frac{1}{D_{ik}} - \frac{1}{D_{i0}}\right)x_k = -\frac{j_i}{D_{i0}}. \qquad \text{(IV,57)}$$

Решение ищется в виде

$$x_i = \sum_n B_n X_i^{(n)} e^{\alpha_n y} + \tilde{X}_i, \qquad \text{(IV,58)}$$

где α_n — корни характеристического уравнения, которое получается приравниванием нулю определителя системы однородных линейных алгебраических уравнений:

$$\left(\frac{P}{RT}\alpha - \sum_k \frac{j_k}{D_{ik}}\right)X_i + j_i\sum_k\left(\frac{1}{D_{ik}} - \frac{1}{D_{i0}}\right)X_k = 0; \qquad \text{(IV,59)}$$

$X_i^{(n)}$ — решение этой системы для $\alpha = \alpha_n$, определенное с точностью до общего постоянного множителя B_n, который является константой интегрирования; $\tilde{X}_i$ — решение системы неоднородных линейных алгебраических уравнений:

$$\tilde{X}_i\sum_k \frac{j_k}{D_{ik}} - j_i\sum_k\left(\frac{1}{D_{ik}} - \frac{1}{D_{i0}}\right)\tilde{X}_k = \frac{j_i}{D_{i0}}. \qquad \text{(IV,60)}$$

Эти результаты являются основой для точной многокомпонентной теории стефановского потока *.

Простейшие случаи

Рассмотрим простейшие примеры применения выведенных формул.

1. Бинарная смесь. Для смеси, состоящей только из двух газов, система (IV, 49) сводится к двум уравнениям, отличающимся

* В этих формулах суммирование производится по всем значениям k, включая $k = i$. При этом коэффициентам D_{ii} можно приписывать любые произвольные значения, не влияющие на конечный результат. Введение D_{ii} необходимо для того, чтобы формулы записывались в симметричном виде.

только знаком правой части:

$$\operatorname{grad} p_1 = -\operatorname{grad} p_2 = \frac{(RT)^2}{DP}(C_1\mathbf{j}_2 - C_2\mathbf{j}_1).$$

В системе центра масс потоки связаны между собой соотношением

$$M_1\mathbf{j}_1 + M_2\mathbf{j}_2 = 0$$

или

$$\mathbf{j}_2 = -\frac{M_1}{M_2}\mathbf{j}_1,$$

откуда

$$\operatorname{grad} p_1 = -\frac{(RT)^2}{DP}\left(\frac{M_1C_1 + M_2C_2}{M_2}\right)\mathbf{j}_1.$$

Если ввести плотность смеси

$$\rho = M_1C_1 + M_2C_2,$$

то получится окончательное выражение для диффузионного потока в бинарной смеси в системе центра масс:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{PDM_2}{(RT)^2}\frac{\operatorname{grad} p_1}{\rho} = -\frac{D}{RT}\frac{M_2(C_1 + C_2)}{\rho}\operatorname{grad} p_1.$$

В системе центра масс симметричные выражения получаются не для молярных, а для массовых потоков:

$$\mathbf{g}_1 = M_1\mathbf{j}_1 = -\frac{D}{RT}\frac{M_1M_2}{\rho}(C_1 + C_2)\operatorname{grad} p_1. \qquad \text{(IV, 61)}$$

Диффузия в системе центра масс в бинарной смеси проще всего описывается, если и концентрации и потоки выражать не в молярных, а в массовых единицах, как мы это покажем ниже. При этом закон Фика выражается в простой форме (I, 11б), которую мы уже приводили без вывода в главе I.

Практически система центра масс является естественной (т. е. совпадает с лабораторной системой) в случае изобарических процессов. Она удобна также во всех случаях, когда при решении задачи используется закон сохранения импульса, т. е. система уравнений гидродинамики, включающая уравнение Эйлера.

В системе отсчета, в которой один из компонентов смеси неподвижен, диффузионный поток выражается несравненно более простым образом. Пусть индекс 2 обозначает инертный газ. В системе инертного газа $\mathbf{j}_2 = 0$, и из (IV, 49) получается:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{DP}{(RT)^2}\frac{1}{C_2}\operatorname{grad} p_1 = -\frac{D}{RT}\frac{C_1 + C_2}{C_2}\operatorname{grad} p_1,$$

что совпадает с формулой (III, 37).

Наконец, в системе отсчета, движущейся со средней объемной скоростью смеси (III, 2):

$$\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2 = 0,$$

откуда

$$\mathbf{j}_2 = -\mathbf{j}_1.$$

В этой системе (IV, 49) дает:

$$\mathbf{grad}\, p_1 = -\frac{(RT)^2}{DP}(C_1 + C_2)\,\mathbf{j}_1$$

или

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{D}{RT}\,\mathbf{grad}\, p_1,$$

что совпадает с самой простой формулировкой закона Фика (I,11).

2. Диффузия одного реагирующего газа, обозначенного индексом i, в смеси нескольких инертных. В этом случае для $k \neq i$ все $\mathbf{j}_k = 0$ и система (IV, 49) дает:

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{1}{RT\sum\limits_{k\neq i}\frac{x_k'}{D_{ik}}}\,\mathbf{grad}\, p_i.$$

Таким образом, коэффициенты диффузии реагирующего газа в инертные усредняются по правилу смешения обратных величин:

$$\frac{1}{D_i} = \sum_{k\neq i}\frac{x_k'}{D_{ik}}, \qquad \text{(IV,62)}$$

где $x_k = \dfrac{C_k}{\sum\limits_{k\neq i} C_k}$ — молярные доли компонентов в инертной части смеси. Это — так называемое правило Уилке [6].

Этот результат был проверен и подтвержден экспериментально на примерах диффузии этилпропионата в смесь водорода с воздухом и толуола в смесь водорода с аргоном [13], а также атомарного водорода в смесь молекулярного водорода с аргоном [14] и углекислого газа в смесь гелия с азотом [15]. Во всех диффузионных задачах смесь нескольких инертных газов можно рассматривать как один газ с коэффициентом диффузии (IV, 62).

3. Диффузия двух газов, реагирующих на поверхности в определенном стехиометрическом соотношении в присутствии инертного газа, который мы обозначим индексом 0. Воспользовавшись условием стехиометрии потоков (III,9), получаем из (IV,49):

$$\mathbf{j}_1 = -\frac{D_{12}\cdot D_{10}}{D_{12}x_0 + D_{10}\left(x_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1}x_1\right)}\,\frac{1}{RT}\,\mathbf{grad}\, p_1.$$

Соответствующее выражение для $\mathbf{j}_2$ получается перестановкой индексов. Если инертный газ присутствует в большом избытке, или он гораздо тяжелее — каждый из реагирующих газов диффундирует независимо со своим собственным коэффициентом диффузии.

Только при одновременном невыполнении этих условий проявляются своеобразные особенности трехкомпонентной диффузии и эффективный коэффициент диффузии начинает зависеть от состава.

Массовые концентрации и потоки

В гидродинамике и в инженерных расчетах часто предпочитают выражать количество вещества не в молярных, а в массовых единицах. Стехиометрические коэффициенты оказываются при этом не целыми числами, а отношениями молекулярных весов. Тогда и для концентраций пользуются не молярными, а массовыми единицами. Диффузионный поток, выраженный в массовых единицах, мы будем обозначать как

$$g_i = M_i j_i,$$

где M — молекулярный вес. Массовая доля C_m определяется как отношение массы данного компонента к общей массе смеси:

$$C_{mi} = \frac{M_i C_i}{\sum\limits_k M_k C_k} = \frac{M_i C_i}{\rho}.$$

Обычные концентрации выражаются через массовые доли как

$$C_i = \frac{\rho}{M_i} C_{mi}.$$

Средний молекулярный вес смеси $\overline{M}$ определяется из условия:

$$\rho = \overline{M} \sum_k C_k.$$

Через молярные концентрации он выражается просто:

$$\overline{M} = \frac{\sum\limits_k M_k C_k}{\sum\limits_k C_k}.$$

Если же выразить молярные концентрации через массовые, то получится:

$$\sum_k C_k = \rho \sum_k \frac{C_{mk}}{M_k},$$

откуда средний молекулярный вес:

$$\overline{M} = 1 \Big/ \sum_k \frac{C_{mk}}{M_k}.$$

Для бинарной смеси при постоянстве общего давления сумма молярных концентраций выражается через массовые доли как

$$\sum_k C_k = \rho \left(\frac{C_{m1}}{M_1} + \frac{C_{m2}}{M_2} \right),$$

откуда средний молекулярный вес

$$\overline{M} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + (M_2 - M_1) C_{m1}}.$$

В этом частном случае молярная концентрация диффундирующего вещества выражается однозначно через массовую долю:

$$C_1 = \frac{\overline{M}}{M_1} C_{m1} \sum_k C_k = \frac{M_2 C_{m1}}{M_1 + (M_2 - M_1) C_{m1}} \sum_k C_k.$$

Дифференцирование этой формулы с учетом определения среднего молекулярного веса дает:

$$\operatorname{grad} C_1 = \frac{\rho \overline{M}}{M_1 M_2} \operatorname{grad} C_{m1}.$$

Формула (IV, 61) в изотермическом случае с учетом определения среднего молекулярного веса может быть записана как

$$g_1 = - D \frac{M_1 M_2}{\overline{M}} \operatorname{grad} C_1.$$

Если перейти к градиенту массовой доли, то получится:

$$g_1 = - D \rho \operatorname{grad} C_{m1}. \qquad \text{(IV, 63)}$$

Если учесть, что эта формула справедлива в системе отсчета, движущейся со средней массовой скоростью смеси, то она совпадает с (I,11б).

Выбор системы отсчета

Процессы переноса инвариантны по отношению к преобразованию Галилея и, следовательно, могут с одинаковым правом описываться в любой инерциальной системе отсчета. Однако практически выбор удобной системы отсчета может намного облегчить расчет и интерпретацию результатов. Система центра масс предпочтительна тогда, когда используется сохранение импульса, т. е. при диффузии в свободном пространстве (например, смешении струй) или продольном перемешивании в потоке. Если система ограничена твердыми поверхностями, то взаимодействие с ними приводит к передаче импульса и система центра масс теряет свое принципиальное значение. Физически выделенной становится тогда система отсчета, в которой неподвижны твердые поверхно-

сти. Ее называют «лабораторной» (хотя в связи с техническими применениями она заслуживала бы названия производственной).

Для газовых смесей лабораторная система совпадает с системой центра масс в случае изобарических и с системой средней объемной скорости — в случае изохорических процессов (например, газа, заключенного в замкнутый или полузамкнутый сосуд). Для гетерогенных химических реакций (включая фазовые переходы) лабораторная система совпадает с системой инертного газа. В частном случае гетерогенного катализа, когда все реагенты и продукты остаются в газовой фазе, лабораторная система, в силу сохранения массы, тождественна также и с системой центра масс, которая в этом случае совпадает с системой инертного газа (если таковой присутствует в смеси хотя бы в виде избытка одного из реагентов).

Нет, однако. никакой необходимости выбирать систему отсчета из внешних соображений, поскольку переход от одной системы к другой в конечных результатах не представляет никаких затруднений. Мы считаем разумным выбирать систему отсчета, исходя прежде всего из простоты описания самих диффузионных процессов. Предпочтительными мы считаем те системы отсчета, в которых наилучшим образом оправдывается приближение независимой диффузии, потоки веществ не меняются в пространстве и все коэффициенты по возможности близки к постоянным значениям. Вопрос об определении такой системы отсчета для многокомпонентной диффузии мы сейчас рассмотрим.

Уравнения многокомпонентной диффузии в форме Фика

Запишем систему (IV, 50) в виде

$$\frac{P}{(RT)^2}\operatorname{grad} p_i = C_i \sum_k \frac{\mathbf{j}_k}{D_{ik}} - \mathbf{j}_i \sum_k \frac{C_k}{D_{ik}}. \qquad \text{(IV, 64)}$$

Мы можем теперь разрешить формально каждое из уравнений системы относительно потока $\mathbf{j}_i$, так как если бы остальные потоки были нам известны. Таким образом, система (IV, 50) запишется в виде

$$\mathbf{j}_i = -\frac{P}{(RT)^2 \sum_k \frac{C_k}{D_{ik}}}\operatorname{grad} p_i + C_i \frac{\sum_k \frac{\mathbf{j}_k}{D_{ik}}}{\sum_k \frac{C_k}{D_{ik}}} \qquad \text{(IV, 65)}$$

или в изотермическом случае:

$$\mathbf{j}_i = -\frac{\sum_k C_k}{\sum_k \frac{C_k}{D_{ik}}}\operatorname{grad} C_i + C_i \frac{\sum_k \frac{\mathbf{j}_k}{D_{ik}}}{\sum_k \frac{C_k}{D_{ik}}}. \qquad \text{(IV, 66)}$$

Каждое из полученных уравнений имеет вид, аналогичный закону Фика (I, 11а), с той, однако, весьма существенной разницей, что роль коэффициента диффузии и скорости потока играют величины, не имеющие прямого физического смысла и не являющиеся по существу независимыми. На практике очень часто пользуются приближением независимой диффузии даже и вне области строгой его применимости. Запись уравнений многокомпонентной диффузии в форме (IV, 66) полезна для того, чтобы выяснить подлинный смысл подобной процедуры. Мы видим, что уравнения (IV,66) совпадут с законом Фика (I,11а), если приписать коэффициентам диффузии и скорости потока следующие эффективные значения:

$$\overline{D}_i = \frac{\sum\limits_k C_k}{\sum\limits_k \frac{C_k}{D_{ik}}} = \frac{1}{\sum\limits_k \frac{x_k}{D_{ik}}}, \qquad \text{(IV, 67)}$$

$$\mathbf{v}_i = \frac{\sum\limits_k \frac{\mathbf{j}_k}{D_{ik}}}{\sum\limits_k \frac{C_k}{D_{ik}}} = \frac{\sum\limits_k \frac{C_k}{D_{ik}} \mathbf{v}_k}{\sum\limits_k \frac{C_k}{D_{ik}}}. \qquad \text{(IV, 68)}$$

Таким образом, коэффициент диффузии каждого компонента находится усреднением по правилу Уилке. Эффективная же скорость потока различна, вообще говоря, для разных компонентов и получается усреднением по отношениям C_k/D_{ik}. Такой закон усреднения скоростей был впервые указан в работе Бубена [16].

Для того чтобы получить удобные для практического использования результаты при предельном переходе к случаю равных коэффициентов диффузии, нужно пользоваться формулой (IV, 50), а не (IV, 49), т. е. проводить суммирование по всем значениям k, а не только по $k \neq i$. В противном случае усредненный коэффициент диффузии, определенный формулой (IV,67), оказался бы зависящим от состава даже и в случае, когда все коэффициенты диффузии равны. В самом деле, суммируя в формуле (IV,67) только по $k \neq i$, мы получили бы

$$\overline{D}_i = \frac{D}{1 - x_i}.$$

Удобно положить:

$$D_{ii} = \overline{D}_i.$$

Тогда формула (IV,67) дает:

$$\frac{1}{\overline{D}_i} = \frac{x_i}{\overline{D}_i} + \sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}},$$

откуда

$$\overline{D}_i = \frac{1 - x_i}{\sum\limits_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}} = \frac{\sum\limits_{k \neq i} x_k}{\sum\limits_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{ik}}}. \qquad \text{(IV, 69)}$$

При равенстве коэффициентов диффузии отсюда получится $\overline{D} = D$. Эффективная скорость потока в предельном случае равных коэффициентов диффузии будет при этом стремиться к средней молярной (объемной) скорости смеси.

Таким образом, приближение независимой диффузии оказывается применимым не только к разбавленным смесям, но и к смесям, в которых коэффициенты диффузии компонентов мало отличаются друг от друга. Тем самым получает обоснование метод рассмотрения стефановского потока, которым мы пользовались в главе III. Если же коэффициенты диффузии существенно различны, то стефановский поток необходимо рассчитывать на основе теории многокомпонентной диффузии.

Приближенная теория стефановского потока при многокомпонентной диффузии

Для гетерогенных химических процессов, не сопровождаемых реакциями в объеме, потоки реагентов и продуктов связаны условием стехиометрии потоков (III,9). При этом в формулах (IV, 65) и (IV, 68) имеем:

$$\sum_k \frac{j_k}{D_{ik}} = \frac{j_1}{\nu_1} \sum_k \frac{\nu_k}{D_{ik}}, \qquad \text{(IV, 70)}$$

где ν — стехиометрические коэффициенты, которые для исходных веществ (реагентов) считаются положительными, для конечных продуктов — отрицательными. Для наглядности можно записать это выражение в виде

$$\sum_k \frac{j_k}{D_{ik}} = \frac{j_1}{\nu_1} \left(\sum_a \frac{\nu_a}{D_{ia}} - \sum_b \frac{\nu_b}{D_{ib}} \right), \qquad \text{(IV, 70а)}$$

где индекс a нумерует исходные вещества, индекс b — продукты реакции и все стехиометрические коэффициенты ν считаются положительными. Подстановка выражения (IV,70) в уравнения системы (IV,50) с учетом определения $\overline{D}_i$ (IV,67) дает для лимитирующего вещества:

$$\operatorname{grad} p_1 = -\mathbf{j}_1 \frac{RT}{\overline{D}_1} \left(1 - \frac{\overline{D}_1}{\nu_1} \sum_k \frac{\nu_k}{D_{1k}} x_1 \right), \qquad \text{(IV, 71)}$$

где x — молярная доля:

$$x_1 = C_1 \Big/ \sum C.$$

Усредненный коэффициент диффузии $\overline{D}_1$ зависит от состава смеси и при многокомпонентной диффузии является, строго говоря, величиной переменной. Если в первом приближении пренебречь его переменностью, то результат (IV,71) совпадет с формулой (III,12), в которой мы должны заменить γ на:

$$\gamma^* = \frac{\overline{D}_1}{\nu_1} \sum_k \frac{\nu_k}{D_{1k}} = \frac{\overline{D}_1}{\nu_1} \left(\sum_a \frac{\nu_a}{D_{1a}} - \sum_b \frac{\nu_b}{D_{1b}} \right). \qquad \text{(IV, 72)}$$

Подставив вместо $\overline{D}_1$ приближенное постоянное значение, получим отсюда все результаты главы III. Так, формула (IV,68) даст для эффективной скорости стефановского потока значение (III,10), только значение γ будет даваться выражением (IV,72). Заметим, что определенная таким образом эффективная скорость стефановского потока не обращается в нуль и для реакций без изменения объема, если только коэффициенты диффузии реагентов и продуктов неравны между собой. При этом в стационарном состоянии как массовый, так и молярный потоки отсутствуют, но тем не менее выражение для макроскопической скорости реакции содержит логарифмический множитель того же вида, что и выведенный в главе III. Это своеобразное явление можно назвать фиктивным стефановским потоком.

Из формулы (IV,65) видно, что для каждого компонента можно определить такую систему отсчета, в которой его поток будет пропорционален градиенту парциального давления без всяких добавочных членов. Скорость движения этой системы отсчета для лимитирующего вещества может рассматриваться как самое общее определение скорости стефановского потока.

Действительная трудность теории многокомпонентной диффузии заключается в том, что коэффициент диффузии, усредненный по концентрациям, оказывается переменным. При этом не только значение $\overline{D}_1$, но и величина и даже знак γ^* зависят от принятого значения «коэффициента самодиффузии» D_{11}, которое при точном расчете вообще не должно сказываться на результате. Из последнего обстоятельства видно, сколь рискованным может оказаться допущение постоянства среднего коэффициента диффузии. При приближенных расчетах следует выбирать D_{11} так, чтобы средний коэффициент диффузии не зависел хотя бы от концентрации самого лимитирующего вещества, т. е. пользоваться правилом усреднения (IV,69). Для концентраций остальных компонентов смеси можно взять средние из их значений у поверхности и в основном потоке.

Точная теория стефановского потока при многокомпонентной диффузии

Более строгое описание стефановского потока дается решением (IV,58) системы (IV,57), если выразить все j_i через поток лимитирующего вещества j_1 с помощью условия стехиометрии потоков (III;9). С учетом этого условия система (IV,57) принимает вид:

$$\frac{PD_{i0}}{RTj_1}\frac{dx_i}{dy} - \frac{D_{i0}}{\nu_1}x_i\sum_k\frac{\nu_k}{D_{ik}} + \frac{\nu_i}{\nu_1}\sum_k\left(\frac{D_{i0}}{D_{ik}}-1\right)x_k = -\frac{\nu_i}{\nu_1}, \quad \text{(IV, 57a)}$$

где индекс 1 относится к лимитирующему веществу. Стехиометрические коэффициенты ν_i берутся для исходных веществ и продуктов реакции с противоположными знаками, так что для реакций без изменения объема $\sum_k \nu_k = 0$. Система (IV,57а) станет безразмерной, если ввести безразмерную координату:

$$y^* = \frac{RTj_1}{PD_{10}}y. \qquad \text{(IV, 73)}$$

Решение (IV,58) запишется как

$$x_i = \sum_n B_n X_i^{(n)} e^{\alpha_n^* y^*} + \widetilde{X}_i, \qquad \text{(IV, 58a)}$$

где α_n^* — корни характеристического уравнения, получаемого приравниванием нулю определителя безразмерной системы *:

$$\left(\alpha^* - \frac{D_{i0}}{\nu_1}\sum_k\frac{\nu_k}{D_{ik}}\right)X_i + \frac{\nu_i}{\nu_1}\sum_k\left(\frac{D_{i0}}{D_{ik}}-1\right)X_k = 0. \qquad \text{(IV, 59a)}$$

$X_i^{(n)}$ — решение этой системы; величины $X_i^{(n)}$ определены с точностью до постоянного множителя, которым является константа интегрирования B_n. Поэтому для одного из веществ можно положить $X_1 \equiv 1$. В дальнейшем примем это условие для лимитирующего вещества. $\widetilde{X}_i$ — решение системы:

$$D_{i0}\widetilde{X}_i\sum_k\frac{\nu_k}{D_{ik}} - \nu_i\sum_k\left(\frac{D_{i0}}{D_{ik}}-1\right)\widetilde{X}_k = \nu_i. \qquad \text{(IV, 60a)}$$

---

* Следует напомнить, что система уравнений записывается в симметричном виде, приводимом здесь, только при условии, что суммирование производится не по $k \neq i$, как в (IV.49), а по всем k, как в (IV.50). Поэтому наряду с коэффициентами диффузии D_{ik} приходится вводить «коэффициенты самодиффузии» D_{ii}, значения которых не влияют на конечный результат. Если не делать этого, то нужно пользоваться исходной системой (IV.49), что приводит к более громоздким несимметричным формулам.

Если все коэффициенты диффузии равны, то системы (IV,59а) и (IV,60а) вырождаются и дают:

$$\alpha^* = \gamma;\ \widetilde{X}_i = \frac{\nu_i}{\nu_1}\frac{1}{\gamma},$$

где $\gamma = \frac{\Sigma\nu_k}{\nu_1}$, как в (III,11).

Формула (IV,58а) для лимитирующего вещества при равных коэффициентах диффузии переходит в

$$x_1 = Be^{\frac{RT}{P}\frac{\gamma}{D}j_1 y} + \frac{1}{\gamma},$$

что согласуется с (III,14).

В общем случае решение представляется суммой нескольких экспонент (IV,58а). Постоянные интегрирования определяются из граничных условий при $y = 0$:

$$x_i^0 - \widetilde{X}_i = \sum_n B_n X_i^{(n)}.$$

Эти условия дают систему линейных неоднородных уравнений для определения B_n. На внешней границе диффузионного слоя для лимитирующего вещества имеем:

$$x_1' - \widetilde{X}_1 = \sum_n B_n X_1^{(n)} e^{\alpha_n^* \delta^*}.$$

Таким образом, безразмерная толщина диффузионного слоя δ^* находится из трансцендентного уравнения:

$$\frac{x_1' - \widetilde{X}_1}{x_1^0 - \widetilde{X}_1} = \frac{\sum_n B_n e^{\alpha_n^* \delta^*}}{\sum_n B_n}. \qquad \text{(IV, 74)}$$

Скорость реакции, согласно (IV,73), выражается как

$$j_1 = \delta^* \frac{D_{10}}{\delta}\frac{P}{RT}. \qquad \text{(IV, 75)}$$

При этом мы полагали: $x_1 = x_1^0$ при $y = 0$; $x_1 = x_1'$ при $y^* = \delta^*$, т. е. направили координату y из объема к поверхности. Следовательно, и поток j_1 будет положительным тогда, когда он направлен к поверхности (как и в главе III). Если в правой части (IV,74) можно пренебречь всеми экспонентами, кроме одной, то результат будет иметь форму, аналогичную (III,14):

$$j_1 = \frac{1}{\alpha^*}\frac{D_{10}}{\delta}\frac{P}{RT}\ln\frac{1-\gamma^* x_1'}{1-\gamma^* x_1^0}, \qquad \text{(IV, 75а)}$$

где

$$\gamma^* = \frac{1}{\widetilde{X}_1}.$$

Это определение γ^* является строгим в противоположность определению (IV,72), которое зависело от произвольного значения D_{11}.

С достаточной для приложений точностью все реагирующие вещества с близкими коэффициентами диффузии можно рассматривать как один компонент смеси: коэффициенты диффузии для них усредняются, а стехиометрические коэффициенты ν суммируются алгебраически (стехиометрические коэффициенты продуктов реакции берутся со знаком минус). В качестве достаточно общего случая рассмотрим трехкомпонентную смесь из инертного газа (индекс 0) и двух реагирующих веществ (индексы 1 и 2). Индекс 1 сохраним для того из них, которое является лимитирующим. Смесь характеризуется тремя коэффициентами диффузии D_{10}, D_{20} и D_{12}. Характеристическое уравнение в этом приближении примет вид:

$$\alpha^{*2} - \left[\frac{D_{10}}{D_{12}}\left(1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)+\left(1+\frac{D_{10}}{D_{20}}\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)\right]\alpha^* + \\ + \frac{D_{10}}{D_{12}}\left(1+\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)\left(1+\frac{D_{10}}{D_{20}}\frac{\nu_2}{\nu_1}\right)=0. \qquad \text{(IV,76)}$$

Неоднородная система (IV,60а) сводится к

$$(\nu_2 D_{10}+\nu_1 D_{12})\,\widetilde{X}_1 - \nu_1 (D_{10}-D_{12})\,\widetilde{X}_2 = \nu_1 D_{12},$$
$$(\nu_1 D_{20}+\nu_2 D_{12})\,\widetilde{X}_2 - \nu_2 (D_{20}-D_{12})\,\widetilde{X}_1 = \nu_2 D_{12}.$$

Решение легко найти, если записать ее в виде:

$$-\frac{D_{10}}{D_{12}}(\nu_1\widetilde{X}_2-\nu_2\widetilde{X}_1)+\nu_1(\widetilde{X}_1+\widetilde{X}_2-1)=0,$$
$$\frac{D_{20}}{D_{12}}(\nu_1\widetilde{X}_2-\nu_2\widetilde{X}_1)+\nu_2(\widetilde{X}_1+\widetilde{X}_2-1)=0.$$

Это — система линейных однородных алгебраических уравнений относительно величин, стоящих в скобках, и если определитель ее не равен нулю, то система имеет только тривиальное решение:

$$\widetilde{X}_1+\widetilde{X}_2=1;\ \nu_1\widetilde{X}_2=\nu_2\widetilde{X}_1,$$

откуда

$$\widetilde{X}_1=\frac{\nu_1}{\nu_1+\nu_2}, \qquad \text{(IV,77)}$$

$$\widetilde{X}_2=\frac{\nu_2}{\nu_1+\nu_2}. \qquad \text{(IV,78)}$$

Из формулы (IV,77) видно, что в рассматриваемом простейшем случае

$$\gamma^* = \gamma = \frac{\Sigma\nu}{\nu}.$$

Корни характеристического уравнения находятся легко по теореме Виета и имеют простой вид:

$$\alpha_1^* = \frac{D_{10}}{D_{12}}\left(1 + \frac{\nu_2}{\nu_1}\right) = \frac{D_{10}}{D_{12}}\gamma,$$

$$\alpha_2^* = 1 + \frac{\nu_2}{\nu_1}\frac{D_{10}}{D_{20}} = 1 + \frac{D_{10}}{D_{20}}(\gamma - 1)$$

Если оба корня одного порядка величины, то приходится пользоваться решением (IV,58) с двумя экспонентами и вычисление диффузионного потока требует решения трансцендентного уравнения. Простые результаты получаются, если один из корней гораздо больше другого; тогда меньшей экспонентой можно пренебречь. В большинстве случаев вещество, которое диффундирует медленнее, оказывается лимитирующим. При этом $D_{12} \ll D_{20}$, так что первый корень больше второго: $\alpha_1^* \gg \alpha_2^*$.

При этом если пренебречь меньшей экспонентой, то получится результат:

$$j_1 = \frac{P}{RT\delta}\frac{D_{12}}{\gamma}\ln\frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^*}, \qquad \text{(IV,79)}$$

совпадающий с формулой (III,14), причем процесс определяется только коэффициентом взаимной диффузии реагирующих веществ: свойства инертного газа сказываются только в более высоком приближении, где учитывается и меньшая экспонента.

Возможен и случай, когда лимитирует вещество, присутствующее в малой концентрации, но диффундирующее гораздо быстрее остальных: $D_{12} \gg D_{20}$. Тогда основное значение имеет уже второй корень: $\alpha_2^* \gg \alpha_1^*$, и, пренебрегая меньшей экспонентой, можно выразить диффузионный поток как

$$j_1 = \frac{P}{RT\delta}\frac{D_{10}D_{20}}{D_{20} + (\gamma - 1)D_{10}}\ln\frac{1 - \gamma x_1'}{1 - \gamma x_1^*}. \qquad \text{(IV,80)}$$

Свойства инертного газа оказываются в этом случае весьма существенными уже в первом приближении.

Все приведенные приближенные формулы пригодны, если влияние стефановского потока достаточно велико. Если это условие не выполнено, следует обратиться к точным, но сложным формулам (IV,74) — (IV,75).

Дифференциальные уравнения для переменных потоков при многокомпонентной диффузии

До сих пор мы рассматривали процессы, при которых в соответствующим образом выбранной системе отсчета диффузионные потоки оказываются постоянными. При этом стационарная многокомпонентная диффузия без инерционных сил описывается системой (IV,49) или (IV,50), в которой уравнение для каждого компонента первого порядка по концентрации (или парциальному давлению) этого компонента. Постоянство диффузионных потоков сильно облегчает решение системы. Однако такой метод применим лишь к ограниченному классу задач, а именно к стационарным одномерным задачам без источников и стоков. Под одномерностью подразумевается такая симметрия задачи, когда все величины зависят только от одной пространственной координаты.

Простейшие примеры одномерных задач относятся к диффузии в плоском слое (приведенной пленке) или вдоль канала постоянного сечения, где постоянны диффузионные потоки в обычном смысле, т. е. через единицу поперечного сечения. Тот же метод решения легко обобщается и на задачи с переменным сечением. обладающие полной сферической или цилиндрической симметрией. Разница лишь в том, что постоянным здесь оказывается полный поток через все сечение. Примером может служить задача о стефановском потоке в сферическом случае, которую мы рассматривали в главе III. Напротив, принципиально иных методов решения требуют задачи, где не могут быть использованы условия постоянства потоков. Сюда относятся нестационарные и пространственно несимметричные задачи, а также особенно важные для приложений к химии задачи с источниками и стоками, т. е. с химическими реакциями в объеме.

При переменных потоках в систему уравнений многокомпонентной диффузии входит для каждого компонента уравнение второго порядка, т. е. общий порядок системы возрастает вдвое. Однако еще неприятнее то, что вид уравнений сильно усложняется, появляются переменные коэффициенты, так что возможности аналитического решения становятся ограниченными.

Дифференциальные уравнения для переменных потоков выводятся посредством комбинирования системы (IV,50) с уравне-

ниями непрерывности (сохранения числа молей) для каждого компонента:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i + q_i', \qquad \text{(IV, 81)}$$

где q_i' — плотность источников вещества, определяемая скоростью химических реакций W в объеме. При этом

$$q' = W,$$

если рассматриваемое вещество образуется при реакции, т. е. является ее продуктом, и

$$q' = -W,$$

если вещество расходуется при реакции, т. е. является исходным.

Система уравнений в форме, аналогичной (I,50), получается, если выразить потоки через градиенты в виде (IV,53) или (IV,53а). Подставив эти выражения в правые части уравнений (IV,81), получим систему:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \sum_k \frac{A_{ik}}{A} \operatorname{grad} p_k + q_i'. \qquad \text{(IV, 82)}$$

Гидродинамическое представление с силами инерции

До сих пор мы рассматривали простейший вариант гидродинамического представления, в котором в качестве действующих сил фигурировали только силы взаимного трения между различными компонентами смеси, что ограничивало область применимости метода. Систему (IV, 49) можно записать как

$$\operatorname{grad} p_i = -\sum_{k \neq i} \mathbf{R}_{ik},$$

где

$$\mathbf{R}_{ik} = \frac{1}{D_{ik}^*}(C_k \mathbf{j}_i - C_i \mathbf{j}_k), \qquad \text{(IV, 83)}$$

или через микроскопические величины:

$$\mathbf{R}_{ik} = n_i n_k \langle \sigma u \rangle_{ik} \widetilde{m}_{ik} (\langle \bar{\mathbf{u}} \rangle_i - \langle \bar{\mathbf{u}} \rangle_k) \; (i \neq k). \qquad \text{(IV, 83а)}$$

Если все рассматриваемые действующие силы, кроме $\operatorname{grad} p_i$, антисимметричны по индексам i, k, то условие постоянства общего давления удовлетворяется автоматически. Но если действуют еще и силы другой природы, то система (IV,49) оказывается не-

достаточной. Чтобы снять это ограничение, рассмотрим обобщенный вариант гидродинамического представления, в котором учтены силы инерции.

Запишем общую систему уравнений многокомпонентной гидродинамики в виде

$$n_i m_i \frac{D\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i}{Dt} = -\operatorname{grad} p_i - \sum_{k\neq i} \mathbf{R}_{ik}, \qquad \text{(IV, 84)}$$

где $\mathbf{R}_{ik}$ — силы взаимного трения; $\frac{D\langle \mathbf{u}\rangle_i}{Dt}$ — ускорение (субстанциональная или лагранжева производная скорости). В стационарном случае

$$\frac{D\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i}{Dt} = (\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i \nabla)\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i.$$

Если считать малыми все отклонения от состояния равновесия, то членом $(\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i \nabla)\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i$ как квадратичным следует пренебречь. Но мы имеем право пренебрегать только отклонениями от л о к а л ь н о г о равновесия. Введем поэтому общую массовую скорость смеси $\mathbf{v}$ и будем считать малыми величинами только разности $\langle \bar{\mathbf{u}}\rangle_i - \mathbf{v}$, но не $\mathbf{v}$. В этом приближении уравнения (IV, 84) для стационарного случая примут вид:

$$\operatorname{grad} p_i = -\sum_{k\neq i} \mathbf{R}_{ik} - n_i m_i \mathbf{F}, \qquad \text{(IV, 85)}$$

где величина

$$\mathbf{F} = \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \qquad \text{(IV, 86)}$$

полагается одинаковой для всех компонентов смеси. Это приближение мы будем называть приближением равного ускорения. Оно эквивалентно обычно применяемым приближениям физической кинетики, в чем можно убедиться сравнением конечных результатов. Система (IV,85) и есть система уравнений гидродинамического представления с силами инерции.

Если сложить уравнения (IV,85) для всех значений индекса i, то в левой части получится градиент полного давления:

$$\operatorname{grad} P = -\sum_i \sum_{k\neq i} \mathbf{R}_{ik} - \rho \mathbf{F}, \qquad \text{(IV, 87)}$$

где $\rho = \sum_i n_i m_i$ — плотность смеси. Но полное давление должно удовлетворять уравнению гидродинамики для смеси в целом. Из этого условия и определяется значение $\mathbf{F}$, зависящее от гидродинамической обстановки процесса. Величину $\mathbf{F}$ можно назвать инерционным множителем. Для его определения надлежит выра-

зить градиент полного давления из уравнения гидродинамики для смеси в целом и подставить в условие (IV,87).

Таким образом, физический смысл гидродинамического представления с силами инерции сводится к тому, что в качестве дополнительного условия к системе уравнений многокомпонентной гидродинамики используется уравнение гидродинамики для смеси в целом.

Дополнительное условие, как и прежде, фиксирует систему отсчета. Это та система, в которой написано уравнение гидродинамики. Но теперь она может и не быть инерциальной. Поэтому изменение системы отсчета не сводится уже просто к добавлению ко всем скоростям $\langle \mathbf{u} \rangle$ общего слагаемого.

Неизотермическая диффузия в гидродинамическом представлении

В неизотермическом случае система (IV,49) остается справедливой только, если все величины σu не зависят от u, т. е. если все сечения столкновения обратно пропорциональны относительным скоростям (смесь максвелловых газов). Для того чтобы учесть истинную зависимость сечений от скорости, в качестве следующего приближения можно принять, что эта зависимость для всех сечений одинакова. Выразим ее функцией $\varphi(u)$, которая определяется соотношением

$$(\sigma u)_{ik} = \frac{[\sigma u]_{ik}}{\varphi(u)}, \qquad (\text{IV}, 88)$$

где круглые скобки относятся к значению σu при переменной, а квадратные — при фиксированной скорости u.

Тогда можно считать, что (IV,49) справедливо для фиксированного значения относительной скорости u и подлежит усреднению по всем ее значениям. До усреднения можно перенести функцию $\varphi(u)$ в левую часть равенства и внести ее под знак градиента, подобно тому как это было сделано в случае лоренцова газа. Функция $\varphi(u)$ при этом зависит только от относительной скорости и не зависит от координат, что и оправдывает внесение ее под знак градиента. После же усреднения по распределению скоростей, которое меняется от точки к точке, среднее значение $\langle \varphi \rangle$ становится уже функцией от пространственных координат. Кроме того, после усреднения появятся неантисимметричные силы и, следовательно, необходимо ввести силы инерции. Тогда вместо (IV,85) получим:

$$\operatorname{grad} \langle \varphi \rangle p_i = \sum_{k \neq i} [\sigma u]_{ik} \widetilde{m} n_i n_k (\langle \bar{\mathbf{u}}_k \rangle - \langle \bar{\mathbf{u}} \rangle_i) - n_i m_i \langle \varphi \rangle \mathbf{F}. \qquad (\text{IV}, 89)$$

Это уравнение в первом приближении описывает процессы диффузии и термодиффузии в многокомпонентной смеси, компоненты

которой не слишком сильно отличаются друг от друга по зависимости сечений столкновения от скорости. Если перейти от молекулярных концентраций n к молярным C и от средних скоростей $\bar{\mathbf{u}}$ к потокам вещества $\mathbf{j}$, то (IV, 89) запишется в виде

$$\operatorname{grad}\langle\varphi\rangle p_i = \sum_{k\neq i} \frac{\langle\varphi\rangle}{D^*_{ik}} (C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) - \langle\varphi\rangle M_i C_i \mathbf{F}, \quad \text{(IV, 89a)}$$

где M — молекулярный вес; D^*_{ik} — приведенные бинарные коэффициенты диффузии. Просуммировав уравнения (IV,89а) по всем значениям индекса i, получим вместо (IV, 87):

$$\frac{1}{\langle\varphi\rangle}\operatorname{grad}\langle\varphi\rangle P = \operatorname{grad} P + \frac{P}{\langle\varphi\rangle}\operatorname{grad}\langle\varphi\rangle = -\rho\mathbf{F}. \quad \text{(IV,87a)}$$

Определив P из уравнения гидродинамики, можем найти отсюда значение $\mathbf{F}$ для неизотермического случая. Из сравнения (IV,87а) (с IV, 87) видно, что в неизотермическом случае в условие равновесия, кроме сил давления и инерционных сил, входит еще сила, пропорциональная $\operatorname{grad}\langle\varphi\rangle$, т. е. градиенту температуры. Согласно предложению Брагинского [9], будем называть ее т е р м о с и л о й.

Выразив $\mathbf{F}$ из (IV,87а) и подставив в (IV,89а), получаем:

$$\operatorname{grad}\langle\varphi\rangle p_i = \sum_{k\neq i} \frac{\langle\varphi\rangle}{D^*_{ik}} (C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) + \frac{M_i C_i}{\rho}\operatorname{grad}\langle\varphi\rangle P \quad \text{(IV, 90)}$$

или после простого преобразования:

$$\operatorname{grad} p_i = \sum_{k\neq i} \frac{1}{D^*_{ik}} (C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) + \frac{M_i C_i}{\rho}\operatorname{grad} P + \left(\frac{M_i C_i}{\rho} P - p_i\right)\operatorname{grad}\ln\langle\varphi\rangle. \quad \text{(IV, 91)}$$

Если подставить $\rho = \sum_k M_k C_k$ и $P = RT\sum_k C_k$, то система (IV,91) запишется в симметричном виде:

$$\operatorname{grad} p_i = \sum_{k\neq i} \frac{1}{D^*_{ik}} (C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) + \frac{M_i C_i}{\sum_k M_k C_k}\operatorname{grad} P + \sum_{k\neq i} C_i C_k (M_i - M_k)\frac{RT}{\rho}\operatorname{grad}\ln\langle\varphi\rangle. \quad \text{(IV, 91a)}$$

Напомним, что функция $\langle\varphi\rangle$ характеризует температурную зависимость приведенного коэффициента диффузии $D^* = \frac{DP}{(RT)^2}$ или пропорциональной ему величины $\langle\sigma u\rangle^{-1}$:

$$D^* \propto \frac{1}{\langle\sigma u\rangle} \propto \langle\varphi\rangle.$$

Нормировка $\langle\varphi\rangle$ безразлична, так как уравнения (IV,90) однородны по $\langle\varphi\rangle$, а в уравнения (IV,91) входит только grad ln $\langle\varphi\rangle$. Функция $\langle\varphi\rangle$ зависит только от температуры; следовательно:

$$\operatorname{grad}\ln\langle\varphi\rangle = \frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}\frac{\operatorname{grad} T}{T} = -(2-m)\frac{\operatorname{grad} T}{T}, \quad \text{(IV, 92)}$$

где m — показатель в формуле (IV,42).

Таким образом, система (IV,90) или (IV 91) описывает влияние на диффузию как градиента общего давления, так и градиента температуры, т. е. как бародиффузию, так и термодиффузию. В форме записи (IV,90) эти эффекты не разделены. В форме (IV, 91) член с grad P описывает бародиффузию, а член с grad ln $\langle\varphi\rangle$ — термодиффузию, причем последняя оказывается однозначно связанной с зависимостью коэффициента диффузии от температуры.

Системы (IV,90) и (IV,91) справедливы только, если все бинарные коэффициенты диффузии одинаковым образом зависят от температуры. Для неионизованных газов это допущение близко к действительности. Для сопоставления с результатами кинетической теории запишем (IV,91) в виде

$$\operatorname{grad} p_i = \sum_{k\neq i}\frac{1}{D^*_{ik}}(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i) + \frac{M_iC_i}{\rho}\operatorname{grad} P + \\ + \sum_{k\neq i}\frac{M_iM_kC_iC_k}{\rho}\left(\frac{p_k}{M_kC_k} - \frac{p_i}{M_iC_i}\right)\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}\frac{\operatorname{grad} T}{T}, \quad \text{(IV, 91б)}$$

отличающемся от (IV,91а) только перегруппировкой членов. Приближения кинетической теории [3, 10] приводят к формулам такой же структуры, но коэффициенты в термодиффузионном члене вычисляются гораздо более сложным образом из законов взаимодействия частиц при столкновениях. Так, в работе Жданова, Кагана и Сазыкина [10] термодиффузионный член имеет вид:

$$-\sum_{k\neq i}\xi_{ik}\left(\frac{\lambda_i}{M_iC_i} - \frac{\lambda_k}{M_kC_k}\right)\operatorname{grad} T.$$

Гидродинамическое представление получится отсюда, если положить:

$$\xi_{ik} = \frac{M_iM_kC_iC_k}{\rho T}; \quad \lambda_i = p_i\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}; \quad \lambda_k = p_k\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}.$$

Естественное обобщение гидродинамического представления на случай разной зависимости сечений от скорости заключается в том, чтобы приписывать в термодиффузионном члене компонентам i и k разные значения $\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}$, т. е. заменить систему (IV,91а)

на

$$\operatorname{grad} p_i = \sum_{k \neq i} \frac{1}{D_{ik}^*} (C_i \mathbf{j}_k - C_k \mathbf{j}_i) + \frac{M_i C_i}{\rho} \operatorname{grad} P + \\ + \sum_{k \neq i} C_i C_k (M_i - M_k) \frac{d \ln \langle \varphi \rangle_{ik}}{d \ln T} \frac{RT}{\rho} \operatorname{grad} \ln T. \quad \text{(IV, 93)}$$

Заметим еще, что, представив grad P как $\sum_k \operatorname{grad} p_k$, можно записать (IV, 93) в полностью симметричном виде:

$$\sum_{k \neq i} \left\{ \frac{1}{D_{ik}^*} (C_i \mathbf{j}_k - C_k \mathbf{j}_i) + \frac{1}{\rho} (M_i C_i \operatorname{grad} p_k - M_k C_k \operatorname{grad} p_i) + \right. \\ \left. + \frac{RT}{\rho} C_i C_k (M_i - M_k) \frac{d \ln \langle \varphi \rangle_{ik}}{d \ln T} \operatorname{grad} \ln T \right\} = 0. \quad \text{(IV, 93а)}$$

Величины $\frac{d \ln \langle \varphi \rangle_{ik}}{d \ln T}$ могут быть выражены через термодиффузионные отношения k_T для бинарных смесей. Ниже получим для них формулу (IV,98), с помощью которой (IV,93) записывается как

$$\operatorname{grad} p_i = \frac{(RT)^2}{P} \sum_{k \neq i} \frac{1}{D_{ik}} (C_i \mathbf{j}_k - C_k \mathbf{j}_i) + \frac{M_i C_i}{\rho} \operatorname{grad} P - \\ - \sum_{k \neq i} k_{Tik} (p_i + p_k) \frac{\operatorname{grad} T}{T}. \quad \text{(IV, 93б)}$$

Эта формула дает феноменологическое описание неизотермической многокомпонентной диффузии только через величины, доступные прямому экспериментальному определению на бинарных смесях.

Практически для неионизованных газов зависимость бинарных коэффициентов диффузии от температуры во всех исследованных случаях близка к степенному закону с показателем $m \approx 1{,}75$, откуда

$$\langle \varphi \rangle = \left(\frac{T}{T_*} \right)^{-0{,}25}, \quad \text{(IV, 94)}$$

где T_* — произвольная температура, выпадающая из конечных результатов. Если не стремиться к большой точности, то все процессы неизотермической диффузии в многокомпонентной смеси идеальных газов можно описывать простой системой (IV,90), приведя ее с помощью (IV,94) к виду

$$\operatorname{grad} (p_i T^{-0{,}25}) = T^{-0{,}25} \sum_{k \neq i} (C_i \mathbf{j}_k - C_k \mathbf{j}_i) + \frac{M_i C_i}{\rho} \operatorname{grad} (P T^{-0{,}25}). \quad \text{(IV, 95)}$$

Термодиффузия в бинарной смеси

Для бинарной смеси при постоянном общем давлении система (IV,91a) вырождается в одно уравнение:

$$\operatorname{grad} p_1 = \frac{(RT)^2}{PD}(C_1\mathbf{j}_2 - C_2\mathbf{j}_1) + \\ + (M_1 - M_2)\,C_1C_2\,\frac{RT}{\rho}\,\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}\,\frac{\operatorname{grad} T}{T}. \qquad \text{(IV, 96)}$$

Если ввести средние направленные скорости:

$$\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_k = \frac{\mathbf{j}_k}{C_k},$$

то уравнение (IV,96) запишется в виде

$$\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_1 - \langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_2 = -\frac{PD}{p_1p_2}\operatorname{grad} p_1 + \frac{M_1 - M_2}{\rho}\,\frac{PD}{RT}\,\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}\,\frac{\operatorname{grad} T}{T}. \qquad \text{(IV, 97)}$$

Эта формула выражает закон термодиффузии в бинарной смеси в форме Максвелла — Стефана. Чтобы получить закон термодиффузии в форме Фика, нужно перейти к системе отсчета, в которой общая объемная скорость равна нулю:

$$C_1\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_1 + C_2\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_2 = 0,$$

откуда

$$\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_2 = -\frac{C_1}{C_2}\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_1.$$

Подстановка в (IV,97) дает

$$\mathbf{j}_1 \equiv C_1\langle\bar{\mathbf{u}}\rangle_1 = -\frac{D}{RT}\left[\operatorname{grad} p_1 - \frac{M_1 - M_2}{\rho}\,\frac{p_1p_2}{RT}\,\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T}\,\frac{\operatorname{grad} T}{T}\right]. \qquad \text{(IV, 97a)}$$

Этот результат совпадает с формулой (IV,36), если положить:

$$k_{T12} = \frac{p_1p_2}{P}\,\frac{M_1 - M_2}{RT\rho}\,(2 - m), \qquad \text{(IV, 98)}$$

где

$$2 - m = -\frac{d\ln\langle\varphi\rangle}{d\ln T},$$

или через молярные доли:

$$k_T = x_1x_2\,\frac{M_1 - M_2}{M_1x_1 + M_2x_2}\,(2 - m). \qquad \text{(IV, 98a)}$$

При всей своей простоте эта формула дает во всяком случае правильную оценку термодиффузионного отношения. Если сравнить ее с экспериментальными данными или детальными расчетами по

кинетической теории, то для термодиффузионного показателя $(2-m)$ получаются значения, лежащие для обычных температур в пределах между 0,2 и 0,3. Это хорошо согласуется с температурной зависимостью коэффициентов диффузии, которые при постоянном давлении пропорциональны температуре в степени 1,7—1,8.

Удовлетворительную оценку термодиффузионного отношения при отсутствии экспериментальных данных можно получить, если принять для неионизованных газов

$$2 - m \approx 0{,}25,$$

откуда

$$k_T \approx 0{,}25x(1-x)\,\frac{M_1 - M_2}{M_1 x + M_2(1-x)}. \qquad \text{(IV, 98б)}$$

По этой формуле максимальное значение термодиффузионного отношения должно достигаться в эквимолекулярной смеси и равняться

$$k_{T\,\max} \approx 0{,}125\,\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2}. \qquad \text{(IV, 98в)}$$

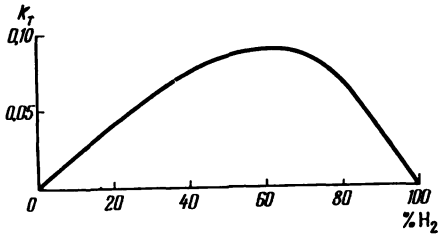


Рис. 18. Зависимость термодиффузионного отношения k_T от состава для смесей водорода с азотом

Степень согласия наших приближенных формул с экспериментальными данными можно проверить по рис. 18. По формуле (IV,98в) для смесей водорода с азотом ($M_1 = 28$, $M_2 = 2$) максимальное значение термодиффузионного отношения должно равняться 0,11, в то время как эксперимент дает 0,09. Для простейшего случая бинарной смеси тяжелых изотопов кинетическая теория приводит к результату [17], аналогичному (IV,98):

$$k_T = k_T^* x_1 x_2 \frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \approx k_T^* x_1 x_2 \frac{M_1 - M_2}{2M}, \qquad \text{(IV, 99)}$$

где коэффициент k_T^* удалось связать [18] с температурной зависимостью коэффициента диффузии:

$$k_T^* = 1{,}69\,(2 - m). \qquad \text{(IV, 100)}$$

Гидродинамическое представление (IV,98) дает для этого случая ($M_1 \approx M_2$) коэффициент 2, вместо 1,69.

Расхождение с приближениями кинетической теории примерно на 20%, причем неизвестно, какую долю этого расхождения приходится отнести за счет неточности гидродинамического представления и какую — за счет приближений кинетической теории. Для противоположного случая лоренцова газа результаты гидро-

динамического представления и кинетической теории совпадают. Таким образом, сопоставление с кинетической теорией говорит о том, что гидродинамическое представление дает разумное приближение к действительности.

Приближенные формулы для разбавленной смеси

Полученные формулы принимают особенно простой вид для диффузии вещества, присутствующего в малой концентрации в смеси, сильно разбавленной инертными газами. В этом случае в системе отсчета, в которой инертные газы неподвижны, можно пренебречь величинами $C_i\mathbf{j}_k$ и принять

$$\sum_{k\neq i}\frac{1}{D^*_{ik}}(C_i\mathbf{j}_k - C_k\mathbf{j}_i)\approx -\mathbf{j}_i\sum_{k\neq i}\frac{C_k}{D^*_{ik}}.$$

В изотермическом случае получится закон Фика (I,11):

$$\mathbf{grad}\,p_i = -\mathbf{j}\sum_{k\neq i}\frac{C_k}{D^*_{ik}} = -\frac{\mathbf{j}_i}{\bar{D}_i}RT$$

со средним коэффициентом диффузии (IV,62).

Для случая, когда температура переменна, но общее давление постоянно, можно предложить двоякого рода приближенные формулы, исходящие либо из системы (IV,93б), либо из (IV,90). Если в (IV,93б) пренебречь p_i в сравнении с p_k, то получится формула, совпадающая с (IV,36):

$$\mathbf{j}_i = -\frac{\bar{D}_i}{RT}\left(\mathbf{grad}\,p_i + \bar{k}_{T_i}\frac{P}{T}\,\mathbf{grad}\,T\right), \qquad \text{(IV, 101)}$$

где коэффициент диффузии усредняется по правилу:

$$\frac{1}{\bar{D}_i} = \sum_{k\neq i}\frac{x_k}{D_{ik}}.$$

Здесь x_k — молярные доли.

Согласно формуле (IV,91а):

$$\bar{k}_{Ti}\approx\frac{x_i}{\rho}\left(M_i\sum_k x_k^2 - \sum_k M_k x_k^2\right)(2-m).$$

Для диффузии в плоском слое толщины δ (приведенная пленка) можно воспользоваться довольно грубым усреднением физических величин по толщине слоя и записать (IV,101) в конечных разностях:

$$j\approx\overline{\left(\frac{\bar{D}}{RT}\right)}\left[\frac{p_0-p'}{\delta_D} + \overline{\left(\frac{\bar{k}_T P}{T}\right)}\frac{T_0-T'}{\delta_T}\right], \qquad \text{(IV, 102)}$$

где p_0 и T_0— значения парциального давления и температуры в объеме; p' и T'— у поверхности; δ_D и δ_T— толщины диффузионного и теплового слоев. Диффузионный поток j считается положительным, если он направлен к поверхности. Первая черта означает усреднение по компонентам смеси, вторая — по толщине слоя.

Если воспользоваться теми же приближениями для системы (IV,90), то она даст:

$$\mathbf{grad}\,\langle\varphi\rangle\, p_i = -\langle\varphi\rangle \sum_{k\neq i} \frac{C_k}{D_{ik}^{\bullet}}\,\mathbf{j}_i + \frac{M_i C_i}{\rho}\,\mathbf{grad}\,\langle\varphi\rangle\, P. \qquad \text{(IV, 103)}$$

Будем считать, что гидравлическое сопротивление отсутствует и общее давление P постоянно. Введем, кроме того, средний коэффициент диффузии $\overline{D}$.

$$\frac{1}{\overline{D}} = \sum_{k\neq i} \frac{x_k}{D_{ik}} = \frac{P}{RT} \sum_{k\neq i} \frac{C_k}{D_{ik}}$$

и представим $\langle\varphi\rangle$ степенной формулой из (IV, 42), (IV, 48) и (IV, 88):

$$\varphi \propto T^{\mu}; \quad \mu = m - 2.$$

Тогда уравнение (IV,103) примет вид:

$$\mathbf{grad}\,T^{\mu} p_i \approx -T^{\mu}\,\frac{RT}{\overline{D}}\,\mathbf{j}_i + \frac{M_i C_i P}{\rho}\,\mathbf{grad}\,T^{\mu}, \qquad \text{(IV, 103а)}$$

или

$$\mathbf{j}_i \approx -\frac{\overline{D}}{RT}\,T^{-\mu}\left(\mathbf{grad}\,T^{\mu} p_i - \frac{M_i}{\overline{M}}\,p_i\,\mathbf{grad}\,T^{\mu}\right), \qquad \text{(IV, 103б)}$$

или

$$\mathbf{j}_i \approx -\frac{\overline{D}}{RT}\left(\mathbf{grad}\,p_i - \frac{M_i - \overline{M}}{\overline{M}}\,p_i T^{-\mu}\,\mathbf{grad}\,T^{\mu}\right). \qquad \text{(IV, 104)}$$

Если экспериментальные данные по термодиффузии отсутствуют, то можно пользоваться этой формулой со значением $\mu = -0{,}25$. Тогда в приближении приведенной пленки диффузионный поток выразится как

$$j = \overline{\left(\frac{\overline{D}}{RT}\right)}\left[\frac{p_0 - p'}{\delta_D} + \frac{M - \overline{M}}{\overline{M}}\,\frac{\overline{p\sqrt[4]{T}}\,\sqrt[4]{T_0} - \sqrt[4]{T'}}{\sqrt[4]{T_0 T'}\,\delta_T}\right], \qquad \text{(IV, 105)}$$

где p — парциальное давление диффундирующего вещества. При больших разностях температур эта формула, вероятно, точнее, чем (IV,102).

Второй член справа представляет термодиффузионный поток. Если температура поверхности T' выше температуры в объеме

T_0 и молекулярный вес диффундирующего вещества M меньше среднего молекулярного веса смеси $\overline{M}$, то термодиффузионный поток направлен к поверхности. С таким случаем мы встретимся в главе IX, рассматривая термический режим поверхности при каталитическом окислении водорода.

ФОРМУЛЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В кинетической теории коэффициенты переноса вычисляются из заданного закона взаимодействия между частицами при столкновениях. Так как для неионизованных газов законы взаимодействия теоретически неизвестны, то для них подбираются эмпирические формулы с тем, чтобы наилучшим образом удовлетворить экспериментальным данным. Конечные результаты расчетов имеют, таким образом, интерполяционный характер, и использование их вне области, в которой производились измерения, является рискованным.

Энергия E взаимодействия между частицами записывается в виде

$$E = \varepsilon f\left(\frac{r}{r_0}\right). \qquad \text{(IV, 106)}$$

В закон взаимодействия входят две размерные величины: энергетический параметр ε и величина размерности длины r_0, характеризующая размеры частиц. Обычно принимается, что при взаимодействии между неодинаковыми частицами A и B энергетические параметры перемножаются, а размеры складываются, поэтому

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathrm{A}, \mathrm{B}) &= \sqrt{\varepsilon(\mathrm{A}, \mathrm{A})\cdot\varepsilon(\mathrm{B}, \mathrm{B})}, \\ r_0(\mathrm{A}, \mathrm{B}) &= \frac{1}{2}\left[r_0(\mathrm{A}, \mathrm{A}) + r_0(\mathrm{B}, \mathrm{B})\right]. \end{aligned} \qquad \text{(IV, 107)}$$

Для полярных молекул в качестве третьего параметра должен входить дипольный момент.

Температурная зависимость коэффициентов переноса может быть представлена в безразмерном виде, если за независимую переменную принять приведенную температуру:

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon}.$$

Энергетический параметр удобно выражать в единицах температуры, т. е. приводить его в виде ε/k, где k — постоянная Больцмана.

Для тяжелых неполярных газов применим принцип соответственных состояний, согласно которому энергетический параметр

пропорционален критической температуре T_c:

$$\frac{\varepsilon}{k} = \text{Const}\, T_c.$$

Для водорода и гелия это соотношение оказывается неприменимым из-за квантовых эффектов, которые для этих газов уже сказываются при критической температуре. Кинетическая теория выражает все коэффициенты переноса через интегралы от функции φ. Теория строится методом последовательных приближений. Результаты k-го приближения представляют посредством умножения результатов первого приближения на поправочный множитель $f^{(k)}$. Результаты первого приближения принято представлять в виде формул для простейшей модели жестких шариков, в которые введены поправочные множители на отступление от этой модели. Эти множители обозначаются посредством Ω* с двумя индексами. Они представляют собой отношения интегралов столкновений для принятого закона взаимодействия к таким же интегралам для модели жестких шариков.

В кинетической теории окончательные выражения для коэффициентов переноса в k-м приближении принято представлять в виде

$$D = \frac{3}{8}\frac{RT}{P}\sqrt{\frac{\overline{RT}}{2\widetilde{M}}}\frac{1}{\pi r_0^2 \Omega^{(1,1)*}} f_D^{(k)}, \qquad \text{(IV, 108)}$$

$$\eta = \frac{5}{16}\frac{\sqrt{\pi MRT}}{\pi r_0^2 \Omega^{(2,2)*}} f_\eta^{(k)}, \qquad \text{(IV, 109)}$$

$$\lambda = \frac{25}{32}\frac{c_v}{M}\frac{\sqrt{\pi MRT}}{\pi r_0^2 \Omega^{(2,2)*}} f_\lambda^{(k)}, \qquad \text{(IV, 110)}$$

где P — общее давление: R — газовая постоянная; M — молекулярный вес; c_v — теплоемкость; r_0 — параметр потенциальной функции, характеризующий размеры частиц. Величины Ω* для неполярных молекул зависят только от приведенной температуры T^*. Их значения вычисляются численным интегрированием и приводятся в виде таблиц. Поправочные множители $f^{(k)}$ для последовательных приближений в методе Чепмена и Каулинга [2] получаются в виде сложных комбинаций величин Ω*. Гораздо более простые выражения для поправочных множителей во втором приближении получил Кихара [4].

Из сопоставления формул (IV, 108) и (IV, 48) следует:

$$\Omega^{(1,1)*} = \frac{3}{8}\frac{\Re\langle\sigma u\rangle}{\pi r_0^2}\sqrt{\frac{\widetilde{M}}{2RT}} f_D^{(k)}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \ln \Omega^{(1,1)*}}{\partial \ln T} = \frac{\partial \ln \langle\sigma u\rangle}{\partial \ln T} - \frac{1}{2}.$$

Интегралы $\Omega^{(l,s)^*}$ являются функциями от температуры и связаны рекуррентными соотношениями:

$$\Omega^{(l,\,s+1)^*} = T\frac{\partial\Omega^{(l,\,s)^*}}{\partial T} + \left(s+\frac{3}{2}\right)\Omega^{(l,\,s)^*}, \qquad \text{(IV, 111)}$$

откуда, в частности:

$$\frac{\Omega^{(1,2)^*}}{\Omega^{(1,1)^*}} = \frac{5}{2} + \frac{\partial \ln \Omega^{(1,1)^*}}{\partial \ln T} = 4 - \left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T}\right)_p. \qquad \text{(IV, 112)}$$

Отсюда в кинетической теории получаются соотношения, связывающие температурную зависимость коэффициента диффузии и термодиффузию.

В большинстве применений используется первое приближение кинетической теории. Только в этом приближении бинарный коэффициент диффузии не зависит от состава смеси. Численные расчеты с помощью кинетической теории проделаны наиболее подробно для так называемого (6, 12)-потенциала Леннард — Джонса:

$$E = 4\varepsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right]. \qquad \text{(IV, 113)}$$

Здесь энергия взаимодействия представлена как сумма энергии притяжения, спадающей как шестая степень, и энергии отталкивания, спадающей как двенадцатая степень расстояния. С помощью этого потенциала были проведены обширные расчеты как по уравнению состояния, так и по коэффициентам переноса в газах. Наилучшее согласие с экспериментальными данными получается при значениях энергетического параметра, которые связаны с критической температурой соотношением

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0{,}77T_c. \qquad \text{(IV, 114)}$$

Значения r_0 близки к газокинетическим диаметрам модели жестких шариков, которые приводятся в физических справочниках.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Измерение коэффициентов диффузии в узком интервале температуры, с которым обычно приходится иметь дело в лаборатории, не представляет затруднений. Обзор применяемых для этого методов можно найти в книге Кафарова [19], а наиболее полную сводку результатов — в справочнике Варгафтика [20]. Экспериментальную методику измерения термодиффузии усовершенствовали и широко использовали Усманов с сотрудниками [21].

Мы остановимся здесь только на измерении коэффициентов диффузии газов при высоких температурах, где обычно применяемые

методы не могут быть использованы. Как мы видели в этой главе, если хорошо известна температурная зависимость коэффициентов диффузии, то возможно полное феноменологическое описание всех процессов неизотермической диффузии, включая и термодиффузию, без привлечения каких-либо дополнительных экспериментальных данных. Но точное и надежное определение температурной зависимости коэффициентов диффузии возможно лишь на основе измерений, выполненных в широком температурном интервале. Поэтому для практического применения результатов настоящей главы очень важны измерения коэффициентов диффузии газов при высоких температурах. Первые измерения такого рода были выполнены в нашей лаборатории [22]. Нами был предложен для этой цели простой и удобный метод квазистационарной диффузии через капилляр.

В этом методе один из исследуемых газов помещается в сферический сосуд из тугоплавкого стекла или кварца с впаянной в него капиллярной трубкой, конец которой доходит до центра шара. Вся установка находится в электрической печи, нагретой до температуры опыта и заполненной вторым газом. По окончании опыта количество этого газа, продиффундировавшее в шар, определяется тем или иным химическим или физическим методом. Если объем капилляра мал в сравнении с объемом шара, то по прошествии времени порядка $L^2/\pi^2 D$ в трубке устанавливается линейное распределение концентраций, т. е. процесс можно считать квазистационарным. Тогда изменение концентрации второго (внешнего) газа в шаре находится элементарным расчетом как

$$1 - \frac{C}{C_0} = e^{-\frac{\varepsilon D}{L^3} t}. \qquad \text{(IV, 115)}$$

Здесь ε — отношение объема трубки к объему шара; L — длина трубки; D — коэффициент диффузии; C_0 и C — концентрации второго газа во внешней среде и в шаре.

Точный расчет, проделанный нами [22] для нестационарной задачи, дает поправочные члены двоякого рода. Поправка на нестационарность получается в виде ряда, члены которого содержат множители $\exp(-k^2\pi^2 Dt/L^2)$. Если продолжительность опыта велика в сравнении со временем установления режима $L^2/\pi^2 D$, то эта поправка экспоненциально мала. Единственно существенной может быть поправка на конечный объем капилляра. Физический ее смысл заключается в том, что исходным для квазистационарного процесса является то состояние, которое установилось в результате начальной нестационарной стадии. Так как в дальнейшем процесс развивается по экспоненциальному закону, то эта поправка сохраняется в виде множителя и не стремится со временем к нулю, в отличие от поправки на нестационарность. Для концентрации газа в шарике поправка на конечный объем

капилляра дает вместо формулы (IV, 115)

$$1 - \frac{C}{C_0} = \left(1 + \frac{\varepsilon}{6}\right) e^{-\frac{\varepsilon D}{L^2} t}. \qquad \text{(IV, 115а)}$$

Таким образом, количество внешнего газа, продиффундировавшее в шар, оказывается меньше, чем по элементарному расчету, Часто бывает удобнее измерять полное количество газа не только в шаре, но и в капилляре, что требует введения дополнительной поправки *.

Величина C/C_0 есть отношение объема продиффундировавшего газа к объему шара. В наших экспериментах [22] оно определялось методом газового анализа, причем анализ производился в том же сферическом сосуде, в котором происходила диффузия. Для этого сосуд снабжался калиброванным отростком. По окончании опыта капилляр запаивался, погружался в раствор поглотителя и там обламывался. Поглощая один из компонентов смеси, раствор засасывался в сосуд. Оставшийся газ переводился в калиброванный отросток, где его объем измерялся.

В дальнейшем описанный метод развили и усовершенствовали Косов и Вышенская [23, 24], применившие для определения количества продиффундировавшего газа взвешивание и вымораживание. Василевская [25] для измерения коэффициентов диффузии в воздух паров основных компонентов углеводородных топлив воспользовалась тем же методом. Здесь ввиду малости коэффициентов диффузии пришлось пользоваться широкой трубкой и вводить поправку на ее конечный объем.

По другому пути пошли Уэстенберг и Уокер [26], которые разработали и широко использовали для измерения коэффициентов диффузии газов при высоких температурах метод точечного источника. В этом методе один из газов инжектируется через тонкую трубку в медленный ламинарный поток второго газа. Ниже по течению отбираются пробы газовой смеси, в которых микрометодами газового анализа определяется концентрация инжектируемого газа. Метод точечного источника более сложен в экспериментальном отношении, но в принципе представляется более точным. В нашем методе состав смеси меняется вдоль капилляра от чистого первого до чистого второго газа. Между тем, в высших приближениях кинетической теории бинарный коэффициент диффузии оказывается зависящим от состава смеси. Кроме того, при диффузии через капилляр довольно велико гидравлическое сопротивление и, следовательно, не гарантировано постоянство общего давления. В методе же точечного источника общее давление заведомо постоянно и условия эксперимента отвечают предельному случаю очень малой концентрации инжектируемого газа, когда ее изменение не может влиять на значение коэффициента диффузии.

* В нашей работе [22] эта поправка выведена неправильно.

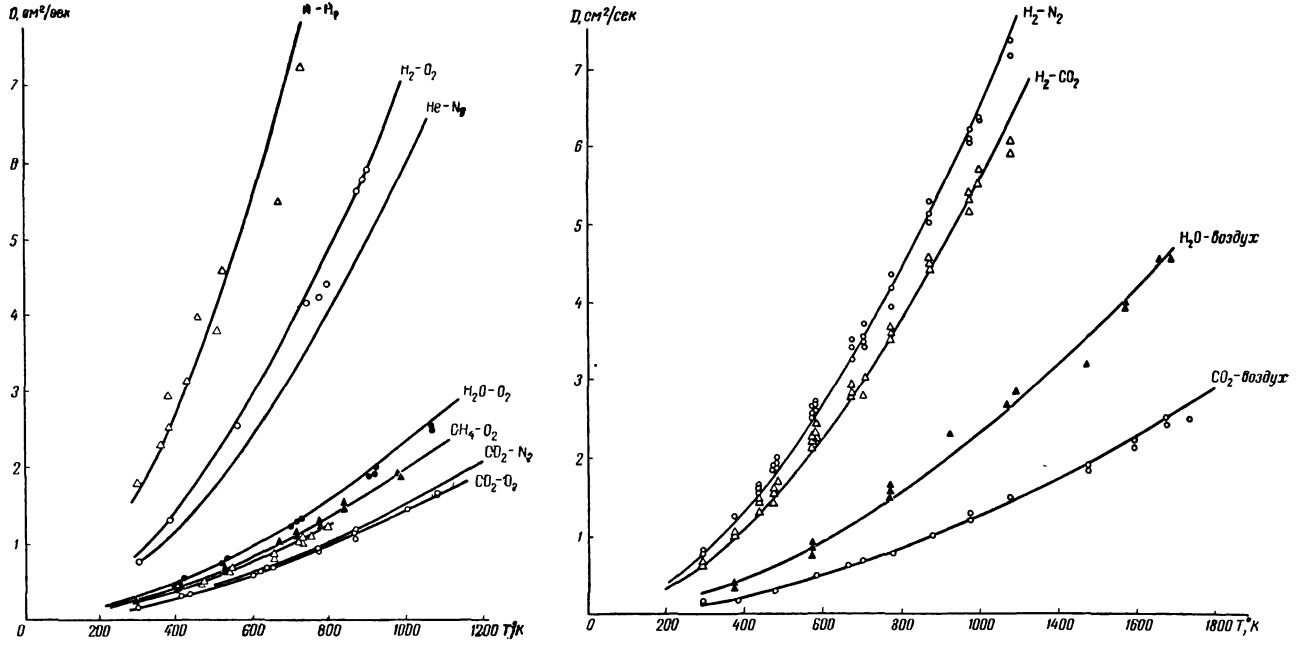


Рис. 19. Коэффициенты диффузии газов при высоких температурах

На рис. 19 представлены результаты измерений бинарных коэффициентов диффузии различных пар газов в широком интервале температур. Эти графики удобны для справочных целей. Все приводимые данные получены методами диффузии через капилляр и точечного источника и взяты из цитированной выше литературы. В работе [22] мы предлагали описывать температурную зависимость коэффициентов диффузии с помощью формулы Сезерленда. Однако накопившийся с тех пор обширный экспериментальный материал показывает, что вполне достаточную точность дает простой степенной закон. Если представить данные, приведенные на рис. 19 в логарифмической шкале, то они ложатся на почти параллельные прямые. Это значит, что зависимость бинарных коэффициентов диффузии от температуры в широких пределах ее изменения может быть представлена единым степенным законом:

$$D = D_0 T^m, \qquad \text{(IV, 116)}$$

где T — температура в °К, а значение показателя m близко к 1,75. Более точные значения температурного показателя для отдельных пар газов можно найти в справочнике [20]. Все они довольно близки к 1,75. Таким образом, принятые нами выше значения показателей $m = 1{,}75$, $\mu = -1/4$ пригодны в первом приближении для всех газов, в которых явления ионизации не играют заметной роли.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. де Гроот, П. Мазур. Неравновесная термодинамика. Пер. с англ. М., изд-во «Мир», 1964.
2. С. Чепмен, Т. Каулинг. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960.
3. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М., ИЛ, 1961.
4. T. Kihara. Revs. Mod. Phys., 25, 831 (1963).
5. А. Зоммерфельд. Термодинамика и статистическая физика. Пер. с нем. М., ИЛ, 1955.
6. C. R. Wilke. Chem. Eng. Progr., 46, 95 (1950).
7. M. H. Johnson. Phys. Rev., 82, 298 (1951).
8. Р. В. Половин, К. П. Черкасова. Журн. техн. физики, 32, 649 (1962).
9. С. И. Брагинский. Журн. эксп. теор. физики, 33, 459 (1957).
10. В. М. Жданов, Ю. М. Каган, А. А. Сазыкин. Журн. эксп. теор. физики, 42, 857 (1962).
11. C. Curtiss, J. Hirschfelder. Journ. Chem. Phys., 17, 550 (1949).
12. J. Hirschfelder, C. Curtiss. 3-d Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena. Baltimore, 1949, p. 124.
13. D. F. Fairbanks, C. R. Wilke. Ind. Eng. Chem., 42, 471 (1950).
14. H. Wise. Journ. Chem. Phys., 31, 1414 (1959).
15. R. Walker, N. de Haas, A. A. Westenberg. Journ. Chem. Phys., 32, 1314 (1960).

16. Н. Я. Бубен. Сборник работ по физической химии. [Дополнительный том Журнала физической химии за 1945 год]. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 148, 154.
17. E. A. Mason. Journ. Chem. Phys., 22, 169 (1954).
18. E. M. Holleran. Journ. Chem. Phys., 23, 847 (1955).
19. В. В. Кафаров. Основы массопередачи. М., «Высшая школа», 1962.
20. Н. Б. Варгафтик. Справочник по теплофизическим свойствам жидкостей и газов. М., Физматгиз, 1963, стр. 603, 632.
21. А. Г. Усманов, А. Н. Бережной. Журн. физ. химии, 34, 907 (1960).
22. Ц. М. Клибанова, В. В. Померанцев, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. техн. физики, 12, 14 (1942).
23. В. Ф. Вышенская, Н. Д. Косов. Сб. «Исследование процессов переноса». Алма-Ата, изд. Казахск. гос. ун-та, 1959, стр. 114.
24. В. Ф. Вышенская. Сб. «Исследование процессов переноса», вып. 2. Алма-Ата, изд. Казахск. гос. ун-та, 1960, стр. 77.
25. Ю. Д. Василевская. Изв. высш. учебн. заведений. Нефть и газ, 1962, 59.
26. R. E. Walker, A. A. Westenberg. Journ. Chem. Phys., 29, 1139, 1147 (1958); 31, 512 (1959); 32, 436 (1960).

ГЛАВА
V

ХИМИЧЕСКАЯ ГИДРОДИНАМИКА

В предшествующих главах мы не интересовались детальной картиной движения жидкой или газовой среды, в которой происходят процессы переноса. Гидродинамические условия описывались с помощью усредненных величин. Именно для этой цели и был введен приближенный метод, который мы назвали методом равнодоступной поверхности. Пользование им вполне разумно, если интерес исследователя концентрируется на кинетике самого химического превращения и молекулярных явлений переноса. Если же важна и интересна гидродинамическая обстановка процесса, то требуется более подробно вникнуть в картину распределения скоростей и концентраций в связи с протеканием химических и физико-химических процессов. Этим занимается специальная научная дисциплина, получившая название химической гидродинамики *. Перед ней стоят две основные проблемы. Для ламинарного течения — аналитическое решение ряда задач и сопоставление полученных решений с экспериментальными данными. В тех же случаях, когда перенос вещества непосредственно связан с турбулентным движением среды, исследование кинетики химических процессов в диффузионной области может послужить средством для изучения гидродинамических характери-

* Название «Химическая гидродинамика», введенное в первом издании настоящей книги, в литературе часто заменяют более длинным термином «Физико-химическая гидродинамика»; так названа фундаментальная монография Левича [1]. Мы считаем, тем не менее, целесообразным сохранить первоначальное название не только из соображений краткости, но для единообразия с такими совершенно общепринятыми терминами, как «Химическая термодинамика», «Химическая кинетика». Эти отрасли науки никто не называет «физико-химическими», хотя они безусловно являются разделами физической химии и занимаются не только химическими, но и физико-химическими процессами.

стик турбулентного потока: распределения скоростей и локальной структуры турбулентности. В силу тесной аналогии между переносом вещества и переносом тепла химическая гидродинамика тесно связана с теорией конвективного теплообмена. Уравнения в обоих случаях совпадают, но в химических процессах возможны более широкий класс граничных условий и более широкий диапазон изменения физических констант. Для гетерогенных процессов существенны свойства потока в непосредственной близости от поверхности. Поэтому химическая гидродинамика строится в основном в приближении пограничного слоя.

В экспериментальном отношении важно то обстоятельство, что коэффициенты диффузии растворенных веществ в вязких жидкостях весьма малы и изменяются обратно пропорционально вязкости. Вследствие этого диффузионный критерий Прандтля (называемый иначе критерием Шмидта) может достигать гораздо более высоких значений, чем тепловой критерий Прандтля. Это значит, что диффузионный пограничный слой практически может быть сделан гораздо более тонким, чем тепловой пограничный слой. Таким образом, химическая гидродинамика открывает возможности «зондирования» пограничного слоя на очень близких расстояниях от поверхности, что нелегко было бы сделать другими методами.

В задачу настоящей книги не входит ни подробное изложение математических методов химической гидродинамики, ни широкий обзор имеющихся результатов. То и другое читатель может найти в фундаментальной монографии Левича [1]. Мы рассмотрим несколько вопросов, имеющих близкое отношение к теме нашей книги. По причинам, которые выяснятся ниже, основное внимание будет уделено предельному случаю больших значений критерия Шмидта (т. е. диффузионного критерия Прандтля), которые осуществляются, когда диффузия происходит не в газовой, а в жидкой среде.

ТУРБУЛЕНТНАЯ ДИФФУЗИЯ В ЖИДКОСТЯХ И СТРУКТУРА ВЯЗКОГО ПОДСЛОЯ

Измерение скорости растворения твердых тел в турбулентном потоке вязкой жидкости является важным методом изучения турбулентности в непосредственной близости от твердой поверхности. Как было отмечено нами [2], в подобного рода процессах вследствие малых коэффициентов диффузии легко осуществляются очень высокие значения диффузионного критерия Прандтля (критерия Шмидта). Тем самым удается получить сведения о распределении скоростей турбулентного потока в зоне, непосредственно прилегающей к поверхности.

Сведения из теории турбулентного переноса

Изложим вкратце основные идеи теории турбулентного переноса, созданной классическими трудами Прандтля и Кармана.

Перенос вещества, тепла и количества движения может происходить с одной стороны путем молекулярного, с другой — посредством турбулентного обмена. Интенсивность молекулярного переноса характеризуется коэффициентами диффузии D, температуропроводности a и кинематической вязкости ν. Интенсивность турбулентного переноса характеризуется величиной коэффициента турбулентного обмена A, определяемого формулой (I, 15). Значение его одинаково для переноса всех трех упомянутых выше величин. Таким образом, пока мы имеем дело только с турбулентным переносом, всегда существует полное подобие между диффузией, теплопередачей и гидравлическим сопротивлением. Нарушение подобия возникает только тогда, когда становится существенным молекулярный перенос. Напишем выражения для диффузионного потока, теплового потока и касательного напряжения, выделив члены, отвечающие молекулярному и турбулентному переносу:

$$j = (D + A)\frac{dC}{dy}, \tag{V, 1}$$

$$q = c_p\rho\,(a + A)\frac{dT}{dy}, \tag{V, 2}$$

$$\tau = \rho\,(\nu + A)\frac{dv}{dy}, \tag{V, 3}$$

где y — расстояние от рассматриваемой точки до поверхности. Эти выражения получаются непосредственно из законов теплопроводности, диффузии и внутреннего трения, если учесть, что при турбулентном переносе роль коэффициентов диффузии, температуропроводности и кинематической вязкости играет коэффициент турбулентного обмена A и что

$$\lambda = c_p\rho a,$$
$$\mu = \rho\nu.$$

Интегрирование дает:

$$C_0 - C' = \int_0^{y_0} \frac{j\,dy}{D + A(y)}, \tag{V, 4}$$

$$T_0 - T' = \frac{1}{c_p\rho}\int_0^{y_0} \frac{q\,dy}{a + A(y)}, \tag{V, 5}$$

$$V = \frac{1}{\rho}\int_0^{y_0} \frac{\tau\,dy}{\nu + A(y)}. \tag{V, 6}$$

Для нахождения интегралов необходимо знать зависимость коэффициента турбулентного обмена A от расстояния до поверхности y. Вид этой зависимости получается из анализа экспериментальных данных, причем для малых значений y основой являются именно данные о кинетике растворения в диффузионной области.

Связь между коэффициентом турбулентного обмена и физическими характеристиками турбулентного течения дается локальной теорией турбулентности. Раньше, чем перейти к изложению этой теории, учтем влияние геометрических факторов, т. е. изменения поверхности, через которую проходит поток тепла или вещества. Для всех случаев, кроме плоской поверхности, величины q, j и τ на больших расстояниях начинают вследствие указанных факторов зависеть от y. Будем отмечать значения этих величин на поверхности (при $y = 0$) индексом 0. Тогда можем положить:

$$j = j_0 F(y), \tag{V,7}$$

$$q = q_0 F(y), \tag{V,8}$$

$$\tau = \tau_0 F(y), \tag{V,9}$$

где $F(y)$ – функция, вид которой определяется геометрическими условиями. Так, для круглой трубы полный поток вещества или тепла должен быть постоянным для любой цилиндрической поверхности радиуса $R-y$, откуда

$$F_1(y) = \frac{R}{R-y}, \qquad F_2(y) = \frac{R-y}{R}, \tag{V,10}$$

где R — радиус трубы. Если подставить выражения (V, 7) — (V,9) в формулы (V, 4) — (V, 6) и ввести коэффициенты массоотдачи $\beta = j_0/(C_0 - C')$, теплоотдачи $\alpha = q_0/(T_0 - T')$ и сопротивления $f = \tau_0/\frac{\rho v^2}{2}$, то получается:

$$\frac{1}{\beta} = \int_0^{y_0} \frac{F(y)\,dy}{D + A(y)}, \tag{V,11}$$

$$\frac{c_p \rho}{\alpha} = \int_0^{y_0} \frac{F(y)\,dy}{a + A(y)}, \tag{V,12}$$

$$\frac{2}{Vf} = \int_0^{y_0} \frac{F(y)\,dy}{\nu + A(y)}. \tag{V,13}$$

За верхний предел интегрирования берется то расстояние $y = y_0$, на котором достигаются характерные значения C_0, T_0, V, используемые при составлении критериев подобия. Если значение y_0

мало в сравнении с геометрическими размерами, то геометрическими факторами можно пренебречь и положить $F(y) = 1$, как мы в дальнейшем и будем поступать.

Введя определяющий размер d и заменив y на безразмерную координату

$$\xi = y/d,$$

можно привести результаты к безразмерному виду:

$$\frac{1}{\mathrm{Nu}} = \int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{1 + \mathrm{Pr}\dfrac{A}{\nu}}, \qquad (\mathrm{V},14)$$

$$\frac{2}{f} = \mathrm{Re}\int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{1 + \dfrac{A}{\nu}}. \qquad (\mathrm{V},15)$$

Первая из этих формул выражает одновременно как тепловой, так и диффузионный критерий Нуссельта (критерий Шервуда) в зависимости от того, подставляется ли в правую часть обычный критерий Прандтля или его диффузионный аналог (критерий Шмидта).

Разделив вторую формулу на первую, получаем:

$$\mathrm{St.Pr} = \frac{f}{2}\frac{\displaystyle\int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{1 + \dfrac{A}{\nu}}}{\displaystyle\int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{1 + \mathrm{Pr}\dfrac{A}{\nu}}}. \qquad (\mathrm{V},16)$$

Толщина диффузионного или теплового слоя (приведенной пленки) выразится как

$$\delta \equiv \frac{d}{\mathrm{Nu}} = \int_0^{y_0} \frac{dy}{1 + \mathrm{Pr}\dfrac{A}{\nu}}. \qquad (\mathrm{V},17)$$

Таким образом, все величины, характеризующие процессы переноса, могут быть легко вычислены, если известна функция $A(y)$, выражающая зависимость коэффициента турбулентного обмена A от расстояния до поверхности y. Вид этой функции определяется законом затухания турбулентности у твердой поверхности.

В широко используемой полуэмпирической теории функцию $A(y)$ подбирают по экспериментальным данным, но масштаб длины находится из соображений размерности. При этом исходят из гипотезы локальности, согласно которой процесс затухания

турбулентности у твердой поверхности определяется только локальными условиями вблизи этой поверхности *. Локальными величинами, характеризующими гидродинамические условия вблизи от поверхности, являются кинематическая вязкость жидкости ν, ее плотность ρ и касательное напряжение у поверхности τ_0. Касательное напряжение имеет размерность силы на единицу площади (так же как давление). Ту же размерность имеет и кинетическая энергия единицы объема $\rho v^2/2$. Следовательно, из локальных величин можно построить величину, имеющую размерность скорости:

$$v_* = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}. \qquad (V, 18)$$

Иногда эту величину называют скоростью касательного напряжения или скоростью трения.

Удобно выразить касательное напряжение τ_0 через скорость основного потока V и коэффициент сопротивления f:

$$\tau_0 = f\frac{\rho V^2}{2} \qquad (V, 19)$$

и представить формулу (V, 18) в виде

$$v_* = V\sqrt{\frac{f}{2}}. \qquad (V, 20)$$

Кинематическая вязкость ν имеет размерность *см²/сек*. Следовательно, из нее и скорости v_* можно построить масштаб длины:

$$\delta_0 = \frac{\nu}{v_*}. \qquad (V, 21)$$

Иногда этот масштаб длины называют толщиной пограничного слоя.

За безразмерное расстояние в непосредственной близости от поверхности принимается величина

$$\eta = \frac{y}{\delta_0} \qquad (V, 22)$$

или, учитывая формулы (V, 21) и (V, 20):

$$\eta = \frac{v_*}{\nu}y = \sqrt{\frac{f}{2}}\frac{V}{\nu}y. \qquad (V, 23)$$

Количественная формулировка гипотезы локальности сводится к тому, что отношение коэффициента турбулентного обмена к

* Обоснование гипотезы локальности имеет весьма общий характер; эту гипотезу можно рассматривать как следствие принципа инвариантности Галилея.

кинематической вязкости полагается универсальной функцией от переменной η:

$$\frac{A(\eta)}{\nu} = F(\eta).$$

Если перейти в интегралах (V, 14) — (V, 16) от переменной ξ к переменной η, то получится

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \sqrt{\frac{2}{f}} \int_0^{\eta_0} \frac{d\eta}{\frac{1}{\mathrm{Pr}} + \frac{A(\eta)}{\nu}}. \qquad (\mathrm{V}, 24)$$

Интеграл же (V, 15) даст

$$\sqrt{\frac{2}{f}} = \int_0^{\eta_0} \frac{d\eta}{1 + \frac{A(\eta)}{\nu}}. \qquad (\mathrm{V}, 25)$$

Дальнейшее содержание полуэмпирической теории сводится к испытанию различных допущений о виде функции $A(\eta)$ посредством сопоставления их с экспериментальными данными.

Модель ламинарного подслоя

Прандтль воспользовался простейшим методом оценки интегралов, разбив область интегрирования по η на два интервала, разделенные фиксированным значением η_1 и положив:

$$\text{при } \eta < \eta_1, \quad A = 0;$$
$$\text{при } \eta > \eta_1, \quad A \gg D, a, \nu.$$

Если приписывать такому разбиению области интегрирования физический смысл, то нужно будет принять, что в области $\eta < \eta_1$ турбулентность полностью отсутствует; эту область называют ламинарным подслоем.

В этих допущениях формулы (V, 24) и (V, 25) дают:

$$\sqrt{\frac{2}{f}} = \eta_1 + \frac{\nu}{A}(\eta_0 - \eta_1), \qquad (\mathrm{V}, 26)$$

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \sqrt{\frac{2}{f}} \left[\mathrm{Pr}\eta_1 + \frac{\nu}{A}(\eta_0 - \eta_1)\right]. \qquad (\mathrm{V}, 27)$$

Если теперь выразить $\frac{\nu}{A}(\eta_0 - \eta_1)$ из формулы (V, 26) и подставить в (V, 27), то получится

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \frac{2}{f} + \sqrt{\frac{2}{f}}\eta_1(\mathrm{Pr} - 1). \qquad (\mathrm{V}, 28)$$

Это и есть формула Прандтля. Значение η_1 можно связать с относительной скоростью потока на границе ламинарного подслоя.

Так как внутри ламинарного подслоя турбулентность полагается отсутствующей, то распределение скоростей там должно считаться линейным, откуда

$$\tau_0 = \rho\nu \frac{\partial v}{\partial y} = \rho\nu \frac{v_1}{y_1}, \qquad (V, 29)$$

где индекс 1 обозначает границу ламинарного подслоя. Отсюда и из (V, 19)

$$v_1 = \frac{f}{2} \frac{V^2}{\nu} y_1, \qquad (V, 30)$$

что по сопоставлении с (V, 23) дает:

$$\eta_1 = \sqrt{\frac{2}{f}} \frac{v_1}{V}. \qquad (V, 31)$$

Как видно из сопоставления формул (V, 31) и (V, 20), распределение скоростей внутри ламинарного подслоя в безразмерных переменных имеет наипростейший возможный вид:

$$\frac{v}{v_*} = \eta, \qquad (V, 32)$$

откуда

$$\eta_1 = \frac{v_1}{v_*}. \qquad (V, 33)$$

С помощью (V,31) формула Прандтля может быть представлена в виде

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \frac{2}{f}\left[1 + \frac{v_1}{V}(\mathrm{Pr} - 1)\right]. \qquad (V, 34)$$

Этот вид кажется простым, но в действительности формула (V, 28) гораздо яснее демонстрирует существо дела. Входящая в нее величина η_1 по гипотезе локальности должна быть универсальной постоянной, в то время как к v_1/V это отнюдь не относится. Различные авторы обрабатывали экспериментальные данные по формуле (V, 34), подбирая для v_1/V эмпирические зависимости от критериев Рейнольдса и Прандтля, что означает уже отказ от гипотезы локальности.

Ламинарный подслой с зоной сопряжения

Модель Прандтля явно носит характер грубого приближения, поскольку в ней коэффициент турбулентного обмена не удовлетворяет даже простому условию непрерывности. Карман предложил более совершенную модель, в которой между ламинарным подслоем и основным потоком располагается зона сопряжения, обеспечивающая непрерывность функции $A\,(y)$. В дальнейшем эта модель подверглась многочисленным модификациям, в одних из которых, как и в первоначальной модели Кармана, коэффициент турбулентного обмена обращается в нуль на конечном расстоянии

от стенки, т. е. сохраняется ламинарный подслой конечной толщины, в то время как в других функция $A(y)$ стремится к нулю лишь при $y = 0$, т. е. ламинарный подслой в строгом смысле отсутствует. Во всех моделях при $\mathrm{Pr} = 1$ должна осуществляться аналогия Рейнольдса (1, 36); по аналогии с (V, 28) все они могут быть представлены общей формулой:

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \frac{2}{f} + \sqrt{\frac{2}{f}}\, G(\mathrm{Pr}). \qquad (\mathrm{V}, 35)$$

где $G(\mathrm{Pr})$ — функция, удовлетворяющая условию

$$G(1) = 0.$$

Функцию $G(\mathrm{Pr})$ иногда называют функцией Кармана. В модели Прандтля

$$G(\mathrm{Pr}) = \eta_1(\mathrm{Pr} - 1). \qquad (\mathrm{V}, 36)$$

Во всякой модели, оперирующей ламинарным подслоем конечной толщины, функция $G(\mathrm{Pr})$ должна содержать член такого же вида, происходящий от интегрирования по ламинарному подслою, и сверх того дополнительные члены, возникающие за счет зоны сопряжения. Так, в трехслойной модели Кармана на основании обработки экспериментальных данных по теплоотдаче в вязких жидкостях было принято:

$$G(\mathrm{Pr}) = \eta_1(\mathrm{Pr} - 1) + \ln\left[1 + \frac{5}{6}(\mathrm{Pr} - 1)\right]. \qquad (\mathrm{V}, 37)$$

В литературе обсуждается и ряд более сложных трехслойных и даже четырехслойных моделей. В первом издании настоящей книги рассматривался вопрос о возможности построения двухслойной модели, в которой вводится ламинарный подслой конечной толщины, но зона сопряжения и основной поток описываются единым аналитическим выражением. Как известно, вдали от поверхности распределение скоростей в турбулентном потоке следует логарифмическому закону:

$$v = v_*(A + B \ln \eta). \qquad (\mathrm{V}, 38)$$

Чтобы получить плавное сопряжение с этим законом, мы предложили для коэффициента турбулентного обмена интерполяционную формулы:

$$A = \nu \frac{e^{-\frac{1}{\varkappa\eta}}}{1 - e^{-\frac{1}{\varkappa\eta}}}. \qquad (\mathrm{V}, 39)$$

Здесь безразмерная координата η отсчитывается от внешней границы ламинарного подслоя; $\varkappa$ — основная константа теории

турбулентности, связывающая путь смешения l с расстоянием от поверхности y:

$$l = \varkappa y.$$

Подстановка формулы (V, 38) в интеграл (V,24) не дает возможности выполнить интегрирование аналитически. Результаты численного интегрирования могут быть представлены интерполяционной формулой:

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \frac{2}{f} + \sqrt{\frac{2}{f}}\left[\eta_1(\mathrm{Pr}-1) + \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{\mathrm{Pr}}{\ln \mathrm{Pr} - 0{,}4 + \frac{1{,}4}{\mathrm{Pr}}} - 1\right)\right]. \qquad (\mathrm{V}, 40)$$

Все модели, принимающие конечную толщину ламинарного подслоя, приводят при больших значениях критерия Прандтля к предельному закону:

$$\mathrm{StPr} \approx \frac{1}{\eta_1}\sqrt{\frac{f}{2}}. \qquad (\mathrm{V}, 41)$$

Эта величина в сильно турбулизованном потоке должна быть примерно постоянной.

Вязкий подслой

Ландау и Левич [3, 4] указали, что нет никаких оснований допускать существование зоны, где турбулентность полностью отсутствует. В слое, непосредственно прилегающем к поверхности, турбулентность затухает. Этот слой Ландау называет вязким подслоем. Затухание турбулентности происходит постепенно и непрерывно, так что пульсационная скорость обращается в нуль только у самой твердой поверхности. Таким образом, вязкий подслой есть область течения, где вязкость играет основную роль, но течение здесь не чисто ламинарное.

Для пульсационной скорости, а следовательно, и коэффициента турбулентного обмена в пределах вязкого подслоя принимают обычно степенную зависимость от расстояния до поверхности. Предельный закон переноса тепла или вещества при больших значениях критерия Прандтля (Шмидта) выражается тогда также степенной функцией от этого критерия, и показатели степени в обеих зависимостях связаны между собой. Эту связь легко получить из формулы (V, 24). Пусть коэффициент турбулентного обмена A пропорционален расстоянию до поверхности в степени k. То же будет справедливо и для безразмерного расстояния η:

$$A(\eta) = A_0 \nu \eta^k.$$

Определив вспомогательную переменную ξ из условия

$$A_0 \mathrm{Pr}\,\eta^k = \xi^k, \qquad (\mathrm{V}, 42)$$

приведем формулу (V, 24) к виду:

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \sqrt{\frac{2}{f}}\, A_0^{-1/k}\, \mathrm{Pr}^{\frac{k-1}{k}} \int_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{1+\xi^k}. \qquad (\mathrm{V}, 43)$$

При больших значениях Pr верхний предел интегрирования стремится к бесконечности и интеграл — к постоянному значению. В этом предельном случае для постоянного коэффициента сопротивления f, т. е. постоянного критерия Рейнольдса, получается связь между критериями Стэнтона и Прандтля (Шмидта) в виде

$$\mathrm{St}\,\mathrm{Pr}^{\frac{k-1}{k}} = \mathrm{Const}. \qquad (\mathrm{V}, 44)$$

Критерий Нуссельта (Шервуда) связан с критерием Стэнтона формулой (1,47):

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{St}\,\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}.$$

Отсюда видно, что в рассматриваемом предельном случае критерий Нуссельта при Re = Const пропорционален $\mathrm{Pr}^{1/k}$, т. е. в формуле (1,41) показатель n стремится к $1/k$. Как видим, исследование процессов переноса при очень больших значениях критерия Прандтля (Шмидта) позволяет сделать выводы о значении показателя k, т. е. о структуре вязкого подслоя. Можно сказать, что экспериментатор, работающий при больших числах Прандтля, как бы проникает глубоко внутрь вязкого подслоя, тепловым или химическим способом зондирует его.

Ландау и Левич [3, 4] получили из общих теоретических соображений значение показателя $k = 4$. Левич [1] и Дайслер [8], обработав большое число экспериментальных данных по кинетике электродных реакций и процессов растворения, пришли к выводу, что они хорошо согласуются с этим значением показателя. С другой стороны, Кишиневский [15] отмечает большой разброс экспериментальных данных и считает, что они лучше удовлетворяют значению $k = 2$. Некоторые из экспериментов описаны в работах [16—19].

Теория Ландау и Левича

Изложим подробнее наиболее обоснованную теорию вязкого подслоя, принадлежащую Ландау и Левичу [3, 4]. Закон затухания турбулентности близ твердой поверхности эти авторы получают из следующих соображений. Так как основную роль в передаче импульса играет вязкость, то средняя скорость течения возрастает в вязком подслое по тому же закону, что и при ламинарном течении, т. е. пропорционально расстоянию от поверхности y. Продольная составляющая пульсационной скорости u_x пропорциональна v_x и, следовательно, пропорциональна y. Поперечная со-

ставляющая пульсационной скорости u_y находится из уравнения непрерывности:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0.$$

В пределах пограничного слоя поперечное распределение с изменением продольной координаты x остается подобным самому себе, откуда производная $\partial u_x/\partial x$ меняется с y так же, как u_x, т. е. пропорциональна y. Тогда из уравнения непрерывности следует, что u_y пропорциональна y^2. Таким образом, поперечные пульсации затухают быстрее продольных.

По гипотезе локальности, в вязком подслое масштабом скорости должна быть величина v_* (V, 18), а масштабом длины величина δ_0 (V, 21). Отсюда и из только что доказанного

$$u_y = K_u v_* \left(\frac{y}{\delta_0}\right)^2 = K_u \sqrt{\frac{f}{2}} V \eta^2, \qquad \text{(V, 45)}$$

где K_u — универсальная безразмерная постоянная. Путь смешения в поперечном направлении l порядка произведения u_y на период турбулентных пульсаций, относительно которого делается предположение, что он не зависит от y. Тогда путь смешения пропорционален u_y, а следовательно, пропорционален y^2. По гипотезе локальности, в этот закон пропорциональности в качестве размерной величины должен входить только масштаб длины δ_0 (V, 21), откуда

$$l = K_l \frac{y^2}{\delta_0} = K_l \delta_0 \eta^2, \qquad \text{(V, 46)}$$

где K_l — новая универсальная безразмерная постоянная.

Для коэффициента турбулентного обмена с учетом соотношений (V, 20) и (V, 21) получается:

$$A \approx lu \approx \nu (n\eta)^4, \qquad \text{(V, 47)}$$

где $n = (K_u K_l)^{1/4}$.

Таким образом, основной результат теории Ландау и Левича заключается в том, что коэффициент турбулентного обмена возрастает пропорционально четвертой степени расстояния от поверхности. Подстановка этого результата в интеграл (V, 24) дает:

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \sqrt{\frac{2}{f}} \int_0^{\eta_0} \frac{d\eta}{\frac{1}{\mathrm{Pr}} + (n\eta)^4}. \qquad \text{(V, 48)}$$

Если ввести новую переменную

$$\xi = \mathrm{Pr}^{1/4} n\eta, \qquad \text{(V, 49)}$$

то формула (V, 48) примет вид:

$$\frac{1}{\mathrm{St}} = \frac{\mathrm{Pr}^{3/4}}{n}\sqrt{\frac{2}{f}}\int_0^{\xi_0}\frac{d\xi}{1+\xi^4}. \qquad (\mathrm{V}, 50)$$

При больших значениях критерия Прандтля (или Шмидта) верхний предел интегрирования стремится к бесконечности и интеграл обращается в постоянное число. В этом пределе формула (V, 50) переходит в

$$\frac{1}{\mathrm{St}} \approx \frac{\mathrm{Pr}^{3/4}}{n}\sqrt{\frac{2}{f}}\int_0^{\infty}\frac{d\xi}{1+\xi^4}. \qquad (\mathrm{V}, 51)$$

Интеграл равен $\pi/2\sqrt{2}$, откуда окончательно:

$$\mathrm{StPr}^{3/4} \approx \frac{2}{\pi} n \sqrt{f}. \qquad (\mathrm{V}, 52)$$

Таким образом, теория Ландау и Левича приводит к предельному закону, отличающемуся от (V, 41) заменой Pr на $\mathrm{Pr}^{3/4}$. Значение универсальной безразмерной постоянной n находится из экспериментальных данных.

Предельный закон справедлив, если выполнено условие:

$$\xi_0 \equiv \mathrm{Re}\sqrt[4]{\mathrm{Pr}}\sqrt{\frac{2}{f}} \gg 1. \qquad (\mathrm{V}, 53)$$

Это условие удается выполнить, если проводить эксперименты в сильно турбулизованном потоке и при больших значениях критерия Прандтля, для чего удобнее использовать не тепловые, а диффузионные процессы, т. е. заменить критерий Прандтля $\mathrm{Pr} = \nu/a$ критерием Шмидта $\mathrm{Sc} = \nu/D$. При этом основное диффузионное сопротивление локализовано внутри вязкого подслоя, так что изучение диффузионных процессов, в которых выполнено условие (V, 53), оказывается методом зондирования вязкого подслоя. При конечных значениях критерия Прандтля (или Шмидта) в формулы входит функция

$$\text{Б}(\xi_0) = \int_0^{\xi_0}\frac{d\xi}{1+\xi^4},$$

затабулированная Бахметьевым [5]. Эта функция выражается через логарифмы и арктангенсы, но аналитическое выражение громоздко и неудобно для вычислений. Если большие значения вспомогательной переменной ξ достигаются лишь на таких расстояниях y, где уже существенно меняется величина поверхности, то приходится учитывать и геометрические факторы, т. е. вводить

функцию $F(y)$, как в формулах (V, 11) — (V, 13). Полуэмпирическая теория турбулентного переноса, применимая при любых значениях критериев, развита в работах Лойцянского и его учеников [6, 7].

ХИМИЧЕСКОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ВЯЗКОГО ПОДСЛОЯ

Экспериментальные данные по турбулентной диффузии при больших числах Прандтля (Шмидта) берутся из исследования в диффузионной области двоякого рода процессов: электродных реакций и процессов растворения. Остановимся несколько подробнее на работах по кинетике растворения, обзор которых дан в статье Кишиневского [15]. Линтон и Шервуд [16] изучали растворение в воде внутренних поверхностей малых полых цилиндриков из β-нафтола, бензойной и коричной кислот. Цилиндрики подсоединялись к концам трубок равного внутреннего диаметра, через которые протекала вода. Скорость растворения измерялась по уменьшению веса цилиндрика. Аналогичным методом пользовались Мейеринк и Фридландер [18], работавшие с цилиндриками из прессованного аспирина, бензойной и коричной кислот. Результаты измерений для турбулентной области содержат некоторые внутренние противоречия. Так, Линтон и Шервуд получили для бензойной кислоты скорости растворения в соответственных условиях в три раза выше, чем для коричной кислоты и β-нафтола. Авторы считали причиной этого образование трещин в бензойной кислоте. Между тем, Мейеринк и Фридландер заметили, что коричная кислота сильно гигроскопична и требует сушки в течение 16—20 час., в то время как бензойная кислота легко отдает воду при сушке. Эти наблюдения показывают, что определение скорости растворения по потере в весе в случае сильно гигроскопичных веществ может приводить к ошибкам.

Эти ошибки, очевидно, исключены в наших опытах [2] по растворению медной трубки в растворах хлорного железа, где химическим анализом определялась концентрация меди в выходящем растворе, а также в работе Гзовского и Плановского [17], в которых растворение щавелевой кислоты регистрировалось с помощью измерения электропроводности раствора. Результаты всех перечисленных работ, а также обработанные нами данные Кинга с сотрудниками [19] сопоставлены на рис. 20. Из экспериментальных данных мы вычислили значения критерия Стэнтона St, т. е. отношения коэффициента массоотдачи β к характеристической линейной скорости V. Большинство работ выполнено в условиях внутренней задачи (растворение внутренней поверхности трубки в протекающем через нее потоке); здесь под V подразумевается средняя по сечению скорость потока. Растворение гипса в воде изучалось нами [2] при перемешивании мешалкой, а растворение железа в $FeCl_3$ и $HClO_4$ и цинка в уксусной кислоте — Кингом

[19] при вращении образца в жидкости. При обработке этих экспериментов за характеристическую скорость V мы брали периферическую линейную скорость вращения.

Как видно из рис. 20, при принятом нами методе обработки различие в гидродинамической обстановке процесса (даже и столь радикальное, как переход от внешней к внутренней задаче) лишь довольно слабо влияет на результаты, — примерно в пределах разброса данных, полученных в одинаковых экспериментальных условиях. Дайслер [8] обработал большое число данных как по кинетике растворения и электродных реакций, так и по теплопередаче, которые представлены на рис. 21. Предельный закон Дайслера совпадает с формулой Ландау и Левича, причем для универсальной постоянной получено значение $n = 0{,}124$.

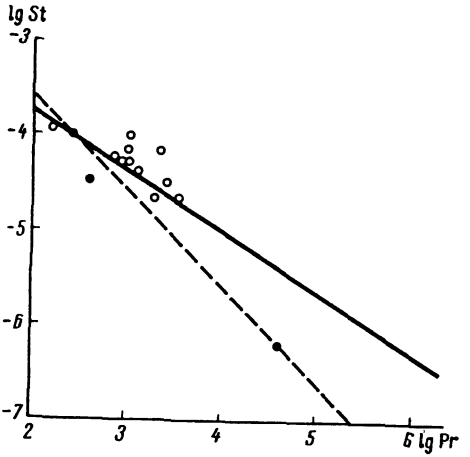


Рис. 20. Обработка экспериментальных данных по кинетике растворения

Белые кружки — литературные данные (ссылки см. в тексте); черные кружки — наши результаты [2] по внутренней задаче. *Сплошная прямая* — по формуле Дайслера [8], совпадающей с законом Ландау и Левича. Пунктирная прямая — по формуле (V, 41), отвечающей ламинарному подслою конечной толщины

Левич [1] считает наиболее надежными результаты измерения предельных токов при электродных реакциях. Багоцкая [20] сравнивала предельные токи при восстановлении кислорода и окислении водорода на вращающемся амальгамированном медном диске. Отношение предельных токов для водорода и кислорода соответствовало отношению коэффициентов диффузии в степени от 0,67 до 0,72, в то время как по теории Ландау и Левича этот показатель степени должен равняться 0,75. Федорова и Видович [21] исследовали температурную зависимость предельного тока при катодном восстановлении иода. Электродом служил срез платиновой проволочки, впаянный в стеклянную трубку, которая вращалась в растворе. Известные из других экспериментов температурные зависимости коэффициента диффузии и кинематической вязкости выражались формулами типа закона Аррениуса. Для температурной зависимости диффузионного тока из формулы (V, 52) и эмпирического степенного закона трения следует соотношение

$$E_j = 0{,}75E_D + 0{,}65E_\nu,$$

где E_j, E_D, E_ν играют роль энергий активации для температурных зависимостей соответствующих величин. Результаты измерений Федоровой и Видович удовлетворяют этому соотношению.

Таким образом, эксперименты, выполненные при значениях критерия Прандтля (Шмидта) порядка 10^3, хорошо согласуются с теорией Ландау и Левича. С другой стороны, в наших опытах

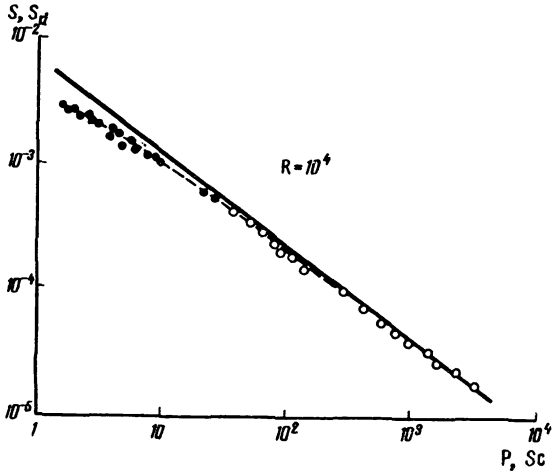


Рис. 21. Обработка экспериментальных данных по теплообмену и массообмену

Данные относятся к значению критерия Рейнольдса 10 000. На рисунке сохранены обозначения Дайслера: P, Sc—критерии Прандтля и Шмидта; S, S_d—критерий Стэнтона для тепло- и массоотдачи; R — критерий Рейнольдса. Белые кружки — массообмен; черные кружки — теплообмен

по растворению медной трубки в растворах $FeCl_3$ и $FeCl_3 + CaCl_2$ наблюдалась заметно более сильная зависимость St от Pr, которая, как видно из рис. 20, ближе к формуле (V, 41).

Достигнутое в нашей работе с помощью добавления хлористого кальция значение $Pr = 4 \cdot 10^4$ до сих пор остается рекордным. Весьма ценным было бы дальнейшее изучение процессов переноса в растворах с очень большой вязкостью. Важные работы [22] по влиянию растворенных высокомолекулярных веществ на турбулентность открывают дальнейшие перспективы в этом направлении.

ДИФФУЗИЯ В ЛАМИНАРНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ И ПРОВЕРКА МЕТОДА РАВНОДОСТУПНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Задачи диффузионной кинетики становятся доступны строгому математическому анализу, если движение имеет ламинарный характер. Точные решения имеются только для самых простейших

случаев. Большинство задач решается в приближении пограничного слоя, дающем вполне удовлетворительные результаты. В приближении пограничного слоя рассматривается только течение в непосредственной близости от поверхности, где поперечные градиенты велики. В пограничном слое пренебрегают продольными градиентами в сравнении с поперечными. При этом обычно рассматриваются двухмерные течения (вдоль плоской пластинки или тела вращения), в которых все величины зависят только от двух координат: x вдоль поверхности и y перпендикулярно к ней. Тогда уравнение конвективной диффузии принимает вид:

$$u\frac{\partial C}{\partial x}+v\frac{\partial C}{\partial y}\approx D\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}, \qquad (V,54)$$

где u и v — составляющие скорости вдоль x и y соответственно.

Уравнения упрощаются, если ввести в качестве независимой переменной вместо координаты y функцию тока ψ, определенную соотношениями:

$$u=\frac{\partial\psi}{\partial y};\quad v=-\frac{\partial\psi}{\partial x}. \qquad (V,55)$$

При этом уравнение непрерывности удовлетворяется автоматически. Уравнение диффузии при переходе от переменных x, y к переменным x, ψ преобразуется следующим образом. Полный дифференциал концентрации в старых и новых переменных записывается как

$$dC=\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_x dy=\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\psi dx+\left(\frac{\partial C}{\partial\psi}\right)_x d\psi,$$

где согласно (V, 55):

$$d\psi=u\,dy-v\,dx. \qquad (V,56)$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_y=\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\psi-v\left(\frac{\partial C}{\partial\psi}\right)_x,$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_x=u\left(\frac{\partial C}{\partial\psi}\right)_x,$$

и уравнение диффузии в приближении пограничного слоя (V, 54) записывается в форме Мизеса [9]

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\psi=D\left(\frac{\partial}{\partial\psi}\,u\,\frac{\partial C}{\partial\psi}\right). \qquad (V,57)$$

Ламинарный диффузионный слой в вязкой жидкости

Для аналитического исследования особенно удобен предельный случай, когда вязкость среды велика. Практически речь идет о диффузии растворенных веществ в жидкости. При повышении вяз-

кости растворителя коэффициенты диффузии растворенных веществ уменьшаются (в первом приближении обратно пропорционально вязкости). Таким образом, легко получить на опыте очень большие значения диффузионного критерия Прандтля (в этой главе мы будем называть его критерием Шмидта и обозначать посредством Sc), в то время как тепловой критерий Прандтля сохраняет умеренные значения.

Как мы видели в главе I, с возрастанием критерия Прандтля растет и критерий Нуссельта, а следовательно, уже из формулы (1.28) можно заключить, что в вязкой среде толщина приведенной пленки для диффузии должна существенно уменьшаться. То же относится и к эффективной толщине пограничного слоя, который является более строгим математическим эквивалентом понятия приведенной пленки. Можно различать вязкий пограничный слой, тепловой и диффузионный, и в вязкой среде толщина диффузионного слоя должна быть наименьшей — он умещается глубоко внутри вязкого слоя. На этом основании для вязкой среды в распределении продольной скорости берется только первый член разложения по степеням y:

$$u \approx \frac{\tau}{\mu} y, \tag{V, 58}$$

где μ — вязкость; τ — касательное напряжение, зависящее от x. При этом для функции тока интегрирование соотношения (V, 56) дает:

$$\psi = \frac{\tau}{2\mu} y^2 + \Phi(x), \tag{V, 59}$$

где Φ — произвольная функция. Отсюда, согласно (V, 55), т. е. уравнению непрерывности, поперечная скорость

$$v = \left(-\frac{\partial \tau}{\partial x}\right)\frac{y^2}{2\mu} - \frac{d\Phi}{dx}. \tag{V, 60}$$

Если стефановский поток отсутствует, то второй член справа обращается в нуль, и, так как функция тока определена с точностью до постоянного слагаемого, то можно положить $\Phi(x) = 0$.

Поскольку приближение (V, 58) оправдано для диффузии растворенных веществ в вязкой жидкости, то стефановский поток можно считать несущественным, т. е. принять в качестве одного из граничных условий обращение нормальной скорости в нуль на поверхности. В общем случае функция $\Phi(x)$ должна быть найдена из условия стехиометрии потоков, как было показано в главе III.

Полагая в дальнейшем $\Phi(x) = 0$, можно объединить формулы (V, 58) и (V, 59) в виде

$$u^2 = \frac{2\tau}{\mu}\psi. \tag{V, 61}$$

Подстановка в уравнение (V, 57) дает:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = D \sqrt{\frac{2\tau}{\mu}} \frac{\partial}{\partial \psi} \sqrt{\psi} \frac{\partial C}{\partial \psi}. \qquad \text{(V, 62)}$$

Ламинарный пограничный слой с химической реакцией на поверхности в предельном случае вязкой среды

Уравнение (V, 62) исследовалось рядом авторов [6] в связи с теорией теплопередачи в ламинарном пограничном слое. Соответствующую задачу для диффузии с химической реакцией на поверхности рассмотрели Левич и Мейман [1, 10] и Шамбре и Акривос [11].

Левич и Мейман ограничиваются частным случаем неограниченного потока вдоль плоской пластинки и реакции первого порядка. Для этого случая ими получено аналитическое решение в виде квадратуры, которое можно найти в монографии Левича [1]. Авторы не довели, однако, свой расчет до чисел, так что сопоставление его с приближенными методами требует еще большой вычислительной работы. Приводимые ими разложения в ряды пригодны лишь в непосредственной близости от кинетической или диффузионной области, где результаты расчета тривиальны.

Шамбре и Акривос [11], следуя изящному методу, предложенному для тепловой задачи Лайтхиллом [12], преобразуют уравнение (V, 62) в интегральное уравнение, удобное для численного решения при любой зависимости τ от x. Для этого используется операторный метод. Вместо x вводится новая переменная:

$$t = \int_0^x D \sqrt{\frac{2\tau(x')}{\mu}}\, dx' = \frac{1}{\mathrm{Sc}} \int_0^x \sqrt{\frac{2\nu}{\rho}\tau(x')}\, dx', \qquad \text{(V, 63)}$$

и уравнение записывается для функции $\varphi(t, \psi) = C - C_0$. Эта функция представляет собой движущую силу диффузии. Она обращается в нуль как при $\psi \to \infty$ (вдали от поверхности), так и при $t = 0$ (в набегающем потоке). В новых переменных уравнение (V, 62) принимает вид:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \psi} \sqrt{\psi} \frac{\partial \varphi}{\partial \psi}, \qquad \text{(V, 64)}$$

откуда для изображения по Лапласу $\bar{\varphi}(s, \psi)$:

$$\bar{\varphi} \equiv \int_0^\infty e^{-st} \varphi\, dt \qquad \text{(V, 65)}$$

получается дифференциальное уравнение:

$$s\bar{\varphi} = \frac{d}{d\psi} \sqrt{\psi} \frac{d\bar{\varphi}}{d\psi}. \qquad \text{(V, 66)}$$

Если ввести вместо ψ новую независимую переменную:

$$\xi = (4s)^{1/3}\sqrt{\psi}, \tag{V, 67}$$

то уравнение примет простой вид:

$$\xi\bar{\varphi} = \frac{d^2\bar{\varphi}}{d\xi^2}. \tag{V, 68}$$

Это уравнение имеет большое значение в квантовой механике и исследование его можно найти в математических дополнениях к курсу Ландау и Лифшица [13]. Единственным решением, которое не возрастает экспоненциально с удалением от поверхности, является функция Эйри, которая выражается через модифицированные функции Бесселя I:

$$\bar{\varphi}(\xi) = \frac{\sqrt{\pi\xi}}{3}\left[I_{-1/3}\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right) - I_{1/3}\left(\frac{2}{3}\xi^{3/2}\right)\right]. \tag{V, 69}$$

Если выразить ξ через ψ, то получится решение Лайтхилла:

$$\bar{\varphi}(\psi) = \frac{\sqrt{\pi}}{3}(2s^{1/2})^{1/3}\psi^{1/4}\left[I_{-1/3}\left(\frac{4}{3}s^{1/2}\psi^{3/4}\right) - I_{1/3}\left(\frac{4}{3}s^{1/2}\psi^{3/4}\right)\right]. \tag{V, 70}$$

У поверхности при $\psi \to 0$ разложения функций Бесселя в ряды дают:

$$I_{-1/3}\left(\frac{4}{3}s^{1/2}\psi^{3/4}\right) \approx \frac{\left(\frac{2}{3}s^{1/2}\right)^{-1/3}}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}\psi^{-1/4},$$

$$I_{1/3}\left(\frac{4}{3}s^{1/2}\psi^{3/4}\right) \approx \frac{\left(\frac{2}{3}s^{1/2}\right)^{1/3}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}\psi^{1/4}.$$

Приближенный вид решения вблизи поверхности запишется, следовательно, как

$$\bar{\varphi}(\psi) \approx A - B\sqrt{\psi}, \tag{V, 71}$$

где коэффициенты A и B связаны соотношением

$$\frac{B}{A} = \frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}\left(\frac{2}{3}s^{1/2}\right)^{2/3}. \tag{V, 72}$$

В неограниченной задаче координату y (соответственно ψ и ξ) приходится отсчитывать от поверхности. Таким образом, будем считать, что у поверхности $y = \psi = \xi = 0$. Читателя не должна смущать некоторая несогласованность обозначений, заключающаяся в том, что посредством C_0 мы обозначаем концентрацию не

при $y = 0$, а, наоборот, вдали от поверхности. Поскольку в диффузионной кинетике мы обычно имеем дело с потоком исходного вещества к поверхности, будем, как и раньше, считать поток j положительным, когда он направлен к поверхности, т. е. против направления координаты y. Поэтому выражение диффузионного потока будем здесь писать с обратным знаком:

$$j = D\frac{\partial C}{\partial y}.$$

Вблизи поверхности можно ограничиться первым членом разложения концентрации по степеням y:

$$\varphi \approx \varphi_1 + \frac{j}{D}y = \varphi_1 + \frac{j}{D}\sqrt{\frac{2\mu}{\tau}}\psi, \qquad (V, 73)$$

где φ_1 — значение движущей силы диффузии у поверхности (при $\psi = 0$); j — диффузионный поток на поверхность*. Так как операторный метод применялся к переменной x, а не к ψ, то соотношения для изображений будут такими же, так что сопоставление с (V, 71) дает:

$$\frac{B}{A} = -\frac{j}{D}\frac{\sqrt{\frac{2\mu}{\tau}}}{\bar{\varphi}_1}. \qquad (V, 74)$$

Таким образом, условие (V,72) дает в операторном виде связь между движущей силой диффузии у поверхности $\bar{\varphi}_1$ и потоком вещества j:

$$j = -D\sqrt{\frac{\tau}{2\mu}}\left(\frac{2}{3}\right)^{2/3}\frac{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}s^{1/3}\bar{\varphi}_1. \qquad (V, 75)$$

Чтобы перейти от изображений к функциям, нужно обратить выражение $s^{1/3}\bar{\varphi}_1$. Из формулы преобразования Лапласа (V, 65) следует, что функции t^n отвечает изображение:

$$\overline{t^n} \equiv \int_0^\infty e^{-st}t^n\,dt = \Gamma(n+1)\,s^{-(n+1)}. \qquad (V, 76)$$

Но этот результат применим только при $n + 1 > 0$; для положительных степеней s интеграл расходится на нижнем пределе. Поэтому для обращения преобразования Лапласа прибегают к следующему приему: представляют $s^{1/3}\bar{\varphi}_1$ в виде произведения

$$s^{1/3}\bar{\varphi}_1 \equiv s^{-2/3}(s\bar{\varphi}_1). \qquad (V, 77)$$

---

* Так как стефановский поток по допущению отсутствует, то полный поток вещества на поверхность равен диффузионному потоку.

Значение $\overline{\varphi}_1$ при $t = 0$ по условию равно нулю. Обращение первого сомножителя дает $t^{-1/3}/\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)$, обращение второго дает $d\varphi_1/dt$, обращение же произведения (V, 77) производится по теореме о свертке, согласно которой интегралу

$$\int_0^t \varphi(t - t_1)\,\psi(t_1)\,dt_1$$

отвечает изображение $\overline{\varphi}\,\overline{\psi}$. Таким образом, обращение произведения (V, 77) дает:

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)} \int_0^t (t - t_1)^{-1/3} \frac{d\varphi_1(t_1)}{dt_1}\,dt_1.$$

После подстановки в (V, 75) с учетом определения φ получается окончательно:

$$j = -D\sqrt{\frac{\tau}{2\mu}}\,\frac{\left(\frac{2}{3}\right)^{2/3}}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \int_0^t (t - t_1)^{-1/3} \frac{dC_1(t_1)}{dt_1}\,dt_1, \qquad \text{(V, 78)}$$

где C_1 — концентрация диффундирующего вещества у поверхности; переменная t связана с x формулой (V, 63). Переход от переменной t к переменной x даст:

$$j = -\frac{D}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{\rho}{9\mu^2}\,\mathrm{Sc}}\,\sqrt{\tau} \int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{\int_{x_1}^x \sqrt{\tau(x')}\,dx'}}\,dx_1. \qquad \text{(V, 79)}$$

Если вещество на поверхности расходуется, то производная dC_1/dx_1 отрицательна, а диффузионный поток положителен, как и должно быть по принятому правилу знаков. В интересующих нас задачах концентрация $C_1(x)$ в каждой точке определяется из условия равенства скорости реакции и скорости диффузии:

$$j = kF(C_1),$$

где вид функции F определяется кинетикой реакции на поверхности. При этом $C_1(0) = C_0$ (концентрации в набегающем потоке). Подстановка вместо j выражения (V, 79) дает интегральное уравнение для определения C_1:

$$kF(C_1) = -\frac{D}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{\rho}{9\mu^2}\,\mathrm{Sc}}\,\sqrt{\tau} \int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{\int_{x_1}^x \sqrt{\tau(x')}\,dx'}}\,dx_1. \qquad \text{(V, 80)}$$

Как показали Шамбре и Акривос, для простейших случаев это уравнение легко решается и дает возможность найти распределение концентрации, а следовательно, и скорости реакции вдоль поверхности.

Если же по условиям задачи концентрация на поверхности $C_1(x)$ задана, то формула (V, 79) дает непосредственно аналитическое решение. Так обстоит дело в тепловой задаче, которую рассматривал Лайтхилл, или в предельном случае протекания химической реакции в диффузионной области. Если поток натекает на передний край тела* при $x = 0$, то концентрация на поверхности $C_1(x)$ может быть задана как разрывная функция, принимающая при $x = (+0)$ значение $C_1^0 \neq C_0$, хотя концентрация в объеме везде непрерывна и равна C_0 как при $x \leqslant 0$, так и при $y \to \infty$. Интеграл в правой части (V, 79) рассматривается в этом случае как интеграл Стильтьеса, в котором функция $C_1(x)$ в точке $x = 0$ скачком меняется от C_0 до C_1^0. Если пользоваться обычным интегралом Римана, то формула (V, 79) при заданной функции $C_1(x)$ запишется как

$$j = -\frac{D}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{\rho}{9\mu^2}\,\mathrm{Sc}}\,\sqrt{\tau} \times$$

$$\times \left[\int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{\int_{x_1}^x \sqrt{\tau(x')}\,dx'}}\,dx_1 + \frac{C_1^0 - C_0}{\sqrt[3]{\int_0^x \sqrt{\tau(x')}\,dx'}} \right]. \qquad \text{(V, 79a)}$$

В частности, если концентрация C_1 постоянна вдоль поверхности, то в правой части (V, 79а) сохранится только второй член в скобках. В этом случае в формуле (V, 79) производная dC_1/dx_1 должна рассматриваться как δ-функция. Диффузионная область представляет собой предельный случай, получаемый устремлением к бесконечности скорости реакции на поверхности. Естественно, что при этом производная dC_1/dx_1 в начальной точке поверхности обращается в бесконечность. Для реакции в диффузионной области (или теплоотдачи к поверхности постоянной температуры) формула (V, 79) сводится к

$$j = \frac{D}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{\rho}{9\mu^2}\,\mathrm{Sc}}\,\frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt[3]{\int_0^x \sqrt{\tau(x')}\,dx'}}\,(C_0 - C_1). \qquad \text{(V, 81)}$$

Это выражение можно записать в виде (1,17)

$$j = \beta(C_0 - C_1), \qquad \text{(V, 81а)}$$

где коэффициент массоотдачи β равен коэффициенту в правой части формулы (V, 81).

* Скорость, как и обычно, считаем направленной в сторону положительных значений x. Поверхность тела лежит в области $x > 0$.

Математическая интерпретация метода равнодоступной поверхности

Теперь мы можем выяснить для простейшего случая ламинарного потока в вязкой среде математический смысл метода равнодоступной поверхности, вводившегося ранее на основании интуитивных соображений. Определим равнодоступную поверхность как такую, на которой концентрация C_1 везде постоянна. При этом в формуле (V, 79) производная dC_1/dx_1 обратится в δ-функцию, или в правой части (V, 79а) останется только второй член в скобках. Тот же самый результат получится, если мы в формуле (V, 79) в интеграле под корнем в знаменателе за нижний предел интегрирования вместо x_1 примем 0. Для определения C_1 получается, таким образом, алгебраическое уравнение:

$$kF(C_1) = \frac{D}{\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \sqrt[3]{\frac{\rho}{9\mu^2}\mathrm{Sc}} \cdot \sqrt{\tau}\, \frac{C_0 - C_1}{\sqrt[3]{\int\limits_0^x \sqrt{\tau(x')}\, dx'}}, \quad \text{(V, 82)}$$

где $kF(C_1)$ — скорость реакции на поверхности. Приближенный метод равнодоступной поверхности заключается в том, что это уравнение, которое является точным при постоянной C_1, используется как приближенное для нахождения меняющихся по поверхности значений C_1.

В диффузионной области, где концентрация на поверхности равна нулю, т. е. постоянна, уравнение (V, 82) становится точным. Коэффициент при $(C_0 - C_1)$ в правой части (V, 82) для данной поверхности можно определить из экспериментов с любой реакцией в диффузионной области (с поправкой на различие в физических константах). Выше мы называли его коэффициентом массоотдачи и обозначали посредством β. Формула (V, 82) справедлива также и для переноса тепла, если вместо концентрации подставить температуру и вместо критерия Шмидта — критерий Прандтля. В методе равнодоступной поверхности можно, таким образом, использовать измеренный экспериментально коэффициент теплоотдачи. Интегральное уравнение (V, 80) можно записать через коэффициент массоотдачи β в компактном виде:

$$kF(C_1) = -\beta \int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{1 - \frac{\int\limits_0^{x_1} \sqrt{\tau(x')}\, dx'}{\int\limits_0^x \sqrt{\tau(x')}\, dx'}}}\, dx_1. \quad \text{(V, 83)}$$

Этим уравнением можно пользоваться для нахождения поправки к методу равнодоступной поверхности и в тех случаях, когда физи-

ческие константы и гидродинамические условия потока точно не определены. Значение β берется при этом из экспериментальных данных, полученных в диффузионной области, либо из экспериментов по теплоотдаче, обработанных методом теории подобия. Удобно ввести локальный коэффициент сопротивления f, определенный посредством соотношения

$$\tau = f\frac{\rho V^2}{2}, \qquad \text{(V, 84)}$$

где V — скорость основного потока, которая считается постоянной. Тогда уравнение (V, 83) запишется в виде

$$kF(C_1) = -\beta\int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{1-\frac{\int_0^{x_1}\sqrt{f(x')}\,dx'}{\int_0^{x}\sqrt{f(x')}\,dx'}}}\,dx_1. \qquad \text{(V, 83a)}$$

Как видно из формулы (V, 81), для ламинарного потока с определенными гидродинамическими характеристиками локальное значение β может быть найдено расчетом:

$$\beta = \frac{D}{3^{\frac{2}{3}}\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)}\,\mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}}\left(\frac{\rho}{\mu^2}\right)^{\frac{1}{3}}\frac{\sqrt{\tau}}{\sqrt[3]{\int_0^x\sqrt{\tau}\,dx'}} =$$

$$= \frac{V^{\frac{2}{3}}D^{\frac{2}{3}}}{2^{\frac{1}{3}}\,3^{\frac{2}{3}}\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)\nu^{\frac{1}{3}}}\,\frac{\sqrt{f}}{\sqrt[3]{\int_0^x\sqrt{f(x')}\,dx'}}. \qquad \text{(V, 85)}$$

Мы можем теперь сформулировать совершенно точно, в чем заключается приближение, которое делается в методе равнодоступной поверхности. Мы пренебрегаем влиянием изменения концентрации по поверхности на коэффициент переноса. Иными словами, мы приняли, что коэффициент в выражении

$$j = \beta(C_0 - C_1)$$

в каждой точке остается таким же, как и в случае, когда концентрация C_1 постоянна по поверхности. Но зависимость этого коэффициента от условий течения, формы поверхности и прочих факторов, не связанных с протеканием самой реакции, учитывается, конечно, в полной мере.

Некоторые авторы [1, 14] называют методом равнодоступной поверхности более грубое приближение, в котором толщина диффузионного слоя (или коэффициент массоотдачи) полагается постоянной по всей поверхности. Во избежание путаницы можно предложить различать локальный метод равнодоступной поверхности от усредненного. Для реакции первого порядка в силу линейности оба приближения совпадают. Но при более сложной кинетике локальный метод должен давать значительно более высокую точность.

Продольное усреднение

Интегральное уравнение (V, 79) можно усреднить по координате x методом, который указал Лайтхилл. Для этого обозначим

$$\int_{x_1}^{x} \sqrt{\tau(x')}\, dx' \equiv \Phi(x, x_1)$$

и проинтегрируем уравнение (V, 79) по x:

$$k\int_0^L F(C_1)\, dx = -\mathcal{K}\int_0^L \frac{\partial \Phi}{\partial x}\, dx \int_0^x \Phi^{-\frac{1}{3}} \frac{dC_1}{dx_1}\, dx_1,$$

где $\mathcal{K}$ — постоянный коэффициент в правой части (V, 79). Перемена порядка интегрирования дает:

$$k\int_0^L F(C_1)\, dx = -\mathcal{K}\int_0^L \frac{dC_1}{dx_1}\, dx_1 \int_{x_1}^L \frac{\partial \Phi}{\partial x}\, \Phi^{-\frac{1}{3}}\, dx$$

и после интегрирования по частям:

$$k\int_0^L F(C_1)\, dx = -\frac{3}{2}\mathcal{K}\int_0^L \frac{dC_1}{dx_1}\, dx_1 \int_{x_1}^L \Phi^{\frac{2}{3}}(x, x_1)\, dx.$$

Если во втором интеграле справа заменить в нижнем пределе x_1 на 0, то придем к усредненному методу равнодоступной поверхности.

Перенос вещества в установившемся ламинарном потоке

Рассмотрим случай ламинарного потока с установившимся профилем скоростей. В этом случае касательное напряжение τ постоянно. Удобно выразить его через коэффициент сопротивления согласно (V, 84) и воспользоваться формулой (V, 81а). Будем сначала считать концентрацию C_1 у поверхности заданной и пос-

тоянной. Тогда из (V, 81) и (V, 84) для локального коэффициента массоотдачи β получается выражение:

$$\beta = \frac{1}{2^{\frac{1}{3}} 3^{\frac{2}{3}} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \frac{D \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}} f^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}}}{\nu^{\frac{2}{3}} x^{\frac{1}{3}}}, \qquad \text{(V, 86)}$$

где x — расстояние рассматриваемой точки от места, где диффундирующее вещество вводится в поток. В безразмерных величинах этот результат можно представить как

$$\mathrm{St} \equiv \frac{\beta}{V} = \mathcal{K} \frac{f^{\frac{1}{3}}}{\mathrm{Sc}^{\frac{2}{3}} \mathrm{Re}_x^{\frac{1}{3}}} \qquad \text{(V, 87)}$$

или

$$\mathrm{Nu}_x \equiv \frac{\beta x}{D} = \mathcal{K} \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}} f^{\frac{1}{3}} \mathrm{Re}_x^{\frac{1}{3}}, \qquad \text{(V, 88)}$$

где

$$\mathcal{K} = \frac{1}{18^{\frac{1}{3}} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)},$$

$$\mathrm{Re}_x = \frac{Vx}{\nu}.$$

Для потока в трубе или канале диаметра d обычный критерий Нуссельта:

$$\mathrm{Nu} \equiv \frac{\beta d}{D} = \mathcal{K} f^{\frac{1}{3}} \mathrm{Sc}^{\frac{1}{3}} \mathrm{Re}^{\frac{2}{3}} \left(\frac{d}{x}\right)^{\frac{1}{3}}. \qquad \text{(V, 89)}$$

При ламинарном течении в трубе коэффициент сопротивления обратно пропорционален критерию Рейнольдса, так что формула (V, 89) принимает вид:

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Const} \left(\mathrm{ScRe} \frac{d}{x}\right)^{\frac{1}{3}},$$

совпадающий с законом Левека (I, 39). Эти результаты исчерпывают вопрос для диффузионной области. В общем случае нужно решить интегральное уравнение (V, 80), которое для установившегося потока принимает вид:

$$kF(C_1) = -\beta(x) \int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{1 - \frac{x_1}{x}}} dx_1, \qquad \text{(V, 90)}$$

где $\beta(x) \propto x^{-1/3}$.

Из этого уравнения находится концентрация у поверхности C_1 как функция от x; подстановка ее в $F(C_1)$ дает локальную скорость

реакции. Если принять за безразмерную координату:

$$z = \frac{k}{\beta(x)} = \text{Const}\, x^{\frac{1}{3}}, \qquad \text{(V, 91)}$$

то уравнение примет безразмерный вид:

$$F(C_1) = -\int_0^z \frac{\frac{dC_1}{dz_1}}{\sqrt[3]{z^3 - z_1^3}}\, dz_1. \qquad \text{(V, 90a)}$$

Ламинарное обтекание пластины с химической реакцией на поверхности

Простейшим примером течения с неустановившимся профилем скоростей является продольное обтекание плоской пластины бесконечным потоком. У передней кромки всякого тела толщина пограничного слоя мала, так что кривизной поверхности можно пренебречь. Следовательно, начальная стадия обтекания всегда приближенно может быть сведена к этому простейшему случаю.

При обтекании пластины коэффициент сопротивления:

$$f = \frac{\alpha}{\sqrt{\text{Re}_x}} = \alpha \sqrt{\frac{\nu}{Vx}},$$

где α — численный коэффициент порядка единицы, для которого численное интегрирование дает значение

$$\alpha = 1{,}33.$$

При такой зависимости коэффициента сопротивления f от расстояния от начала пластинки x интеграл, входящий в формулы (V, 83a) и (V, 85), выражается как

$$\int_0^x \sqrt{f(x')}\, dx' = \frac{4}{3}\alpha^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\nu}{V}\right)^{\frac{1}{4}} x^{\frac{3}{4}}. \qquad \text{(V, 92)}$$

Коэффициент массоотдачи для пластины выразится согласно (V, 85) как

$$\beta = \frac{\alpha^{\frac{1}{3}}}{2\sqrt{3}\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \frac{D^{\frac{2}{3}} V^{\frac{1}{2}}}{\nu^{\frac{1}{6}} x^{\frac{1}{2}}} = \frac{\alpha^{\frac{1}{3}}}{2\sqrt{3}\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right)} \frac{V}{\text{Sc}^{\frac{2}{3}} \sqrt{\text{Re}_x}}. \qquad \text{(V, 93)}$$

Таким образом, связь между числом Стэнтона и коэффициентом сопротивления для пластины при больших числах Шмидта имеет вид:

$$\text{St} \equiv \frac{\beta}{V} = \frac{f}{2} \cdot \frac{1}{\alpha^{\frac{2}{3}} \sqrt{3}\,\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \text{Sc}^{\frac{2}{3}}}. \qquad \text{(V, 94)}$$

При числе Шмидта порядка единицы, согласно аналогии Рейнольдса

$$\mathrm{St} \approx \frac{f}{2}. \qquad (\mathrm{V}, 95)$$

Таким образом, для грубой оценки критерия Стэнтона при ламинарном обтекании можно пользоваться приближенным соотношением:

$$\mathrm{St} \approx \frac{f}{2} \mathrm{Sc}^{-\frac{2}{3}}.$$

Интегральное уравнение (V, 83) для пластины принимает вид:

$$k F(C_1) = -\beta(x) \int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{1-\left(\frac{x_1}{x}\right)^{\frac{3}{4}}}} dx_1. \qquad (\mathrm{V}, 96)$$

Это уравнение можно записать в виде

$$kF(C_1) = -\beta(x) x^{\frac{1}{4}} \int_0^x \frac{\frac{dC_1}{dx_1}}{\sqrt[3]{x^{3/4} - x_1^{3/4}}} dx_1. \qquad (\mathrm{V}, 96\text{а})$$

Удобно принять за переменную интегрирования

$$z_1 = \frac{k}{\beta(x_1)} = \mathrm{Const} \sqrt{x_1}. \qquad (\mathrm{V}, 97)$$

где k — константа скорости реакции. После этого уравнение (V, 96) принимает вид, не содержащий постоянных величин:

$$F(C_1) = -\frac{1}{\sqrt{z}} \int_0^z \frac{\frac{dC_1}{dz_1}}{\sqrt[3]{z^{3/2} - z_1^{3/2}}} dz_1. \qquad (\mathrm{V}, 96\text{б})$$

Чтобы перейти к методу равнодоступной поверхности, нужно пренебречь величиной z_1 в знаменателе подынтегрального выражения. Тогда из (V, 96б) получится алгебраическое уравнение:

$$F(C_1) = \frac{C_0 - C_1}{z} \equiv \frac{\beta}{k}(C_0 - C_1),$$

совпадающее с уравнением (II, 2).

Решение интегрального уравнения диффузионной кинетики

Как видно из изложенного, метод Шамбре и Акривоса позволяет свести задачу диффузионной кинетики для любых гидродинамических условий и любого закона химической кинетики на поверхности к интегральному уравнению (V, 80), которое можно

записать через коэффициент массоотдачи в форме (V,83). Для предельных случаев установившегося и неустановившегося потока оно принимает вид (V, 90) и (V, 96). Для реакции первого порядка окончательное решение получается в виде ряда, гораздо более удобного для вычислений, чем квадратура Левича и Меймана. Для более сложной кинетики аналитические решения отсутствуют, но с помощью вычислительной машины легко получаются численные решения.

Решение в виде ряда

Шамбре и Акривос [11] дали изящный метод нахождения решения уравнения (V, 96) для реакции первого порядка и малых z. Искомая функция разлагается в ряд:

$$C_1(z) = C_0\left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n a_n z^n\right].$$

Подстановка этого ряда в уравнение (V, 96б) дает после простых преобразований:

$$1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n a_n z^n = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{a_n}{A_n} z^{n-1},$$

где

$$A_n = \frac{\Gamma\left[\frac{2}{3}(n+1)\right]}{\Gamma\left(\frac{2}{3}n + 1\right)\Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}. \qquad \text{(V, 98)}$$

Следовательно, коэффициенты разложения a_n выражаются как

$$a_n = \prod_{i=1}^{i=n} A_i$$

и легко вычисляются из формулы (V, 98). Получающийся знакопеременный ряд имеет вид:

$$C_1(z) = C_0(1 - 0{,}731z + 0{,}453z^2 - 0{,}252z^3 + \ldots). \qquad \text{(V, 99)}$$

Шамбре и Акривос вычислили сумму этого ряда, представили ее на графике и сравнили с методом равнодоступной поверхности, который для этого случая дает

$$C_1(z) = \frac{C_0}{1+z}. \qquad \text{(V, 100)}$$

Максимальное отклонение точного решения от метода равнодоступной поверхности нигде не превышает 5%. Тем же способом нетрудно решить и еще более простое уравнение (V, 90) для установившегося потока.

Численное решение интегрального уравнения

Интегральное уравнение (V, 83) может быть решено численно для любого вида функции $F(C_1)$, описывающей кинетику реакции на поверхности. Уравнение удобно преобразовать к переменной z (V, 97) или (V, 91), связанной с x через локальное значение коэффициента массоотдачи $\beta(x)$. По мере продвижения вдоль поверхности локальное значение β уменьшается и происходит переход из кинетической в диффузионную область. Решение для каждого шага по z проще всего вести методом попыток. Задаемся в качестве исходного приближения некоторым значением C_1, находим по нему производную и подставляем в правую часть*. Приравняв результат левой части, находим новое значение C_1 и в зависимости от того, меньше оно или больше исходного, увеличиваем последнее или уменьшаем. Прибавляемая или вычитаемая при этом величина уменьшается в геометрической прогрессии до тех пор, пока не получится решение с заданной точностью. После того как несколько шагов уже сделано, исходное значение для следующего шага находится экстраполяцией по формуле Лагранжа.

Этим методом мы получили решение уравнений (V, 90а) для установившегося и (V, 96б) для неустановившегося потока для реакций порядка $m = 1/2$ и $m = 2$. Расчеты проводились на быстродействующей электронной вычислительной машине. На отрезке [0, 10] брались 500 шагов. В каждой точке равенство правой и левой частей интегрального уравнения достигалось с точностью до 10^{-8}. Результаты приведены в табл. 4 и 5. В них даны значения относительной концентрации у поверхности $C_1(z)/C_0$ в зависимости от безразмерной длины z. Для сравнения приведены значения той же величины, вычисленные по методу равнодоступной поверхности (II, 2). Различие между приближенным и точным решениями столь мало, что его трудно было бы различить на графике; поэтому мы даем таблицы с большей точностью.

Как видно из таблиц, метод равнодоступной поверхности дает значение концентрации у поверхности C_1 с точностью, которая тем больше, чем выше порядок реакции. Соответственно, скорость

---

* На всех шагах, кроме последнего, интеграл вычисляется непосредственно по любым квадратурным формулам. На последнем шаге нужно исключить особенность при $z = z_1$, для чего интеграл (V, 90а) преобразуется как

$$\int_a^b \frac{dz_1}{(b^3 - z_1^3)^{1/3}} = \frac{1}{2b^2}(b^3 - a^3)^{2/3} + \frac{1}{b^2}\int_a^b \frac{(b + z_1)(b - z_1)^{2/3}}{(b^2 + bz_1 + z_1^2)^{1/3}}\, dz_1,$$

а интеграл (V, 96б) — как

$$\int_a^b \frac{dz_1}{(b^{3/2} - z_1^{3/2})^{1/3}} = \frac{1}{\sqrt{b}}(b^{3/2} - a^{3/2}) + \frac{2}{\sqrt{b}}\int_{\sqrt{a}}^{\sqrt{b}} \frac{z_1(\sqrt{b} - z_1)^{2/3}}{(z_1^2 + \sqrt{b}\, z_1 + b)^{1/3}}\, dz_1.$$

Таблица 4

$m = \frac{1}{2}$

z	Метод равнодоступной поверхности	Установившийся поток [формула (V, 90а)]	Неустановившийся поток [формула (V, 96б)]	z	Метод равнодоступной поверхности	Установившийся поток [формула (V, 90а)]	Неустановившийся поток [формула (V, 96б)]
0	1,0000	1,0000	1,0000	6	0,02634	0,02740	0,02965
1	0,3820	0,4299	0,4690	7	0,01962	0,02023	0,02163
2	0,1716	0,1947	0,2215	8	0,01516	0,01553	0,01646
3	0,09168	0,1011	0,1149	9	0,01205	0,01229	0,01293
4	0,05573	0,05985	0,06688	10	0,00981	0,00997	0,01042
5	0,03709	0,03909	0,04292				

Таблица 5

$m = 2$

z	Метод равнодоступной поверхности	Установившийся поток [формула (V, 90а)]	Неустановившийся поток [формула (V, 96б)]	z	Метод равнодоступной поверхности	Установившийся поток [формула (V, 90а)]	Неустановившийся поток [формула (V, 96б)]
0	1,0000	1,0000	1,0000	6	0,3333	0,3406	0,3484
1	0,6180	0,6373	0,6537	7	0,3132	0,3197	0,3267
2	0,5000	0,5146	0,5285	8	0,2965	0,3024	0,3088
3	0,4343	0,4459	0,4576	9	0,2824	0,2877	0,2936
4	0,3904	0,4000	0,4101	10	0,2702	0,2750	0,2805
5	0,3583	0,3665	0,3753				

реакции для любого порядка получается в этом методе с примерно одинаковой точностью, не ниже 5% для неустановившегося потока. Для установившегося потока точность метода равнодоступной поверхности оказывается еще выше. Следует, впрочем, подчеркнуть, что мы имеем в виду локальный, а не усредненный метод равнодоступной поверхности.

Химическая газодинамика

До сих пор мы имели в виду течения, в которых сжимаемостью можно пренебречь, т. е. скорость потока мала в сравнении со скоростью звука. Как известно, отношение кинетической энергии потока к тепловой порядка квадрата отношения скорости течения к скорости звука. Поэтому при скоростях течения, сравнимых со скоростью звука, одновременно со сжимаемостью становится

существенным также и преобразование кинетической энергии в тепловую, т. е. теплота трения, а в сверхзвуковых течениях — также и ударные волны. Течения, в которых существенны сжимаемость газа, теплота трения и ударные волны, рассматривает газодинамика, а сочетание подобных течений с химическими реакциями составляет предмет химической газодинамики. Из задач подобного рода подробно исследовался случай, когда газ, диссоциированный ударной волной, рекомбинирует у поверхности тела, обтекаемого сверхзвуковым потоком. При этом учитывалась гетерогенная рекомбинация на катализирующей поверхности. Подробный анализ этого вопроса и ссылки на литературу можно найти в монографии Лойцянского [23]. Химические реакции в ударных волнах рассмотрены в монографии Зельдовича и Райзера [24]

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Левич. Физико-химическая гидродинамика. М., Физматгиз, 1959.
2. Н. Я. Бубен, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 20, 225 (1946).
3. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Механика сплошных сред, изд. 1. ГОНТИ, 1944, стр. 111.
4. В. Г. Левич. Журн. физ. химии, 18, 335 (1944).
5. И. Г. Есьман. Гидравлика. ГОНТИ, 1938, стр. 365, табл. 58.
6. Л. Г. Лойцянский. Прикл. мат. мех., 24, 637 (1960).
7. Цай Ко-ен. Инж.-физ. журн., 4, 20 (1961).
8. R. G. Deissler. NACA Report, № 1210 (1955).
9. R. Mises. Z. ang. Math. Mech., 7, 425 (1927).
10. В. Г. Левич. Н. Н. Мейман. Докл. АН СССР, 79, 97 (1951).
11. P. Chambré, A. Acrivos. Journ. Appl. Phys., 27, 1322 (1956).
12. M. J. Lighthill. Proc. Roy. Soc., A202, 359 (1950).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963, стр. 684.
14. А. М. Супоницкий. Журн. прикл. мат. техн. физики, 1961, 115.
15. M. Kh. Kishinevsky. Int. Journ. Heat Mass Transfer, 8, 1181 (1965).
16. W. H. Linton, T. K. Sherwood. Chem. Eng. Progr., 46, 258 (1955).
17. С. Я. Гзовский, А. Н. Плановский. Труды Моск. ин-та хим. маш., 13, 43 (1957).
18. E. S. C. Meyerink, S. K. Friedlander. Chem. Eng. Sci., 17, 121 (1962.)
19. C. W. King et al. Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 828 (1935); 61, 2290 (1939).
20. И. А. Багоцкая. Докл. АН СССР, 85, 1057 (1952).
21. А. И. Федорова, Г. Л. Видович. Докл. АН СССР, 109, 135 (1956).
22. Г. И. Баренблат, И. Г. Булина, В. П. Мяников. Журн. прикл. мат. техн. физики, 1965, 9.
23. Л. Г. Лойцянский. Ламинарный пограничный слой. М., Физматгиз, 1962, § 90, стр. 457 сл.
24. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер. Физика ударных волн и высокотемпературных газодинамических явлений. М., Физматгиз, 1963.

ГЛАВА

VI

ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

В природе и особенно в технике очень большое значение имеют быстрые экзотермические процессы с выделением большого количества тепла. Такие процессы издавна называют процессами горения. Классические примеры горения связаны с реакциями окисления органических веществ или углерода кислородом воздуха: горение дров, каменного угля, нефти. Поэтому иногда определяют горение как быстрое окисление. Отсюда такие формулировки, как «жизнь есть горение».

Однако подобное определение понятия «горение» едва ли целесообразно. С одной стороны, множество примеров «тихого окисления» (и прежде всего как раз биохимическое окисление) никак не подходит под категорию горения. С другой же стороны — и это самое важное — можно подобрать сколько угодно самых различных в химическом смысле реакций, которые протекают со всеми характерными особенностями горения. Водород с хлором могут гореть ярким пламенем, множество эндотермических соединений — распадаться со взрывом и т. д. Пламя распада озона или ацетилена подчиняется тем же законам, что и пламя обычной бензиновой горелки. Очевидно, что характерные особенности процессов горения заложены не в химической природе реагирующих веществ, а в физико-химической обстановке процесса.

Основная особенность явлений горения заключается в том, что условия, необходимые для быстрого протекания реакции, созданы ею самою. Эти условия заключаются либо в высокой температуре, либо в высокой концентрации активных продуктов, ускоряющих (катализирующих) реакцию (переносчики реакционных цепей: свободные атомы, радикалы, органические перекиси и т. п.). Если сама реакция создает условия для своего собственного быстрого протекания, то возникает то, что в кибернетике называется обратной связью. При малом изменении внешних условий возможен пе-

реход от стационарного режима с малой скоростью реакции к режиму, когда скорость ее нарастает со временем в геометрической прогрессии (т. е. по экспоненциальному закону). Только такой самоускоряющийся процесс мы называем процессом горения. Подобные явления резкого изменения режима протекания процесса при малом изменении внешних условий называются критическими явлениями, а условия, при которых происходит переход, носят название критических условий.

Таким образом, мы приходим к следующему определению: горением называется протекание химической реакции в условиях прогрессивного самоускорения, связанного с накоплением в системе тепла или катализирующих продуктов реакции. В первом случае мы говорим о тепловом, во втором — о цепном или автокаталитическом горении. Первое возможно только при экзотермических, второе — при автокаталитических реакциях, из которых наибольшее значение имеют цепные реакции с разветвляющимися цепями.

Две основные особенности явлений горения заключаются, во-первых, в наличии критических условий, о которых мы уже говорили, и, во-вторых, в способности процесса к пространственному распространению. При тепловом горении распространение происходит посредством передачи тепла, при цепном или автокаталитическом посредством передачи активных веществ, т. е. диффузии. По этой причине второй вид называют иногда диффузионным горением.

Необходимо подчеркнуть, что при тепловом горении также имеют место диффузионные процессы и точная тепловая теория горения обязана их учитывать. Но в отличие от цепного горения, повышение температуры при тепловом горении является основной причиной ускорения реакции. Так как скорость реакции зависит от температуры по экспоненциальному, а от концентраций веществ только по степенному закону, то действие нагревания, как правило, существеннее. Поэтому автокаталитическое горение удается наблюдать только в строго изотермических условиях — в сильно разбавленных смесях и по преимуществу при низких давлениях, когда тепло сразу же отводится из системы. Распространившиеся в последние годы в литературе диффузионные теории горения для давлений порядка или выше атмосферы достигают успеха лишь за счет неоправданного пренебрежения тепловым эффектом реакции. Классические же опыты школы Н. Н. Семенова по цепному воспламенению проводились в основном при давлениях порядка всего лишь десятков *мм* рт. ст. В технике основное значение имеют процессы теплового горения, хотя кинетика реакций в большинстве случаев цепная.

Данное только что определение горения предполагает, что явления самоускорения (обратной связи) играют первостепенную

роль в протекании процесса. Если самоускорение является только малой поправкой к действию внешних факторов, то процесс нет смысла относить к горению. Самоускорение оказывается основным фактором при условии, если скорость реакции при начальной температуре и в отсутствии активных продуктов пренебрежимо мала. Это условие следует включить в определение горения. Как мы увидим ниже, оно играет фундаментальную роль в математической теории горения. Важнейшее приближение, которое в ней делается, заключается в пренебрежении скоростью реакции при начальной температуре в исходной смеси. Такое пренебрежение будет оправданным при тепловом горении, если скорость реакции достаточно сильно зависит от температуры и если температуры, развивающиеся при горении, будут достаточно высоки. Иными словами, энергия активации и тепловой эффект реакции должны быть велики. Ниже мы сформулируем эти условия количественно, введя соответствующие безразмерные параметры.

ОСНОВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ГОРЕНИЯ

Во всех процессах горения, независимо от их химической природы, основную роль играют критические явления и явления распространения зоны реакции. Критические явления характеризуются резким изменением режима протекания процесса при малом изменении внешних условий. Наиболее резко проявляется влияние температуры; было время, когда рассматривали «температуру воспламенения» как физическую константу горючей смеси и полагали, что при этой температуре скачком меняется скорость реакции. Пережитки подобных представлений сохранились и до нашего времени, в особенности в литературе по технике безопасности. В действительности известно, что скорости всех элементарных химических процессов являются непрерывными функциями температуры; их температурная зависимость выражается законом Аррениуса. Критические явления происходят не от разрывного характера законов природы, а от нарушения условий равновесия между реагирующей системой и окружающей средой.

К критическим явлениям относятся воспламенение, зажигание и концентрационные пределы распространения пламени. Разница между воспламенением и зажиганием по существу условна. По старой традиции самовоспламенением называют возникновение горения в горючей смеси, помещенной в сосуд, температура стенок которого полагается равной начальной температуре смеси. С другой стороны, повышения начальной температуры газа можно достигнуть быстрым сжатием; при большой скорости сжатия его можно считать адиабатическим. Такой процесс называют воспламенением от сжатия, или адиабатическим воспламенением. Зажиганием или вынужденным воспламенением обычно называют возникновение горения под действием местного импульса: электрической искры или накаленной поверхности. Электрическая искра

рассматривается обычно как чисто тепловой импульс, нагревающий малый объем газа до высокой температуры. При впуске холодной смеси в сосуд с горячими стенками возможен непрерывный переход от воспламенения к зажиганию. От адиабатического воспламенения этот процесс отличается обратным знаком разности температур между газом и стенкой. С другой стороны, его можно рассматривать как вариант процесса зажигания, отличающийся от обычного тем, что роль горячей поверхности играет вся поверхность стенок сосуда. Приближая температуру газа к температуре стенок, можно осуществить непрерывный переход к самовоспламенению.

Простейшим примером критического явления можно считать тепловое самовоспламенение. Основная идея теории теплового самовоспламенения была высказана Вант-Гоффом [1]. Согласно его идее, условие теплового самовоспламенения заключается в невозможности теплового равновесия между реагирующей системой и окружающей средой. В дальнейшем эту идею развивали Ле-Шателье [2], Семенов [3], Тодес [4], Райс с сотрудниками [5] и автор настоящей книги [6]. Семеновым и его школой [7] было открыто и исследовано явление цепного самовоспламенения, условие которого заключается в невозможности равновесия между образованием и расходованием активных продуктов автокаталитической реакции. Критическое условие самовоспламенения связывает все параметры, влияющие на скорость реакции и на отвод тепла или активных продуктов в окружающую среду. Воспламенения можно достичь изменением любого из этих параметров: как физических свойств смеси — температуры, давления, состава, коэффициентов теплопроводности или диффузии, — так и размеров сосуда. Влияние температуры на скорость реакции имеет наиболее резкий экспоненциальный характер, вследствие чего температура самовоспламенения зависит от других параметров только логарифмически. Именно поэтому она и представлялась первым исследователям физической константой смеси.

Критические условия вынужденного воспламенения (зажигания) местным тепловым импульсом также заключаются в нарушении теплового (или диффузионного) равновесия. Условие самовоспламенения для чисто гомогенной реакции проще в том отношении, что в него входят только свойства (и геометрические размеры) самого объема горючей смеси. Температура стенок полагается заданной и постоянной; за время развития процесса воспламенения она обычно не успевает заметно измениться. При этом допущении, хотя самовоспламенение и зависит от условий теплоотдачи, последние могут считаться независящими от свойств стенки*. Именно поэтому задача о самовоспламенении считается

* Сказанное справедливо для чисто гомогенных реакций, которые встречаются главным образом среди модельных реакций горения. Практически

простейшей из задач теории горения, а условие самовоспламенения — самой прямой характеристикой горючей смеси. Условие самовоспламенения характеризует невозможность теплового (или диффузионного) равновесия в объеме горючей смеси с заданными размерами и свойствами. Условия же вынужденного воспламенения и зажигания говорят о нарушении этого равновесия при заданных начальных условиях.

Если увеличивать размеры зажигающей поверхности вплоть до полного окружения ею объема горючей смеси, то получится непрерывный переход от зажигания к воспламенению. Если же увеличивать мощность местного зажигающего импульса, то возникает переход к другому типу критических условий, которые принято называть концентрационными пределами. Концентрационным пределом называется такой состав смеси, при котором становится невозможным зажигание от сколь угодно мощного импульса. Эти пределы хотя и зависят от начальной температуры смеси, но лишь весьма слабо, почему они и называются концентрационными*. По существу концентрационный предел есть предел распространения пламени. Горючую смесь нельзя зажечь сколь угодно мощным импульсом в том и только в том случае, если пламя вообще не может в ней распространяться. Для распространения пламени существенна не начальная температура, а температура, развивающаяся при горении; при большом тепловом эффекте реакции она весьма слабо зависит от начальной температуры. Именно поэтому пределы распространения пламени лишь сравнительно слабо зависят от начальной температуры.

К явлениям распространения горения относятся нормальное распространение пламени, горение в неравномерно движущемся газе и турбулентное горение и, наконец, детонация. Нормальным горением называется распространение пламени в отсутствие газодинамических эффектов, связанных с градиентами давления, или с турбулентностью. Скорость распространения этого идеализированного процесса называется нормальной (или фундаментальной) скоростью пламени. Она зависит только от кинетики реакции и коэффициентов теплопроводности и диффузии и может, следовательно, рассматриваться как физическая константа смеси.

важные процессы горения связаны обычно с цепными реакциями, в которых как зарождение, так и обрыв цепей могут происходить на стенках сосуда. При этом условия самовоспламенения становятся зависящими от свойств поверхности. При наличии гетерогенных стадий адиабатическое воспламенение оказывается проще, чем самовоспламенение в нагретых сосудах, так как холодная поверхность не участвует в зарождении цепей. Особенно важный случай представляет воспламенение во фронте детонационной волны, где сжатие протекает настолько быстро, что влияние стенок вообще не успевает сказаться.

* Зависимость от давления существенна, особенно для верхнего концентрационного предела, но обычно концентрационные пределы определяются при атмосферном давлении.

В движущемся газе нормальная скорость сохраняет свое значение как скорость пламени по отношению к газу, если только механизм распространения не меняется из-за мелкомасштабной турбулентности или образования детонационных волн. Нормальная скорость пламени определяется кинетикой реакции во фронте пламени, при максимальной температуре горения. Поэтому она сильно зависит от состава смеси, но значительно слабее от ее начальной температуры. Нормальное горение наблюдается непосредственно в специальных условиях эксперимента (они с бóльшей или мéньшей точностью осуществляются при горении газовой смеси в мыльном пузыре или в трубе, закрытой с одного конца, при поджигании с открытого конца). В обычных условиях процесс горения сопряжен с движением газа. Если такое движение и не создается искусственно — оно возникает само собой вследствие термического расширения. Искривление фронта пламени при неоднородном движении газа приводит к увеличению скорости горения. При турбулентном движении механизм ускорения горения зависит от соотношения между масштабом турбулентности и толщиной фронта пламени (т. е. зоны, в которой протекают химические реакции горения). Если масштаб турбулентности велик в сравнении с толщиной фронта пламени (крупномасштабная турбулентность), то действие турбулентности сводится к увеличению поверхности пламени. При мелкомасштабной турбулентности (масштаб меньше толщины фронта пламени) меняется самый механизм передачи тепла и вещества во фронте пламени: она производится уже не молекулярной, а турбулентной теплопроводностью и диффузией.

При сверхзвуковых движениях газа в нем возникают ударные волны (скачки уплотнения), т. е. поверхности, где резкое сжатие происходит на расстоянии порядка длины свободного пробега. Работа сжатия преобразуется в тепловую энергию; происходящий при этом разогрев может привести к воспламенению. Распространение горения посредством воспламенения ударной волной носит название детонации. В механизме такого распространения теплопередача и диффузия не играют существенной роли; теплопотери могут быть существенны только для пределов распространения детонации.

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ

Все перечисленные физические явления могут наблюдаться в самых разнообразных процессах, различающихся как по природе химических реакций, так и по агрегатному состоянию исходных веществ и гидродинамической обстановке. Прежде всего следует различать гомогенное, гетерогенное и диффузионное горение. Гетерогенное горение происходит на поверхности раздела фаз. Одно из реагирующих веществ находится в конденсированной фазе, другое (обычно кислород) доставляется диффузией из газовой

фазы. Для того чтобы горение было гетерогенным, конденсированная фаза должна иметь очень высокую температуру кипения, так чтобы при температуре горения ее испарением можно было пренебречь. В противном случае горению предшествует испарение. С поверхности исходит поток пара, и горение происходит в процессе смешения этого пара со вторым компонентом, присутствующим в газовой фазе. Такое горение можно называть диффузионным квазигетерогенным, но не истинным гетерогенным, так как сам процесс горения происходит уже не на границе фаз. Тепловой поток из зоны горения доставляет тепло, необходимое для испарения конденсированной фазы. В технике процесс часто осложняется тем, что конденсированная фаза подвергается частичному термическому разложению. Тогда возникает смешанный случай, где реакции горения протекают частью гетерогенно — на поверхности конденсированной фазы, частью гомогенно — в объеме газа.

Важнейшим техническим процессом гетерогенного горения является горение угля. Процесс осложняется объемными реакциями двоякого рода. С одной стороны, в технике широко используются сорта каменного угля, богатые летучими компонентами. Сгоранию такого топлива предшествует частичное термическое разложение (коксование) с выделением горючих газов (углеводородов и водорода), сгорающих в объеме. С другой стороны, даже и при сжигании чистого углерода, кроме углекислого газа CO_2 на поверхности может образовываться окись углерода CO, догорающая в объеме. Теория горения угля с учетом побочных реакций достаточно сложна и рассматривается в специальных руководствах [8, 9]. Но при достаточном избытке воздуха и высокой температуре поверхности объемные реакции протекают настолько быстро, что заканчиваются в непосредственной близости от поверхности. При этом становится допустимой приближенная трактовка процесса как чисто гетерогенного. Вопрос о гетерогенном горении в такой постановке относится к диффузионной кинетике и тепловому режиму гетерогенных экзотермических реакций и рассматривается нами в соответствующих главах.

Другим примером истинного гетерогенного горения является горение нелетучих металлов. Здесь процесс осложняется образованием тугоплавких окислов, блокирующих поверхность металла и препятствующих дальнейшему контакту с кислородом. Если окисная пленка остается компактной, то диффузионная кинетика процесса описывается формулой (II, 77). При разнице в плотности металла и окисла пленка растрескивается и доступ кислорода облегчается (пример — горение магния). Резкое изменение характера процесса имеет место, когда температура горения достигает температуры плавления окисла. Жидкий окисел частично сдувается с поверхности газовым потоком, что облегчает диффузионный перенос кислорода к поверхности окисляемого металла. Из школьных опытов по химии известно, что в обычных условиях

массивное железо не горит в воздухе, но горит в чистом кислороде*. Это объясняется чисто термическими условиями. Температура горения железа в воздухе практически оказывается ниже, а в кислороде выше температуры плавления образующихся окислов. В воздухе окисная пленка блокирует поверхность, в кислороде — свободно сдувается. При повышении начальной температуры, температура горения железа в воздухе может стать выше температуры плавления окислов. Поэтому при больших пожарах железо свободно горит и в воздухе. При горении угля также образуются поверхностные окислы. Но это не трехмерные, а двухмерные химические соединения; они не могут образовывать толстые пленки и легко разлагаются при нагревании. Именно поэтому уголь горит легче, чем металлы.

Противоположностью гетерогенным процессам является чисто гомогенное горение предварительно перемешанных газов. Классические примеры гомогенного горения дают процессы, где окислителем служит кислород: горение смеси водорода с кислородом (гремучая смесь), смесей окиси углерода и углеводородов с кислородом. Эти смеси имеют широчайшие технические применения: сжигание генераторного, водяного и природного газов, а также горение бензино-воздушной смеси в карбюраторном двигателе внутреннего сгорания. Однако в техническом горении далеко не всегда выполняется условие полного предварительного перемешивания, так что здесь возможны все переходы между гомогенным и диффузионным горением.

В технике горение обычно происходит в газовом потоке и необходимо различать ламинарное и турбулентное горение. Турбулентность ускоряет все процессы горения за счет раздробления фронта пламени и увеличения его поверхности при крупномасштабной турбулентности или ускорения процессов переноса во фронте пламени при мелкомасштабной. В соответствующей гидродинамической обстановке ускорение пламени может привести к усилению турбулентности, а усиление турбулентности ускоряет горение. Такой механизм обратной связи, впервые отмеченный Щелкиным [10], приводит к сжатию и разогреву исходной смеси и в конечном счете к переходу горения в детонацию.

Все отмеченные свойства гомогенного горения проявляются также и в процессах, в которых роль окислителя играет газ, отличный от кислорода, например, фтор, хлор или даже бром. Простейшие примеры гомогенного горения дает распад эндотермических соединений в газовой фазе. Такие процессы дают возможность

---

* Искры трения представляют собой мелкие частицы железа, сдираемые с трущихся поверхностей и свободно горящие в воздухе, что имеет большое значение для техники безопасности. Способность мелких частиц железа гореть в воздухе может объясняться либо отсутствием теплоотвода вглубь твердой фазы, либо просто малым диффузионным сопротивлением тонкой пленки.

наблюдать воспламенение, распространение пламени и все прочие явления горения при сравнительно простой химической кинетике и потому широко используются как модельные реакции. Сюда относятся распад озона, закиси азота и паров ряда эндотермических соединений, таких как метилнитрат, нитрогликоль, азометан, этилазид и т. д. Особый случай представляет взрывной распад ацетилена на углерод и водород. Этот процесс имеет техническое значение как метод получения специальных сортов сажи (фильбурген) и очень важен с точки зрения техники безопасности при обращении с ацетиленом. Здесь также наблюдаются явления воспламенения, зажигания и распространения пламени, но последнее осложняется тем, что один из продуктов реакции (углерод) получается в виде твердых частиц.

В технике широко распространены процессы диффузионного горения. В этих процессах все реагирующие вещества находятся в газовой фазе, но предварительно не перемешаны, и процесс смешения происходит одновременно с процессом горения. Простейшим в теоретическом отношении примером является ламинарное диффузионное пламя. Здесь горение происходит в зоне диффузионного смешения двух параллельных ламинарных газовых потоков, разделенных сплошной поверхностью раздела. В технике обычно приходится иметь дело с турбулентным газовым факелом, где скорость горения определяется скоростью турбулентного смешения.

При этом необходимо различать макросмешение и микросмешение. Процесс турбулентного смешения заключается в последовательном дроблении газа на все более малые объемы и перемешивании их между собою. Окончательное молекулярное смешение производится всегда молекулярной диффузией, скорость которой возрастает по мере уменьшения масштаба дробления. После окончания макросмешения скорость горения определяется процессом микросмешения, т. е. перемешивания внутри малых объемов горючего и воздуха. Такую разновидность турбулентного горения мы совместно с Минским [11] назвали микродиффузионным турбулентным горением.

Очень большое техническое значение имеют процессы сжигания распыленного жидкого топлива, используемые в стационарных нефтяных топках, двигателях Дизеля и различных типах реактивных двигателей. Сжигание распыленного топлива — сложный процесс, состоящий из ряда последовательных стадий. Первую из них составляет чисто гидродинамический процесс распыла, от которого зависит крупность капель. Далее следуют движение капли по баллистической траектории, ее испарение и смешение паров с воздухом, сопровождающееся их сгоранием. Характер протекания процесса определяется скоростью движения капли по отношению к газовому потоку. В зависимости от нее следует различать спокойное и интенсивное горение капли. Если капля своем движении полностью увлекается газовым потоком (а в

турбулентном потоке — турбулентными пульсациями), то она горит так же, как в неподвижном газе.

При таком спокойном горении вокруг капли образуется сферический фронт диффузионного пламени. Температура поверхности капли определяется равновесием между подводом тепла от пламени и расходованием его на испарение. Скорость испарения может быть найдена аналогично формулам главы III, с учетом сферичности. Роль толщины приведенной пленки играет при этом расстояние фронта пламени от поверхности капли, определяемое, в свою очередь, стехиометрией потоков. Процесс спокойного горения капли относится, таким образом, к квазигетерогенному диффузионному горению. Скорость этого процесса рассчитывал Варшавский [12] и измерял экспериментально Клячко с сотрудниками [13]. Наблюдение спокойного горения требует специальных условий эксперимента. В технических условиях обычно приходится иметь дело с интенсивным горением капель. Капли, выброшенные из форсунки, движутся вначале по баллистическим траекториям. Силы трения тормозят относительное движение капель; в газовом потоке постоянной скорости в пределе должен осуществляться случай спокойного горения. Однако в канале переменного сечения или при обтекании препятствий (стабилизаторы пламени) сам газовый поток движется с ускорением. В силу большого различия в плотности между каплей и газом, ускорение приводит к большим относительным скоростям и, следовательно, к интенсивному горению. При интенсивном горении индивидуальная зона пламени, окружающая каждую каплю, сдувается с нее. Процессы испарения капель и горения паров происходят после этого независимо. Процесс горения паров имеет в этом случае микродиффузионный характер [11]. Скорость испарения капель описывается непосредственно формулами главы III. Время, требуемое для полного сгорания, складывается из времени испарения капель, времени смешения паров с воздухом и времени сгорания образовавшейся смеси. Общая скорость горения определяется наиболее медленной стадией. Фактически смешение пара с воздухом и горение смеси, как правило, совмещаются. Испарение капель часто также заканчивается уже в зоне горения.

Горение в движущемся газе

Термин «нормальная скорость пламени» имеет двойной смысл. С одной стороны, он обозначает скорость распространения горения в отсутствие внешних возмущений, т. е. в «нормальных условиях». С другой стороны, в спокойном газе распространение всегда происходит в направлении нормали к поверхности фронта. В идеальных условиях фронт пламени должен оставаться в покое, если продувать сквозь него свежий газ в направлении, нормальном к поверхности фронта, со скоростью, равной нормальной скорости

пламени. При меньшей скорости пламя будет двигаться навстречу потоку, при большей — должен происходить срыв пламени.

Если направление движения газа не совпадает с нормалью к поверхности пламени, то поведение стационарного пламени в газовом потоке, движущемся произвольным образом, подчиняется двум законам, которые связаны с именем одного из основателей физики горения, русского ученого В. А. Михельсона. Это — закон косинуса и закон площадей.

Первый из них гласит, что составляющая скорости потока v по нормали к фронту должна быть для стационарного (покоящегося) пламени равна нормальной скорости распространения w:

$$v \cos \vartheta = w,$$

где ϑ — угол между нормалью к поверхности пламени и направлением газового потока. В косом потоке объем газа, сгорающего за единицу времени, есть:

$$\omega = v\sigma,$$

где σ — площадь поперечного сечения потока. Величина $v = w/\cos \vartheta$ определяет количество газа, сгорающего за единицу времени в косом пламени. Ее называют действительной скоростью горения в потоке. Действительная скорость всегда больше или равна нормальной.

Закон косинуса непосредственно применим только к плоскому пламени. Естественное обобщение его на случай произвольным образом искривленного фронта пламени дает закон площадей. Пусть в потоке скорости v и поперечного сечения σ стационарно покоится искривленный фронт пламени с общей поверхностью S. В каждой точке фронта пламя распространяется нормально к его поверхности со скоростью w. Следовательно, объем горючей смеси, сгорающей за единицу времени, может быть выражен как

$$\omega = wS.$$

Но по балансу исходного газа тот же объем равен:

$$\omega = v\sigma,$$

откуда

$$v = w \frac{S}{\sigma}.$$

В системе отсчета, в которой газ неподвижен, этот результат означает, что пламя распространяется относительно газа со скоростью v. Согласно закону площадей, при искривлении фронта пламени скорость горения возрастает пропорционально увеличению его поверхности. Таким образом, неоднородное движение газа всегда интенсифицирует горение. В этом заключается один из основных

механизмов ускорения горения под действием турбулентности. Однако не только турбулентность, но и просто выработка профиля скоростей при течении по трубам или каналам приводит к ускорению горения.

Турбулентное горение

Очень большое техническое значение имеет осуществление процесса горения в турбулентном газовом потоке. Турбулентность увеличивает скорость горения и дает возможность весьма сильной интенсификации процесса.

Необходимо различать два вида турбулентного горения: горение однородной смеси и микродиффузионное турбулентное горение [11]. В случае горения однородной смеси следует различать два случая: мелкомасштабную и крупномасштабную турбулентность в зависимости от того, мал или велик масштаб турбулентности в сравнении с толщиной фронта пламени. Механизм действия мелкомасштабной турбулентности сводится к интенсификации процессов переноса тепла и вещества в зоне пламени. Это влияние учитывается просто тем, что в выражениях для скорости распространения пламени коэффициенты диффузии и температуропроводности заменяются на коэффициент турбулентного обмена.

Наибольшее значение имеет случай крупномасштабной турбулентности. Здесь, в свою очередь, возможны два механизма ускорения горения: поверхностный и объемный. Поверхностный механизм заключается в искривлении фронта пламени турбулентными пульсациями. При этом скорость горения возрастает пропорционально увеличению поверхности фронта. Однако, как заметили Щелкин и Трошин [14], такое описание процесса имеет смысл лишь в условиях, когда химическая реакция в пламени заканчивается быстрее, чем успеет произойти турбулентное смешение. Если же турбулентное смешение обгоняет химическую реакцию, то сама зона реакции размывается турбулентными пульсациями. В этом случае имеет место механизм объемного турбулентного горения, рассматривавшийся Щетинковым [15], Саммерфилдом [16] и др. Время турбулентного смешения равно отношению масштаба турбулентности l к пульсационной скорости u. Следовательно, ускорение пламени турбулентными пульсациями должно происходить по поверхностному механизму, если выполнено условие:

$$\frac{l}{u} > \tau_m,$$

где τ_m — время химической реакции при температуре горения T_m. Если это условие не выполнено, то должен действовать механизм объемного турбулентного горения. Удобно выразить время реакции через макроскопические величины: нормальную скорость пламени

w и химическую толщину фронта пламени ξ:

$$\tau_m = \frac{\xi}{w} .$$

Тогда критерий поверхностного ускорения примет вид:

$$\frac{l}{u} > \frac{\xi}{w}$$

или

$$\frac{l}{\xi} > \frac{u}{w} .$$

Этот критерий прекрасно объясняет кажущиеся противоречия между результатами различных экспериментаторов, искавших универсальный механизм ускорения горения под действием крупномасштабной турбулентности. Так, Кокушкин [17] изучал пульсации температуры в бензино-воздушном факеле. Им были обнаружены только две температуры: начальная и максимальная температура горения; промежуточные температуры отсутствовали. Таким образом, наблюдался чисто поверхностный механизм турбулентного ускорения пламени. Напротив, в работах Саммерфилда [16] при горении метана в воздухе была обнаружена широкая зона химической реакции. Авторы измеряли пространственное распределение промежуточного продукта — радикала CH и конечного продукта — паров воды. Измерения показали, что место, где заканчивается образование паров воды, в турбулентном пламени удалено на расстояние от 2 до 10 *мм* от места максимальной концентрации радикала CH, в то время как толщина фронта нормального пламени не превышает 0,5 *мм*. Таким образом, в этом случае эксперимент непосредственно свидетельствовал об объемном механизме турбулентного горения. Но если сравнить экспериментальные условия этих двух работ, то окажется, что в первом случае критерий поверхностного ускорения удовлетворялся, во втором — нет.

Для скорости v распространения турбулентного пламени при поверхностном ускорении Щелкин [18] из геометрических соображений получил соотношение

$$v = w \sqrt{1 + B\left(\frac{u}{w}\right)^2} ,$$

где B — слабо меняющееся число, которое не может быть больше единицы. В пределе при сильной турбулентности ($u \gg w$) турбулентная скорость пламени должна стремиться к пульсационной скорости, т. е. B — к единице. При чисто геометрическом ускорении скорость распространения турбулентного пламени никогда не может быть больше суммы нормальной и пульсационной скоростей. Между тем, в эксперименте, если понимать под u пульсационную скорость в отсутствие пламени, ее влияние сказывается

сильнее. Так, результаты тщательных измерений Козаченко [19] хорошо описываются эмпирической формулой:

$$v = w\left[1 + 3{,}4\left(\frac{u}{w}\right)^{2/3}\right],$$

что при умеренной интенсивности турбулентности ($u \sim w$) значительно больше, чем $w + u$. Карловиц, Деннистон и Уэльс [20] объясняют быстрый рост скорости горения дополнительной турбулизацией потока самим пламенем. Механизм этой турбулизации связан с термическим расширением газа в зоне пламени*. Расширение создает боковую составляющую скорости, приводящую к дополнительному искривлению фронта. По этой причине коэффициент B в формуле Щелкина может стать порядка корня квадратного из отношения объемов продуктов реакции и исходной смеси.

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ПОРОХА

Большое значение имеют процессы, в которых все компоненты, участвующие в горении, первоначально находятся в конденсированной (твердой или жидкой) фазе. Это может быть как химическое соединение, так и механическая смесь. Взрывчатым веществом может быть любое эндотермическое соединение, способное к быстрому распаду. Наибольшее практическое значение имеют органические нитросоединения, содержащие слабо связанный кислород в виде нитрогруппы NO_2. Здесь в одной молекуле содержатся одновременно горючее и окислитель. Сюда относятся такие классические взрывчатые вещества, как нитроглицерин, тринитротолуол (тротил), тетранитропентаэритрит (ТЭН), а также основа бездымных коллоидных порохов — нитроклетчатка (пироксилин). К соединениям со слабо связанным кислородом относятся также органические перекиси и озониды; многие из них являются сильными взрывчатыми веществами, но практического применения не получили из-за слишком высокой чувствительности.

Важную группу взрывчатых веществ представляют эндотермические соединения, не содержащие кислорода — прежде всего азиды свинца, серебра и других металлов. Здесь источником энергии является не окисление, а прямой распад. К механическим смесям относятся смесевые пороха (например, черный порох) — смеси твердых углесодержащих горючих с твердыми окислителями. Порохами называются взрывчатые вещества метательного действия. Взрывчатые вещества ударного действия подразделяются на инициирующие и вторичные. Вторичные взрывчатые вещества должны обладать низкой чувствительностью, обеспечивающей безопасность при хранении и обращении. Возбуждение взрыва их производится ударной волной, приходящей из инициирующего взрывчатого вещества, которое должно быть достаточно чувстви-

* Критику этих представлений можно найти в монографии Соколика [21].

тельным для возбуждения взрыва более слабым первичным воздействием — электрическим разрядом или ударом. Особую группу составляют сверхчувствительные взрывчатые вещества, способные взрываться от ничтожных воздействий. Типичными примерами являются хлористый азот NCl_3, иодистый азот NJ_3 и азотистоводородная кислота HN_3. Эти вещества уже при обычных температурах и давлениях находятся, по-видимому, внутри области самовоспламенения, которое задерживается только отсутствием зародышей новой фазы.

Испарение и горение конденсированных фаз

При горении взрывчатых веществ и порохов возможны различные сочетания процессов в конденсированной и газовой фазах. Простейшим в теоретическом отношении является случай, указанный Беляевым [22] и разработанный далее Зельдовичем [23], когда горение происходит в газовой фазе, а поток тепла, приходящий из зоны пламени, вызывает в конденсированной фазе эндотермические процессы испарения. Это пример квазигетерогенного горения, отличающийся от горения жидкого топлива только отсутствием диффузионных процессов. Важная особенность этого процесса, отмеченная Зельдовичем [23], заключается в тепловой инерции конденсированной фазы, обусловленной ее высокой теплоемкостью. При изменении давления режим горения в газовой фазе быстро меняется, а толщина зоны прогрева конденсированной фазы не успевает подстраиваться к этим изменениям. В этом может заключаться механизм пульсаций, наблюдающихся при горении конденсированных фаз в замкнутом объеме.

Механизм горения в газовой фазе является основным для вторичных взрывчатых веществ. При горении твердых порохов существенную роль играют экзотермические процессы в твердой фазе. Как показал экспериментально Похил [24], эти процессы приводят к диспергированию твердого вещества и образованию дыма (аэрозоля), на развитой поверхности которого быстро заканчиваются дальнейшие процессы.

В работе Марголина [46] получен общий критерий, определяющий, что является ведущей стадией горения: реакция в дымогазовой или в конденсированной фазе пороха. При повышении начальной температуры ведущая роль переходит к конденсированной фазе, так как скорость ее горения при высоких температурах превышает скорость горения дымо-газовой смеси. При горении в газовой фазе, по теории Зельдовича [23], повышение начальной температуры конденсированной фазы может увеличить скорость горения не более чем в $e \approx (2{,}7)$ раз. Но переход ведущей роли к конденсированной фазе может резко изменить не только самую скорость горения, но и ее температурный коэффициент. Это явление наблюдали экспериментально Лейпунский и Корот-

ков [48], показавшие, что повышение начальной температуры пироксилинового пороха выше 40° С увеличивает температурный коэффициент скорости горения примерно в 7 раз при атмосферном давлении. Повышение давления также приводит к переходу ведущей роли к конденсированной фазе.

Для горения взрывчатых веществ большое значение имеет проникновение газовых струй в конденсированную фазу, приводящее к интенсификации процессов переноса и ускорению горения [25]. Переход горения в детонацию связан именно с этими процессами, аналогично возникновению детонации в газах по Щелкину. При горении твердых взрывчатых веществ возможен своеобразный механизм увеличения поверхности горения за счет большой площади неровностей и пор. Скорость горения на шероховатой и пористой поверхности всегда больше, чем на гладкой. Этот вопрос разобран качественно Беляевым [25] и количественно Марголиным [47], который указал на роль колебаний давления, облегчающих проникновение горячих газов в поры твердого тела, и рассчитал оптимальную частоту этих колебаний.

Очаговое воспламенение

При оценке твердых взрывчатых веществ большое значение имеет чувствительность к удару и другим механическим воздействиям. Она является положительным качеством для ограниченного круга веществ, служащих для изготовления капсюлей-детонаторов и отрицательным — для всех остальных, уменьшая безопасность и затрудняя обращение с ними. Одним из важнейших технических испытаний твердых взрывчатых веществ является проба на копре на чувствительность к удару.

Блестящие экспериментальные исследования Боудена и его школы [26, 27] с достоверностью показали, что механизм взрыва от удара и трения связан с повышением температуры локальных очагов воспламенения («горячих точек»). Теория такого очагового воспламенения сложнее других разделов теории горения, так как она должна ответить на два независимых вопроса:

1) От чего зависит температура, развивающаяся в очаге вследствие механического воздействия.

2) Какой должна быть эта температура, чтобы вызвать воспламенение.

Первый вопрос выходит, собственно, за рамки теории горения; он имеет отношение к механике сплошных сред. Боуден и Иоффе [27] рассматривают три механизма образования горячих точек: адиабатическое сжатие газовых пузырьков; трение кристалликов друг об друга или о внешние тела и, наконец, вязкий нагрев при пластическом течении. Детальный расчет тепловыделения при подобных процессах затруднителен, но во всяком случае для второго механизма можно считать, что разогрев очага ограничива-

ется температурой плавления вещества. Болховитинов [28] предположил даже, что существенную роль играет повышение точки плавления под действием давления: взрыв наступает тогда, когда температура плавления достигает значения, достаточного для воспламенения. Как показали Боболев и Болховитинов [29], эта концепция находится в хорошем согласии с результатами экспериментального измерения температуры очагов.

Вопрос о теоретическом расчете температуры очагов, требуемой для воспламенения, относится к математической теории воспламенения и зажигания и будет рассмотрен ниже, в соответствующем разделе.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГОРЕНИЯ

Для реакций горения характерно выделение больших количеств энергии. Эта энергия лишь в редких случаях сразу переходит в равновесную тепловую энергию конечных продуктов реакции. В большинстве случаев сначала образуются активные промежуточные продукты: радикалы, свободные атомы, лабильные молекулы (например, перекиси), несущие избыточную химическую энергию. Лишь в последующих стадиях реакции они переходят в устойчивые конечные продукты. Эти особенности накладывают свой отпечаток на химический механизм и кинетику наиболее распространенных процессов горения. Важные для практики реакции горения имеют обычно сложную цепную кинетику. Химический механизм и кинетика таких процессов во многих случаях до конца пока не выяснены. При их изучении трудности, связанные со сложной кинетикой, и трудности, свойственные самой теории горения, накладываются друг на друга.

Модельные реакции и модельные схемы

Для выяснения принципиальных вопросов и проверки математических методов теории горения большое значение имеет исследование простейших по своей кинетике реакций горения. Такие реакции называются модельными. Простейшие из них — мономолекулярные реакции распада эндотермических соединений: закиси азота [30], азометана, этилазида [31], метилнитрата [32], нитрогликоля [33].

В качестве модельной цепной реакции с неразветвленными цепями используется реакция с хорошо изученной кинетикой: взаимодействие хлора с водородом [34, 35]. Сложные реакции экзотермического распада озона [36] и ацетилена [37] имеют в определенном диапазоне условий формальную кинетику, близкую к бимолекулярной. Окись азота, как эндотермическое соединение, способна распадаться с выделением тепла, и этот процесс в определенных условиях может протекать по типу горения. При этом

кинетика реакции в пламени распада оказывается бимолекулярной [38]. Реакция же окиси азота с водородом — единственная известная тримолекулярная реакция горения [39].

Наиболее изученной реакцией с разветвленными цепями является реакция водорода с кислородом [40]. Кинетике и явлениям горения гремучей смеси (как принято называть смесь водорода с кислородом) посвящено громадное количество работ. Это — основная модельная разветвленная цепная реакция.

В реакциях с участием сложных органических молекул число возможных промежуточных продуктов становится очень большим. Таковы наиболее важные в техническом отношении реакции горения — процессы окисления высших углеводородов [41]. Направить подобные процессы по определенному химическому пути удается только с помощью катализаторов, обладающих высокой специфичностью. В отсутствие подобных направляющих факторов процесс разветвляется по столь многим каналам, что точное количественное его описание становится неосуществимым. Для такого рода сложных процессов большую пользу могут принести модельные кинетические схемы, приближенно описывающие сложную и запутанную совокупность многообразных элементарных реакций последовательностью нескольких стадий. Каждая из этих стадий заменяет целую группу параллельных и последовательных реакций: участвующие в ней вещества не конкретизируются химически, но определяются только символически. Для каждой стадии подбирается простое кинетическое уравнение, приближенно выражающее ее кинетику. С примером подобной модельной схемы мы познакомимся ниже в применении к окислению углеводородов.

Реакция водорода с кислородом

В качестве модельной реакции с разветвляющимися цепями обычно используется реакция окисления водорода. Ее химический механизм наиболее хорошо изучен. Общепринятый сейчас механизм окисления водорода предложили впервые Льюис и Эльбе [42]. Детальная разработка его выполнена в основном трудами школы Семенова [40, 43].

Принципиальная схема реакции следует из простых химических соображений. Пусть в смеси $H_2 + O_2$ появились в качестве затравки свободные атомы водорода или кислорода. Очевидно, что должна возникнуть цепь реакций:

$$H + O_2 = OH + O, \qquad (I)$$
$$O + H_2 = OH + H, \qquad (II)$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

Реакции I и II образуют основную цепь. Эта цепь подобна на первый взгляд той, на которой основана реакция хлора или брома с водородом, но отличается от нее одной весьма важной особенно-

стью: ни один из продуктов не является конечным. Вместо устойчивых молекул здесь образуются радикалы гидроксила OH, которые вступают в дальнейшую реакцию:

$$OH + H_2 = H_2O + H. \qquad (III)$$

В результате этих реакций концентрация свободных атомов водорода нарастает в геометрической прогрессии. Свободные атомы и радикалы являются короткоживущими активными промежуточными продуктами реакции. Они быстро гибнут (рекомбинируют) на стенках сосуда или в объеме. Эти реакции быстрого обрыва цепей на стенке и в объеме записываются как

$$H + \text{стенка} = \frac{1}{2} H_2, \qquad (IV)$$

$$H + O_2 + M = HO_2 + M, \qquad (V)$$

где M — произвольная третья частица. Соответствующими реакциями для атома кислорода в первом приближении можно пренебречь, так как для него слишком велика вероятность продолжения цепи. Как видно из реакции V, обрыв цепей в объеме приводит не к стабильной молекуле, а к радикалу перекисного характера HO_2, который содержит еще избыточную химическую энергию и является долгоживущим активным промежуточным продуктом*. Этот радикал может участвовать в медленных реакциях продолжения цепи:

$$HO_2 + H_2 = H_2O_2 + H, \qquad (VI)$$

$$HO_2 + H_2 = H_2O + OH. \qquad (VIa)$$

Вследствие подобного рода реакций становится возможным медленное нарастание скорости суммарного процесса со временем. С точки зрения кинетики суммарного процесса реакции VI и VIa эквивалентны, так как в каждой из них малоактивный перекисный радикал рождает активную частицу, продолжающую цепь реакции. Выбор между ними может быть сделан только на основании прямого анализа реагирующей смеси на содержание перекиси водорода.

Для полного описания кинетики необходимо ввести еще разрушение перекисного радикала на поверхности стенок сосуда (медленный обрыв цепей)

$$HO_2 + \text{стенка} \rightarrow \text{гибель} \qquad (VII)$$

и автокаталитические процессы продолжения цепи:

$$HO_2 + H_2O = H_2O_2 + OH, \qquad (VIII)$$

$$HO_2 + H_2O_2 = H_2O + O_2 + OH. \qquad (VIIIa)$$

---

* Солями этого радикала могут считаться вполне устойчивые и хорошо изученные перекиси калия, рубидия и цезия: KO_2, RbO_2, CsO_2.

Реакции I—VIII объясняют все основные закономерности кинетики реакции и пределов воспламенения. При очень низких давлениях разветвление цепей ограничивается быстрым обрывом их на стенке по реакции IV. Повышение общего давления препятствует уходу атомов водорода на стенку, чем и объясняется нижний предел цепного воспламенения. В области между нижним и верхним пределами (полуостров воспламенения) концентрация атомов водорода экспоненциально нарастает со временем. При дальнейшем повышении давления разветвление цепей ограничивается быстрым обрывом их при тройных столкновениях в объеме (реакция V). Этим объясняется верхний предел цепного воспламенения. Выше верхнего предела химическая энергия аккумулируется в малоактивном перекисном радикале HO_2. Скорость суммарного процесса зависит при этом от реакций VI и VIII, приводящих к превращению его в более активные частицы. В частности, реакция VIII объясняет явление автокатализа конечным продуктом реакции — водой.

Это явление было обнаружено выше верхнего предела в работе Чиркова [44].

При дальнейшем повышении давления наблюдается так называемый третий предел воспламенения, природа которого может быть различной в зависимости от состояния поверхности стенок реакционного сосуда. С одной стороны, скорость автокаталитической реакции сильно возрастает с давлением, что может приводить к тепловому взрыву, как будет подробно показано в следующей главе. С другой стороны, с повышением давления возрастает роль реакций VI и VIII в сравнении с реакцией медленного обрыва цепей VII, что может привести к третьему пределу цепного воспламенения. Последний, однако, наблюдается только в условиях, когда реакция обрыва VII столь интенсивна, что не допускает теплового воспламенения. На скорость медленного обрыва сильно влияет состояние стенок сосуда. В частности, на поверхностях, покрытых различными солями (хлористый калий, бура и др.), гибель радикалов HO_2 идет с большой скоростью. В сосудах, обработанных этими солями, третий предел цепного воспламенения не перекрывается пределом теплового взрыва и может наблюдаться на опыте.

Разложение озона

Термическое разложение озона представляет собой реакцию с хорошо исследованной кинетикой, близкой к бимолекулярной. Процесс этот успешно использовался в качестве модельной реакции горения. Наиболее полное исследование принадлежит Пшежецкому и его сотрудникам [36]. Как выяснено ими, здесь протекают два параллельных процесса, соотношение между которыми зависит от разбавления озона посторонними газами. В концентри-

рованном озоне основную роль играет прямая бимолекулярная реакция:

$$2\,O_3 = 3\,O_2 \qquad (I)$$

с энергией активации около 18 *ккал*. В смеси, разбавленной посторонними частицами M, с ней конкурирует сложная реакция, состоящая из следующих стадий:

$$O_3 + M = O_2 + O + M, \qquad (II)$$

$$O + O_3 = 2\,O_2, \qquad (III)$$

$$O + O_2 + M = O_3 + M. \qquad (IV)$$

Энергия активации реакции II около 25 *ккал* и реакции III около 5 *ккал*. Возможно также участие энергетической цепи, идущей через возбужденные молекулы кислорода O_2^*:

$$O_2^* + O_3 = 2\,O_2 + O, \qquad (V)$$

$$O + O_3 = 2\,O_2^*, \qquad (VI)$$

$$O_2^* + M = O_2 + M^*, \qquad (VII)$$

но реальное значение энергетические цепи имеют, по-видимому, только при разложении озона в жидкой фазе.

Энергия активации у прямой реакции I ниже, чем у процесса, идущего через атомы кислорода. При стационарной концентрации атомов кислорода скорость процесса (II, III, IV) выражается как

$$W \equiv -\frac{d(O_3)}{dt} = \frac{2k_2k_3(M)(O_3)^2}{k_3(O_3) + k_4(O_2)(M)}.$$

В разбавленной смеси процесс будет идти, как реакция второго порядка с эффективной константой скорости:

$$k' = \frac{2k_2k_3}{k_4(O_2)},$$

т. е. с высокой энергией активации, но очень большим предэкспоненциальным множителем, который может превышать число двойных столкновений в 10^4—10^5 раз. При разбавлении озона инертными газами как энергия активации, так и предэкспоненциальный множитель резко возрастают при концентрации озона около 15%. В интервале концентраций озона от 15 до 70% скорость реакции может быть с удовлетворительной точностью представлена уравнением второго порядка:

$$W \approx 1{,}5 \cdot 10^{13}\, e^{-24500/RT}\,(O_3)^2 \text{ моль/см}^3 \cdot \text{сек}.$$

Реакция окиси углерода с кислородом

Окись углерода является не только важным компонентом таких технических горючих газов, как генераторный и водяной газы. Она играет еще очень большую роль как промежуточный продукт

в процессах горения твердого углеродистого топлива, газообразных и жидких углеводородов. Как мы увидим ниже, в кинетике углеводородных пламен даже и при избытке воздуха определяющей оказывается именно реакция окисления CO.

В механизме этой реакции фундаментальную роль играет малая примесь водяного пара. Горение сухой окиси углерода очень затруднено и не имеет никакого технического значения. При наличии водяного пара механизм окисления CO оказывается тесно связанным с механизмом окисления водорода. Основная реакционная цепь идет через радикалы гидроксила и атомы водорода:

$$OH + CO = CO_2 + H, \qquad (I)$$

$$H + O_2 = OH + O. \qquad (II)$$

Основная реакция быстрого обрыва цепей та же, что и в окислении водорода:

$$H + O_2 + M = HO_2 + M. \qquad (III)$$

За ней может следовать реакция медленного продолжения цепи:

$$HO_2 + CO = CO_2 + OH. \qquad (IV)$$

При достаточной концентрации водорода возможны и быстрые разветвления по тому же механизму, что и при окислении водорода:

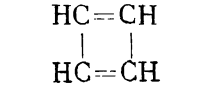
$$O + H_2 = OH + H. \qquad (V)$$

Стационарная скорость реакции зависит от механизма зарождения цепей, которое, по-видимому, связано с гетерогенными реакциями на поверхности стенок. Эти реакции, детальный механизм которых несуществен, сводятся к диссоциации воды на гидроксильные радикалы (вероятно, через перекись водорода). Скорость их пропорциональна концентрации воды и не зависит от концентрации кислорода. Так как кислород участвует как в реакции разветвления (II), так и в реакции обрыва цепей (III), то при высокой концентрации кислорода скорость суммарной реакции не зависит от нее. К этому выводу пришли Барский и Зельдович [45] с помощью анализа экспериментальных данных по скоростям распространения пламени. Он подтверждается прямыми экспериментальными данными Каржавиной [8], согласно которым в смесях, содержащих более 6% кислорода, скорость реакции практически не зависит от его концентрации и прямо пропорциональна концентрации CO.

Пламя распада ацетилена

Своеобразным и важным примером горения является взрывной распад ацетилена [37]. Ацетилен — соединение эндотермическое, разложение его на углерод и водород сопровождается большим положительным тепловым эффектом. Этот процесс может приводить

как к воспламенению, так и к распространению пламени. В чистом ацетилене в очень отчетливой форме наблюдается предел распространения пламени по начальному давлению. При давлениях, превышающих это значение, ацетилен становится взрывоопасным. Именно поэтому ацетилен хранится в баллонах не в чистом виде, а в виде раствора в ацетоне, которым пропитана пемза. Механизм взрывного распада ацетилена сложен. Образование углерода (сажи) и отщепление водорода оказывается конечным результатом целой серии процессов полимеризации и конденсации. Первая стадия — димеризация ацетилена; образующийся димер (полиген) имеет, по-видимому, структуру циклобутадиена:



Димеризация протекает по радикальному механизму, что доказывается как наличием периода индукции, так и торможением реакции окисью азота. Далее следует конденсация полигена в многоядерные ароматические углеводороды. При достаточно высокой температуре параллельно с прогрессивной поликонденсацией протекают процессы термической деструкции, дающие широкую гамму разнообразных продуктов преимущественно ароматического характера. При еще более высоких температурах высокомолекулярные углеводороды переходят в зародыши углерода и дальнейший распад происходит уже гетерогенным образом на поверхности этих зародышей, как топохимическая реакция. Для процессов воспламенения определяющей является стадия димеризации, кинетика которой хорошо изучена. Связь между этой кинетикой и условием самовоспламенения мы рассмотрим в следующей главе. Для распространения пламени определяющими являются процессы, происходящие в зоне пламени близ максимальной температуры горения. Здесь существенную, но пока еще мало выясненную роль могут играть гетерогенные топохимические процессы на поверхности углеродных зародышей.

Двухстадийное воспламенение и модельная схема окисления высших углеводородов

Для наиболее важных технических горючих — углеводородов с несколькими атомами углерода в молекуле — число возможных промежуточных продуктов окисления столь велико, что совершенно невероятно, чтобы процесс проходил по одной определенной кинетической схеме. Полный механизм реакций горения должен включать в этих случаях необозримое множество параллельных и последовательных стадий. Полное кинетическое описание процесса представляется на современном уровне наших знаний совершенно безнадежной задачей.

В подобных случаях приходится ограничиться качественным описанием кинетического механизма посредством модельной схемы. Каждая реакция такой схемы представляет символическое отображение целой совокупности элементарных процессов, а каждый химический символ в уравнениях реакций обозначает целую группу веществ, играющих одинаковую кинетическую роль. Такого рода модельная схема окисления высших углеводородов была предложена в нашей работе [49].

Наиболее замечательной особенностью процессов горения высших углеводородов является двухстадийное воспламенение, открытое и исследованное в работах Неймана и его сотрудников [50]. Это явление заключается в следующем. В определенной области температур и давлений возникает х о л о д н о е п л а м я, в котором реакции окисления не доходят до конца: в продуктах холоднопламенного окисления обнаруживается большое количество альдегидов, органических перекисей и других кислородосодержащих органических соединений. Сложность состава этих продуктов сразу же свидетельствует о невозможности описания процесса окисления одной определенной кинетической схемой. Область холоднопламенного окисления ограничена как по давлению, так и по температуре. В определенном температурном интервале суммарная кинетика реакций имеет отрицательный температурный коэффициент. В соответствии с этим, в определенном интервале критическое давление воспламенения уменьшается с понижением температуры. Таким образом, холодное пламя представляет собой самотормозящийся процесс горения. С другой стороны, область холодного пламени переходит непосредственно в область обычного горячего пламени. В определенной области значений параметров сначала происходит холоднопламенное воспламенение, а затем холодное пламя самопроизвольно переходит в горячее (отсюда и термин «двухстадийное воспламенение»).

Вся описанная картина явлений может быть объяснена модельной кинетической схемой, предложенной в нашей работе [49]. В этой схеме участвуют два активных промежуточных продукта X и Y. Под активным при этом понимается всякий продукт, скорость образования которого возрастает с увеличением его концентрации, независимо от механизма такого ускорения: это может быть как цепная реакция с разветвляющимися цепями, так и любой другой автокаталитический процесс. Основная особенность предлагаемой схемы в том, что продукт X образуется автокаталитическим образом из исходных веществ, а продукт Y — также автокаталитически — из продукта X. Схему реакции можно символически выразить следующими уравнениями:

$$A + X = B + 2X, \qquad (I)$$

$$X + Y = B + 2Y, \qquad (II)$$

$$A + Y = B, \qquad (III)$$

где A — исходные вещества; B — конечные продукты реакции. Каждый из процессов I и II может, конечно, протекать не в один реакционный акт, а представлять собою последовательность реакций, например разветвляющуюся цепь. В работе [49] было уже подчеркнуто, что каждый из символов X и Y изображает не одну определенную молекулу, а целую совокупность промежуточных продуктов, играющих одинаковую кинетическую роль. На основании работ Неймана [50] нужно считать, что роль продукта X играют молекулы или радикалы перекисного, а роль продукта Y — альдегидного характера. Имеющиеся в литературе критические замечания по адресу нашей схемы относятся только к определенным конкретным гипотезам о химической природе веществ X и Y и потому бьют мимо цели. Так, Соколик [21] отмечает, что распад перекисей дает только формальдегид, в то время как активную роль в холоднопламенном процессе играет ацетальдегид, являющийся продуктом распада не устойчивых перекисей, а перекисных радикалов. Но это означает только то, что X символизирует не конкретную молекулу, а один из этапов сложной кинетической схемы. Исследования химического механизма окисления углеводородов [41] приводят к выводу, что первой стадией является образование перекисных радикалов типа $R-O-\dot{O}$, которые изомеризуются в радикалы типа $R_1-O-O-\dot{R}_2$; второй стадией является распад последних на альдегиды и активные радикалы типа $R-O$, которые продолжают цепь. Для справедливости нашей схемы необходимо только, чтобы обе стадии имели автокаталитическую кинетику.

Интересной особенностью нашей схемы является периодический характер протекания процесса в холодном пламени, на чем мы подробно остановимся в главе X. Своеобразная форма области воспламенения углеводородов, наблюдавшаяся Нейманом [50] и другими исследователями, полностью объясняется нашей схемой, если в нее ввести еще дополнительно реакцию неавтокаталитического распада продукта X:

$$X = Y + B. \qquad (IV)$$

Тогда кинетические уравнения будут иметь вид:

$$\frac{d(X)}{dt} = k_1(A)(X) - k_2(X)(Y) - k_4(X),$$

$$\frac{d(Y)}{dt} = k_2(X)(Y) - k_3(Y).$$

При малых значениях (Y) предел холоднопламенного воспламенения дается приближенно условием:

$$k_1(A) = k_4.$$

Это условие и дает нижнюю границу области холоднопламенного окисления по температуре. Влияние диаметра сосуда и при-

меси инертных газов легко объясняется, если принять, что реакция IV происходит частично или полностью на стенках сосуда.

При больших значениях (Y) производная $d(X)/dt$ меняет знак вблизи критического значения:

$$(Y) = \frac{k_1}{k_2} A.$$

Процесс принимает периодический характер, и концентрация колеблется вокруг критического значения. Если энергия активации у процесса II больше, чем у I, то критическая концентрация (Y) уменьшается с температурой. Это значит, что при повышении температуры глубина процесса холоднопламенного окисления уменьшается, холодное пламя вырождается. Иногда это явление называют верхней границей области холоднопламенного окисления по температуре, но, как было отмечено уже в [49], оно не должно иметь характер критического условия. Рассмотренные кинетические закономерности определяют характер явлений самовоспламенения углеводородов. Для протекания реакций в горячем пламени существенны совсем другие химические стадии процесса.

Кинетика реакций в углеводородных пламенах и догорание окиси углерода

Скорость распространения пламени определяется завершающей стадией реакции, которая протекает при максимальной температуре горения. Теория горения углеводородов сильно упрощается тем, что у различных углеводородных горючих завершающая стадия одинакова: ею оказывается догорание окиси углерода, образующейся в начальной стадии горения, но сохраняющейся до последней его стадии. Измерениями Фридмана и др. [51] показано, что пока в смеси еще присутствуют углеводороды, окисление CO идет в 5—6 раз медленнее, чем в пламени чистой окиси углерода. Такое тормозящее действие углеводорода на окисление CO, согласно Соколику [21, стр. 206], может быть объяснено тем, что атомы водорода, ведущие цепь окисления CO, уничтожаются молекулами углеводорода с образованием алкильных радикалов по реакциям типа:

$$C_n H_{2n+2} + H = C_n H_{\overline{2n+1}} + H_2.$$

Подобные экзотермические реакции протекают с большей вероятностью, чем эндотермический процесс:

$$H + O_2 = OH + H,$$

участвующий в цепной реакции окисления окиси углерода. Поэтому углеводороды обрывают цепь окисления CO. В результате окись углерода, образующаяся при горении, накапливается в системе вплоть до полного исчерпания исходного углеводорода.

Далее следует стадия догорания окиси углерода, продолжительностью которой определяется полное время реакции в зоне пламени. Таким образом оказывается, что скорости распространения всех углеводородных пламен определяются кинетикой одной общей реакции: догорания окиси углерода. Кинетические характеристики у них всех оказываются общими.

МЕТОДЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

Квазилинейные уравнения

Математическая теория горения имеет дело с комбинацией уравнений химической кинетики, с одной стороны, теплопроводности и диффузии — с другой. Скорость реакции всегда зависит от температуры существенно нелинейным образом (обычно по закону Аррениуса). Эта нелинейность является важнейшей характерной особенностью явлений горения; без нее исчезают критические условия и теряет смысл самое понятие горения. Отсюда следует, что в отличие от многих других разделов прикладной физики, в теории горения полная линеаризация уравнений недопустима. Теория горения имеет дело с дифференциальными уравнениями, в которые искомая функция (температура) входит существенно нелинейным образом, но ее производные входят линейно. Такие уравнения в математике называются к в а з и л и н е й н ы м и. Общие сведения о квазилинейных уравнениях и их приложениях можно найти в обзоре Гельфанда [52]. Один из разделов этого обзора, составленный Баренблатом, содержит прекрасное изложение основ теории горения с чисто математической точки зрения.

Исходным в теории горения является нестационарное уравнение теплопроводности в среде с непрерывно распределенными источниками тепла:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_i C_i H_i\right) = -\operatorname{div}\mathbf{q} + q', \qquad \text{(VI, 1)}$$

где H — теплосодержания компонентов смеси; C — их концентрации; $\mathbf{q}$ — тепловой поток; q' — плотность источников тепла. Наиболее общий и точный вид уравнения получится, если для теплового потока подставить выражение (IV,37). В теории горения источником тепла является тепловыделение химической реакции, основное свойство которой заключается в том, что скорость ее экспоненциально зависит от температуры по закону Аррениуса. Поэтому плотность источников тепла записывается в виде

$$q' = Qze^{-E/RT}, \qquad \text{(VI,2)}$$

где Q — тепловой эффект реакции; E — энергия активации, которая полагается достаточно большой. Основное допущение, на

котором основывается вся теория горения, заключается в том, что скорость горения зависит от температуры сильнее, чем от всех других параметров. Тепловой эффект реакции также должен быть велик. При этом диффузионной теплопроводностью можно пренебречь. Тогда тепловой поток выразится как

$$\mathbf{q} \approx -\lambda \operatorname{grad} T + \sum_i \mathbf{j}_i H_i, \qquad \text{(VI, 3)}$$

где $\mathbf{j}_i$ — потоки веществ. В дальнейшем мы будем пользоваться более простой записью в форме (1.10а):

$$\mathbf{q} \approx -\lambda \operatorname{grad} T + c_p \rho \mathbf{v} T, \qquad \text{(VI, 4)}$$

где c_p — средняя массовая теплоемкость смеси при постоянном давлении, которая полагается постоянной. По определению теплоемкости:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\sum_i C_i H_i\right) = c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t}.$$

В этих допущениях из (VI, 1) получается основное уравнение теории горения:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T - c_p \rho \mathbf{v} T) + Q z e^{-E/RT}. \qquad \text{(VI, 5)}$$

Скорость $\mathbf{v}$ должна, вообще говоря, даваться уравнениями газодинамики, решаемыми совместно с уравнением теплопроводности. Подобная газодинамическая теория горения выходит за рамки настоящей книги. Нас будут интересовать две простейшие проблемы: воспламенение и стационарное распространение пламени. В задачах о воспламенении среда считается неподвижной, и уравнение принимает вид:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + Q z e^{-E/RT} \qquad \text{(VI, 6)}$$

или, пренебрегая зависимостью теплопроводности от температуры:

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T + Q z e^{-E/RT}. \qquad \text{(VI, 7)}$$

В задачах об одномерном распространении пламени ищется стационарный режим, распространяющийся параллельно самому себе с постоянной скоростью w. Здесь удобно выбрать систему координат, связанную с пламенем. В этой системе фронт пламени неподвижен, а исходная смесь продувается через него с постоянной скоростью w. В стационарном состоянии частные производные по времени равны нулю, и (VI,5) обращается в уравнение рас-

пространения пламени:

$$\frac{d}{dx}\lambda\frac{dT}{dx} - c_p\rho w\frac{dT}{dx} + Qze^{-E/RT} = 0, \qquad \text{(VI, 8)}$$

где x возрастает в направлении скорости w.

То же уравнение можно, конечно, получить и в системе отсчета, в которой газ покоится (v = 0), если искать режим, в котором все величины зависят только от одной комбинации координаты и времени:

$$\xi = x + wt.$$

Теплоотдача стенкам и потеря тепла излучением в уравнении (VI,8) не учитываются. Они будут рассмотрены ниже, в связи с теорией пределов распространения пламени. В теории горения температурная зависимость скорости реакции является основной и всеми остальными температурными зависимостями в сравнении с нею можно пренебречь. На этом основании пренебрегают зависимостью теплопроводности от температуры и записывают (VI,8) в виде

$$a\frac{d^2T}{dx^2} - w\frac{dT}{dx} + \frac{Q}{c_p\rho}ze^{-E/RT} = 0, \qquad \text{(VI, 9)}$$

где a — температуропроводность смеси. В дальнейшем мы убедимся, что вследствие сильной температурной зависимости скорости реакции значения всех физических констант в теории горения должны браться при максимальной температуре горения. Для упрощения записи удобно ввести теоретическую максимальную температуру реакции, рассчитанную в допущении постоянной теплоемкости:

$$T_m = T_0 + \frac{Q}{c_p\rho}C_1^0. \qquad \text{(VI, 10)}$$

Здесь T_0 — начальная температура; c_p — средняя массовая теплоемкость смеси при постоянном давлении; ρ — плотность; Q — тепловой эффект реакции; C_1^0 — начальная концентрация недостающего компонента смеси; при этом тепловой эффект и скорость реакции должны быть рассчитаны на моль этого же компонента. Время реакции τ_r как функция температуры определяется посредством соотношения

$$\frac{C_1^0}{\tau_r} = ze^{-E/RT}. \qquad \text{(VI, 11)}$$

Это — время, за которое выгорело бы все наличное количество недостающего компонента смеси, если бы скорость реакции не менялась по причине выгорания. Компоненты, находящиеся в избытке, не выгорают полностью; их конечные концентрации определяются стехиометрией.

После введения величин T_m и τ_r уравнение распространения пламени записывается как

$$a\frac{d^2T}{dx^2} - w\frac{dT}{dx} + \frac{T_m - T_0}{\tau_r} = 0. \qquad \text{(VI, 12)}$$

Исследование и решение этих уравнений и составляет содержание математической теории горения.

Подобие полей концентраций и поля температуры

В рассмотренных уравнениях не учитывалась диффузия. Но в простейших случаях удается привести уравнения диффузии реагирующих веществ к виду, тождественному с уравнением теплопроводности [53]. Такое преобразование становится возможным, если пренебречь разницей между коэффициентами диффузии компонентов и коэффициентом температуропроводности смеси. Для газов эти величины всегда одного порядка; если же компоненты смеси мало отличаются по молекулярному весу, то все коэффициенты диффузии с достаточной точностью можно считать равными коэффициенту температуропроводности смеси. Пусть предэкспоненциальный множитель z скорости реакции произвольным образом зависит от концентраций реагирующих веществ C_i. Тогда вместе с уравнением теплопроводности (VI,12) мы должны рассматривать систему уравнений диффузии для каждого из веществ, от которых зависит скорость реакции. Для точного решения задачи следовало бы воспользоваться общей системой уравнений многокомпонентной неизотермической диффузии, рассмотренной нами в главе IV. Однако если компоненты смеси мало отличаются по молекулярным весам, то термодиффузия несущественна и коэффициенты диффузии близки, т. е., согласно формуле (IV, 69), обеспечивается применимость приближения независимой диффузии. В этих условиях уравнение диффузии для каждого из реагирующих веществ может быть записано как

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i\Delta C_i - \operatorname{div} \mathbf{v} C_i \pm z_i e^{-E_i/RT}, \qquad \text{(VI, 13)}$$

где знак плюс относится к продуктам реакции, знак минус — к исходным веществам; z_i и E_i определяются, вообще говоря, кинетикой реакций. Для веществ, связанных стехиометрическими соотношениями, кинетика становится общей, и для них уравнения диффузии принимают вид:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i\Delta C_i - \operatorname{div} \mathbf{v} C_i - \frac{\nu_i}{\nu_1} z e^{-E/RT}, \qquad \text{(VI, 14)}$$

где z и E общие для всех веществ; ν — стехиометрические коэффициенты; индексом 1 обозначен компонент смеси, на моль ко-

торого рассчитана кинетика реакции. Эти уравнения применимы не только к исходным веществам, но и к конечным продуктам реакции, причем стехиометрические коэффициенты считаются положительными для исходных веществ и отрицательными для конечных продуктов реакции. К промежуточным продуктам уравнения (VI,14) неприменимы, так как они не связаны стехиометрическими соотношениями. Для стационарного одномерного распространения пламени уравнения (VI,14) примут вид:

$$D_i \frac{d^2C_i}{dx^2} - w \frac{dC_i}{dx} - \frac{\nu_i}{\nu_1} z e^{-E/RT} = 0 \qquad \text{(VI, 15)}$$

или, если ввести время реакции (VI,11):

$$D_1 \frac{d^2C_1}{dx^2} - w \frac{dC_1}{dx} - \frac{C_1^0}{\tau_r} = 0, \qquad \text{(VI, 16)}$$

$$D_i \frac{d^2C_i}{dx^2} - w \frac{dC_i}{dx} - \frac{\nu_i}{\nu_1} \frac{\Delta C_i^0}{\tau_r} = 0. \qquad \text{(VI, 17)}$$

Здесь ΔC° — изменение концентрации данного компонента при полном завершении реакции; для недостающего компонента $\Delta C_1^\circ \equiv C_1^\circ$.

При $D = a$ все уравнения станут тождественными, если разделить уравнение теплопроводности на $(T_m - T_0)$, а уравнения диффузии на $\nu_i/\nu_1 \Delta C_i^\circ$. Чтобы и граничные условия стали тождественными, нужно за нуль температуры выбрать T_0, за нуль концентрации C_i°, отсчитывая концентрации исходных веществ в обратную сторону. Вся совокупность уравнений теплопроводности и диффузии сводится, таким образом, к одному уравнению:

$$a \frac{d^2\eta}{dx^2} - w \frac{d\eta}{dx} + \frac{1}{\tau_r} = 0, \qquad \text{(VI, 18)}$$

где

$$\eta = \frac{T - T_0}{T_m - T_0} = \frac{\nu_1}{\nu_i} \frac{C_i^0 - C_i}{\Delta C_i^0} = \frac{C_1^0 - C_1}{C_1^0}. \qquad \text{(VI, 19)}$$

Величина η меняется от нуля до единицы.

Если скорость реакции зависит только от температуры и концентраций веществ, связанных стехиометрическими соотношениями, то она может быть представлена как функция от одной переменной η. Тогда распространение пламени полностью описывается одним уравнением (VI,18), где $\tau_r = \tau_r(\eta)$. В этом и заключается принцип подобия концентрационных и температурных полей. Если в соотношениях (VI, 19) от температуры T_m перейти обратно к тепловому эффекту реакции, то они примут вид:

$$c_p \rho (T - T_0) = Q \frac{\nu_1}{\nu_i} \frac{C_1^0}{\Delta C_i^0} (C_i^0 - C_i) = Q (C_1^0 - C_1). \qquad \text{(VI, 20)}$$

Дифференцирование (VI,20) дает:

$$\frac{d}{dx}(QC_1 + c_p\rho T) = 0, \qquad \text{(VI,21)}$$

где x — координата в направлении распространения. Напомним, что тепловой эффект Q отнесен к одному молю вещества, обозначенного индексом 1, и что c_p есть средняя теплоемкость смеси при постоянном давлении.

Следовательно, результат (VI,21) имеет следующий смысл: полное теплосодержание (энтальпия) смеси, т. е. сумма физического тепла и химической энергии сохраняет в зоне горения постоянное значение. Иными словами, свойства смеси меняются в зоне горения по такому же закону, как при адиабатическом протекании реакции.

Следует подчеркнуть, что этот результат отнюдь не является просто следствием закона сохранения энергии: в зоне горения происходит как передача тепла, так и передача вещества. Нет также необходимости вводить принцип постоянства полной энтальпии в качестве специального допущения теории, как это иногда делается в литературе. Из приведенного вывода явствует, что этот принцип представляет просто другую форму принципа подобия концентрационных и температурных полей и выводится прямо из уравнений теплопроводности и диффузии при вполне определенных физических условиях.

Эти условия заключаются, во-первых, в равенстве всех коэффициентов диффузии и коэффициента температуропроводности смеси и, во-вторых, в том, чтобы скорость реакции зависела, кроме температуры, только от концентраций веществ, связанных стехиометрическими соотношениями. В случае реакций с простой кинетикой таковыми являются только исходные вещества. Принцип подобия полей (или постоянства энтальпии) применим также и к случаям, когда скорость реакции зависит от концентраций конечных продуктов. Сюда относятся обратимые реакции и автокатализ конечным продуктом. Но этот принцип непригоден для всех случаев автокатализа промежуточными продуктами, т. е. для цепных реакций.

Пренебрежение начальной скоростью реакции и метод разложения экспонента

Как и большинство физических теорий, теория горения может быть построена только, если принять определенные разумные приближения. Наиболее общее из них заключается в том, что протекание реакции рассматривается только как результат обратной связи, т. е. нагрева или автокатализа. В исходном состоянии реакционная смесь полагается инертной и принимается, что реакция начинается только после того, как повысится температура или

появятся активные продукты. Если не прибегнуть к этому приближению, то нельзя будет говорить о стационарных состояниях или стационарных процессах. Согласно основному закону химической кинетики — закону Аррениуса — скорость химической реакции никогда не обращается в нуль. Она только экспоненциально падает с понижением температуры. Следовательно, как бы низка ни была начальная температура смеси — эта смесь все равно должна прореагировать за достаточно длительный промежуток времени.

Если не пренебречь скоростью реакции при начальной температуре, то начальное состояние нельзя считать стационарным. Допустив же, что скорость реакции обращается в нуль точно при начальной температуре, мы пришли бы к выводу, что начальное состояние должно быть стационарным, но неустойчивым, так как равновесие нарушится от сколь угодно малого начального импульса. Поэтому для построения теории горения необходимо пренебречь скоростью реакции не только при начальной температуре, но и в конечном интервале температур выше нее. К этому вопросу мы еще вернемся подробнее в главе VIII.

По вопросу о пренебрежении скоростью реакции при низких температурах появилась в последние годы довольно обширная литература. Предлагались более или менее сложные рецепты для построения теории без этого приближения (фиктивные «пламедержатели» и т. п.). Едва ли этот вопрос нуждается в столь возвышенных изысканиях. Гораздо поучительнее простая численная оценка. Возьмем для примера реакцию с энергией активации 30 *ккал/моль* — значение довольно типичное для реакций горения. Примем как типичные значения для температуры горения $T_m = 2000°$ К и для начальной температуры $T_0 = 300°$ К. Скорости реакции при этих температурах будут относиться как

$$\frac{e^{-\frac{30000}{RT_m}}}{e^{-\frac{30000}{RT_0}}} \approx 4 \cdot 10^{18}.$$

Если при температуре горения реакция протекает за микросекунду, то при начальной температуре для нее потребуется около 100 000 лет! При типичной скорости распространения пламени $w = 0{,}4$ *м/сек* толщина зоны горения составит 0,4 микрона, а длина трубы, на которой скажется выгорание при начальной температуре,— 1,6 миллиардов километров!

Наименьшая энергия активации, при которой можно еще говорить о явлениях горения, порядка 20 *ккал/моль*. Если сохранить остальные данные из предыдущего примера, то отношение скоростей уменьшится в миллион раз. Допустимое время хранения смеси при начальной температуре будет в этом случае порядка месяца, что нам уже не кажется неизмеримо большим. Но чтобы выгорание при начальной температуре сказалось на про-

цессе распространения пламени, длина трубы должна быть больше расстояния, которое пламя пройдет за это время, т. е. больше 1600 *км*. Ясно, что для реакций с энергией активации порядка или больше 20 *ккал/моль* вполне оправдано пренебрежение скоростью реакции не только при начальной температуре, но и при всех температурах значительно ниже температуры горения.

Отсюда следует важный вывод, что нет необходимости пользоваться температурной зависимостью скорости реакции в широком интервале температур. Вполне допустимо использование приближенного выражения, правильно описывающего эту зависимость в узком интервале температур. Однако если просто разложить скорость реакции в ряд по степеням разности температур, то потеряется самая характерная особенность явлений горения: способность реакции к экспоненциальному самоускорению.

Для количественного описания явлений горения разумное приближение дает предложенный автором настоящей книги м е т о д р а з л о ж е н и я э к с п о н е н т а [54]. В этом методе разложение в ряд производится в показателе формулы Аррениуса при сохранении ее экспоненциального характера. Для этого величина, стоящая в показателе формулы Аррениуса, представляется в виде

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{R(T_* + \Delta T)} = \frac{E}{RT_*}\,\frac{1}{1+\frac{\Delta T}{T_*}} \approx \frac{E}{RT_*} - \frac{E}{RT_*^2}\Delta T. \qquad \text{(VI,22)}$$

После этого зависимость скорости реакции от температуры принимает приближенный вид:

$$e^{-\frac{E}{RT}} \approx e^{-\frac{E}{RT_*}} \cdot e^{\theta}, \qquad \text{(VI,23)}$$

где θ — безразмерная разность температур:

$$\theta = \frac{E}{RT_*^2}\Delta T = \frac{E}{RT_*^2}(T - T_*). \qquad \text{(VI,24)}$$

За температуру T_* выбирается та температура, вблизи которой происходит реакция. В задаче о самовоспламенении — это начальная температура T_0, в задачах о распространении горения — максимальная температура пламени T_m. В задачах о вынужденном воспламенении за T_* приходится даже принимать неизвестную ранее температуру смеси в момент воспламенения, которая находится в ходе расчета.

Вблизи температуры T_* формула (VI,23) представляет хорошее приближение к закону Аррениуса, в котором сохраняются все основные особенности явлений горения. В то же время она гораздо проще в математическом отношении. Важно не только то, что метод разложения экспонента позволяет получать в замкнутом виде приближенные решения ряда задач, для которых при

точном законе Аррениуса применимы только численные методы. Введение безразмерной разности температур по формуле (VI, 24) приносит большую пользу и при численном решении задач теории горения, позволяя отделить существенные зависимости от второстепенных. Для этого, сохраняя точный вид закона Аррениуса, записывают его через переменную θ, используя очевидное тождество:

$$\frac{1}{1+\frac{\Delta T}{T}} = 1 - \frac{\frac{\Delta T}{T}}{1+\frac{\Delta T}{T}}.$$

С помощью этого тождества вместо приближенного разложения (VI,22) получается точное равенство:

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{RT_*} - \frac{\theta}{1+u_*\theta}, \qquad \text{(VI,22a)}$$

и точное выражение закона Аррениуса записывается в виде

$$e^{-\frac{E}{RT}} = e^{-\frac{E}{RT_*}} \cdot e^{\frac{\theta}{(1+u_*\theta)}}, \qquad \text{(VI,23a)}$$

куда входит новый безразмерный параметр:

$$u_* = \frac{RT_*}{E}.$$

При малых значениях этого параметра точное выражение (VI,23а) стремится к приближенному виду (VI,23). Применимость метода разложения экспонента проверяется по слабой зависимости результатов расчета от параметра u_*. В теории горения эта зависимость является второстепенной.

ЗАДАЧИ И РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ

В настоящей главе мы дадим общий обзор простейших задач теории горения и полученных результатов. При этом основное внимание будет уделено безразмерным параметрам, позволяющим сформулировать обобщенные зависимости. Удачный выбор безразмерных параметров имеет большое значение, позволяя не только упростить решение математических задач, но и выявить физические законы, как это будет показано ниже на конкретных примерах. Детальный анализ отдельных задач будет дан в двух следующих главах.

Все задачи о воспламенении и зажигании в неподвижной среде сводятся к решению квазилинейного уравнения в частных производных (VI,6) или (VI,7), что может быть сделано только с помощью быстродействующих вычислительных машин. В литературе имеется ряд таких решений, на которых мы остановимся ниже. Приближенные методы решения задачи имеют фундаментальное значение не только для сокращения вычислительной работы, но и для понимания принципиальных вопросов.

Решение уравнения в частных производных содержит слишком подробную информацию. Оно дает ход температуры со временем в каждой точке пространства. Очевидно, что при протекании экзотермической реакции температура должна возрастать до тех пор, пока теплоотвод или выгорание исходных веществ не положат предел этому возрастанию. Только после введения разумных приближений специфика явлений горения выделяется из этой общей, довольно мало содержательной картины неизотермического протекания химической реакции. Подобная ситуация типична для многих задач теоретической физики. Приближенные методы не только упрощают вычисления, но и позволяют ввести ряд важных физических понятий.

Вместо решения уравнения в частных производных при рассмотрении явлений воспламенения и зажигания широко используются два упрощенных метода: стационарный и нестационарный.

Стационарная теория теплового взрыва

В первом из них ищется стационарное распределение температуры (или концентрации активного продукта для цепного воспламенения) в заданных граничных условиях. При этом в уравнениях (VI,6) или (VI,7) опускается производная по времени и получается стационарное уравнение теории теплового воспламенения:

$$\operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T = -Qze^{-\frac{E}{RT}} \qquad \text{(VI,25)}$$

или при постоянной теплопроводности:

$$\Delta T = -\frac{Q}{\lambda} ze^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(VI,26)}$$

Критическими условиями считаются те, при которых становится невозможным стационарное распределение температуры в реагирующей смеси. При этом большое значение приобретает вопрос о надлежащем методе преобразования уравнения к безразмерным величинам.

Можно указать два способа введения безразмерных величин: один, исходящий из точного вида закона Аррениуса, и другой,

использующий метод разложения экспонента. В первом методе роль безразмерной температуры играет фигурирующая в законе Аррениуса величина

$$u = \frac{RT}{E}.$$

Во втором методе безразмерная температура определяется формулой (VI,24). Если в задаче имеется характерный линейный размер r, то за безразмерные координаты в обоих случаях берутся

$$\xi = \frac{x}{r},$$

где x — обычные координаты. Безразмерный оператор Лапласа:

$$\Delta_\xi = r^2\Delta.$$

В первом методе преобразования к безразмерным величинам уравнение (VI,26) принимает вид:

$$\Delta_\xi u = -\frac{Q}{\lambda}\frac{R}{E}r^2 z e^{-\frac{1}{u}}, \qquad \text{(VI,27)}$$

Уравнение содержит один безразмерный параметр:

$$\nu = \frac{Q}{\lambda}\frac{R}{E}r^2 z.$$

Но в граничных условиях всегда содержится характерная температура T_*, дающая второй безразмерный параметр:

$$u_* = \frac{RT_*}{E}.$$

Решение уравнения (VI,27), удовлетворяющее граничным условиям, должно иметь вид:

$$u = f(\xi, \nu, u_*), \qquad \text{(VI,28)}$$

дающий безразмерную температуру u как функцию от безразмерных координат с двумя безразмерными параметрами: ν и u_*. Условия, когда такое стационарное распределение становится невозможным, должны иметь вид:

$$\nu = f(u_*), \qquad \text{(VI,29)}$$

если никакие дополнительные параметры не содержатся в граничных условиях. Для простейшей задачи о тепловом воспламенении вид функции f в (VI,29) пытались найти аналитически Тодес и Конторова [55]. Однако при этом получаются весьма громоздкие результаты, которые не только не могут быть применены для численных расчетов, но и не дают возможности делать какие-либо качественные выводы.

В рассмотренном методе выбор безразмерных параметров никак не отражает характерных особенностей явлений горения.

Для того чтобы можно было говорить о горении, должно быть выполнено условие:

$$u_* \equiv \frac{RT_*}{E} \ll 1.$$

Разумно искать предельный вид решения при $u_* \to 0$; получаемые при этом результаты не только гораздо проще, но в них и гораздо резче выступают специфические черты, свойственные именно явлениям горения. Для того чтобы перейти к искомому предельному случаю, следует воспользоваться методом разложения экспонента. Подставляя в уравнение (VI,26) вместо аррениусовского экспонента его приближенное значение (VI,23) и переходя к безразмерной температуре θ, определяемой формулой (VI,24), получаем безразмерное уравнение:

$$\Delta_\xi \theta = -\frac{Q}{\lambda}\frac{E}{RT_*^2} r^2 z e^{-\frac{E}{RT_*}} \cdot e^{\theta}. \qquad \text{(VI,30)}$$

Уравнение содержит один безразмерный параметр, который мы обозначили посредством δ:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda}\frac{E}{RT_*^2} r^2 z e^{-\frac{E}{RT_*}}. \qquad \text{(VI,31)}$$

В этом параметре собраны все величины, существенные для задач теплового воспламенения и зажигания. Уравнение при этом приобретает простой вид:

$$\Delta_\xi \theta = -\delta e^{\theta}. \qquad \text{(VI,32)}$$

Решение уравнения (VI,32), представляющее стационарное распределение температур, должно иметь вид:

$$\theta = f(\xi, \delta) \qquad \text{(VI,33)}$$

с одним параметром δ. Условие, когда такое стационарное распределение температур перестает быть возможным, есть критическое условие воспламенения. В простейших задачах граничное условие имеет простой вид: $\theta = 0$ на поверхности и критическое условие сводится к

$$\delta = \text{Const} = \delta_{кр}, \qquad \text{(VI,34)}$$

так как ни в уравнении, ни в граничных условиях никакие другие параметры, кроме δ, не содержатся. Если условия опыта при подстановке их в выражение (VI,31) дадут значение δ меньше критического, то должно установиться стационарное распределение температур вида (VI,33). В противном случае должен произойти взрыв.

Критическое значение δ зависит от геометрической формы сосуда и может быть найдено либо путем численного интегрирования уравнения (VI,32), либо в простейших случаях аналитиче-

ски. Математические свойства уравнения (VI,32) и методы его решения будут рассмотрены в следующей главе. Там будет показано, что в простейшей задаче о самовоспламенении для бесконечного цилиндрического сосуда критическое значение δ выражается целым числом: $\delta_{кр} = 2$, а для сферического сосуда оказывается трансцендентным числом: $\delta_{кр} \cong 3{,}32$. Очевидное преимущество параметра δ заключается в том, что в него входит скорость реакции при характерной температуре T_*, в то время как параметр ν содержал предэкспоненциальный множитель — величину, для рассматриваемой задачи не характерную. Иначе можно сказать, что в методе разложения экспонента мы более удачным образом выбираем масштаб температур. В первом методе роль масштаба температур играла величина E/R. В типичных процессах горения этот масштаб непомерно велик (порядка 10 000°). В методе разложения экспонента, как видно из формулы (VI,24), масштабом для разностей температур служит величина RT_*^2/E, которая действительно характеризует порядок величины возникающих разностей температур. В самом деле, если написать распределение температур (VI,33) в размерном виде, то оно выразится как

$$T - T_* = \frac{RT_*^2}{E} f(\xi, \delta).$$

Естественно предположить, что вблизи взрывного предела безразмерная функция f порядка единицы; как мы увидим в следующей главе, это предположение подтверждается численным расчетом. Это значит, что разности температур, которые могут иметь место перед воспламенением или зажиганием, порядка RT_*^2/E. В частности, для теплового самовоспламенения, где за T_* принимается начальная температура T_0, максимальный разогрев в стационарном режиме под взрывным пределом порядка RT_0^2/E. Таким образом, для реакций с большой энергией активации $E \gg RT_*$ оправдывается допущение:

$$\Delta T \ll T_*,$$

на котором основано разложение (VI,22).

Мы видим, что метод разложения экспонента действительно позволил нам найти предельный вид условия (VI,29) при $u_* \to 0$. Сопоставляя с (VI,31) и (VI,34), находим, что в этом предельном случае условие (VI,29) должно стремиться к виду:

$$\frac{\nu}{u_*^2} e^{-\frac{1}{u_*}} = \text{Const} = \delta_{кр}.$$

Только этот предельный случай и имеет смысл в теории горения. Если RT_* не мало в сравнении с E, то ничего не останется от характерной картины явлений горения; нужно будет говорить про-

сто о неизотермическом протекании химической реакции, предельным случаем которого при $RT_* \ll E$ является горение.

Преимущества метода разложения экспонента проистекают от того, что он позволяет устранить добавочные параметры из граничных условий. В результате решение, полученное этим методом, содержит всего один безразмерный параметр, и для получения критического условия нужно в заданной геометрии найти только одно постоянное число.

Рассмотренная чисто кондукционная теория может применяться при достаточно низких давлениях и малых размерах сосуда, когда влиянием конвекции можно пренебречь. В условиях, где становится существенной свободная конвекция, в решение, как известно из теории конвекции, входит еще один безразмерный параметр, который называют критерием Грасгофа:

$$\mathrm{Gr} = \frac{gd^3}{a^2}\frac{\Delta T}{T_*}.$$

Но в задачах о воспламенении и зажигании, как мы видели,

$$\frac{\Delta T}{T_*} \sim \frac{RT_*}{E},$$

а все критерии подобия определяются с точностью до множителей порядка единицы.

Для интересующих нас задач, таким образом, мы можем определить критерий Грасгофа как

$$\mathrm{Gr} = \frac{gd^3}{a^2}\frac{RT_*}{E}$$

и общий вид критического условия с учетом конвекции записать как

$$\delta_{\text{кр}} = f(\mathrm{Gr}). \qquad \text{(VI,35)}$$

Из экспериментальных данных следует, что для значений $\mathrm{Gr} < 10^4$ влиянием конвекции можно пренебречь. При очень большой интенсивности конвекции возникает противоположный предельный случай, когда температура внутри реакционного объема постоянна, и все тепловое сопротивление приходится на стенку. Такие условия осуществлялись экспериментально для теплового самовоспламенения жидких и расплавленных взрывчатых веществ при сильном искусственном перемешивании [56]. При этом становится непосредственно применимой нестационарная теория.

Условия теплоотдачи

При рассмотрении конкретных задач воспламенения и зажигания большое значение имеет правильное задание условий теплоотдачи, которые зависят от физической обстановки процесса.

Очень часто, в особенности в кинетических исследованиях, изучается воспламенение газа (или газовой смеси), помещенного в сосуд с твердыми стенками. Теплоемкость газа ничтожно мала в сравнении с теплоемкостью стенок, так что разогрев стенки пренебрежимо мал в сравнении с разогревом газа. В таких физических условиях вполне законно считать температуру внутренней поверхности стенок заданной и постоянной во времени. Если эта температура, кроме того, постоянна в пространстве и равна начальной температуре газа, то мы будем иметь простейшую постановку задачи о тепловом самовоспламенении.

За температуру T_* в разложении (VI,22) примем при этом температуру стенки T_0 и уравнение (VI,32) будем решать в простейших граничных условиях: $\theta = 0$ на внутренней поверхности стенки. Критическим условием воспламенения будет постоянное значение параметра δ, зависящее только от геометрической формы сосуда. Именно поэтому для газов и газовых смесей условие самовоспламенения может рассматриваться как некая физическая характеристика, зависящая от свойств и объема смеси, но не зависящая от окружения (например, от материала стенок). При сильной конвекции температура внутри реакционного объема может выравняться, но тепловое сопротивление все равно будет приходиться не на стенку, а на прилегающий к ней пограничный слой и может быть рассчитано по методу приведенной пленки (см. главу I).

Напротив, в случае конденсированных взрывчатых веществ, соприкасающихся со стенками сосуда, теплоемкость реагирующего вещества того же порядка, что и теплоемкость стенок. Здесь в ходе реакции температура стенок меняется, и их тепловое сопротивление приходится учитывать, как это будет показано в следующей главе. В предельном случае сильного искусственного перемешивания жидкого взрывчатого вещества все тепловое сопротивление приходится на стенку и коэффициент теплоотдачи может быть определен как

$$\alpha = \frac{\lambda_{ст}}{d_{ст}} \qquad \text{(VI,36)}$$

($\lambda_{ст}$ — теплопроводность стенки; $d_{ст}$ — ее толщина), что было подтверждено экспериментально Мержановым с сотрудниками [56]. Для твердых взрывчатых веществ контакт со стенкой необязателен; здесь большое значение имеет воспламенение отдельных малых очагов, образующихся, например, при ударе. О теории такого очагового воспламенения будет говориться в следующей главе.

Во втором приближенном методе рассматривают баланс тепла всей системы, не учитывая пространственного распределения температур. Это значит, что средние значения величин, зависящих от температуры, заменяются значениями этих величин при средней (по объему) температуре. Ошибка усреднения, которая при этом делается, не влияет на качественные выводы и касается только численных множителей, точные значения которых должны быть найдены из стационарной теории. Теплоотвод в нестационарной теории описывается введением коэффициента теплоотдачи α. Численное значение этого коэффициента является очевидным в только что рассмотренном предельном случае полного перемешивания (VI,36), когда все тепловое сопротивление приходится на стенку. Во всех остальных случаях значение эффективного коэффициента теплоотдачи приходится брать из стационарной теории (см. главу VII).

Пусть химическая реакция с тепловым эффектом Q и скоростью $ze^{-E/RT}$ происходит в объеме ω, ограниченном поверхностью S. Тогда уравнение теплового баланса будет иметь вид:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c_p\rho} ze^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha S}{c_p\rho\omega}(T - T_0), \qquad \text{(VI,37)}$$

где c_p — теплоемкость реагирующей смеси; ρ — ее плотность. Введя безразмерную температуру θ согласно (VI,24) и применив метод разложения экспонента, приведем уравнение теплового баланса к виду:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{Q}{c_p\rho}\frac{E}{RT_0^2} ze^{-\frac{E}{RT_0}} e^{\theta} - \frac{\alpha S}{c_p\rho\omega}\theta. \qquad \text{(VI,38)}$$

Если не прибегать к приближенному методу, то разница будет только в том, что, согласно (VI,23а), в экспоненте нужно заменить θ на $\theta/(1 + u_0\theta)$, где $u_0 = RT_0/E$ — малый параметр. Уравнение (VI,38) должно, вообще говоря, решаться совместно с уравнениями химической кинетики. Ведь предэкспоненциальный множитель z зависит от концентраций реагирующих веществ C:

$$z = z(C_1, C_2, \ldots),$$

которые меняются со временем, согласно уравнениям кинетики. Совместное решение уравнения теплового баланса (VI,38) и системы кинетических уравнений должно дать изменение концентраций и температуры со временем. Если при малом изменении параметров характер протекания реакции во времени резко меняется, то можно говорить о критических условиях. После перехода через критическое условие реакция приводит к резкому возрастанию температуры за малый промежуток времени, который называют

периодом индукции. При приближенном описании период индукции рассматривается как время роста температуры до бесконечности. Дальнейшее рассмотрение зависит от кинетики реакции. В случае простой кинетики предэкспоненциальный множитель зависит только от концентраций исходных веществ, связанных стехиометрическими соотношениями, и система кинетических уравнений имеет вид:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\nu_i z e^{-E/RT}, \qquad \text{(VI,39)}$$

где ν_i — стехиометрические коэффициенты. Удобно ввести время изотермической реакции τ_r и записать эту формулу в виде

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{C_1}{\tau_r}, \qquad \text{(VI,40)}$$

где C_1 — концентрация того из веществ, на моль которого рассчитана скорость реакции (обычно это — недостающий компонент). Значение τ_r зависит, вообще говоря, как от температуры, так и от концентраций. Лишь для реакции первого порядка τ_r зависит только от температуры. Принятое здесь определение времени реакции совпадает с формулой (VI,11), только концентрация C_1 не обязательно относится к $t = 0$. Таким образом, $\nu_1 \equiv 1$;

$$\tau_r = \frac{C_1}{z} e^{E/RT}.$$

Считая, естественно, что тепловой эффект и скорость реакции рассчитаны на моль одного и того же компонента, можем записать уравнение (VI,37) в виде

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c_p \rho} \frac{C_1}{\tau_r} - \frac{T - T_0}{\tau_q}. \qquad \text{(VI,41)}$$

Здесь τ_q — характерное время теплоотвода, определенное как

$$\tau_q = \frac{c_p \rho \omega}{\alpha S}. \qquad \text{(VI,42)}$$

Если учитывать выгорание (т. е. расходование исходных веществ), то нужно решать совместно систему уравнений (VI,40) и (VI,41), учитывая зависимость τ_r от температуры и концентраций. Скорость реакции вначале возрастает вследствие разогрева, затем падает в силу выгорания. В конце концов теплоотвод пересилит тепловыделение и температура начнет падать. Для процессов горения характерно то, что рост скорости реакции вследствие разогрева происходит гораздо быстрее, чем падение ее вследствие выгорания. Тогда максимальная температура близка к теоретической и достигается за время, за которое лишь малая доля исходных веществ успеет выгореть. Это время называется периодом индукции теплового взрыва. О горении имеет смысл говорить тог-

да, когда скорость реакции гораздо сильнее зависит от температуры, чем от концентраций. А это значит, что выгорание за период индукции мало.

Учитывая эту специфическую особенность явлений горения, можно в первом приближении в уравнениях (VI,40) и (VI,41) заменить текущую концентрацию C_1 на ее начальное значение C_1^0 и считать время реакции τ_r фунцией только от температуры. Время достижения любого заданного значения температуры T найдется при этом из уравнения (VI,41) как

$$t = \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{\frac{Q}{c_p\rho} ze^{-E/RT} - \frac{T-T_0}{\tau_q}}. \qquad \text{(VI,43)}$$

В пренебрежении выгоранием температура монотонно возрастает со временем и внутри области воспламенения стремится к бесконечности, но при точном законе Аррениуса это происходит за бесконечное время, так как скорость реакции остается конечной. Период индукции можно определить как

$$\tau_i = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\frac{Q}{c_p\rho} ze^{-E/RT} - \frac{T-T_0}{\tau_q}}. \qquad \text{(VI,44)}$$

где T_m — достаточно высокая температура, точное значение которой мало влияет на результат.

В области гораздо выше предела воспламенения можно пренебречь и теплоотдачей, т. е. рассматривать процесс как адиабатический. В этих условиях период индукции должен стремиться к предельному значению, которое называется адиабатическим периодом индукции и выражается как

$$\tau_{ad} = \frac{c_p\rho}{Qz} \int_{T_0}^{T_m} e^{E/RT}\, dT.$$

В методе разложения экспонента скорость реакции неограниченно возрастает с температурой, так что за верхний предел интегрирования можно взять бесконечность: $T_m \to \infty$, $\tau_{ad} \to \tau_\infty$.

Значение адиабатического периода индукции впервые вычислил Тодес [4], который пользовался интегральной показательной функцией и ее асимптотическим разложением. Мы получили тот же результат гораздо более простым путем с помощью метода разложения экспонента. Так как скорость реакции экспоненциально возрастает с температурой, то основная часть периода индукции приходится на время, когда температура близка к начальному значению T_0, и, следовательно, метод разложения экспонента вполн-

не применим. Воспользовавшись формулами (VI,23) и (VI,24) с $T_* = T_0$, получаем:

$$e^{E/RT} \approx e^{E/RT_0} e^{-\theta},$$

$$dT = \frac{RT_0^2}{E} d\theta,$$

и выражение адиабатического периода индукции принимает вид:

$$\tau_{ad} = \frac{c_p \rho}{Qz} \frac{RT_0^2}{E} e^{E/RT_0} \int_0^\infty e^{-\theta} d\theta$$

или окончательно:

$$\tau_{ad} = \frac{c_p \rho}{Qz} \frac{RT_0^2}{E} e^{E/RT_0}. \qquad \text{(VI,45)}$$

Все результаты нестационарной теории получаются особенно простым и наглядным образом, если воспользоваться методом разложения экспонента. Коэффициент при первом члене уравнения (VI,38) есть не что иное, как обратная величина адиабатического периода индукции. Таким образом, адиабатический период индукции есть характерное время саморазогрева реагирующей смеси, т. е. роста безразмерной температуры θ.

Уравнение (VI,38) можно записать как

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{e^\theta}{\tau_{ad}} - \frac{\theta}{\tau_q}, \qquad \text{(VI,46)}$$

где величины τ_{ad} и τ_q определены формулами (VI,45) и (VI,42). Решение в данных начальных условиях должно иметь вид:

$$\theta = f\left(\frac{t}{\tau_{ad}}, \frac{\tau_q}{\tau_{ad}}\right).$$

Критические явления, если они существуют, должны определяться значением параметра τ_q/τ_{ad}. Общий вид критического условия может быть записан как

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \text{Const}. \qquad \text{(VI,47)}$$

На пределе воспламенения характеристическое время теплоотдачи находится в постоянном отношении к адиабатическому периоду индукции. Этот результат впервые получил Тодес [4]. Подставив выражения (VI,42) и (VI,45), получаем:

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{Q\omega}{\alpha S} \frac{E}{RT_0^2} z e^{-E/RT_0}.$$

Выразив, кроме того, коэффициент теплоотдачи α согласно формуле (I,18), приводим это выражение к виду:

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{Q}{\lambda}\,\frac{\omega d}{S\mathrm{Nu}}\,\frac{E}{RT_0^2}\,ze^{-E/RT_0}. \qquad \text{(VI,48)}$$

Множитель $\omega d/S$ пропорционален квадрату линейного размера. Заметим, что критерий δ стационарной теории (VI,31), если за температуру T_* взять T_0, отличается от отношения τ_q/τ_{ad} только постоянным множителем, зависящим от геометрической формы

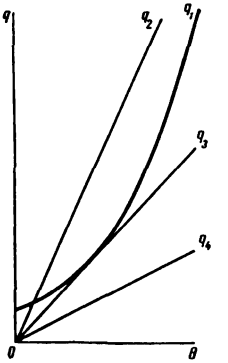


Рис. 22. Диаграмма Семенова

q_1 — кривая теплоприхода; q_2, q_3, q_4 — различные возможные положения кривой теплоотвода: q_4 — внутри области воспламенения, q_2 — вне ее, q_3 — на пределе

сосуда и от значения критерия Нуссельта. Как видим, нестационарная теория приводит к тому же виду критического условия воспламенения, что и стационарная. Но точное численное значение критерия воспламенения в кондукционной области дает только стационарная теория, учитывающая распределение температур в реакционном сосуде (см. главу VII). Если же интересоваться только зависимостью предела воспламенения от параметров, то отношение τ_q/τ_{ad} можно считать эквивалентом взрывного параметра δ.

Конкретный вид критического условия воспламенения из нестационарной теории легко найти с помощью диаграммы Семенова [3]. На этой диаграмме (рис. 22) каждый из членов правой части уравнения (VI,46) изображается как функция от 0. Первый член дает кривую теплоприхода, второй — прямую теплоотвода. Там, где первая лежит выше, происходит нагревание, там, где вторая,— охлаждение. Условие вынужденного воспламенения определяется пересечением, условие самовоспламенения — касанием прямой и кривой. Чтобы найти условие касания, нужно приравнять сами члены и их производные:

$$\frac{e^{\theta}}{\tau_{ad}} = \frac{\theta}{\tau_q},$$

$$\frac{e^{\theta}}{\tau_{ad}} = \frac{1}{\tau_q}.$$

Отсюда сразу получаются для безразмерного разогрева на взрывном пределе и для критического условия воспламенения формулы:

$$\theta = 1,$$
$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{1}{e}. \qquad \text{(VI,49)}$$

Если пренебречь теплоотдачей и выгоранием, то уравнение (VI,46) легко интегрируется в виде

$$e^{-\theta} = -\frac{t}{\tau_{ad}} + \text{Const}.$$

Для задачи о самовоспламенении начальное условие: при $t = 0$, $\theta = 0$ дает $\text{Const} = 1$, после чего зависимость температуры от времени принимает простой вид:

$$\theta = -\ln\left(1 - \frac{t}{\tau_{ad}}\right). \qquad \text{(VI,50)}$$

Результат имеет смысл только при $t < \tau_{ad}$. При стремлении t к τ_{ad} температура стремится к бесконечности. Это значит, что в экспоненциальном приближении $\tau_\infty = \tau_{ad}$. Таким образом, метод разложения экспонента позволяет сразу получить значение адиабатического периода индукции без помощи интегральной показательной функции. Если теперь учесть теплоотвод, то из уравнения (VI,46) период индукции выразится в виде интеграла:

$$\tau_i = \int_0^\infty \frac{d\theta}{\frac{e^\theta}{\tau_{ad}} - \frac{\theta}{\tau_q}}. \qquad \text{(VI,51)}$$

К сожалению, даже в экспоненциальном приближении и в пренебрежении выгоранием этот интеграл не берется в конечном виде. Для его вычисления приходится прибегать к приближенным методам (см., например, [57]), которые мы рассмотрим в следующей главе. Здесь ограничимся качественным выяснением вопроса, в каких условиях законно пренебрегать выгоранием за период индукции. Для этого найдем изотермическое относительное выгорание реагирующего вещества за время, равное адиабатическому периоду индукции:

$$\frac{\tau_{ad}}{\tau_r} = \frac{c_p \rho}{QC_1^0} \frac{RT_0^2}{E} \equiv \frac{1}{B}. \qquad \text{(VI,52)}$$

Сопоставляя с определениями теоретической максимальной температуры реакции (VI,10) и безразмерной температуры (VI,24), находим*, что параметр B есть не что иное, как значение безраз-

* Для самовоспламенения за температуру T_* в формуле (VI,24) берется начальная температура T_0. Во всех формулах настоящей главы тепловой эффект отнесен к одному молю лимитирующего вещества, а теплоемкость —

мерной температуры θ при максимальной температуре взрыва:

$$B \equiv \theta_m = \frac{E}{RT_0^2}(T_m - T_0), \qquad \text{(VI,53)}$$

где T_m — теоретическая максимальная температура горения, вычисленная в допущении постоянной теплоемкости.

Если параметр B велик в сравнении с единицей, то пренебрежение выгоранием реагирующего вещества за период индукции оправдано. Если же значение B мало, то взрыва вообще не будет. Максимальная температура будет мало отличаться от температуры стационарного режима, и резкого перехода от одного режима к другому не получится. При промежуточных значениях параметра B (в переходной области по этому параметру) воспламенение происходит, но при вычислении критического условия нельзя уже пренебрегать выгоранием за период индукции. Соответствующая поправка будет рассмотрена в следующей главе. Там мы увидим, что она действительно стремится к нулю при стремлении параметра B к бесконечности.

Как видим, те приближения, в которых находят свое выражение все специфические черты явлений горения, становятся законными при соблюдении следующих двух условий:

$$\frac{1}{u_0} \equiv \frac{E}{RT_0} \gg 1,$$

$$B \equiv \frac{E}{RT_0^2}(T_m - T_0) \gg 1.$$

Теория горения есть предельный случай теории неизотермического протекания химической реакции при больших значениях двух указанных безразмерных параметров. Первый из них характеризует температурную чувствительность реакции, т. е. сильную зависимость скорости ее от температуры; второй — одновременно как температурную чувствительность, так и экзотермичность. Реакция горения должна быть одновременно и температурно чувствительной и сильно экзотермичной.

Нестационарная теория для автокаталитических реакций

Совершенно иной характер приобретает нестационарная теория теплового взрыва для реакций со сложной кинетикой. Здесь продолжительность периода индукции может определяться на-

к одному грамму смеси. Если относить обе величины к одному и тому же количеству вещества, то определение параметра B запишется в более простом виде:

$$B = \frac{E}{RT_0^2}\frac{Q}{c_p}. \qquad \text{(VI,52a)}$$

коплением в системе уже не тепла, а активных продуктов, т. е. изотермической кинетикой. Для грубой оценки можно представить полный период индукции как сумму кинетического и теплового периодов. Кинетический период индукции определяется как время достижения оптимальной концентрации активных продуктов, тепловой — как адиабатический период индукции при этой оптимальной концентрации. При этом до достижения оптимальной концентрации не учитывается разогрев, после него — теплоотвод. Более точное описание развития процесса воспламенения во времени дает метод квазистационарного теплового режима [58], заключающийся в том, что текущая температура находится приравниванием нулю правой части уравнения (VI,38) и подставляется в уравнения кинетики. Этот метод применим при достаточно больших значениях введенного выше параметра B. Количественный критерий его применимости дан в работе [58].

Важно отметить, что критическое условие воспламенения может быть найдено без рассмотрения протекания реакции во времени, исходя из следующих простых соображений [6]. Если при изотермическом протекании реакции скорость проходит через максимум, то по мере приближения к взрывному пределу момент взрыва будет приближаться к моменту достижения максимальной скорости реакции. Можно найти предел теплового воспламенения для заданного состава смеси. Но абсолютный (наинизший) предел воспламенения должен отвечать оптимальному составу смеси, т. е. максимальной скорости реакции. Период индукции на этом абсолютном пределе зависит только от кинетических, но не от тепловых характеристик и равен времени достижения оптимальной концентрации. Так, реакция водорода с кислородом выше верхнего предела цепного воспламенения протекает, согласно Чиркову [44], автокаталитическим образом, и скорость ее хорошо описывается формулой

$$W = kp_{\mathrm{H_2}}^2 p_{\mathrm{H_2O}}. \qquad \text{(VI,54)}$$

В данном случае мы имеем дело с автокатализом конечным продуктом (водой). Согласно формуле Чиркова, максимальная скорость реакции в стехиометрической смеси достигается по выгорании одной трети водорода. Парциальные давления водорода и воды к моменту максимума скорости равны:

$$[p_{\mathrm{H_2}}]_{\max} = \frac{4}{9} P,$$

$$[p_{\mathrm{H_2O}}]_{\max} = \frac{2}{9} P,$$

где P — общее начальное давление смеси. Отсюда максимальная скорость реакции равна

$$W_{\max} = \frac{32}{729} kP^3. \qquad \text{(VI,55)}$$

По этой скорости и рассчитывался предел воспламенения в нашей работе [6].

Для реакций с частично автокаталитической кинетикой используется формула

$$W = k(\eta + \eta_0)(1 - \eta), \qquad \text{(VI,56)}$$

где η — глубина превращения:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}.$$

Эта формула представляет собой сумму обычной кинетики первого порядка и автокатализа первого порядка. Коэффициент η_0 называется критерием автокаталитичности; чем меньше его значение, тем более выражен автокаталитический характер реакции. Максимальная скорость реакции достигается здесь при значении

$$\eta_{\max} = \frac{1 - \eta_0}{2} \qquad \text{(VI,57)}$$

и равна

$$W_{\max} = k\frac{(1 + \eta_0)^2}{4}. \qquad \text{(VI,58)}$$

Как показано в работе [58], метод квазистационарного теплового режима приводит к критическому условию, тождественному с тем, которое получится, если в формуле (VI,49) выразить τ_{ad} и τ_q согласно (VI,45) и (VI,42) и подставить значение (VI,58) для скорости реакции.

Тепловое распространение пламени

В теории распространения пламени задачей является нахождение стационарного режима, распространяющегося с постоянной скоростью w. В таком режиме все величины зависят только от линейной комбинации координаты и времени:

$$\xi = x - wt.$$

Основной величиной, подлежащей определению, является скорость w распространения стационарного режима, которую называют нормальной скоростью пламени. Она ищется как собственное число задачи, которая решается в граничных условиях. В самом грубом приближении можно считать скорость реакции зависящей только от температуры и пренебречь более слабой зависимостью ее от концентраций. Тогда задача сводится к интегрированию теплового уравнения (VI,8), (VI,9) или (VI,12) в граничных условиях: при $x = -\infty$, $T = T_0$; при $x = +\infty$, $T = T_m$. Если учитывается зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ, то наряду с уравнением теплопроводности должны решаться и уравнения диффузии

для всех этих веществ. Задача решается легко, если выполнены установленные выше условия подобия концентрационных и температурных полей. В этом простейшем случае дело сводится опять к решению одного уравнения (VI,18) для функции η в граничных условиях: при $x = -\infty$, $\eta = 0$; при $x = +\infty$, $\eta = 1$. В дальнейшем мы будем рассматривать именно это уравнение, как более общее: тепловое уравнение является его частным случаем.

Уравнение (VI,18) второго порядка; общий интеграл его содержит две произвольные постоянные. Казалось бы, что соответствующим подбором этих постоянных можно всегда удовлетворить двум граничным условиям при любом произвольном значении параметра w. Однако в действительности это не так. Причина в том, что граничные условия заданы только на бесконечности. Ни уравнение, ни граничные условия не содержат переменной x, что связано с очевидной произвольностью положения начала координат. Поэтому одна из произвольных постоянных C входит в решение в виде линейной комбинации $x + C$ и из граничных условий на $\pm\infty$, таким образом, выпадает. Из двух граничных условий определяются вторая произвольная постоянная и собственное число задачи, т. е. входящий в уравнение параметр w — искомая скорость распространения пламени.

То же положение вещей можно выразить на более математическом языке следующим образом. Ввиду того, что уравнение не содержит независимой переменной x, к нему можно применить принятый для таких уравнений метод понижения порядка: принять за независимую переменную η, а за искомую функцию — производную $y = \frac{d\eta}{dx}$. Тогда из (VI,18) получится нелинейное уравнение первого порядка:

$$ay\frac{dy}{d\eta} - wy + \frac{1}{\tau_r} = 0 \qquad \text{(VI,59)}$$

с граничными условиями: $y = 0$ при $\eta = 0$ и при $\eta = 1$. Общий интеграл содержит теперь только одну постоянную интегрирования; два граничных условия определяют наряду с нею также и собственное число w.

Решению этого уравнения будет посвящена глава VIII. Здесь мы укажем только, как общий характер результатов может быть найден и без аналитического решения из простых соображений размерности. Для этого заметим, что в условиях задачи содержатся только две размерные величины: температуропроводность a ($см^2/сек$) и время реакции τ_r (сек.). Из этих величин и искомой скорости распространения w можно составить только одну безразмерную комбинацию:

$$\frac{w^2\tau_r}{a} = F. \qquad \text{(VI,60)}$$

Величина F является функцией от остальных безразмерных чисел, содержащихся в условиях задачи. Если бы a и τ_r были постоянными величинами, то другие безразмерные числа отсутствовали бы и F было бы постоянным числом. В действительности важнейшей характерной чертой теплового горения является как раз резкая экспоненциальная зависимость времени реакции τ_r от температуры (а следовательно, от η). Величина F является функцией от безразмерных параметров, характеризующих зависимость скорости реакции от η. Кроме того, ее значение зависит от того, для какой температуры мы будем брать значение τ_r (а также и температуропроводности a, если учитывать и ее более слабую зависимость от температуры).

При пользовании точным законом Аррениуса зависимость τ_r от температуры дается непосредственно формулой (VI,11). Выражая температуру через переменную η, согласно первой из формул (VI,19), получаем:

$$T = T_0 + (T_m - T_0)\,\eta, \tag{VI,61}$$

после чего формула (VI,11) принимает вид:

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{z}{C_1^0} \exp\left(-\frac{1}{\frac{RT_0}{E}(1-\eta) + \frac{RT_m}{E}}\right). \tag{VI,62}$$

В этом методе рассмотрения зависимость τ_r от η содержит, таким образом, два безразмерных параметра: RT_0/E и RT_m/E, которые и будут аргументами функции F (VI,60). Выражение для скорости распространения пламени при использовании точного закона Аррениуса будет, согласно (VI,60), иметь вид:

$$w = \sqrt{\frac{a}{\tau_r} F\left(\frac{E}{RT_0}, \frac{E}{RT_m}\right)}. \tag{VI,63}$$

Аналитическое решение должно дать F как функцию от двух переменных, что является довольно громоздкой задачей.

Эту задачу можно сильно упростить, если воспользоваться следующими физическими соображениями. В уравнении (VI,18) или (VI,59) член $1/\tau_r$ чрезвычайно сильно уменьшается с понижением температуры. Следовательно, можно учитывать этот член только вблизи максимальной температуры горения T_m и пренебрегать им при всех существенно более низких температурах. Это соображение дает возможность воспользоваться методом разложения экспонента (VI,23), причем за температуру T_* следует принять максимальную температуру горения T_m. После этого зависимость времени реакции от температуры записывается в приближенном виде:

$$\tau_r \approx \tau_m e^{\theta}, \tag{VI,64}$$

где τ_m — время реакции при максимальной температуре горения

T_m, а безразмерная разность температур θ определена как

$$\theta = \frac{E}{RT_m^2}(T_m - T). \qquad \text{(VI,65)}$$

Переходя от переменной T к переменной η по формуле (VI,61), можем записать зависимость (VI,64) в виде

$$\tau_r = \tau_m e^{\theta_m(1-\eta)} \qquad \text{(VI,66)}$$

с одним параметром θ_m, который выражается как

$$\theta_m = \frac{E}{RT_m^2}(T_m - T_0). \qquad \text{(VI,67)}$$

Следовательно, при использовании метода разложения экспонента функция F в (VI,60) будет зависеть только от одного параметра θ_m и для скорости распространения пламени вместо (VI,63) получим простую формулу:

$$w = \sqrt{\frac{a}{\tau_m} F(\theta_m)}, \qquad \text{(VI,68)}$$

где параметр θ_m определен формулой ((VI,67), а τ_m есть время реакции при максимальной температуре горения.

Метод разложения экспонента позволяет, как и в теории воспламенения, уменьшить число параметров, входящих в результат. Задача аналитического решения, которое будет изложено в главе VIII, сводится в этом методе к нахождению F как функции одной переменной θ_m.

Из сказанного видно, что в теории теплового распространения пламени важно то, что происходит вблизи максимальной температуры горения T_m. Значения всех физических констант, и прежде всего температуропроводности a, желательно брать именно при этой температуре — тогда ошибка, связанная с пренебрежением их точной температурной зависимостью, будет наименьшей. В свете этих соображений может вызвать недоумение тот факт, что в определении (VI,67) параметра θ_m входит также и температура T_0. Но если вернуться к формуле (VI,10), то станет ясно, что в действительности разность $T_m - T_0$ является лишь мерой теплового эффекта реакции. Сопоставляя формулы (VI,67) и (VI,10), можем определить параметр θ_m как

$$\theta_m = \frac{E}{RT_m^2}\frac{QC_1^0}{c_p\rho}. \qquad \text{(VI,69)}$$

Он аналогичен параметру B в теории воспламенения, определенному формулой (VI,52), отличаясь от него только заменой T_0 на T_m. В формуле (VI,69) тепловой эффект Q отнесен к молю недостающего вещества, а теплоемкость c_p — к грамму смеси. Если

относить обе величины к одинаковому количеству смеси, то параметр θ_m определится просто как

$$\theta_m = \frac{Q}{c_p}\frac{E}{RT_m^2}. \qquad \text{(VI,69a)}$$

В рассматриваемой задаче под T_m следует понимать истинную максимальную температуру горения с учетом переменной теплоемкости, диссоциации, теплопотерь и т. п. В формулу (VI,69) правильнее подставлять не среднюю, а истинную теплоемкость при максимальной температуре горения. Таким образом, T_0 в формуле (VI,67) есть по существу не истинная, а экстраполированная от максимальной температуры горения начальная температура смеси.

Если не выполнены условия подобия полей температуры и концентраций, то в функцию F входят добавочные параметры. Простейший вид нарушения подобия — неравенство коэффициентов диффузии и температуропроводности. В этом случае в функцию F входят в качестве добавочных параметров отношения D/a. Скорость пламени можно записать в любом из двух эквивалентных видов:

$$w = \sqrt{\frac{a}{\tau_m} F_1\left(\theta_m, \frac{D}{a}\right)} = \sqrt{\frac{D}{\tau_m} F_2\left(\theta_m, \frac{D}{a}\right)}. \qquad \text{(VI,68a)}$$

Гораздо более сложные нарушения подобия возникают при сложной кинетике, когда скорость реакции зависит от концентраций веществ, не связанных стехиометрическими соотношениями. Сюда относятся все случаи автокатализа промежуточными продуктами и прежде всего цепные реакции с разветвляющимися цепями.

Оставляя вычисление функции F до главы VIII, отметим, что многие важные выводы могут быть сделаны уже из вида формулы (VI,60). Так, толщина фронта пламени может быть оценена как

$$\xi \sim \frac{a}{w} F. \qquad \text{(VI,70)}$$

Если известны нормальная скорость пламени и температуропроводность смеси, то можно оценить время реакции при максимальной температуре горения как

$$\tau_m = \frac{a}{w^2} F. \qquad \text{(VI,71)}$$

Таким образом, измерение скоростей распространения пламени может быть использовано как метод изучения кинетики химических реакций при высоких температурах, где прямое измерение скорости реакции затруднительно.

Некоторые выводы можно сделать и без знания точного вида функции F. Достаточно сделать весьма вероятное предположение, что это — слабо меняющаяся функция. В первом приближении

можно считать ее константой. Тогда из формулы (VI,60) получится, что скорость распространения пламени пропорциональна корню квадратному из скорости реакции ($1/\tau_r$), умноженной на температуропроводность смеси. Температуропроводность газов обратно пропорциональна давлению, от температуры же она зависит гораздо слабее, чем скорость реакции. Таким образом, если скорость реакции зависит от давления и температуры как

$$\frac{1}{\tau_r} \propto P^m e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad \text{(VI,72)}$$

то скорость распространения пламени должна зависеть от этих параметров как

$$w \propto P^{\frac{(m-1)}{2}} e^{-\frac{E}{2RT}}. \qquad \text{(VI,73)}$$

Для реакции первого порядка скорость пламени должна не зависеть от давления, для реакции второго порядка — быть пропорциональной корню квадратному из давления. При рассмотрении температурной зависимости необходимо помнить, что скорость пламени зависит не от начальной, а от максимальной температуры горения. Зависимость эта имеет вид закона Аррениуса с половинной энергией активации. Однако для обнаружения этой зависимости в чистом виде приходится прибегать к разбавлению исходной смеси продуктами горения (чтобы не менять ее физические свойства), так как повышение начальной температуры лишь весьма слабо сказывается на максимальной температуре горения (причиной этого является затрата энергии на диссоциацию).

Пределы распространения пламени

Теплоотдача из зоны пламени приводит к понижению максимальной температуры пламени T_m против адиабатической температуры горения T_{ad}. Согласно формуле (VI,73) снижение максимальной температуры горения уменьшает скорость распространения пламени. Но чем меньше скорость горения, тем больше времени проводит вещество в зоне пламени и тем больше успевает потерять тепла. Таким образом возникает механизм обратной связи, впервые указанный Зельдовичем [59]. Из-за обратной связи увеличение относительных теплопотерь сверх определенного предельного значения делает распространение пламени невозможным. При этом на пределе скорость распространения отнюдь не обращается в нуль, но сохраняет вполне измеримое значение. Теплоотвод непосредственным соприкосновением имеет место только при распространении пламени в трубах конечного диаметра. Но теплопотери излучением существуют всегда, их относительная величина зависит только от состава смеси. Именно теплоотвод излучением определяет концентрационные пределы распространения пламени.

Не вдаваясь в механизм теплопотерь, обозначим посредством q полный тепловой поток за единицу времени из всей зоны пламени. Как мы видели выше, можно считать, что химическое тепло $C_1^0 Q$ выделяется за время τ_m, которое определяется скоростью реакции при максимальной температуре пламени. Теплопотери за это время составят $q\tau_m$. Разогрев в пламени уменьшается пропорционально относительной теплопотере:

$$\frac{T_{ad} - T_m}{T_{ad} - T_0} = \frac{q\tau_m}{C_1^0 Q} . \qquad \text{(VI,74)}$$

Если выразить время реакции в пламени τ_m через скорость распространения w по формуле (VI,71), то получится:

$$\frac{T_{ad} - T_m}{T_{ad} - T_0} = \frac{q}{C_1^0 Q} \frac{aF}{w^2} . \qquad \text{(VI,75)}$$

Как видим, относительная теплопотеря меняется с изменением скорости реакции обратно пропорционально квадрату скорости распространения пламени. Физически это объясняется тем, что с увеличением скорости пламени не только уменьшается время пребывания смеси в зоне, но, как видно из формулы (VI,70), сжимается и сама зона.

Если пренебречь слабым изменением функции F и учитывать только экспоненциальную зависимость скорости реакции от температуры, то, согласно формуле (VI,73), снижение скорости распространения из-за теплопотерь выразится как

$$\frac{w}{w_{ad}} = e^{\frac{1}{2}\left(\frac{E}{RT_{ad}} - \frac{E}{RT_m}\right)} = e^{-\frac{E(T_{ad} - T_m)}{2RT_{ad}T_m}} , \qquad \text{(VI,76)}$$

где w_{ad} — скорость распространения в отсутствие теплопотерь. Как будет показано ниже, снижение температуры не может быть большим — иначе распространение пламени станет невозможным. Поэтому в знаменателе можно положить:

$$T_{ad}T_m \approx T_m^2,$$

что эквивалентно пользованию методом разложения экспонента. Так как

$$T_{ad} - T_0 = \frac{QC_1^0}{c_p} ,$$

где c_p — теплоемкость смеси, то подстановка в (VI,76) значения $T_{ad} - T_m$ из (VI.75) дает:

$$\frac{w}{w_{ad}} \approx e^{-\frac{E}{2}\frac{q}{c_p RT_m^2}\frac{Fa}{w^2}} \qquad \text{(VI,77)}$$

Таким образом, скорость распространения w при наличии теплопотерь находится решением трансцендентного уравнения:

$$\frac{w}{w_{ad}} = e^{-b\left(\frac{w_{ad}}{w}\right)^2}, \qquad \text{(VI,78)}$$

где

$$b = \frac{E}{2}\frac{q}{c_p RT_m^2}\frac{Fa}{w_{ad}^2} = \frac{E}{2RT_m}\frac{q}{c_p T_m}\tau_m. \qquad \text{(VI,79)}$$

Для исследования уравнения (VI,78) удобно записать его в виде:

$$xe^{b/x^2} = 1,$$

где

$$x = w/w_{ad}.$$

Левая часть этого уравнения проходит через минимум при $x = \sqrt{2b}$; минимальное ее значение равно $\sqrt{2eb}$. Следовательно, пределу распространения отвечает критическое значение b:

$$b_{\text{кр}} = 1/(2e).$$

При меньших значениях b уравнение имеет два решения, при бóльших — ни одного. Условие возможности распространения пламени в обычных переменных имеет вид:

$$w_{ad}^2 T_m^2 > \frac{eqEFa}{Rc_p} \qquad \text{(VI, 80)}$$

или, согласно (VI,71):

$$\tau_m < \frac{RT_m}{eE}\frac{c_p T_m}{q}. \qquad \text{(VI,81)}$$

Здесь $c_p T_m/q$ можно рассматривать как время теплоотвода при максимальной температуре горения. Таким образом, условие возможности распространения пламени может быть представлено как соотношение между временем реакции и временем теплоотвода, подобно условию воспламенения в форме (VI,49). Но разница (очень большая) в том, что эти времена относятся здесь не к начальной, а к максимальной температуре горения. Это, конечно, гораздо существеннее, чем наличие в условии (VI,81) дополнительного параметра RT_m/E.

На пределе распространения

$$\left(\frac{w}{w_{ad}}\right)_{\text{кр}} = \frac{1}{\sqrt{e}},$$

т. е. значение скорости горения на пределе всего лишь в $\sqrt{e}$ раз меньше ее значения в отсутствии теплопотерь. Этому значе-

нию w/w_{ad} отвечает снижение температуры пламени за счет теплопотерь:

$$T_{ad} - T_m \approx \frac{RT_m^2}{E}. \qquad \text{(VI,82)}$$

Из двух значений скорости, даваемых уравнением (VI,78) в области, где возможно распространение пламени, верхнее уменьшается, а нижнее возрастает с увеличением теплопотерь. Из механизма обратной связи явствует, что нижнее отвечает неустойчивому режиму и потому реально не осуществляется. Изложенное рассмотрение принадлежит Зельдовичу [59]. Те же результаты, но в математически более сложной форме получил позднее Сполдинг [60]. В его работе можно найти подробное доказательство неустойчивости нижнего значения скорости.

Если под q подразумевать теплоотдачу стенкам трубы, то изложенная теория будет описывать гашение пламени при прохождении через узкие трубки. Концентрационные пределы получаются, если вместо q подставлять чистую теплоотдачу излучением. При этом для данной реакции горения левая часть условия (VI,80) зависит в основном от T_m, а правая вообще мало меняется. Потому в первом приближении можно считать, что для данной системы концентрационным пределам отвечает постоянное значение температуры горения или теплового эффекта реакции на моль смеси.

Для углеводородных пламен кинетика реакции в зоне пламени определяется, как мы видели, реакцией догорания окиси углерода и, следовательно, одинакова для всех углеводородных горючих. Излучательная способность и теплоемкость продуктов сгорания также примерно одинаковы. Поэтому можно считать, что для всех углеводородов температура горения на нижнем концентрационном пределе примерно одинакова: ее значение составляет около 1300° С [61]. Отсюда можно вывести закономерность, которую эмпирически установили очень давно Берджесс и Уилер [62]: калорийность на один моль смеси на нижнем концентрационном пределе постоянна и составляет около 10,6 *ккал/моль*. Для верхнего концентрационного предела простая оценка по калорийности уже не годится из-за расхода тепла на термическое разложение избыточного углеводорода. Но как показали Эджертон и Паулинг [63], правило постоянства температур горения предельных смесей остается в силе.

В тех случаях, когда химизм процесса горения заключается в распаде эндотермического соединения, приходится иметь дело с горением однокомпонентного газа. При этом вместо концентрационных пределов основное значение приобретает предел распространения пламени по давлению. Для техники безопасности особенно важны случаи, в которых при обычном атмосферном давлении распространение пламени невозможно, а с повышением давления оно становится возможным. Классическим и чрезвычайно

важным в технике примером является распад чистого ацетилена. Конечным химическим результатом процесса является разложение ацетилена на углерод и водород. Углерод выделяется в виде дисперсных частиц (сажа). Образование сажи и выделение водорода происходит в итоге сложной последовательности реакций, в которой первой стадией является димеризация ацетилена, а за ней следуют процессы полимеризации и конденсации. Возможность распространения пламени распада ацетилена при высоких давлениях имеет фундаментальное значение в технике безопасности при обращении с ацетиленом. Вследствие этого чистый ацетилен нельзя без специальных предосторожностей сжимать и хранить под давлением. Ацетилен в баллонах хранится в виде раствора в ацетоне, пропитывающем пемзу. Вся аппаратура должна быть сконструирована так, чтобы исключить возможность нахождения в трубопроводах ацетилена под повышенным давлением.

Аналогичное явление предела распространения пламени по давлению обнаружили Брандт и Розловский [64—65] для распада закиси азота.

ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА ТЕОРИИ ГОРЕНИЯ И ЗНАЧЕНИЕ ПРИБЛИЖЕННЫХ МЕТОДОВ

До сих пор мы вели изложение применительно к прямой задачи теории горения: считая кинетику реакции заданной — рассчитать условия воспламенения, скорость распространения пламени и другие характеристики горения. Развитие численных методов математического анализа делает в настоящее время эту задачу разрешимой в любой конкретной ее постановке. На быстродействующей вычислительной машине можно получить численный ответ для сколь угодно сложной кинетики. Нередко в литературе приходится встречать утверждения, будто развитие машинной математики позволяет обходиться без приближенных методов. Однако в применении к теории горения подобные воззрения — плод чистого недоразумения.

Дело в том, что по самой природе реальных процессов горения, для них гораздо важнее не прямая, а обратная задача — вывести из наблюдаемых феноменологических характеристик горения кинетику и механизм химических реакций, приводящих к воспламенению и распространению пламени. Все процессы горения, имеющие реальное значение в природе и технике, основаны на сложных химических реакциях, состоящих из многих последовательных и параллельных стадий с участием нестойких промежуточных продуктов. Пусть нас не смущает сложность точного математического их описания — кинетические эксперименты, проводимые по необходимости в далеких условиях, все равно не могут выявить полный механизм процесса и дать кинетические закономерности, пригодные для экстраполяции к условиям горения. Как часто

пишут, с повышением температуры «меняется механизм реакции» и даже «меняется энергия активации». В действительности, это, конечно, означает, что кинетические измерения, проведенные при низких температурах, не выявили полностью механизм реакций; в них остались незамеченными те стадии, которые выходят на передний план при высоких температурах. Таким образом, прямая задача теории горения встречается в качестве основной трудностй с недостаточностью исходных кинетических данных.

Чтобы выйти из этой трудности, нужно решить обратную задачу теории гореция. Она позволяет из измерений в условиях самого горения вывести кинетические закономерности, характерные для этих условий. В сочетании с низкотемпературной кинетикой они позволяют выявить полный механизм реакций и создать теорию, пригодную для экстраполяции к любым условиям. Но если имея готовую кинетику, можно удовлетвориться численными расчетами, то решение обратной задачи едва ли осуществимо без помощи приближенных методов. Именно поэтому они сохраняют свою ценность для теории горения несмотря на развитие машинной математики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Г. Вант-Гофф. Очерки по химической динамике. М., ОНТИ, 1936.
2. E. Jouguet. Mechanique des explosifs. Paris, 1937.
3. N. N. Semenoff. Zeitschr. phys. Chemie, 48, 571 (1928).
4. О. М. Тодес. Журн. физ. химии, 4, 71 (1933); 13, 868, 1594 (1939); 14, 1026, 1447 (1940).
5. O. K. Rice. Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 310, 1044, 2212 (1935); Journ. Chem. Phys., 7, 701 (1939).
6. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 13, 738 (1939).
7. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934.
8. Л. Н. Хитрин. Физика горения и взрыва. М., Изд-во МГУ, 1957.
9. Б. В. Канторович. Основы теории горения и газификации твердого топлива. М., Изд-во АН СССР, 1958.
10. К. И. Щелкин. Докл. АН СССР, 23, 636 (1939).
11. Е. М. Минский, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 50, 353 (1945).
12. Г. А. Варшавский. Труды БНТ НКАП, № 6. М., 1945.
13. Л. А. Клячко. Сб. «Горение двухфазных систем». М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 6.
14. К. И. Щелкин, Я. К. Трошин. Газодинамика горения. М., Изд-во АН СССР, 1963.
15. Е С. Щетинков. Физика горения газов. М., изд-во «Наука» 1965.
16. M. Summerfield. Jet Propulsion, 26, 485 (1956).
17. Н. В. Кокушкин. Изв. АН СССР, ОТН, 1958, 3.
18. К. И. Щелкин. Журн. техн. физики, 13, 520 (1943).
19. Л. С. Козаченко. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика № 2, 21 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 45.
20. Karlowitz B., Denniston D. W., Wells F. E. Journ Chem. Phys., 19, № 5, 541—547 (1947).

21. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
22. А. Ф. Беляев. Журн. физ. химии, **12**, 93 (1938).
23. Я. Б. Зельдович. Журн. эксп. теор. физики, **12**, 498 (1942).
24. П. Ф. Похил. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 181.
25. К. К. Андреев, А. Ф. Беляев. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
26. Ф. Боуден, А. Иоффе. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. Пер. с англ. М., ИЛ, 1955.
27. Ф. Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962.
28. Л. Г. Болховитинов. Докл. АН СССР, **125**, 570 (1959).
29. В. К. Боболев, Л. Г. Болховитинов. Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 754.
30. Я. Б. Зельдович, Б. Н. Яковлев. Докл. АН СССР, **19**, 699 (1938).
31. O. R. Rice et al. Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 310, 1044, 2212 (1935).
32. А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон. Журн. физ. хим., **8**, 866 (1936).
33. А. Ф. Беляев. Журн. физ. химии, **14**, 100 (1940).
34. А. И. Розловский. Журн. физ. химии, **30**, 2713 (1956).
35. А. Г. Истратов, Б. В. Либрович. Докл. АН СССР, **143**, 1380 (1962).
36. С. Я. Пшежецкий и др. Сб. «Проблемы физической химии», вып. 2. М., Госхимиздат, 1959, стр. 27.
37. Э. А. Блюмберг, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **20**, 1301 (1945).
38. А. И. Розловский. Журн. физ. химии, **30**, 1349 (1956).
39. А. И. Розловский. Журн. физ. химии, **30**, 912, 1444 (1956).
40. В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян. Механизм окисления и горения водорода. М., Изд-во АН СССР, 1949.
41. В. Я. Штерн. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
42. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М., ИЛ, 1948.
43. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1958.
44. N. Chirkov. Acta physicochimica URSS, **6**, 915 (1937).
45. Г. А. Барский, Я. Б. Зельдович. Журн. физ. химии, **25**, 523 (1951).
46. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, **141**, 1131 (1961).
47. А. Д. Марголин. Докл. АН СССР, **140**, 867 (1961).
48. А. И. Коротков, О. И. Лейпунский. Сб. «Физика взрыва», № 2. М., Изд-во АН СССР, 1953, стр. 213.
49. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ химии, **14**, 30 (1940).
50. М. Б. Нейман. Успехи химии, **7**, 341 (1938).
51. R. Friedman, J. A. Cyphers. Journ. Chem. Phys., **25**, 448 (1956).
52. И. М. Гельфанд. Успехи математических наук, **14**, 87 (1959).
53. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, **19**, 693 (1938).
54. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, **13**, 738 (1939).
55. О. М. Тодес, Т. А. Конторова. Журн. физ. химии, **4**, 81 (1933).
56. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Журн. физ. химии, **35**, 2083 (1961).

57. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 20, 139 (1946).
58. А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 120, 1068 (1958); Журн. физ. химии, 34, 2235 (1960).
59. Я. Б. Зельдович. Журн. эксп. теор. физики, 11, 159 (1941).
60. D. B. Spalding. Proc. Roy. Soc., A240, 83 (1957).
61. M. G. Zabetakis, G. S. Scott, G. W. Jones. Ind. Eng. Chem., 43, 2120 (1951).
62. M. J. Burgess, R. V. Wheeler. Journ. Chem. Soc., 99, 2013 (1911).
63. A. C. Egerton, J. Powling. Proc. Roy. Soc., A193, 172 (1948).
64. Б. Б Брандт, А. И. Розловский. Докл. АН СССР, 122, 1129 (1960).
65. А. И. Розловский, Б. Б. Брандт. Докл. АН СССР, 145, 1313 (1962).

ГЛАВА

VII

ТЕОРИЯ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

СТАЦИОНАРНАЯ ТЕОРИЯ

В предыдущей главе общий вид условия теплового воспламенения был получен приближенными методами. Теперь рассмотрим эту задачу аналитически, с тем чтобы получить конкретные численные результаты. Для этого необходимо решить задачу о стационарном распределении температур в системе, где протекает химическая реакция.

Теория теплового взрыва, предложенная Семеновым [1] и являющаяся основой для всех дальнейших работ в этой области, построена в допущении, что температура может быть принята одинаковой во всех точках взрывного сосуда. Это представление о «гомогенном воспламенении» не согласуется с экспериментальными фактами; хорошо известно, что воспламенение всегда начинается в точке, а затем пламя распространяется по сосуду. Как правильно заметил в свое время Тодес [2], представление о равенстве температуры в предвзрывной период во всех точках сосуда правильно только при такой интенсивности конвекции, при которой весь градиент температуры приходится на стенки сосуда. Но при этом предел теплового воспламенения должен существенным образом зависеть от толщины и материала стенки, что удается наблюдать только для жидких взрывчатых веществ при сильном искусственном перемешивании (см. главу VI).

Напротив, если считать, что теплопередача внутри газа чисто кондукционная, то получится некоторое распределение температур в газовой смеси внутри сосуда; наивысшая температура будет в центре сосуда, где и должно начаться воспламенение. Коэффициент теплоотдачи и критическое условие воспламенения будут определяться этим распределением температур: воспламенение должно произойти в тех условиях, когда стационарное распределение температур сделается невозможным, подобно рассмотренно-

му Фоком [3] случаю теплового пробоя диэлектриков. В таком виде задача была впервые поставлена Тодесом и Конторовой [4], но в силу стремления к чрезмерной общности решения выведенные ими формулы не только не могут быть применены для численных расчетов, но не дают и возможности делать качественные выводы. Единственный конкретный вывод, который был сделан в этой работе,— это правильная связь между критическим давлением воспламенения и диаметром сосуда, которая, впрочем, легко может быть получена и без аналитического решения из соображений размерности.

Мы решим задачу, приняв следующие три допущения [5]:

1) будем считать предвзрывной разогрев малым в сравнении с абсолютной температурой стенок: $\frac{\Delta T}{T} \ll 1$.

2) Скорость реакции будем считать зависящей только от температуры как $e^{-E/RT}$, т. е. будем пренебрегать выгоранием исходных веществ, зависимостью предэкспоненциального множителя от температуры, изменением плотности в разных частях сосуда и т. п.

3) Теплопроводность стенки будем считать бесконечно большой.

Первое допущение, как будет показано далее, эквивалентно условию $RT \ll E$ и, таким образом, ставит вполне определенную границу приложимости теории.

Мы увидим ниже, что существует тесная связь между первым допущением и вторым: оба они оправдываются при достаточно больших значениях введенного выше параметра B, определяемого формулой (VI,52) или (VI,53). С уменьшением этого параметра сначала становится существенной поправка на выгорание за период индукции, а затем (для реакции первого порядка при $B \leqslant 4$) исчезает и самое критическое условие.

Условия справедливости третьего допущения будут также указаны ниже в связи с рассмотрением влияния внешней теплоизоляции. Пока мы будем пренебрегать внешней теплоизоляцией, т. е. считать, что начальная температура взрыва T_0 задана на внутренней поверхности стенки.

Рассмотрим сначала случай, когда конвекция полностью отсутствует. Уравнение теплопроводности для стационарного случая и для поля с непрерывно распределенными источниками тепла плотности QW, где Q — тепловой эффект, а W — скорость реакции, имеет вид:

$$a\Delta T = -\frac{Q}{c_p\rho} W(T), \qquad \text{(VII,1)}$$

где a — температуропроводность газовой смеси; c_p — теплоемкость ее и ρ — плотность; Δ — оператор Лапласа. Согласно допущению 3, принимаем, что скорость реакции $W = ze^{-E/RT}$, где E — энергия активации; имея, кроме того, в виду, что $c_p\rho a = \lambda$ —

теплопроводности газовой смеси, можем уравнение (VII,1) переписать в виде

$$\Delta T = -\frac{Q}{\lambda} z e^{-\frac{E}{RT}}. \qquad \text{(VII,2)}$$

Это уравнение мы должны решать в граничных условиях, заданных на стенках сосуда: на основании допущения 3 мы можем задавать постоянную температуру T_0 на внутренней поверхности стенок.

Решение уравнения (VII,2), удовлетворяющее граничным условиям, даст стационарное распределение температур в реакционном сосуде при температуре стенок T_0. При некоторой температуре такое распределение станет невозможным; эту температуру мы и будем считать температурой воспламенения. Связь ее с тепловым эффектом и скоростью реакции, теплопроводностью смеси, формой и размерами сосуда может быть найдена из анализа свойств уравнения (VII,2) и его решений. Нахождение этой связи и является нашей задачей.

Как мы показали в предыдущей главе с помощью теории подобия, искомое стационарное распределение температур должно иметь вид (VI,33), т. е. содержать один безразмерный параметр δ, определяемый формулой (VI,31). Теперь наша задача заключается в нахождении конкретного аналитического вида этого распределения. Для бесконечного сосуда с плоскопараллельными стенками уравнение (VII,1) может быть проинтегрировано в общем виде для любого закона зависимости скорости реакции W от температуры. Оно принимает в этом случае вид:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{Q}{\lambda} W(T). \qquad \text{(VII,3)}$$

Общий интеграл этого уравнения при любом виде функции $W(T)$ берется двумя квадратурами и имеет вид:

$$x = \int \frac{dT}{\sqrt{-2\int \frac{Q}{\lambda} W(T)\, dT}}$$

с двумя произвольными постоянными. Критическим условием воспламенения будет такая совокупность значений параметров, при которой это выражение ни при каких значениях произвольных постоянных не сможет удовлетворить граничным условиям. Если поместить начало координат в середине сосуда и обозначить ширину его через $2r$, то граничные условия сформулируются так: при $x = \pm r$; $T = T_0$. В силу симметрии можно решать уравнение для половины сосуда, в комбинированных граничных условиях: при $x = r$, $T = T_0$; при $x = 0$, $\frac{dT}{dx} = 0$. Для того чтобы найти критерий выполнимости граничных условий, зададим температуру

в середине сосуда T_m в качестве параметра и будем решать уравнение в условиях Коши: при $x = 0$, $T = T_m$ и $\frac{dT}{dx} = 0$; тогда решение примет вид:

$$x = \int_{T}^{T_m} \frac{dT}{\sqrt{2 \int_{T}^{T_m} \frac{Q}{\lambda} W(T)\, dT}}. \qquad \text{(VII,4)}$$

Оно содержит один переменный параметр T_m, определяемый из граничного условия:

$$r = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{\sqrt{2 \int_{T}^{T_m} \frac{Q}{\lambda} W(T)\, dT}}. \qquad \text{(VII,5)}$$

Вторая произвольная постоянная в (VII,4) отсутствует потому, что вид решения (VII,4) автоматически удовлетворяет второму граничному условию: при $x = 0$, $\frac{dT}{dx} = 0$.

Обозначим интеграл, стоящий в правой части (VII,5), через $\psi(T_m, T_0)$. Если этот интеграл есть монотонная функция T_m, то стационарный режим возможен всегда. Если же вид функции $W(T)$ таков, что с изменением T_m, ψ проходит через экстремум, то этот экстремум и должен дать критическое условие воспламенения. Он дает непосредственно критический размер сосуда; при размерах, лежащих по другую сторону экстремума, условие (VII,5) не может быть удовлетворено ни при каком значении T_m. Физически очевидно, что критический размер сосуда должен быть максимальным, и экстремум, о котором идет речь, есть максимум.

Самый общий вид критического условия воспламенения для плоскопараллельного сосуда есть, таким образом,

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial T_m}\right)_{T_0} = 0. \qquad \text{(VII,6)}$$

При значениях r, больших критического, стационарное распределение температур в сосуде невозможно. При значениях же r, меньших критического, геометрически очевидно, что каждому значению r должны отвечать по меньшей мере два значения T_m, т. е. два различных стационарных распределения температур в сосуде. Этому отвечают в элементарной теории Семенова [1] два пересечения прямой теплоотвода с кривой скорости реакции, вырождающиеся на пределе в точку касания. Из аналогии с теорией Семенова заключаем, что устойчивым может быть только то из

двух возможных стационарных распределений температуры, которое отвечает меньшему значению T_m.

Стационарное распределение формально получается для любого значения температуры в середине сосуда. Но не все эти распределения устойчивы.

Обратимся теперь к реальному виду зависимости скорости реакции от температуры. Подстановка аррениусовского закона в уравнения (VII,3) — (VII,6) приведет к выражению, не интегрирующемуся в элементарных функциях и весьма неудобному для вычислений *. Но, на основании допущения 1, мы можем от уравнения (VII,2) перейти к (VI,30) или (VI,32), и для малых значений параметра RT_0/E результат останется правильным. После этого уравнение (VII,3) примет вид (для $\vartheta = T - T_0$):

$$\frac{d^2\vartheta}{dx^2} = -\frac{Q}{\lambda} ze^{-\frac{E}{RT_0}} e^{\frac{E}{RT_0^2}\vartheta}, \qquad \text{(VII,7)}$$

или в безразмерных переменных $\theta = \frac{E}{RT_0^2}\vartheta$; $\xi = \frac{x}{r}$, где r — половина ширины сосуда:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = -\delta e^{\theta}, \qquad \text{(VII,8)}$$

где параметр δ имеет значение

$$\delta = \frac{E}{RT_0^2}\frac{Q}{\lambda} r^2 z e^{-\frac{E}{RT_0}}. \qquad \text{(VII,9)}$$

Общий интеграл уравнения (VII,8) имеет вид:

$$e^{\theta} = \frac{a}{\operatorname{ch}^2\left(b \pm \sqrt{\frac{a\delta}{2}} \cdot \xi\right)} \qquad \text{(VII,10)}$$

с двумя произвольными постоянными a и b. По условию симметрии $\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi=0} = 0$, или $\theta(\xi) = \theta(-\xi)$, постоянная b должна быть равна нулю (это есть условие равенства температур обеих стенок сосуда), и интеграл принимает вид:

$$e^{\theta} = \frac{a}{\operatorname{ch}^2\left(\sqrt{\frac{a\delta}{2}} \cdot \xi\right)}. \qquad \text{(VII,11)}$$

Произвольная постоянная a определяется из граничного усло-

* Кроме того, аррениусовский закон дает еще не имеющее реального значения третье стационарное распределение температуры, возможное при всяких r и отвечающее $T_m \sim \frac{E}{R}$.

вия: при $\xi = 1$ $\theta = 0$, откуда получаем для определения a трансцендентное уравнение

$$a = \mathrm{ch}^2 \sqrt{\frac{a\delta}{2}}. \qquad \text{(VII,12)}$$

При значениях δ, при которых (VII,12) имеет решение, возможно стационарное распределение температур, вид которого найдется подстановкой этого решения в (VII,11). При значениях δ, при которых (VII,12) не имеет решения, будет происходить взрыв. Критическое условие воспламенения определится значением δ, при котором (VII,12) перестает иметь решение. Для дальнейшего удобно ввести вместо константы интегрирования a новую величину σ, связанную с ней соотношением

$$a = \mathrm{ch}^2 \sigma.$$

Тогда трансцендентное уравнение (VII,12) примет вид:

$$\frac{\mathrm{ch}\,\sigma}{\sigma} = \left(\frac{\delta}{2}\right)^{-\frac{1}{2}}. \qquad \text{(VII,13)}$$

Теперь легко заметить, что критическое условие воспламенения определяется минимальным значением величины $\mathrm{ch}\sigma/\sigma$; этот минимум лежит при $\sigma_{кр} = 1{,}2$ и дает

$$\delta_{кр} = 0{,}88 \qquad \text{(VII,14)}$$

как критическое условие воспламенения.

Максимальный предвзрывной разогрев найдем из (VII,11), положив там $\xi = 0$:

$$\theta_m = \ln a_{кр} = \ln \mathrm{ch}^2 \sigma_{кр} = 1{,}2, \qquad \text{(VII,15)}$$

$$(\Delta T)_m = 1{,}2 \frac{RT_0^2}{E}. \qquad \text{(VII,16)}$$

Таким образом, задача о самовоспламенении для плоскопараллельного осуда решена полностью.

Аналитическое выражение (VII,11) дает нам возможность рассмотреть также стационарное распределение температур при протекании реакции в сосуде под взрывным пределом. Если обозначить значение безразмерной температуры θ в центре сосуда через θ_0, то уравнение (VII,11) перепишется как

$$\theta = \theta_0 - 2 \ln \mathrm{ch}\,\sigma\xi, \qquad \text{(VII,17)}$$

где

$$\theta_0 = 2 \ln \mathrm{ch}\,\sigma. \qquad \text{(VII,18)}$$

Величина же σ есть функция от параметра δ, выражающего совокупность всех свойств системы (скорость и тепловой эффект реакции, теплопроводность, размеры сосуда), определяемая из трансцендентного уравнения (VII,13). Решение этого уравнения представлено на рис. 23, причем устойчивым распределениям температур

отвечает только часть кривой до максимума. При значении $\sigma = 1{,}2$, соответствующем максимуму δ, происходит взрыв. Меньшие значения σ отвечают меньшим T_m и, следовательно, по сказанному выше — устойчивым стационарным распределениям температур, бо́льшие σ — неустойчивым.

Если известны все свойства смеси и условия опыта, а также размеры сосуда, то мы можем подсчитать значение параметра δ. Если это значение окажется больше 0,88, то стационарное распределение температур невозможно — должен произойти взрыв. Если δ меньше 0,88, то по кривой (рис. 23) мы находим соответствующее значение σ (меньшее из двух возможных), а по нему из уравнения

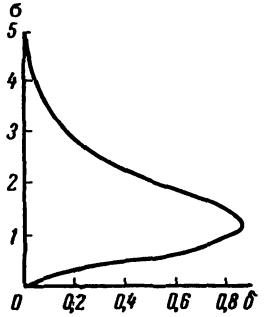


Рис. 23. Решение трансцендентного уравнения (VII,13)

(VII,18) можем определить разогрев в середине сосуда и из уравнения (VII,17) — распределение температур по сосуду.

Теперь нам осталось найти критическое значение δ и величину предвзрывного разогрева для сосудов сферической и цилиндрической форм. Для этих случаев уравнение (VI,32) примет вид:

для бесконечно длинного цилиндрического сосуда:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{1}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi} = -\delta e^{\theta}; \qquad \text{(VII,19)}$$

для сферического сосуда:

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi}\frac{d\theta}{d\xi} = -\delta e^{\theta}. \qquad \text{(VII,20)}$$

Здесь $\xi = \frac{x}{r}$, где r — радиус сосуда. Граничные условия имеют вид: при $\xi = 1$ $\theta = 0$; при $\xi = 0$ $\frac{d\theta}{d\xi} = 0$.

Вопрос об аналитическом решении уравнения (VII, 19) будет рассмотрен ниже. Уравнение (VII, 20) не интегрируется в элементарных функциях, но его решения выражаются через функции Эмдена. Следуя нашей работе [5], мы начнем с более простых численных методов.

Для приближенного нахождения критического значения δ воспользуемся численным интегрированием уравнений (VII,19)

и (VII,20), задавая значение температуры в центре сосуда θ_0 в качестве параметра. При этом удобно ввести новые переменные:

$$x = \xi \sqrt{\delta e^{\theta_0}},$$

$$y = \theta_0 - \theta.$$

Интегрирование производится в начальных условиях: при $x = 0$, $y = y' = 0$. Каждой паре значений x и y, удовлетворяющих уравнению (VII,19) или (VII,20), отвечают значения:

$$\delta = x^2 e^{-y},$$

$$\theta_0 = y.$$

Таким образом, задачей расчета является нахождение θ_0 как функции δ. Переменные x и y имеют вспомогательное значение.

Интегрирование удобно начинать с помощью рядов для цилиндрического сосуда:

$$y = \frac{1}{4}x^2 - \frac{1}{64}x^4 + \frac{1}{768}x^6 - \ldots\ldots;$$

для сферического:

$$y = \frac{1}{6}x^2 - \frac{1}{120}x^4 + \frac{1}{1890}x^6 - \ldots\ldots.$$

Дальнейшее интегрирование производилось численно по методу Адамса.

Результаты численного интегрирования приведены в табл. 6 для цилиндрического сосуда и в табл. 7 — для сферического. В соответствии с изложенным, в таблицах дана зависимость между δ и θ_0.

Таблица 6

Цилиндрический сосуд

δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0
0,0000	0,0000	0,7909	0,2346	1,7792	0,8102	1,9944	1,5070
0,0100	0,0025	0,9137	0,2809	1,8341	0,8774	1,9845	1,5775
0,0396	0,0100	1,0354	0,3299	1,8803	0,9455	1,9712	1,6477
0,0880	0,0224	1,1531	0,3823	1,9176	1,0146	1,9548	1,7178
0,1538	0,0396	1,2658	0,4372	1,9486	1,0839	1,9351	1,7875
0,2351	0,0615	1,3718	0,4946	1,9706	1,1541	1,9135	1,8565
0,3297	0,0879	1,4705	0,5545	1,9874	1,2243	1,8896	1,9254
0,4361	0,1188	1,5612	0,6158	1,9967	1,2949	1,8646	1,9939
0,5487	0,1538	1,6423	0,6794	2,0008	1,3657	1,8368	2,0618
0,6685	0,1920	1,7155	0,7441	1,9999	1,4365	1,8075	2,1293

Таблица 7

Сферический сосуд

δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0	δ	θ_0
0,0000	0,0000	1,4547	0,2981	3,0027	0,9598	3,3188	1,6702
0,0100	0,0017	1,6062	0,3382	3,0587	1,0114	3,3153	1,7186
0,0397	0,0067	1,7513	0,3797	3,1086	1,0631	3,3086	1,7664
0,0887	0,0150	1,8941	0,4225	3,1521	1,1148	3,3007	1,8138
0,1558	0,0265	2,0308	0,4672	3,1887	1,1665	3,2904	1,8611
0,2399	0,0411	2,1620	0,5127	3,2213	1,2180	3,2782	1,9075
0,3394	0,0590	2,2856	0,5596	3,2484	1,4695	3,2671	1,9536
0,4525	0,0796	2,4021	0,6075	3,2707	1,3206	3,2509	1,9992
0,5771	0,1035	2,5115	0,6561	3,2880	1,3716	3,2375	2,0443
0,7116	0,1295	2,6122	0,7056	3,3020	1,4222	3,2200	2,0889
0,8531	0,1589	2,7060	0,7555	3,3211	1,4726	3,2042	2,1330
1,0005	0,1901	2,7912	0,8052	3,3173	1,5227	3,1854	2,1766
1,1508	0,2241	2,8689	0,8571	3,3216	1,5722	3,1668	2,2197
1,3026	0,2603	2,9393	0,9082	3,3217	1,6214	3,1490	2,2623

Так же, как и в рассмотренном выше случае плоскопараллельного сосуда, δ как функция θ_0 имеет максимум. Каждому значению δ отвечают два стационарных распределения температуры. Устойчиво то из них, которое отвечает меньшему значению θ. Максимальное значение δ дает критическое условие воспламенения, а соответствующее значение θ_0 — максимальный предвзрывной разогрев. Зависимость θ_0 от δ дает стационарный разогрев под взрывным пределом.

Из табл. 6 и 7 находим критическое условие воспламенения.

Для цилиндрического сосуда оно имеет вид:

$$\delta_{кр} = 2{,}00.$$

Для сферического сосуда

$$\delta_{кр} = 3{,}32.$$

Максимальный предвзрывной разогрев составляет в цилиндрическом сосуде $1{,}37\frac{RT_0^2}{E}$, а в сферическом $1{,}60\frac{RT_0^2}{E}$.

Сопоставление с нестационарной теорией

Мы нашли окончательный вид критического условия воспламенения для систем плоскопараллельной, цилиндрической и сферической форм в допущении чисто кондукционной теплоотдачи. Критическое условие сводится к определенному численному значению

безразмерного параметра δ, которое равно для бесконечного плоского слоя 0,88, для бесконечного цилиндра 2,00 и для сферы 3,32.

Сопоставим полученные результаты с нестационарной теорией Семенова [1], в которой температура полагается постоянной по всему реагирующему объему, а тепловой поток — пропорциональным некоторому, ближе не определяемому, коэффициенту теплоотдачи α. Как мы видели в предыдущей главе, в нестационарной теории для предела воспламенения получается выражение (VI,49), которое после подстановки значений τ_{ad} (VI ,45) и τ_q (VI,42) принимает вид:

$$\frac{E}{RT_0^2} Qze^{-E/RT} = \frac{1}{e}\frac{\alpha S}{\omega}, \qquad \text{(VII,21)}$$

где S — поверхность сосуда; ω — его объем. При использовании теории Семенова — Тодеса [1, 2] для вычисления периода индукции значение эффективного коэффициента теплоотдачи α надлежит подбирать так, чтобы формула (VII,21) давала правильное критическое условие. Если конвекция отсутствует, то для этого достаточно сравнить формулы (VII,21) и (VII,9), откуда

$$\alpha_{эфф} = \frac{\omega}{Sr^2} e\delta_{кр}\lambda. \qquad \text{(VII,22)}$$

При данной геометрической форме отношение объема к поверхности пропорционально линейному размеру. Поэтому формула (VII,22) отвечает для геометрически подобных систем постоянному значению критерия Нуссельта, которое мы, согласно традиции, будем выражать через $d = 2r$:

$$\mathrm{Nu}_{эфф} \equiv \frac{\alpha_{эфф} d}{\lambda} = \frac{2\omega}{Sr} e\delta_{кр}. \qquad \text{(VII,23)}$$

Найденные по этой формуле значения эффективного критерия Нуссельта приведены в табл. 8. Они позволяют решать все стационарные и нестационарные задачи воспламенения для простой геометрии с помощью элементарной теории.

Для систем более сложной геометрической формы стационарное уравнение (VII,2) оказывается нелинейным уравнением в частных производных. Нахождение точного критического условия стационарным методом становится сложной математической задачей даже и для цилиндра конечной длины. В подобных случаях можно использовать формулу (VII,23) для нахождения $\delta_{кр}$, оценивая эффективный коэффициент теплоотдачи из сопоставления с квазистационарным охлаждением. При отсутствии тепловыделения нестационарное уравнение теплопроводности (VI,7) принимает вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\Delta T$$

Таблица 8

	Бесконечный плоский слой	Бесконечный цилиндр	Сфера
$Nu_{эфф}$	4,8	5,4	5,9
X	$\cos kr$	$J_0(kr)$	$\frac{\sin kr}{r}$
k_1	$\pi/2r$	μ_1/r	π/r
$\delta^*_{кр}$	$\pi^2/4e = 0,91$	$\mu_1^2/e = 2,14$	$\pi^2/e = 3,64$
$\delta_{кр}$	0,88	2,00	3,32
δ^*/δ	1,04	1,07	1,09

и оказывается линейным. Оно может быть решено методом Фурье, и решение получается в виде ряда:

$$T - T_0 = \sum_n A_n e^{-k_n^2 at} X_n,$$

где X_n — функции от пространственных координат, удовлетворяющие уравнению и граничным условиям. С течением времени экспоненциальные множители с большими значениями k становятся пренебрежимо малыми, и можно ограничиться членом с наименьшим значением k_1:

$$T - T_0 \approx A_0 e^{-k_1^2 at} X_1. \qquad \text{(VII,24)}$$

Эта стадия процесса носит название квазистационарного или регулярного теплового режима. Дифференцирование формулы (VII,24) дает:

$$\frac{\partial}{\partial t}(T - T_0) = -k_1^2 a (T - T_0),$$

в то время как, согласно (VI,37), в отсутствии тепловыделения:

$$\frac{\partial}{\partial t}(T - T_0) = -\frac{\alpha S}{c_p \rho \omega}(T - T_0). \qquad \text{(VII,25)}$$

Сопоставление дает:

$$\alpha_{эфф} = \frac{\omega}{S} k_1^2 \lambda.$$

Если воспользоваться этим значением α для вычисления крити-

ческого условия по нестационарной теории, то формула (VII, 22) даст:

$$\delta^*_{\text{кр}} = \frac{k_1^2 r^2}{e}. \qquad \text{(VII,26)}$$

В табл. 8 сопоставлены определения эффективного коэффициента теплоотдачи для простейших геометрических форм. Здесь J_0 — функция Бесселя нулевого порядка; μ_1 — ее первый корень. Отношение δ^*/δ равно 1,09 для сферы и 1,07 для бесконечного цилиндра. На этом основании мы предложили приближенную формулу для систем произвольной геометрической формы:

$$\delta_{\text{кр}} \approx \frac{\delta^*_{\text{кр}}}{1{,}08} = \frac{1}{1{,}08}\frac{k_1^2 r^2}{e}, \qquad \text{(VII,27)}$$

где k_1 — наименьшее собственное число линейного уравнения теплопроводности. Для не вполне симметричных систем:

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2.$$

Так, для цилиндра конечной длины L и радиуса r:

$$k_1^2 = \frac{\pi^2}{L^2} + \frac{\mu_1^2}{r^2},$$

откуда

$$\delta^*_{\text{кр}} = \frac{1}{e}\left(\mu_1^2 + \frac{\pi^2 r^2}{L^2}\right),$$

и по формуле (VII,27):

$$\delta_{\text{кр}} \approx \frac{1}{1{,}08e}\left(\mu_1^2 + \frac{\pi^2 d^2}{4L^2}\right) = 2{,}00 + 0{,}843\left(\frac{d}{L}\right)^2, \qquad \text{(VII,28)}$$

где $d = 2r$ — диаметр цилиндра. Этой формулой мы пользовались при обработке результатов опытов, проведенных в цилиндрических сосудах с длиной порядка диаметра. Уже при длине, равной удвоенному диаметру, поправка на конечную длину цилиндра составляет всего около 10%, а при $L/d = 6$ — всего около 1%. Если длина цилиндра меньше диаметра, то он приближается к плоскому диску и в определение δ (VII,9) вместо r следует подставлять $L/2$. В предельном случае $L \ll d$ формула (VII,28) дает значение $\delta_{\text{кр}}$ 0,843 вместо 0,88.

Для куба с ребром $2r$

$$k_1^2 = 3\frac{\pi^2}{4r^2},$$

откуда значение $\delta^*_{\text{кр}}$ в три раза больше, чем для плоского слоя: $\delta^*_{\text{кр}} = 2{,}73$. Наша формула (VII,27) дает для куба

$$\delta_{\text{кр}} = 2{,}52.$$

Ниже мы приведем результаты численных расчетов Паркса [23], хорошо согласующиеся с нашими оценками.

В предыдущих рассуждениях предполагалось, что теплопередача происходит путем чистой кондукции, т. е. конвекция полностью отсутствует. В жидких системах, а также в газах при высоких давлениях и больших размерах сосуда должно сказаться влияние свободной конвекции, которое может быть учтено методом теории подобия с помощью формулы (VI,35). Сильная конвекция приведет к выравниванию температуры по всему реакционному объему, после чего воспламенение будет описываться теорией Семенова со значением α, зависящим от теплового сопротивления стенки и условий теплоотдачи в окружающую среду.

Аналитическое решение задачи о тепловом взрыве для цилиндрического случая

До сих пор мы получали численные значения параметра $\delta_{кр}$ для всех случаев, кроме плоского, посредством численного интегрирования. Этот совершенно общий метод применим при любой форме сосуда. Для бесконечного цилиндрического сосуда критическое значение δ с той точностью, какой удалось достигнуть численными методами, оказалось равным целому числу 2. Но оставался открытым вопрос, случайное ли это совпадение или в случае цилиндра задача о критическом условии действительно имеет простое целочисленное решение. В дальнейшем вопрос этот был разрешен в работах [19, 20], в которых показано, что для цилиндрического случая задача может быть решена аналитически. Для этого достаточно ввести в качестве независимой переменной вместо величины $\xi = \frac{x}{r}$ ее логарифм:

$$y = \ln \xi. \qquad \text{(VII,29)}$$

Как известно, для случая цилиндрической симметрии оператор Лапласа может быть записан в двух совершенно эквивалентных формах:

$$\Delta f = \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{1}{x}\frac{df}{dx} \equiv \frac{1}{x}\frac{d}{dx}\, x \frac{df}{dx}.$$

Пользуясь второй из этих форм, можем записать уравнение (VII,19) в виде

$$\frac{1}{\xi}\frac{d}{d\xi}\,\xi\frac{d\theta}{d\xi} = -\delta e^{\theta}. \qquad \text{(VII,19а)}$$

Заменяя согласно (VII,29) ξ на e^y, приводим уравнение к виду:

$$\frac{d^2\theta}{dy^2} = -\delta e^{\theta+2y}. \qquad \text{(VII,30)}$$

Если теперь за искомую функцию принять

$$\psi = \theta + 2y \qquad \text{(VII,31)}$$

и учесть, что

$$\frac{d\psi}{dy} = \frac{d\theta}{dy} + 2,$$

а следовательно:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = \frac{d^2\theta}{dy^2},$$

то в новых переменных уравнение (VII,19) примет вид:

$$\frac{d^2\psi}{dy^2} = -\delta e^{\psi}, \qquad \text{(VII,32)}$$

совпадающий с (VII,8). Таким образом, простой заменой переменных задача о цилиндре сводится к плоской. Общий вид решения для обоих случаев может быть согласно (VII,10) записан как

$$e^{\psi} = a\left[\operatorname{ch}\left(\sqrt{\frac{a\delta}{2}}\, y - b\right)\right]^{-2}, \qquad \text{(VII,33)}$$

где для плоской задачи $y = \xi$, $\psi = \theta$, а для цилиндрической эти переменные связаны соотношениями (VII,29) и (VII,31). В силу четности гиперболического косинуса и произвольности постоянной b нет необходимости сохранять два знака в формуле (VII,10). В явном виде решение для цилиндрического случая получается, если в формуле (VII,33) выразить гиперболический косинус через экспоненты и подставить выражения (VII,29) и (VII,31), что дает:

$$\theta = \ln 4a - 2\ln\left(e^{-b}\xi^{1+\sqrt{\frac{a\delta}{2}}} + e^{b}\xi^{1-\sqrt{\frac{a\delta}{2}}}\right). \qquad \text{(VII,33а)}$$

Тождественный результат в несколько другой форме был получен еще в работе Лемке [22]. В его формуле величины $1 \pm \sqrt{\frac{a\delta}{2}}$ фигурируют как корни квадратного уравнения

$$x^2 - 2x + 1 - \frac{a\delta}{2} = 0.$$

Существенная разница между цилиндрическим и плоским случаями заключается в граничных условиях. В плоском случае они имели вид:

$$\psi(\xi) = \psi(-\xi); \text{ при } y = \pm 1;\ \psi = 0,$$

что давало для постоянной a трансцендентное уравнение.

В задаче о цилиндре решение имеет на оси (при $\xi = 0$, $y = -\infty$) особенность, и одно из граничных условий сводится к тому, чтобы разность температур θ оставалась конечной на оси. При $\xi \to 0$ ($y \to -\infty$) решение (VII,33) стремится к виду:

$$e^{\psi} = 4ae^{\sqrt{2a\delta}\, y - 2b}$$

или, переходя к исходным переменным* по формулам (VII,29) и (VII,31):

$$\xi^2 e^{\theta} = 4ae^{-2b}\,\xi^{\sqrt{2a\delta}}. \qquad \text{(VII,34)}$$

Для того чтобы при $\xi = 0$ величина θ оставалась конечной, должно удовлетворяться условие:

$$\sqrt{2a\delta} = 2;\ a = \frac{2}{\delta}. \qquad \text{(VII,35)}$$

При этом безразмерная температура на оси цилиндра выражается как

$$\theta = \ln 4a - 2b. \qquad \text{(VII,36)}$$

Второе граничное условие на стенке имеет вид: при $\xi = 1$ $\theta = 0$, т. е. при $y = 0$, $\psi = 0$, откуда согласно (VII,33) и с учетом четности гиперболического косинуса

$$\frac{a}{\operatorname{ch}^2 b} = 1. \qquad \text{(VII,37)}$$

Отсюда сразу видно, что минимальное значение a достигается при $b = 0$ и равно единице. Подстановка в (VII,35) дает

$$\delta_{\text{кр}} = 2 \qquad \text{(VII,38)}$$

в точном согласии с результатами численного расчета. Максимальный предвзрывной разогрев, согласно (VII,36),

$$\theta_m = \ln 4 = 1{,}38. \qquad \text{(VII,39)}$$

Численный расчет дал практически тождественное значение 1,37. Как видно, в цилиндрическом случае нахождение константы интегрирования и критического условия оказывается гораздо проще, чем в плоском: все результаты получаются в конечном виде и не приходится решать трансцендентное уравнение. Причина в том, что здесь свойства решения существенным образом определяются особенностью на оси.

Полученные результаты чрезвычайно легко обобщаются на случай вынужденного воспламенения, когда температура стенки не совпадает с начальной температурой газа. В этом случае добавочным параметром задачи становится значение θ на стенке: при $y = 0$, $\theta = \theta_1$.

Второе граничное условие вместо (VII,37) дает:

$$\frac{a}{\operatorname{ch}^2 b} = e^{\theta_1}, \qquad \text{(VII,37а)}$$

---

* В работу [20] вкралась опечатка: в формуле (3) этой работы должно быть

$$u = \left(\frac{r}{R}\right)^2 e^{\theta}.$$

и минимальное значение a оказывается равным e^{θ_1}. Подстановка в (VII,35) дает для критического значения δ:

$$\delta_{кр} = 2e^{\theta_1}. \qquad \text{(VII,38а)}$$

Максимальный разогрев под взрывным пределом сохраняет прежнее значение.

Критическое условие (VII,38а) имеет чрезвычайно простой смысл: если в определение параметра δ подставлять скорость реакции не при начальной температуре газа, а при температуре стенки, то получится критерий $\delta_* \approx \delta e^{\theta_1}$, критическое значение которого сохраняет то же значение, что и в задаче о самовоспламенении. Есть все основания полагать, что этот вывод останется в силе и для других задач о симметричном воспламенении (но, конечно, не для локального зажигания).

Шамбре [19] заметил, что для сферического случая решение уравнения (VII,20) может быть выражено через табулированные функции, так называемые функции Эмдена, имеющие основное значение в теории политропных газовых шаров, т. е. в теории внутреннего строения звезд. Можно было бы вместо численного интегрирования воспользоваться готовыми таблицами этих функций, что, как проверил Шамбре, дает тождественные результаты.

Внешняя теплоизоляция

В начале своего развития теория теплового взрыва применялась главным образом к воспламенению газовых смесей. В такого рода примерах есть все основания считать температуру стенки заданной и постоянной независимо от условий ее охлаждения. Это связано просто с тем, что теплоемкость твердого тела настолько больше теплоемкости газа, что даже всего тепла, выделяющегося при газовом взрыве, хватило бы только на незначительное повышение температуры стенки. Иначе обстоит дело для взрыва конденсированных фаз, где теплоемкости реагирующей среды и стенки одного порядка. В этом случае в стенке должно установиться стационарное распределение температур и температура на внутренней поверхности стенки не может считаться заданной, но должна быть определена из комбинированного граничного условия:

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=r} = -\alpha (T - T_\infty), \qquad \text{(VII,40)}$$

где λ — теплопроводность реагирующей среды; α — коэффициент теплоотдачи; T_∞ — температура окружающей среды. Барзыкин и Мержанов [21] решили задачу о тепловом взрыве с комбинированным граничным условием (VII,40) для простейшего случая, когда температура окружающей среды T_∞ равна начальной температуре

T_0. Тогда в безразмерных переменных это условие принимает вид:

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\xi=1} = -\frac{1}{2}\,\mathrm{Nu}\,\theta, \qquad \text{(VII,41)}$$

где Nu — критерий Нуссельта:

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha d}{\lambda} = 2\frac{\alpha r}{\lambda}.$$

Для цилиндра авторы использовали аналитическое решение Лемке [22], которое отличается от нашей формулы (VII,33а) только более сложным способом введения постоянных интегрирования. Аналогичные расчеты одновременно и независимо произвел также Томас [29], результаты которого, представленные в виде графиков, можно найти в монографии [30]. Аналитические формулы имеют довольно громоздкий вид, и мы их приводить не будем, отсылая интересующихся к оригинальным работам. Для приближенной оценки критического условия Барзыкин и Мержанов рекомендуют использование формулы (VII,22) с подстановкой в нее суммарного коэффициента теплоотдачи, получаемого по правилу сложения термических сопротивлений:

$$\frac{1}{\alpha_{эфф}} = \frac{1}{\alpha_0} + \frac{1}{\alpha}, \qquad \text{(VII,42)}$$

где α_0 берется из задачи с заданной температурой стенок. Отсюда следует:

$$\frac{1}{\delta_{кр}} = \frac{1}{\delta_0} + \frac{2e}{\mathrm{Nu}}\frac{\omega}{Sr}, \qquad \text{(VII,43)}$$

где δ_0 берется из обычной теории; ω — объем, занятый реагирующей средой; S — ее поверхность. Сопоставление этой формулы с точными расчетами Барзыкина и Мержанова дает расхождение не свыше 5% для плоского сосуда, 9% для бесконечного цилиндрического и 16% для сферического. Заметим, что при грубой оценке можно считать значения δ_0 близкими к Sr/ω, как видно из следующего сопоставления:

Таблица 9

	Плоскопараллельный сосуд	Цилиндр	Сфера
δ_0	0,88	2,00	3,32
Sr/ω	1	2	3

Отсюда следует оценочная формула:

$$\delta_{кр} \approx \frac{\delta_0}{1 + \frac{2e}{\mathrm{Nu}}}. \qquad \text{(VII,43а)}$$

Как видно из формулы (VII,43), значение δ_0 отвечает предельному случаю очень сильного внешнего теплоотвода, когда температура на внутренней поверхности стенки равна температуре окружающей среды. Конечное значение Nu означает внешнюю теплоизоляцию; при этом критическое значение δ уменьшается, т. е. воспламенение облегчается. Очевидно, что те же результаты применимы и к любым случаям внешней теплоизоляции, например, когда реагирующий объем заключен в протяженную теплоизолирующую среду. При этом изменится только значение критерия Нуссельта. Так, для сферического очага в неограниченной среде равной теплопроводности $\mathrm{Nu} = 2$, и теплоизоляция уменьшает критическое значение δ в $1 + e$ раз. Нетрудно рассмотреть таким же методом и более интересный случай, когда температура окружающей среды T_∞ отличается от начальной температуры реагирующего вещества T_0.

Проверка метода разложения экспонента

Паркс [23] проверил точность метода разложения экспонента в задаче о тепловом самовоспламенении посредством использования точного закона Аррениуса в форме (VI,23а) с помощью электронной вычислительной машины. Результаты его расчетов приведены в табл. 10, где даны значения нашего параметра $\delta_{кр}$ в функции

Таблица 10

Критические значения δ

E/RT_0	Шар	Бесконечный цилиндр	Бесконечный плоский слой	Куб	Цилиндр с длиной, равной диаметру
20	3,51	2,11	0,927	2,68	2,93
25	3,47	2,08	0,915		
30	3,44	2,07	0,911	2,63	2,88
35	3,42	2,06	0,905		
40	3,41	2,05	0,904	2,58	2,83
45	3,40	2,04	0,894		
50	3,38	2,04	0,892	2,58	2,83
55	3,38	2,03	0,892		
60	3,38	2,03	0,891	2,58	2,83
65	3,37	2,03	0,886		
70	3,36	2,02	0,884	2,58	2,83
75	3,36	2,02	0,882		
80	3,35	2,01	0,881	2,58	2,83
85	3,35	2,01	0,880		
90	3,35	2,01	0,880	2,53	2,78
95	3,34	2,01	0,880		
100	3,34	2,01	0,880	2,53	2,78

от величины E/RT_0 для трех рассмотренных нами геометрических форм сосуда, а также для куба и конечного цилиндра с длиной, равной диаметру. Как видно из таблицы, при $\frac{E}{RT_0} > 20$ точность метода разложения экспонента оказывается вполне удовлетворительной.

Результаты для куба и конечного цилиндра позволяют проверить нашу приближенную формулу (VII,27) и ее частный случай (VII,28). Для куба критическое значение δ по нашей формуле 2,52, в то время как численные расчеты для больших значений E/RT_0 дают 2,53 — согласие даже слишком хорошее. Для цилиндра с длиной, равной диаметру, формула (VII,28) дает $\delta_{кр} = 2{,}84$, а расчеты Паркса — 2,78. Таким образом, предложенный нами для неодномерных задач метод оценки критического условия воспламенения по наименьшему собственному числу линейного уравнения теплопроводности хорошо согласуется с точными расчетами на электронной вычислительной машине.

В еще гораздо более общем виде вопрос о критических условиях самовоспламенения рассмотрел Каганов [24]. В его работе, носящей не вычислительный, а общий математический характер, даны доказательства существования критических условий, а также верхние и нижние оценки для произвольных форм сосуда и зависимости скорости реакции от температуры. При этом не используется не только метод разложения экспонента, но и самый закон Аррениуса.

Несимметричное воспламенение

В предыдущем речь шла о симметричных случаях, когда по всей поверхности сосуда задаются одинаковая температура или одинаковые условия теплоотвода. Если высокая температура задана только на части этой поверхности, то возникает задача о несимметричном воспламенении, дающая возможность предельного перехода к локальному поджиганию. В качестве простейшего примера рассмотрим бесконечный плоскопараллельный слой, ограниченный двумя поверхностями, находящимися при температурах T_1 и T_0 ($T_1 > T$). Общее решение дается по-прежнему формулой (VII,10), в которой постоянные интегрирования a и b находятся из граничных условий на обеих поверхностях слоя. В отличие от (VII,11) решение несимметрично. Разложение экспонента нужно, конечно, производить около температуры горячей поверхности, так как при большой разности температур скорость реакции у холодной поверхности пренебрежимо мала. В соответствии с этим в параметр δ подставляется скорость реакции при температуре горячей поверхности T_1. Чтобы безразмерная разность температур θ была положительной, определим ее как

$$\theta = \frac{E}{RT_1^2}(T_1 - T),$$

т. е. примем правило знаков, обратное предшествующему. Тогда уравнение (VII,8) заменится на

$$\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = \delta e^{-\theta} \qquad \text{(VII,8а)}$$

и решение (VII,10) на

$$e^{-\theta} = \frac{a}{\operatorname{ch}^2\left(b \pm \sqrt{\frac{a\delta}{2}}\,\xi\right)}. \qquad \text{(VII,44)}$$

Ввиду несимметричности задачи переменная ξ отсчитывается от горячей поверхности и меняется не от -1 до $+1$, а от 0 до 2. Граничные условия (при $\xi = 0$, $\theta = 0$; при $\xi = 2$, $\theta = \theta_0$) дают для определения постоянных интегрирования систему из двух трансцендентных уравнений:

$$\operatorname{ch}^2 b = a, \qquad \text{(VII,45)}$$

$$\operatorname{ch}^2 (b \pm \sqrt{2a\delta}) = ae^{\theta_0}. \qquad \text{(VII,46)}$$

Исключая из этих уравнений постоянную b, получаем уравнение, связывающее параметр δ и постоянную a:

$$\delta = \frac{1}{2a} (\operatorname{arch} \sqrt{ae^{\theta_0}} + \operatorname{arch} \sqrt{a})^2. \qquad \text{(VII,47)}$$

Критическое условие определяется максимумом правой части этого уравнения как функции от a. При $a < 1$ второй член в скобках теряет смысл, так что рассмотрению подлежит интервал значений a от единицы до бесконечности. При $\theta_0 = 0$ уравнение (VII,47) совпадает с (VII,12) или (VII,13), т. е. имеет место предельный переход к симметричной задаче. При больших значениях θ_0 первый член в скобках зависит от a только логарифмически, а вторым можно пренебречь.

Тогда правую часть можно считать монотонно убывающей функцией от a везде, кроме значений a, близких единице, где второй член очень резко возрастает (при $a = 1$ производная от него стремится к бесконечности). Это значит, что с возрастанием θ_0 максимум правой части уравнения (VII,47) сдвигается к $a = 1$. При больших θ_0 получается предельный переход к поджиганию горячей поверхностью, когда реакцией близ холодной поверхности можно пренебречь. При этом значение постоянной a для критического режима стремится к единице, а, следовательно, согласно (VII,45), значение постоянной b — к нулю. Критическое значение δ для плоского слоя в предельном случае локального зажигания найдется из (VII,47) как

$$\delta_{кр} \approx \frac{1}{2} \operatorname{arch} e^{\theta_0/2} \approx \frac{\theta_0^2}{8}. \qquad \text{(VII,48)}$$

Заметим, что в пределе при $b \to 0$ решение (VII,44) для критического режима принимает вид, подобный (VII,11) с той только разницей, что переменная ξ отсчитывается теперь не от середины сосуда а от горячей поверхности.

Таким образом, при больших $|\theta_0$ значениях $|\theta_0$ температурная кривая критического режима имеет максимум у горячей поверхности, т. е. подходит к этой поверхности с наклоном, близким нулю. Так как тепловой поток пропорционален градиенту температуры, то отсюда следует, что на пределе поджигания реагирующая среда не получает и не отдает тепло поджигающей поверхности. Этот важный результат впервые получил Зельдович [25] при помощи геометрических соображений, заключающихся в том, что при больших θ_0 температурная кривая критического режима должна быть огибающей ассимптотой температурных кривых подкритических стационарных режимов. Так же как и в симметричном случае, каждому подкритическому значению δ отвечают два стационарных тепловых режима, которые на пределе поджигания сливаются в один критический режим.

Локальное поджигание

Всякое поджигание горячей поверхностью может быть сведено к поджиганию плоского слоя, если радиус кривизны поверхности и размеры системы велики по сравнению с расстоянием, на котором устанавливается линейное распределение температуры. Исходя из этой идеи, Зельдович [25] построил теорию локального поджигания. В решении (VII,44) градиент безразмерной температуры выражается как *

$$\frac{d\theta}{d\xi} = \sqrt{2\delta(a - e^{-\theta})}. \qquad \text{(VII,49)}$$

Если безразмерная разность температур θ достигает больших значений, то градиент ее стремится к постоянному значению:

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\infty} = \sqrt{2a\delta}. \qquad \text{(VII,50)}$$

---

* В этом проще всего убедиться прямым интегрированием уравнения (VII,8а), записав его как

$$\frac{1}{2}\frac{d}{d\theta}(y^2) = \delta e^{-\theta},$$

где

$$y = \frac{d\theta}{d\xi}.$$

Близ предела поджигания, как мы видели, $a = 1$ и предельное значение градиента

$$\left(\frac{d\theta}{d\xi}\right)_{\infty} = \sqrt{2\delta_{кр}} \qquad \text{(VII,51)}$$

После того как градиент температуры достаточно приблизился к своему предельному постоянному значению, дальнейшее удаление холодной поверхности никак не воздействует на процесс, так как в области постоянного градиента скорость реакции пренебрежимо мала. Зельдович [25] рассматривает предельный случай поджигания горячей поверхностью неограниченного полупространства, заполненного горючей средой. Чтобы перейти к этому случаю, нужно устремить к бесконечности полуширину слоя r и разность температур θ_0 (или $T_1 - T_0$) так, чтобы отношение их сохраняло конечное значение, равное удвоенному градиенту * вдали от поджигающей поверхности

$$\frac{\theta_0}{r} \to 2\,\mathrm{grad}\,\theta. \qquad \text{(VII,52)}$$

Условие поджигания в неограниченной среде получается из (VII,48), если учесть, что хотя параметры δ и θ_0 в отдельности теряют однозначный смысл, отношение δ/θ_0^2 сохраняет определенное значение. Это отношение и является критерием поджигания:

$$\left(\frac{\delta}{\theta_0^2}\right)_{кр} = \frac{1}{8}. \qquad \text{(VII,53)}$$

Если подставить значение δ и выразить θ_0 через градиент, согласно (VII,52), то условие поджигания примет вид

$$\frac{Q}{\lambda}\frac{E}{RT_1^2}\frac{ze^{-E/RT_1}}{(\mathrm{grad}\,\theta)^2} = \frac{1}{2} \qquad \text{(VII,54)}$$

или, переходя к размерной температуре;

$$\frac{Q}{\lambda}\frac{RT_1^2}{E}\frac{ze^{-E/RT_1}}{(\mathrm{grad}\,T)^2} = \frac{1}{2}. \qquad \text{(VII,54а)}$$

Практически обычно бывает задан не градиент, а тепловой поток вдали от поверхности:

$$q = -\lambda\,\mathrm{grad}\,T. \qquad \text{(VII,55)}$$

Выразив градиент через тепловой поток, можно записать, согласно Зельдовичу, условие поджигания в виде

$$\frac{Q\lambda}{q^2}\frac{RT_1^2}{E}ze^{-E/RT_1} \geqslant \frac{1}{2}. \qquad \text{(VII,56)}$$

* Множитель 2 появился от того, что за характерный размер r мы приняли полуширину слоя, в то время как разность температур $T_1 - T_0$ взята на полной его ширине.

Левая часть этого неравенства представляет собой критерий локального поджигания, выраженный через тепловой поток. Заметим, что в неограниченной среде, где характерный размер отсутствует, можно было с самого начала определять безразмерную координату так, чтобы в уравнении (VI,30) или (VII,8) не осталось никаких параметров:

$$\xi' = \xi \sqrt{\delta} = x \sqrt{\frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_1^2} z e^{-E/RT_1}}. \qquad \text{(VII,57)}$$

Отсюда сразу видно, что естественным масштабом длины в рассматриваемой задаче является величина

$$X = \left(\frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_1^2} z e^{-E/RT_1} \right)^{-1/2}. \qquad \text{(VII,58)}$$

Легко убедиться, что, согласно формуле (VII,49), постоянный градиент температуры устанавливается на расстоянии порядка нескольких X от горячей поверхности. Условие применимости теории Зельдовича заключается в том, чтобы масштаб X был мал по сравнению со всеми другими характерными масштабами задачи: размерами системы и радиусом кривизны поверхности. Если это условие выполнено, то любой конкретный случай локального поджигания сводится к идеализированной задаче о поджигании плоской поверхностью полубесконечной среды.

Поскольку нас интересует критерий поджигания, то значение масштаба X достаточно оценить для критических условий:

$$X_{\text{кр}} = \frac{\sqrt{2\lambda}}{q} \frac{RT_1^2}{E}. \qquad \text{(VII,59)}$$

В реальных задачах о локальном поджигании среда обычно ограничена и кроме температуры поджигающей поверхности T_1 задана и температура вдали от нее T_0.

Поэтому удобно выразить тепловой поток через критерий Нуссельта, согласно (I,18):

$$q = \frac{\text{Nu}\,\lambda}{d}(T_1 - T_0). \qquad \text{(VII,60)}$$

Тогда условие поджигания (VII,56) примет вид

$$\frac{Q}{\lambda}\left(\frac{d}{\text{Nu}}\right)^2 \frac{RT_1^2}{E(T_1 - T_0)} z e^{-E/RT_1} \geqslant \frac{1}{2}. \qquad \text{(VII,61)}$$

Это условие можно записать в виде, аналогичном (VII,53):

$$\left(\frac{\delta_*}{\theta_0^2}\right)_{\text{кр}} = \frac{1}{2}, \qquad \text{(VII,62)}$$

если в параметр δ вместо размера r подставлять толщину приведенной пленки d/Nu:

$$\delta_* = \frac{Q}{\lambda}\left(\frac{d}{\mathrm{Nu}}\right)^2 \frac{RT_1^2}{E} z e^{-E/RT_1}. \qquad \text{(VII,63)}$$

Разница между критическими значениями (VII,53) и (VII,62) объясняется тем, что значение δ было определено для симметричной задачи, где за характерный размер удобно было взять полуширину слоя, в то время как в полностью несимметричной задаче удобно пользоваться полной толщиной приведенной пленки. С учетом (VII,60) формула (VII,59) примет вид

$$X = \frac{RT_1}{E} \frac{T_1}{T_1 - T_0} \frac{\sqrt{2}d}{\mathrm{Nu}}. \qquad \text{(VII,64)}$$

Для типичных реакций горения $RT_1 \ll E$ и, следовательно, масштаб X для критического режима мал не только в сравнении с размерами системы, но и с толщиной приведенной пленки.

Таким образом, теория Зельдовича оказывается применимой для нахождения критерия поджигания горячей поверхностью, если только линейные размеры или радиус кривизны этой поверхности не становятся намного меньше толщины приведенной пленки. В теории Зельдовича скорость реакции полагается зависящей только от температуры, но не учитывается изменение концентраций реагирующих веществ вблизи от поверхности из-за термического расширения и выгорания. Хитрин и Гольденберг [26], использовав подобие полей температуры и концентрации, ввели в теорию поправочный множитель, учитывающий эти факторы. Он зависит как от порядка реакции по общему давлению (из-за термического расширения), так и от порядка по лимитирующему веществу (из-за выгорания).

Сопоставление теории локального поджигания с опытом затрудняется тем, что в теорию входит скорость реакции, которая для многих реакций горения недостаточно хорошо известна. Удобно [32] выразить критерий локального поджигания через скорость распространения пламени с температурой во фронте, равной температуре зажигающей поверхности $w(T_1)$. Сопоставление формул (VII,63) и (VI,68) с учетом определений θ_m и τ_m позволяет представить условие локального поджигания в виде

$$w(T_1) \geqslant \frac{a\,\mathrm{Nu}}{d} \sqrt{\Psi(\theta_m, \theta_0)}, \qquad \text{(VII,65)}$$

где a — температуропроводность горючей смеси; d — характерный размер, к которому отнесен критерий Нуссельта Nu; Ψ — безразмерный множитель, связанный с множителем F теории распространения пламени. В теории, не учитывающей выгорания и термического расширения, эта связь имеет вид

$$\Psi = F \frac{\theta_m}{\theta_1^2}$$

где

$$\theta_m = \frac{E}{RT_1^2}(T_m - T_0),$$

$$\theta_1 = \frac{E}{RT_1^2}(T_1 - T_0).$$

При учете указанных факторов возникают дополнительные множители, зависящие от порядков реакции по общему давлению и по лимитирующему компоненту.

Температура поджигания T_1 обычно слишком низка, чтобы можно было непосредственно наблюдать на опыте распространение пламени с такой температурой на фронте. Но величина $w(T_1)$ может быть найдена экстраполяцией экспериментальной зависимости нормальной скорости пламени от температуры на фронте. На опыте локальное поджигание осложняется гетерогенно-каталитическими реакциями на поверхности (см. главу IX). Тем не менее Розловский [32] получил удовлетворительное согласие между формулой (VII,65) и экспериментами по поджиганию газовых смесей вбрасываемыми в сосуд раскаленными металлическими и кварцевыми шариками [33, 34], а также вводимыми в турбулентный поток нагретыми стержнями [35]. Розловский отметил также, что в данном случае возможно своеобразное явление перехода поверхностной реакции в диффузионную область с увеличением скорости потока, так как при этом возрастает значение критерия Нуссельта и для поджигания становится необходимой более высокая температура поверхности. Скорость поверхностной реакции возрастает от этого экспоненциально, т. е. гораздо быстрее скорости диффузии.

В работах [27, 28] при помощи электронных вычислительных машин рассчитывалось изменение во времени распределения температур в реагирующей среде при симметричном зажигании горячей стенкой. При этом интегрировалось непосредственно исходное уравнение в частных производных (VI,7). Мержанов с сотр. [28], используя представление закона Аррениуса в форме (VI,23а), смогли представить результаты в общем виде и выявить основное значение параметра δ. При этом оказалось, что даже и в симметричных начальных условиях при больших значениях δ и θ_0 горение начинается вблизи поверхности, т. е. зажигание приобретает локальный характер. Необходимые для этого значения δ при $\theta_0 =$ $= 11{,}5$ лежали в пределах от 11,5 до 13,0.

Очаговое воспламенение

Для конденсированных взрывчатых веществ очень большое значение имеет тепловой взрыв, начинающийся в отдельных малых объемах — очагах воспламенения («горячие точки»), нагретых до высокой температуры. Подобные очаги образуются при механичес-

ких воздействиях: ударе и трении. О физических процессах, связанных с этой проблемой, говорилось в предыдущей главе. Математический анализ очагового воспламенения в простейшей постановке проведен в работе Мержанова с сотр. [31]. Рассматривался сферический очаг, в котором в начальный момент задана температура T_1 при температуре окружающей среды T_0. Задача решалась посредством интегрирования на электронной вычислительной машине нестационарного уравнения в частных производных (VI,7) с использованием точного закона Аррениуса, который представлялся в форме (VI,23а).

Таким образом, метод разложения экспонента использовался только для того, чтобы выделить основные параметры задачи: δ и θ_0. Результаты расчетов со всей определенностью указывают на преобладающее значение параметра δ.

При малых его значениях запас тепла рассеивается в окружающей среде, не успев вызвать заметной реакции. При более высоких значениях параметра δ температура в центре очага сначала растет, а затем падает, проходя через максимум. Начиная с некоторого критического значения $\delta_{кр}$ температура монотонно и неограниченно возрастает (если выгорание не учитывалось). Критическое значение $\delta_{кр}$ зависит в основном от безразмерной разности температур θ_0; зависимость эту авторы представляют интерполяционной формулой

$$\delta_{кр} = 12{,}1\,(\ln\theta_0)^{0{,}6}. \qquad \text{(VII,66)}$$

Добавочная зависимость от параметра $u_0 = RT_1/E$ при значениях его, не превышающих 0,05, оказалась очень слабой. Приводились также расчеты с учетом выгорания, роль которого характеризовалась параметром

$$B = \frac{Q}{c_p}\,\frac{E}{RT_1^2}.$$

При значениях этого параметра не менее 100 учет выгорания практически не сказывался на критическом значении δ, которое определялось по резкому скачку максимальной температуры.

Интересный и на первый взгляд неожиданный результат расчетов заключается в том, что критическое условие и другие характеристики воспламенения практически не меняются, если окружающее очаг взрывчатое вещество заменить инертной средой с той же теплопроводностью. Это объясняется тем, что в продолжение периода индукции температура нарастает только близ центра очага, внешние же его слои, напротив, охлаждаются вследствие теплоотдачи в окружающую среду, что приводит к «сужению» очага во время периода индукции. Распространение же реакции в окружающую среду происходит лишь после развития процесса воспламенения в очаге.

Теория очагового воспламенения Мержанова является прекрасной демонстрацией всей мощи метода разложения экспонента. Несмотря на то, что решалось точное уравнение и для самого расчета разложения экспонента вовсе не требовалось, только его использование позволило получить конечные результаты в простом и удобном виде зависимости между основными параметрами $\delta_{кр}$ и $\theta_э$.

ПЕРИОД ИНДУКЦИИ ВБЛИЗИ ПРЕДЕЛА И ПОПРАВКА НА ВЫГОРАНИЕ

Мы формулировали условие воспламенения как условие, когда становится невозможным стационарное распределение температур в реагирующей смеси. При этом концентрацию реагирующих веществ мы полагали равной начальной концентрации. В действительности взрыв происходит по истечении некоторого периода индукции, за время которого концентрация исходных веществ успевает уменьшиться. Возникающее вследствие этого смещение предела воспламенения учитывается введением поправки на выгорание за период индукции. Для нахождения этой поправки нам придется обратиться к одному из вопросов нестационарной теории, а именно: к поведению периода индукции вблизи предела воспламенения. Рассмотрим этот вопрос, следуя методу, намеченному в нашей работе [36].

Как мы видели в предыдущей главе, метод разложения экспонента позволяет выразить период индукции теплового взрыва из уравнения (VI,46) в виде интеграла (VI,51):

$$\tau_i = \int_0^\infty \frac{d\theta}{\frac{e^\theta}{\tau_{ad}} - \frac{\theta}{\tau_q}}.$$

Здесь τ_{ad} — адиабатический период индукции, τ_q — характеристическое время теплоотдачи, определенные соответственно формулами (VI,45) и (VI,42).

Вблизи предела воспламенения большая часть периода индукции тратится на прохождение через узкую «щель» между кривой теплоприхода и прямой теплоотвода на диаграмме Семенова. Эта «щель» лежит вблизи значений (VI,49):

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{1}{e}; \quad \theta = 1,$$

которые в нестационарной теории отвечают критическому условию. Предельный вид интеграла (VI,51) получится, если положить

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{1}{e}(1 + \eta); \quad \theta = 1 + \chi,$$

где η и χ — малые величины. Пренебрегая их высшими степенями, приводим (VI,51) к приближенному виду:

$$\tau_i \approx \tau_q \int_{-1}^{\infty} \frac{d\chi}{\frac{\chi^2}{2} + \eta + \eta\chi}.$$

Последний интеграл можно взять при помощи подстановки:

$$y = \frac{\chi + \eta}{\sqrt{2\eta}}.$$

Пренебрегая η^2 в сравнении с η, получаем:

$$\tau_i \approx \frac{2\tau_q}{\sqrt{2\eta}} \int_{-1/\sqrt{2\eta}}^{\infty} \frac{dy}{y^2 + 1} \approx \frac{\pi\tau_q}{\sqrt{\eta/2}}$$

или, подставляя значение η:

$$\tau_i \approx \frac{\sqrt{2}\,\pi\tau_q}{\sqrt{e^{\frac{\tau_q}{\tau_{ad}}} - 1}}. \qquad \text{(VII,67)}$$

Как видим, в пренебрежении выгоранием * период индукции при приближении к пределу воспламенения стремится к бесконечности.

Для реальной реакции предел возрастанию периода индукции кладется израсходованием лимитирующего (недостающего) вещества. Взрывной параметр δ, как и эквивалентная ему в нестационарной теории величина τ_q/τ_{ad}, пропорционален скорости реакции в момент воспламенения. Пусть концентрация реагирующего вещества уменьшилась вследствие выгорания за период индукции на относительную величину ε, т. е. от начального значения C^0 до $C^0(1 - \varepsilon)$. Если порядок реакции m, то скорость ее уменьшится пропорционально величине

$$(1 - \varepsilon)^m \approx 1 - m\varepsilon. \qquad \text{(VII,68)}$$

Если скорость реакции зависит от концентраций нескольких веществ, то для стехиометрической смеси m будет означать суммарный порядок реакции (I,1а) Для нестехиометрической смеси скорость реакции пропорциональна величине

$$(C_1^0 - \Delta C_1)^{m_1} \cdot (C_2^0 - \Delta C_2)^{m_2} \ldots\ldots \approx$$
$$\approx C_1^{0m_1} \cdot C_2^{0m_2} \ldots \left(1 - m_1 \frac{\Delta C_1}{C_1^0} - m_2 \frac{\Delta C_2}{C_2^0} - \ldots\ldots\right).$$

* Или, как говорят иногда, для реакции нулевого порядка.

Выгорания различных веществ связаны стехиометрическими коэффициентами

$$\frac{\Delta C_1}{\nu_1} = \frac{\Delta C_2}{\nu_2} = \ldots\ldots$$

Если принять за меру выгорания ε относительное выгорание одного из веществ:

$$\varepsilon = \frac{\Delta C_1}{C_1^0},$$

то множитель, учитывающий выгорание, примет вид

$$1 - \sum_k \frac{\nu_k}{\nu_1} \frac{C_1^0}{C_k^0} m_k \varepsilon.$$

Таким образом, и для нестехиометрической смеси можно воспользоваться записью (VII,68), только под m придется подразумевать эффективный порядок реакции, зависящий от состава смеси:

$$m_{eff} = \sum_k \frac{\nu_k}{\nu_1} \frac{C_1^0}{C_k^0} m_k, \qquad \text{(VII,69)}$$

где индекс 1 относится к тому веществу, для которого относительное выгорание обозначено посредством ε. Изменение ε со временем будем находить из уравнения кинетики:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{e^\theta}{\tau_r},$$

где τ_r — время изотермической реакции, совпадающее с определением (VI,11). Для «щели» на диаграмме Семенова $\theta \approx 1$, откуда в конце периода индукции τ_i

$$\varepsilon \approx e \frac{\tau_i}{\tau_r}. \qquad \text{(VII,70)}$$

Значение взрывного параметра в конце периода индукции

$$\delta \approx \delta^0 (1 - m\varepsilon).$$

Чтобы по истечении периода индукции мог произойти взрыв, δ должно достичь критического значения $\delta_{кр}$:

$$\delta = \delta_{кр},$$

а, следовательно, исправленное значение δ:

$$\delta^0 = \frac{\delta_{кр}}{1 - m\varepsilon}, \qquad \text{(VII,71)}$$

где критическое значение $\delta_{кр}$ рассчитано без учета выгорания.

В нестационарной теории параметру δ эквивалентна пропорциональная ему величина τ_q/τ_{ad}, критическое значение которой равно $1/e$. Соответствующее условие с учетом выгорания примет вид

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} = \frac{1}{e(1-m\varepsilon)},$$

или, разлагая в ряд по ε и ограничиваясь первым членом *:

$$\frac{\tau_q}{\tau_{ad}} \approx \frac{1}{e}(1+m\varepsilon). \qquad \text{(VII,72)}$$

Подстановка в знаменатель формулы (VII,67) дает выражение для периода индукции на пределе как функции от выгорания:

$$\tau_i = \frac{\sqrt{2}\,\pi\tau_q}{\sqrt{m\varepsilon}}. \qquad \text{(VII,73)}$$

После подстановки этого значения в правую часть формулы (VII,70) получаем уравнение для определения выгорания на пределе ε:

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{2}\,\pi e}{\sqrt{m\varepsilon}}\frac{\tau_q}{\tau_r}.$$

Удобно ввести согласно формуле (VI,52) параметр $B \equiv \frac{\tau_r}{\tau_{ad}}$. Близ взрывного предела $\tau_q \approx \frac{\tau_{ad}}{e}$ и с точностью до высших степеней ε уравнение принимает вид

$$\varepsilon \approx \frac{\sqrt{2}\,\pi}{B}\frac{1}{\sqrt{m\varepsilon}},$$

откуда

$$\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2}{mB^2}} = 2{,}703\,(mB^2)^{-1/3}. \qquad \text{(VII,74)}$$

Относительное изменение скорости реакции дается величиной

$$m\varepsilon = \sqrt[3]{\frac{2\pi^2 m^2}{B^2}} = 2{,}703\left(\frac{m}{B}\right)^{2/3}. \qquad \text{(VII,75)}$$

Максимальное значение периода индукции у самого предела вос-

---

* В нашей работе [36] в этом месте была допущена алгебраическая ошибка: вместо правой части формулы (VII,72) было написано $\frac{1}{e} + m\varepsilon$ [см. формулу (12) работы [36]]. Вследствие этого в первом издании настоящей книги поправка на выгорание была занижена почти вдвое. Эту ошибку отметили и исправили Грей и Ли [37].

пламенения найдется подстановкой этого значения $m\varepsilon$ в формулу (VII,73):

$$\tau_{\max} = \tau_q \sqrt[3]{\frac{2\pi^2 B}{m}} = 2{,}703\left(\frac{B}{m}\right)^{1/3}\tau_q \qquad \text{(VII,76)}$$

Поправка на выгорание к критическому условию воспламенения получается из формул (VII,71) и (VII,75) в виде

$$\delta^0 = \frac{\delta_{\text{кр}}}{1 - 2{,}703\left(\frac{m}{B}\right)^{2/3}}. \qquad \text{(VII,77)}$$

Поскольку при выводе высшие степени ε систематически опускались, мы ранее разлагали это выражение по степеням величины

$$m\varepsilon = 2{,}703\left(\frac{m}{B}\right)^{2/3}$$

и приводили его к виду

$$\delta^0 \approx \delta_{\text{кр}}\left[1 + 2{,}703\left(\frac{m}{B}\right)^{2/3}\right]. \qquad \text{(VII,78)}$$

Однако, как отметили Грей и Ли [37], форма (VII,77) в действительности предпочтительнее, так как в ней сохранена важная качественная особенность явления воспламенения: при больших значениях поправки на выгорание (т. е. при малых значениях параметра B) критическое условие вообще исчезает, т. е. взрыв становится невозможным ни при каких значениях δ. В формуле (VII,77) этому отвечает обращение δ^0 в бесконечность, что для реакции порядка m происходит при значении B:

$$B_{\min} = (2{,}703)^{2/3} m = 4{,}5m. \qquad \text{(VII,79)}$$

В дальнейшем ряд авторов рассматривал влияние выгорания на протекание процесса воспламенения во времени и на критическое условие. Грей и Харпер [38] предложили в существенной для расчета области интерполировать функцию e^θ квадратичным полиномом. Если подбирать коэффициенты полинома по значениям функции при $\theta = 0$ и $\theta = 1$ и производной при $\theta = 1$, то он имеет вид

$$e^\theta \approx 1 + (e - 2)\,\theta + \theta^2. \qquad \text{(VII,80)}$$

Такую интерполяцию Грей и Харпер называют «квадратичным приближением». Интеграл (VI,51) в этом приближении берется в конечном виде и выражается над пределом через обратные круговые, под пределом — через обратные гиперболические функции. Мы не будем приводить получающиеся довольно громоздкие формулы; их можно найти в работе [38]. Томас [39] при помощи той же интерполяции нашел приближенное решение системы уравнений (VI,41) — (VI,39), учитывающее выгорание. В «квадратичном приближении» эта система сводится к уравнению Эйри. При помо-

щи приближенного ее решения Томас получил для поправки на выгорание к критическому условию формулу

$$\delta^0 = \frac{\delta_{кр}}{1 - 2{,}85\left(\frac{m}{B}\right)^{2/3}}. \qquad (VII, 81)$$

От формулы (VII,77), полученной нашим более простым методом, она отличается только численным коэффициентом (2,85 вместо 2,702).

Прямое численное интегрирование нестационарного уравнения в частных производных (VI,7) для конкретных случаев выполняется на электронных вычислительных машинах. Расчеты такого рода опубликовали Грей и Харпер [40], Адлер и Энриг [41] и другие [27, 28]. Минимальное значение параметра B, ниже которого критическое условие отсутствует, согласно Адлеру и Энригу [41], равно 4 для реакции первого порядка. Это достаточно близко результату (VII,79), полученному нашим приближенным методом. Грей и Ли [37] показали, что если в формуле (VII,77) заменить коэффициент 2,703 на $4^{2/3} = 2{,}52$, то для реакции первого порядка получается совершенно точное согласие с расчетами Адлера и Энига [41].

Выгорание за период индукции имеет особенно важное значение для сравнительно слабо экзотермических процессов (малые значения параметра B). Такие явления принято называть не самовоспламенением, а самовозгоранием, так как они не сопровождаются внешней картиной взрыва. Но физическая природа критического условия остается той же и математическая теория сохраняет свою приложимость.

ТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ В СЛУЧАЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для автокаталитических реакций нужно различать тепловой и химический (автокаталитический) период индукции. Под тепловым периодом индукции здесь, как и всегда, следует понимать время, за которое происходит накопление тепла и нарастание температуры в реагирующей смеси. Химический же период индукции есть время накопления активных продуктов до достижения максимальной скорости реакции.

Соответственно этому в случае автокаталитических реакций можно рассматривать положение предела воспламенения как функцию от периода индукции. Чем больше будет принятое значение периода индукции, тем больше успеет за это время накопиться активных продуктов, тем больше будет скорость реакции и тем легче будет происходить воспламенение. Таким образом, задаваясь некоторым произвольным значением периода индукции, мы получим соответствующую кривую предела воспламенения при

этом периоде индукции, которая будет лежать тем ниже, чем больше период индукции. Однако с увеличением периода индукции мы дойдем до максимального значения скорости реакции; при дальнейшем увеличении времени реакции скорость ее будет уменьшаться вследствие израсходования исходного вещества. В простейшем случае автокатализа первого порядка как по исходному веществу, так и по конечному продукту максимальная скорость реакции будет достигнута по израсходовании половины исходного вещества.

Абсолютный (наинизший) предел воспламенения для автокаталитической реакции получится, если в выведенное выше условие воспламенения подставлять такое максимальное значение скорости реакции. Этот предел соответствует тем наинизшим значениям температуры и давления, ниже которых воспламенение невозможно ни при каком периоде индукции. На наинизшем пределе период индукции будет принимать максимальное значение, соответствующее времени достижения максимальной скорости реакции. При вычислении абсолютного (наинизшего) предела воспламенения для автокаталитических реакций поправка на выгорание, введенная выше, оказывается излишней, так как изменение концентрации реагирующих веществ учтено совершенно точно при вычислении максимальной скорости реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА

Изложенная теория позволяет для реакций с известной кинетикой предвычислять положение предела воспламенения. Эта возможность была как нами, так и рядом других исследователей в СССР и за рубежом применена к решению разнообразных задач. Прежде всего теория была проверена нами [5] на нескольких реакциях, для которых кинетика, предел воспламенения и другие необходимые для расчета величины были хорошо известны из литературы и относительно которых уже и ранее были веские основания предполагать, что взрыв имеет тепловую природу. Сюда относятся изучавшиеся Райсом [6] реакции распада азометана и этилазида; распад метилнитрата (Апин и Харитон [7],) окисление сероводорода (Яковлев). Первые три реакции имеют простую мономолекулярную, четвертая — довольно сложную автокаталитическую кинетику. В трех случаях расчет дал результаты, очень хорошо сходящиеся с экспериментом; для этилазида получилось некоторое расхождение, причина которого неясна.

Далее теория была применена к предсказанию положения предела воспламенения там, где он экспериментально ранее не наблюдался. Удалось предсказать тепловое воспламенение закиси азота — явление, ранее совершенно неизвестное. Экспериментально определенный Зельдовичем и Яковлевым [8] предел воспламенения хорошо сошелся с предвычисленным теоретически.

Результаты сопоставления теории с экспериментальными данными для перечисленных реакций приведены в табл. 11—14. Целесообразно сравнивать наблюденную и вычисленную температуру воспламенения, так как величина δ и критическое давление зависят от температуры экспоненциально, и потому небольшие ошибки в измерении температуры вызовут резкое изменение этих величин.

Таблица 11

Распад азометана (Райс)
$(CH)_2N_2 = C_2H_6 + N_2$

p, мм	$T_{выч}$, °K	$T_{набл}$, °K	p, мм	$T_{выч}$, °K	$T_{набл}$, °K
191	619	614	31	647	643,4
102	629	620	28	649	644,9
67	635	626,3	22,5	653	651,2
55	638	630,7	18	656	659
38	644	636,4			

Таблица 12

Распад метилнитрата (Апин и Харитон)
$2\,CH_3ONO_2 = CH_3OH + CH_2O + 2\,NO_2$

p, мм	$T_{выч}$, °K	$T_{набл}$, °K	p, мм	$T_{выч}$, °K	$T_{набл}$, °K
4,2	590	597	33,5	556	534
5,5	586	584	45,4	551	529
8,5	578	567	87,0	541	522,5
12,5	572	553	107,0	538	521
16,5	566	546	163,0	531	519,5

Таблица 13

Окисление сероводорода (Яковлев)
$2\,H_2S + 3\,O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2$

$p_{общ}$	p_{H_2S}, мм	$T_{выч}$, °K	$T_{набл}$, °K
244	98	544	578
400	160	523	552
745	298	499	525

Таблица 14

Распад закиси азота (Зельдович и Яковлев)
$2\,N_2O = 2\,N_2 + O_2$

p, мм	$T_{выч}$, °K	$T_{набл}$, °K
170	1255	1285
330	1175	1195
590	1110	1100

Для вычисления температуры воспламенения по заданным давлению и размерам сосуда нужно решить трансцендентное уравнение

$$\frac{Q}{\lambda}\frac{E}{RT^2}r^2 z e^{-E/RT} = \delta_{кр}.$$

Так как температура, стоящая перед экспонентом, оказывает на величину левой части этого уравнения лишь ничтожное влияние в сравнении с экспоненциальным множителем, то решить его очень легко по методу последовательных приближений, предварительно прологарифмировав.

Значения тепловых и кинетических констант, входящих в уравнение, брались при расчетах по возможности из цитированных кинетических работ. Для теплопроводностей азометана, этилазида и метилнитрата принято значение $1{,}0\cdot10^{-4}$ *кал·град*$^{-1}\cdot$ *сек*$^{-1}\cdot$*см*$^{-1}$. В противоположность остальным четырем реакциям для распада этилазида из экспериментальных данных получаются значения δ около 20, против теоретического 3,32. Ввиду такого резкого расхождения с теорией нет необходимости в сопоставлении вычисленных и наблюденных температур воспламенения для этой реакции.

Реакции распада азометана, метилнитрата, этилазида и закиси азота имеют простую мономолекулярную кинетику. Расчет для этих реакций производился по начальной скорости реакции, без учета выгорания за период индукции.

В законности пренебрежения выгоранием за период индукции легко убедиться, воспользовавшись формулами (VII,74) — (VII,78). Для распада азометана, согласно Райсу [6] (Q = 43 000 *кал/моль*, E = 51 200 *кал/моль*, c_v = 25,7 *кал/град·моль*), взрыв изучался в интервале температур 614—659° К. Отсюда при средней температуре 636° К получаем значение параметра B = 106, и формула (VII,74) даст $\varepsilon = 6{,}2\cdot10^{-2}$. Температура воспламенения, рассчитанная по стационарной теории, изменится на величину

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{E}\varepsilon = 0{,}97°\text{ C}.$$

Для этилазида, согласно тому же автору, Q = 55 000, E = = 39 000, c_v = 25,3, интервал температур 533—563° К. Отсюда при средней температуре 548° К получаем значение B = 141, $\varepsilon = 5{,}1\cdot10^{-2}$ и ΔT = 0,78° С.

Для распада закиси азота Q = 19 500, E = 53 000, интервал температур 1100—1285° К; средняя температура 1192° К; теплоемкость при этой температуре оцениваем по формуле Планка — Эйнштейна. Молекула N_2O линейна, имеет две частоты 589 *см*$^{-1}$, одну 1285 *см*$^{-1}$ и одну 2224 *см*$^{-1}$. Теплоемкость c_v при 1192° К равна:

$$c_v = \frac{5}{2}R + 2\Phi(0{,}705) + \Phi(1{,}541) + \Phi(2{,}67) = 11{,}56\ \textit{кал/моль·град}.$$

(Φ — функция Планка — Эйнштейна). Отсюда получаем, B = 32,

$\varepsilon = 0{,}14$, $\Delta T = 7{,}4°$ С. Только для последней реакции поправка на выгорание за период индукции выходит за пределы точности эксперимента. Введение этой поправки несколько улучшило бы согласие теории с экспериментом, как видно из табл. 14.

Реакция окисления сероводорода обладает резко выраженным автокаталитическим характером. Для нее расчет велся по максимальной скорости реакции.

Столь же успешный результат был получен и для так называемого третьего предела воспламенения смесей кислорода с водородом. Относительно этого предела в литературе высказывались самые противоречивые суждения. В частности, ряд авторов считает, что третий предел имеет цепную природу. Точное положение этого предела, вследствие некоторых экспериментальных затруднений, также до недавнего времени не было известно.

Пользуясь данными Чиркова [9] о кинетике реакции под пределом, мы предвычислили положение третьего предела, предполагая, что он имеет чисто тепловую природу. Реакция имеет автокаталитическую кинетику: расчет велся по максимальной скорости реакции. В течение довольно длительного времени материал для сопоставления с экспериментом отсутствовал. Из упомянутых уже опытов Чиркова явствует, что ниже рассчитанного нами предела взрыв, несомненно, не имеет места. Впоследствии Ольденберг и Соммерс [10] опубликовали данные, согласно которым несколько выше рассчитанного нами предела взрыв, безусловно, происходит. Опыты Чиркова проводились в необработанных сосудах из стекла «Дурабакс» диаметром 5 *см*. Наши расчеты относятся к этим экспериментальным условиям.

В работе Ольденберга и Соммерса условия были иными: опыты проводились в сосудах, обработанных раствором хлористого калия. Как было отмечено Воеводским, скорость реакции в таком сосуде гораздо меньше, чем в необработанном. Поэтому предел теплового воспламенения может сильно сместиться в сторону высоких температур и давлений. Становится сомнительной правомерность сопоставления наблюдений Ольденберга и Соммерса с нашими расчетами, основанными на кинетике, измеренной в необработанных сосудах.

Зискин [11] определил точное положение наинизшего предела воспламенения при атмосферном давлении, работая в струе, в трубках различного диаметра, — методика, в которой ранее отмеченные экспериментальные трудности отпадают. Экспериментально определенный предел воспламенения сошелся с предвычисленным нами с точностью, не оставляющей желать лучшего. В ранее появившейся статье Пиза [12] имеется одно указание на определение предела воспламенения, также прекрасно сходящегося с нашим расчетом.

На рис. 24, взятом из цитированной работы [11], видно исключительно хорошее согласие экспериментальных данных с рассчи-

танными по стационарной теории, связанное, вероятно, с автокаталитическим характером процесса. Для автокаталитических реакций мы вообще имеем основание ожидать лучшего согласия теории с опытом, так как здесь поправка на выгорание не должна иметь места. Взрыв происходит по достижении максимальной скорости реакции, а за время ее достижения разогрев смеси успел уже произойти.

Гаррис [13] применил нашу теорию к выяснению природы взрыва перекиси этила. Вопрос этот представляет довольно существен-

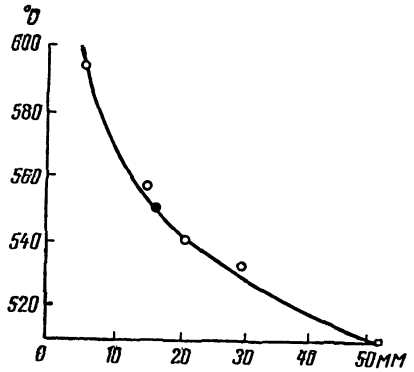


Рис. 24. Предел воспламенения гремучей смеси при атмосферном давлении [11]

По оси ординат — температура воспламенения (в °С); по оси абсцисс — диаметр сосуда (в *мм*).

Сплошная кривая проведена согласно нашей теоретической формуле (VI,34). Белыми кружками представлены экспериментальные результаты из работы [11], черным кружком — результат из работы [12], квадратиком — точка, рассчитанная нами [5] для сосуда диаметром 5 *см*

ный интерес для теории окисления углеводородов, поскольку ранее предполагалось [14], что взрыв перекиси имеет цепной характер, что образующиеся при этом взрыве в большом количестве радикалы могут привести к воспламенению углеводорода и что самое образование холодного пламени есть не что иное, как воспламенение перекиси, накопившейся в критической концентрации, достаточной для взрыва. Гаррис довольно убедительно показал неправильность этих представлений, установив, что условие взрыва перекиси близко сходится с предвычисленным по нашему методу в допущении чисто тепловой природы взрыва.

Райс [6] пользовался для сопоставления теории теплового взрыва с опытом существенно иным методом, чем примененный нами, а именно: расчетом продолжительности периода индукции. Как было показано нами [15], метод расчета Райса страдает рядом недочетов и не может быть признан надежным как по теоретическим, так и по экспериментальным мотивам. В результате дискуссии Райс [16] по существу в основном согласился с нашими доводами и перешел к пользованию нашим методом расчета, показав на ряде примеров его хорошее согласие с экспериментальными данными.

В нашей работе [18] нами совместно с Блюмберг был определен предел воспламенения при взрывном распаде ацетилена. Анализ кривых изменения давления в периоде индукции показал, что процессом, приводящим к взрыву, является термическая димери-

зация ацетилена, кинетика которой была нами подробно изучена, и что взрыв имеет тепловую природу. Положение предела воспламенения в данном случае нельзя было предвычислить, так как не был известен тепловой эффект реакции. Мы решили обратную задачу: по положению предела воспламенения и известной кинетике реакции мы вычислили тепловой эффект димеризации. Расчет без поправки на выгорание за период индукции дал значение теплового эффекта 64 600 *кал/моль* димера. По введении поправки на выгорание, которая в данном случае довольно значительна, получилось исправленное значение теплового эффекта: 78 500 *кал/моль* димера.

Сопоставляя эту величину с известными правилами термохимии органических соединений, мы пришли к выводу, что первичный димер ацетилена, из которого затем образуются полимерные смолы и в конечном счете уголь (сажа), должен иметь циклическую структуру и молекула его должна содержать две простые и две двойные связи. Наиболее вероятной для первичного димера представляется, таким образом, структура циклобутадиена. Исходя из этих данных и глубокой аналогии между смолами, получающимися при термической полимеризации ацетилена и при других пирогенетических процессах, мы предложили гипотезу [42], по которой циклобутадиен играет существенную роль в широком классе пирогенетических процессов как первичный продукт полимеризации и исходное вещество для образования смол и угля.

По нашей гипотезе, циклобутадиен должен быть относительно устойчив в газовой фазе, но мгновенно полимеризоваться при конденсации. Последний вывод получил в дальнейшем блестящее подтверждение в экспериментах из совсем другой области. Неницеску [43] с сотрудниками получил методами органического синтеза устойчивые комплексы циклобутадиена с ртутью и с азотнокислым серебром. При разложении второго из них водяным паром был получен газообразный циклобутадиен, который в газовой фазе существовал настолько долго, что его можно было проанализировать и вновь превратить в комплекс с $AgNO_3$. В жидком же или растворенном состоянии циклобутадиен полимеризовался мгновенно.

Дальнейшее изучение роли циклобутадиена как промежуточного продукта в пирогенетических процессах представляется нам насущно необходимым. Есть все основания считать, что один из основных путей происхождения ароматических соединений идет именно через циклобутадиен. К сожалению, исследование этого вопроса продвигается крайне медленно, и до сих пор в литературе можно встретить примитивные представления об ацетилене как промежуточном продукте пирогенетических процессов и о прямом образовании бензола из трех молекул ацетилена, что совершенно не согласуется ни с экспериментом, ни с теорией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., ОНТИ, 1934, стр. 110.
2. О. М. Тодес. Журн. физ. химии, 4, 78 (1933).
3. В. А. Фок. Труды Ленингр. физ.-техн. лаборатории, 5, 52 (1928).
4. О. М. Тодес. Т. А. Конторова. Журн. физ. химии, 4, 81 (1933).
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 13, 738 (1939).
6. O. K. Rice et al. Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 310, 1044, 2212 (1935); Journ. Chem. Phys., 7, 701 (1939).
7. А. Я. Апин, О. М. Тодес, Ю. Б. Харитон. Журн. физ. химии, 8, 866 (1936).
8. Я. Б. Зельдович, Б. Н. Яковлев. Докл. АН СССР, 19, 699 (1938).
9. N. Chirkov. Acta physicochimica URSS, 6, 915 (1937).
10. O. Oldenberg, H. S. Sommers. Journ. Chem. Phys., 7, 279 (1939).
11. М. С. Зискин. Докл. АН СССР, 34, 279 (1942).
12. R. N. Pease. Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 5107 (1930).
13. E. G. Harris. Proc. Roy. Soc., A175, 254 (1940).
14. М. Б. Нейман. Усп. химии, 7, 341 (1939).
15. D. A. Frank-Kamenetzky. Journ. Chem. Phys., 8, 125 (1940).
16. O. K. Rice. Journ. Chem. Phys., 8, 727 (1940).
17. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 20, 139 (1946).
18. Э. А. Блюмберг, Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ химии, 20, 1301 (1945).
19. P. L. Chambré. Journ. Chem. Phys., 20, 1795 (1952).
20. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 32, 1182 (1958).
21. В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 120, 1271 (1958).
22. H. Lemke. J. f. Math., 142, 118 (1913).
23. J. R. Parks. Journ. Chem. Phys., 34, 46 (1961).
24. С. А. Каганов. Журн. прикл. мат. техн. физики, 1963, 133.
25. Я. Б. Зельдович. Журн. эксп. теор. физики, 9, 1530 (1939).
26. Л. Н. Хитрин, С. А. Гольденберг. Докл. АН СССР, 103, 277 (1955).
27. J. Zinn, C. L. Mader. Journ. Appl. Phys., 31, 233 (1960).
28. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 148, 156 (1963).
29. P. L. Thomas. Trans. Faraday Soc., 54, 60 (1958).
30. Ф Боуден, А. Иоффе. Быстрые реакции в твердых веществах. Пер. с англ. М., ИЛ, 1962.
31. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 148, 380 (1963).
32. А. И. Розловский. Докл. АН СССР, 117, 631 (1957).
33. R. S. Silver. Phil. Mag., 23, 633 (1937).
34. S. Paterson. Phil. Mag., 28, 1 (1939); 30, 437 (1940).
35. J. U. Mullen, J. W. Fenn, M. R. Irby. 3d Symposium (Internat.) on Combustion. Baltimore, 1949, p. 231.
36. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 20, 139 (1946); Acta physicochimica URSS, 20, 729 (1945).
37. P. Gray, P. R. Lee. Combustion and Flame, 9, 202 (1965).
38. P. Gray, M. J. Harper. Trans. Faraday Soc., 55, 581 (1959).
39. P. H. Thomas. Proc. Roy. Soc., 262A, 192 (1961).
40. P. Gray, M. J. Harper. «Reactivity of Solids», J. H. de Boer. ed., Amsterdam. Elsevier, 1961, p. 293.
41. J. Adler, J. Enig. Combustion and Flame, 8, 97, 342 (1964).
42. Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 37, 153 (1942).
43. К. Д. Неницеску. Органическая химия, т. 1. Пер. с румынского. М., ИЛ, 1963, стр. 314.

ГЛАВА

VIII

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Если процесс горения начался в одном месте, он оказывается способным распространяться в пространстве, где находится горючая смесь. Механизм такого распространения пламени может быть двояким. Различают так называемое нормальное, или тихое, распространение пламени и детонацию.

Механизм нормального распространения пламени связан с передачей тепла посредством теплопроводности или активных продуктов реакции посредством диффузии. При детонационном распространении пламени процесс горения передается от точки к точке не за счет прямой передачи тепла или вещества, а вследствие поджигания горючей смеси распространяющимся по ней скачком уплотнения (ударной волной).

Теория детонации тесно связана с газодинамикой, и мы ею здесь заниматься не будем. Напротив, задача о нормальном распространении пламени представляет собой типичную задачу теории горения в том смысле, как мы ее понимаем в настоящей книге, т. е. сводится к совместному решению уравнений химической кинетики и уравнений теплопередачи (или диффузии).

УРАВНЕНИЕ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Рассмотрим вопрос в общем виде одновременно и для теплового, и для диффузионного распространения пламени, так как в математическом отношении оба случая совершенно аналогичны.

Основную переменную — температуру для теплового распространения пламени и концентрацию активного продукта для диффузионного — мы обозначим через x. При этом за нуль мы будем принимать значение данной величины в исходной смеси с начальной температурой T_0 или концентрацией C_0.

За естественный масштаб мы примем максимальную разность температур или концентраций после полного протекания реакции. Таким образом, для теплового распространения пламени

$$x = \frac{T - T_0}{T_m - T_0}; \qquad \text{(VIII,1)}$$

для диффузионного распространения пламени

$$x = \frac{C - C_0}{C_m - C_0}, \qquad \text{(VIII,1a)}$$

где T_m — максимальная адиабатическая температура реакции, а C_m — максимальное значение концентрации активного продукта.

Выразим скорость реакции как

$$W = \frac{Q(x)}{\tau_m}, \qquad \text{(VIII,2)}$$

где τ_m — характеристическое время реакции при максимальной температуре или концентрации активного продукта, а $Q(x)$ — функция от температуры или концентрации, вид которой задается химической кинетикой.

Введем, кроме того, безразмерную координату ξ, приняв за естественный масштаб длины величину $\sqrt{a\tau_m}$ для теплового распространения пламени и $\sqrt{D\tau_m}$ — для диффузионного.

Если обозначить через y производную от переменной x по безразмерной координате ξ, то уравнение (VI,9) или соответствующее уравнение для диффузионного распространения примет безразмерный вид

$$y\frac{dy}{dx} - \mu y + Q(x) = 0, \qquad \text{(VIII,3)}$$

где μ — безразмерная скорость распространения пламени, связанная с истинной скоростью w соотношениями

$$\mu = w\sqrt{\frac{\tau_m}{a}} \qquad \text{(VIII,4)}$$

для теплового распространения пламени и

$$\mu = w\sqrt{\frac{\tau_m}{D}} \qquad \text{(VIII,5)}$$

для диффузионного.

Задача аналитического решения заключается в разыскании значений μ, при которых решение уравнения (VIII,3) удовлетворяет граничным условиям

$$y = 0 \text{ при } x = 0 \text{ и } x = 1. \qquad \text{(VIII,6)}$$

Единственность решения

Прежде всего необходимо выяснить, является ли такое значение единственным.

Многие исследователи [1—3] разыскивали для различных конкретных форм функции $Q(x)$ отдельные частные значения μ, при которых решение уравнение (VIII,3) удовлетворяет условиям (VIII,6). Единственность найденного значения μ оставалась, однако, при этом недоказанной, а следовательно, не могло быть уверенности в том, что найденное значение скорости стационарного распространения пламени является физически обязательным.

Тот факт, что в некоторых случаях может существовать несчетное множество (континуум) значений μ, при которых решение уравнения (VIII,3) удовлетворяет условиям (VIII,6), был впервые показан математически в работе Колмогорова, Петровского и Пискунова [4].

Однако это бесконечное множество решений, формально удовлетворяющих граничным условиям, в действительности не имеет физического смысла. Бесчисленное множество решений получается только в тех случаях, когда функция $Q(x)$ обращается в нуль точно при $x = 0$ и имеет при этом положительную производную. Физически это отвечает тому, что начальное состояние ($x = 0$) является неустойчивым уже по отношению к сколь угодно малому поджигающему импульсу.

Достаточно принять, что скорость реакции [т. е. функция $Q(x)$] либо обращается в нуль при $x > 0$, либо имеет при $x = 0$ отрицательную производную, чтобы осталось одно решение, удовлетворяющее граничным условиям.

Этому решению отвечает истинная скорость распространения пламени.

Если функция $Q(x)$, т. е. скорость реакции, не обращается в нуль при $x = 0$, то стационарное распространение пламени вообще невозможно. В этом случае химические реакции горения протекают уже в исходной смеси при начальной температуре или концентрации активного продукта, и, следовательно, процесс горения рано или поздно должен начаться в любой точке пространства независимо от того, придет ли туда пламя.

Стационарное распространение пламени можно получить только, если задать кинетику реакции таким образом, чтобы скорость ее в исходной смеси (при $x = 0$) обращалась в нуль. Такое описание реального явления может быть либо точным, либо приближенным. Для наиболее важного случая теплового распространения пламени скорость реакции зависит от температуры, по закону Аррениуса, и формально не обращается в нуль при начальной температуре T_0. Но фактически, ввиду экспоненциального характера закона Аррениуса, скорость реакции столь резко уменьшается с понижением температуры, что мы можем считать ее пренебрежи-

мо малой даже и при температурах, заметно превышающих T_0. А это уже сразу обеспечивает единственность решения, удовлетворяющего граничным условиям.

Если скорость реакции обращается в нуль точно при $x = 0$, а при $x > 0$ сразу становится положительной, то мы имеем случай, лежащий на границе между возможностью и невозможностью стационарного режима. При этом в исходной смеси реакция идти не может, но достаточно бесконечно малого поджигающего импульса, чтобы возбудить ее. Поскольку введение бесконечно малого импульса не нарушает справедливости уравнения, мы можем представить себе явление «фиктивного распространения пламени», заключающееся в равномерном искусственном перемещении такого бесконечно слабого источника зажигания с произвольной скоростью, превышающей нормальную скорость распространения пламени. Уравнение распространения пламени этим нарушено не будет, и такой процесс формально удовлетворяет как уравнению, так и граничным условиям.

Следовательно, в данном случае уравнение и граничные условия должны удовлетворяться несчетным множеством значений μ, отвечающим любым значениям скорости распространения пламени больше истинного нормального значения. Этот физический факт в точности соответствует указанному выше математическому факту существования континуума значений μ, удовлетворяющих уравнению и граничным условиям.

Так обстоит дело только, если функция $Q(x)$ обращается в нуль точно при $x = 0$ и имеет при этом положительную производную. Если функция $Q(x)$ обращается в нуль при $x > 0$ или имеет при $x = 0$ отрицательную производную, то решение будет единственным. Вопрос о выборе того или иного вида функции $Q(x)$ есть вопрос о выборе разумного приближения при описании явлений природы. Функция $Q(x)$, обращающаяся в нуль точно при $x = 0$, едва ли может иметь реальное значение, так как при этом исходная смесь была бы неустойчивой и должна бы была взорваться от малейшего импульса.

В реальных случаях $Q(x)$ либо обращается в нуль при $x > 0$, либо, как в наиболее важном случае теплового распространения, вообще точно не обращается в нуль, но становится пренебрежимо малой опять-таки уже при $x > 0$. А в этих случаях единственность значения μ, при котором решение удовлетворяет граничным условиям, не вызывает сомнений.

ТЕПЛОВОЕ РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ

Для практически наиболее важного случая теплового распространения пламени характерен чрезвычайно быстрый рост скорости реакции с температурой. Исходя только из одного этого свойства $Q(x)$, можно, по предложению Зельдовича [5], получить

приближенный общий вид решения, не зависящий от точного конкретного вида функции $Q(x)$, лишь бы она обладала одним этим основным свойством.

Для этого разобьем область интегрирования на две зоны: область, прилегающую к $x = 0$, где скоростью реакции можно пренебречь, и область близ $x = 1$, где она, напротив, очень велика. Но в последнем случае, чтобы удовлетворить (VIII,3), мы должны иметь очень большие значения y, а тогда первый член как квадратичный в y станет гораздо существеннее второго. В непосредственной близости от $x = 1$ y чрезвычайно быстро спадает к нулю, но при этом резко возрастает dy/dx.

Следовательно, в зоне низких температур мы можем в уравнении (VIII,3) пренебречь третьим членом, а в зоне высоких температур — вторым. После этого уравнение примет вид:

близ $x = 0$

$$y \frac{dy}{dx} = \mu y, \tag{VIII,7}$$

близ $x = 1$

$$y \frac{dy}{dx} = -Q(x). \tag{VIII,8}$$

Решение (VIII,7) имеет вид

$$y_1 = \mu x, \tag{VIII,9}$$

а решение (VIII,8) — вид

$$y_2 = \sqrt{-2\int Q(x)\,dx}. \tag{VIII,10}$$

Для того чтобы удовлетворить граничному условию при $x = 1$, можем положить в последнем интеграле нижний предел равным единице и, переставив пределы интегрирования, получим:

$$y_2 = \sqrt{2\int_x^1 Q(x)\,dx}. \tag{VIII,11}$$

Выражения (VIII,9) и (VIII,11) должны удовлетворять условию сопряжения: на границе между зонами $y_1 = y_2$.

Точное местонахождение этой границы принципиально неопределенно. Но ввиду резкого возрастания скорости реакции с температурой значение ее при любой температуре может считаться пренебрежимо малым в сравнении со значением при температуре более высокой. Вследствие этого выражение (VIII,9) можем считать справедливым вплоть до температур, непосредственно примыкающих к максимальной температуре горения, т. е. до значений x, близких единице. Поэтому в (VIII,9) точку сопряжения можем считать лежащей при

$$x \approx 1.$$

В интеграле же (VIII,11) нижний предел можно считать лежащим сколь угодно низко, так как при низких температурах $Q(x)$ становится пренебрежимо малой и значение интеграла перестает зависеть от нижнего предела.

После этого условие сопряжения примет вид

$$\mu \approx \sqrt{2\int_0^1 Q(x)\,dx}, \qquad \text{(VIII,12)}$$

что и дает непосредственно искомое значение μ, при котором решение уравнения (VIII,3) удовлетворяет граничным условиям

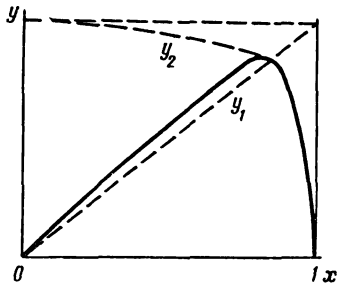


Рис. 25. Приближенный метод решения уравнения теплового распространения пламени

Сплошной кривой представлено точное, пунктирными линиями— приближенное решение

(VIII,6) для рассматриваемого предельного случая скорости реакции, весьма сильно зависящей от температуры.

При вычислении интеграла в правой части (VIII,12) значение $Q(x)$ на нижнем пределе интегрирования следует считать пренебрежимо малым. Графически изложенный приближенный метод иллюстрируется рис. 25.

Если принять простейший вид кинетики реакции, характеризуемый определенным порядком реакции m, и воспользоваться методом разложения экспонента, подобно тому как это было сделано в формуле (VI,23), то функция Q примет вид

$$Q = n^m e^{-\frac{E}{RT_m^2}(T_m - T)}, \qquad \text{(VIII,13)}$$

где n — относительная концентрация реагирующего вещества. Выразив последнюю на основании подобия поля концентраций и поля температур через температуру, согласно (VI,19), получим:

$$Q = \left(\frac{T_m - T}{T_m - T_0}\right)^m e^{-\frac{E}{RT_m^2}(T_m - T)}, \qquad \text{(VIII,14)}$$

или, введя вспомогательную переменную x, согласно (VIII,1):

$$Q(x) = (1-x)^m e^{-\theta_m(1-x)}, \qquad \text{(VIII,15)}$$

где θ_m — максимальная безразмерная температура пламени

$$\theta_m = \frac{E}{RT_m^2}(T_m - T_0). \qquad \text{(VIII,16)}$$

Подставив (VIII,15) в (VIII,12) и учитывая, что значение $Q(x)$ на нижнем пределе интегрирования

$$Q(0) = e^{-\theta_m} \ll 1$$

должно считаться пренебрежимо малым, получим после интегрирования

$$\mu = \sqrt{2\frac{m!}{\theta_m^{m+1}}}. \qquad \text{(VIII,17)}$$

При помощи (VIII,4) получим для скорости распространения пламени

$$w = \sqrt{\frac{2m!}{\theta_m^{m+1}}\frac{a}{\tau_m}}. \qquad \text{(VIII,18)}$$

Этот результат является частным случаем формулы (VI,68). Развитие и применение этой теории дано в работах Зельдовича и Семенова [6, 12].

Метод теплового потока

Вместо того, чтобы прибегать к интегрированию дифференциального уравнения, основные результаты теории теплового распространения пламени можно получить весьма простым и наглядным путем посредством рассмотрения теплового потока из зоны пламени. Обозначим через y градиент температур во фронте пламени. Тогда тепловой поток из зоны пламени выразится как

$$q = -\lambda y_m, \qquad \text{(VIII,19)}$$

где λ — теплопроводность горючей смеси, а y_m — максимальное значение температурного градиента во фронте пламени. Этот, тепловой поток расходуется на нагревание горючей смеси от начальной температуры T_0 до температуры горения T_m:

$$q = c_p \rho w (T_m - T_0), \qquad \text{(VIII,20)}$$

где c_p — теплоемкость горючей смеси, ρ — ее плотность, w — скорость распространения пламени. Для точного вычисления y_m необходимо воспользоваться в зоне пламени уравнением (VIII,8), что приведет к результату, совпадающему с (VIII,12). Вместо этого можно воспользоваться наглядным представлением о толщине фронта пламени. Введем вспомогательную величину ξ_1, которую мы будем называть тепловой толщиной фронта пламени

и определять так, чтобы

$$y_m = -\frac{T_m - T_0}{\xi_1}. \qquad \text{(VIII,21)}$$

Физический смысл этой величины сводится к тому, что истинное распределение температур во фронте пламени, имеющее форму плавной кривой, заменено ломаной линией, полученной посредством проведения касательной к истинной кривой в точке перегиба. Сопоставляя выражения (VIII,19) и (VIII,21), получим для скорости распространения пламени

$$w = \frac{\lambda}{c_p \rho \xi_1} = \frac{a}{\xi_1}, \qquad \text{(VIII,22)}$$

где a — температуропроводность горючей смеси. С другой стороны, толщина фронта пламени сама связана со скоростью распространения. Назовем химической толщинои фронта пламени ξ_2 толщину той зоны, в которой протекали бы химические реакции горения во фронте пламени при максимальной температуре горения и отсутствии действия диффузии и теплопередачи. Химическая толщина фронта пламени связана с введенным нами выше временем реакции соотношением

$$\xi_2 = w\tau_m. \qquad \text{(VIII,23)}$$

Тепловая толщина фронта пламени ξ_1 есть толщина той зоны, в которой происходит существенное изменение температуры, в то время как химическая толщина ξ_2 есть толщина той зоны, в которой происходит химический процесс. Очевидно, что тепловая толщина фронта пламени никак не может быть меньше химической, так как там, где происходят химические реакции горения, неизбежно и выделение тепла, а следовательно, и изменение температуры. В действительности химическая толщина фронта пламени всегда меньше тепловой, так как вследствие диффузии и теплопередачи зона горения растягивается.

Положим, что

$$\xi_2 = F\xi_1, \qquad \text{(VIII,24)}$$

где F — безразмерный множитель, меньший единицы, численное значение которого определяется конкретным видом кинетики химических реакций горения, т. е. зависимостью скорости реакции от температуры и концентраций реагирующих веществ. Сопоставляя (VIII,22) и (VIII,24), получаем для скорости распространения пламени окончательно

$$w = \sqrt{F\frac{a}{\tau_m}}. \qquad \text{(VIII,25)}$$

Эта формула совпадает с (VI,68) или (VIII,4), если в последней положить $\mu = \sqrt{F}$. Теперь мы выяснили физический смысл этой величины. Безразмерная скорость распространения пламени есть не что иное, как корень квадратный из отношения химической толщины фронта пламени к тепловой.

ДИФФУЗИОННОЕ (ЦЕПНОЕ) РАСПРОСТРАНЕНИЕ ПЛАМЕНИ ПРИ АВТОКАТАЛИЗЕ ВТОРОГО ПОРЯДКА

Под диффузионным, или цепным, распространением пламени мы будем подразумевать здесь процесс, когда распространение пламени связано не с передачей тепла, но с диффузией активного продукта автокаталитической (цепной) реакции. Это понятие не следует смешивать с применяемым иногда в литературе термином «диффузионное горение», под которым подразумевается случай, когда компоненты горючей смеси (топливо и воздух) предварительно не смешаны и скорость горения определяется процессом их взаимной диффузии. В случае диффузионного, или цепного, горения вид функции $Q(x)$ в (VIII,3) определяется кинетикой реакции: в общем о нем ничего сказать нельзя. Принципиально возможны самые различные виды функции $Q(x)$, но аналитическое решение уравнения (VIII,3) и нахождение значения μ, при котором это решение удовлетворяет граничным условиям, практически не удаются.

Нами [5] был рассмотрен простейший случай, когда уравнение (VIII,3) имеет простое аналитическое решение. Это случай автокатализа второго порядка. Для того чтобы прийти к простейшему аналитическому решению уравнения (VIII,3), мы обратим задачу. Вместо того чтобы по заданному виду функции $Q(x)$ искать соответствующий вид функции $y(x)$, удовлетворяющий уравнению и граничным условиям, мы зададимся произвольно простейшим видом $y(x)$, удовлетворяющим граничным условиям, и будем искать такой вид $Q(x)$, при котором выбранная $y(x)$ будет удовлетворять уравнению.

В качестве простейшего вида функции $y(x)$, удовлетворяющего граничным условиям (VIII,6), примем

$$y = x(1-x). \qquad \text{(VIII,26)}$$

Подставив это выражение для y в уравнение (VIII,3), получим

$$-2x^2(1-x) + (1-\mu)x(1-x) + Q(x) = 0. \qquad \text{(VIII,27)}$$

Таким образом, принятый нами простейший вид решения уравнения (VIII,3) получится, если задать функцию $Q(x)$ в виде

$$Q(x) = 2[x^2(1-x) - ax(1-x)], \qquad \text{(VIII,28)}$$

где

$$a = \frac{1-\mu}{2}.$$

Функция $Q(x)$ имеет при $x = 0$ отрицательную производную, вследствие чего решение должно быть единственным.

Соответствующее выражение для скорости реакции будет

$$\frac{dx}{dt} = \varphi x^2(1-x) - a\varphi x(1-x), \qquad \text{(VIII,29)}$$

где

$$\varphi = \frac{2}{\tau_m}. \qquad \text{(VIII,30)}$$

Такой вид кинетики соответствует автокатализу второго порядка с константой скорости φ, сопровождаемому одновременной реакцией расходования активного продукта по первому порядку. Скорости как первой, так и второй реакции пропорциональны концентрации исходного вещества. Отношение константы скорости второй реакции к константе скорости первой реакции есть постоянная a. Пользуясь принятой в цепной теории терминологией Семенова, мы должны назвать первую реакцию процессом квадратичного разветвления, или взаимодействия цепей, а вторую — процессом обрыва цепей. Постоянная a есть отношение константы скорости реакции обрыва к константе скорости реакции разветвления цепей. Сопоставляя выражения (VIII,27) и (VIII,28), заключаем, что значение безразмерной скорости распространения пламени μ связано с константой a, характеризующей кинетику реакции соотношением

$$\mu = 1 - 2a. \qquad \text{(VIII,31)}$$

При помощи (VIII,5) и (VIII,30) получаем для скорости распространения пламени:

$$w = (1-2a)\sqrt{\frac{\varphi D}{2}}. \qquad \text{(VIII,32)}$$

Эта формула была применена Воронковым и Семеновым [7] к обработке экспериментальных данных по распространению холодного пламени в весьма бедных смесях сероуглерода с воздухом.

ГОРЕНИЕ В ДВИЖУЩЕМСЯ ГАЗЕ

Мы рассматривали так называемую фундаментальную скорость распространения пламени, т. е. скорость распространения по отношению к неподвижному газу. В действительности процесс горения всегда сопряжен с движением газа. Если такое движение и не создается искусственно, то оно неизбежно возникает само собой вследствие термического расширения.

Искривление фронта пламени, связанное с движением газа, приводит к увеличению скорости горения. Вообразим плоский

фронт пламени площади σ, движущийся в направлении, перпендикулярном к своей плоскости, со скоростью v. Объем газа, сгорающий за единицу времени, выразится как

$$\omega = v\sigma. \qquad \text{(VIII,33)}$$

Пусть поверхность произвольным образом искривленного фронта пламени равна S. В каждой точке фронта пламя распространяется перпендикулярно к его поверхности со скоростью, равной фундаментальной скорости w. Следовательно, тот же объем горючей смеси, сгорающей за единицу времени, может быть выражен как

$$\omega = wS. \qquad \text{(VIII,34)}$$

Приравнивая выражения (VIII,33) и (VIII,34), получаем

$$v = w\frac{S}{\sigma}. \qquad \text{(VIII,35)}$$

Формула (VIII,35) выражает так называемый закон площадей. Согласно этому закону при искривлении фронта пламени скорость распространения возрастает пропорционально увеличению его поверхности.

Легко заметить, что косинус угла между нормалью к поверхности пламени и направлением газового потока равен отношению фундаментальной скорости w к реальной скорости горения v (закон косинуса).

Турбулентное горение

Очень большое техническое значение имеет осуществление процесса горения в турбулентном газовом потоке. Турбулентность увеличивает скорость распространения пламени и дает возможность весьма сильной интенсификации процесса горения.

Механизм ускорения горения под действием турбулентности можно понимать двояким образом. С одной стороны, можно считать, что турбулентность увеличивает интенсивность передачи тепла во фронте пламени, не оказывая влияния на протекание самих химических реакций горения. Такое представление является единственно возможным, если мы считаем, что процесс горения происходит в совершенно однородной, предварительно идеально перемешанной смеси, как это обычно принимается в литературе по турбулентному горению [8, 9]. На практике мы чаще встречаемся со случаями, когда процесс горения происходит одновременно с процессами смешения горючего и воздуха. Если горючее и воздух разделены сплошной поверхностью раздела, то мы будем наблюдать обычное диффузионное горение, происходящее по обычным законам диффузии, или смешения струй. Теория такого процесса рассматривалась в литературе [10].

В наших работах совместно с Минским [11] мы впервые рассмотрели такую разновидность процесса турбулентного горения, когда горючее раздроблено на отдельные малые объемы, распределенные в потоке воздуха. Скорость горения определяется процессом микросмешения, т. е. перемешиванием между этими малыми объемами горючего и окружающим воздухом. Такой процесс мы назвали микродиффузионным турбулентным горением. В случае микродиффузионного горения ускорение горения под действием турбулентности связано прежде всего с ускорением протекания самих химических реакций во фронте пламени. Скорость протекания этих реакций определяется здесь процессом микросмешения, который ускоряется под действием турбулентности. Микродиффузионное турбулентное горение обычно локализовано в турбулентном следе за какими-либо препятствиями, обтекаемыми потоком горючей смеси. Такие тела служат стабилизаторами пламени; пламя цепляется за них и может устойчиво держаться лишь в тесном контакте с ними.

Мы считаем, что во всех случаях, когда наблюдается сильное ускорение горения под действием турбулентности, мы имеем в действительности дело с микродиффузионным горением и что интенсификация процесса передачи тепла во фронте пламени имеет лишь второстепенное значение. Дальнейшее развитие представлений о микродиффузионном горении привело нас к распространению на эту область тех же понятий о диффузионной и кинетической областях протекания реакции, которые оказались столь плодотворными в диффузионной кинетике гетерогенных реакций.

Ввиду того что предварительное смешение горючего и воздуха никогда не может быть идеальным, процесс горения практически может всегда протекать как микродиффузионный, если скорость микросмешения мала по сравнению с собственной скоростью химических реакций горения. Меняя условия, мы можем заставлять процесс протекать так, чтобы диффузионные или кинетические факторы играли в нем преобладающую роль, подобно тому как процесс гетерогенного горения может протекать в диффузионной или в кинетической области. Только для данных определенных условий можно указать, какая степень совершенства предварительного смешения требуется для того, чтобы по отношению к процессу горения смесь могла считаться «однородной».

Ускорение горения под действием турбулентности не может быть беспредельным; предел такому ускорению кладется переходом реакций горения в кинетическую область.

Представление о микродиффузионном горении дает возможность объяснить наиболее естественным образом пропорциональность между скоростью горения и пульсационной скоростью или скоростью потока, являющуюся самой характерной чертой турбулентного горения.

ПОПРАВКА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ

Во всех предшествующих формулах не учитывалась зависимость физических констант от температуры. Точно учесть эту зависимость можно методами численного интегрирования. В приближенной теории основную роль играет область вблизи максимальной температуры горения, и поэтому значения констант следует брать для той же температуры, т. е. для продуктов горения. Но при этом и скорость пламени w получается по отношению к продуктам горения. Между тем термическое расширение (а также и изменение числа молей при реакции) вызывает движение газа, даже если он первоначально и был неподвижен. Поэтому скорость пламени по отношению к исходной смеси w_0 отличается от скорости его по отношению к продуктам горения w. Ввиду малой толщины фронта пламени поверхность горения можно считать одинаковой для исходной смеси и для продуктов, а следовательно, одинаковой должна быть и массовая скорость горения, откуда следует соотношение

$$\rho_0 w_0 = \rho w, \qquad \text{(VIII,36)}$$

где w — скорость пламени по отношению к горячим продуктам горения, w_0 — скорость пламени по отношению к холодной исходной смеси; ρ — плотность продуктов горения при температуре T_m; ρ_0 — плотность исходной смеси при температуре T_0.

Все приведенные выше формулы давали скорость пламени по отношению к продуктам w. В эксперименте же неподвижным обычно является исходный газ, а следовательно, измеряется скорость пламени по отношению к нему. Вследствие этого вычисленную по предшествующим формулам скорость пламени w приходится пересчитать на w_0 при помощи соотношения (VIII,36). Заметим, что это соотношение остается в силе и для горения твердых или жидких взрывчатых веществ: если вместо ρ_0 подставить плотность конденсированной фазы, то в качестве w_0 получится скорость пламени по отношению к этой фазе. Умножив обе части формулы (VIII,18) на плотность ρ, легко получить в явном виде формулу для массовой скорости:

$$\rho_0 w_0 = \rho w = \sqrt{\frac{m! 2\rho}{\theta_m^{m+1}} \frac{\lambda}{c_p \tau}}, \qquad \text{(VIII,18a)}$$

где λ — теплопроводность продуктов горения, c_p — их теплоемкость. Необходимо иметь в виду, что время реакции τ, согласно формуле (VI,11), определяется для максимальной температуры горения, но начальных концентраций исходных веществ. В формуле (VIII,18) учтено уменьшение концентраций реагирующих веществ в зоне горения, как это будет видно из дальнейшего.

ЧИСЛЕННАЯ ПРОВЕРКА ПРИБЛИЖЕННОЙ ТЕОРИИ

Изложенная приближенная теория может быть проверена посредством численного интегрирования уравнений, для чего широкие возможности предоставляют современные быстродействующие электронные вычислительные машины. Простейшим методом такой проверки является численное интегрирование уравнения (VIII,3), причем значение параметра μ, при котором удовлетворяются граничные условия (VIII,6), находится методом попыток. При выполнении расчетов необходимо ввести какие-либо приближения, которые обеспечивали бы обращение скорости реакции в нуль при начальной температуре. Для этой цели в работе [13] аррениусовский экспонент заменялся на выражение

$$\exp\left(-\frac{E}{T_m}\frac{T_m-T_0}{T-T_0}\right),$$

обращающееся в нуль при температуре T_0. В работе [14] вводился фиктивный «пламедержатель» в виде холодной пористой пробки, не пропускающей в холодную область как тепло, так и конечные продукты реакции. Более совершенный метод численного интегрирования предложил Сполдинг [15] и широко использовали Зельдович и Баренблат [16]. В этом методе интегрируют нестационарное уравнение в частных производных (VI,7), исходя от произвольного начального состояния. В ходе расчета сам собой вырабатывается стационарный профиль температуры и концентраций и устанавливается стационарная скорость его распространения.

Метод применим при любой сколько угодно сложной кинетике, позволяет учитывать зависимость физических констант от температуры и очень удобен практически, так как не требует большого числа попыток. Как и во всяком итерационном методе, работа может быть сокращена удачным выбором начального профиля, а также сглаживанием результатов в ходе расчета. Для характеристики точности приближенной формулы (VIII,18) приведем численный результат Зельдовича и Баренблата [16] для мономолекулярной реакции с энергией активации 30 000 *кал/моль* при начальной температуре $T_0 = 300°$ К и максимальной температуре пламени $T_0 = 3300°$ К. Численный расчет дал значение скорости распространения (в условных единицах) 0,71, а приближенная формула 0,67. Таким образом, даже и при довольно низком значении $E/RT_m \approx 5$ точность приближенной теории оказывается вполне удовлетворительной.

Чтобы лучше понять физический смысл результатов приближенной теории и распространить ее на более общие случаи, можно воспользоваться следующими простыми соображениями. Основная идея приближенной теории заключается в том, что реакцию можно считать протекающей там, где ее скорость максимальна, если этот максимум острый. Найдем те оптимальные условия, при которых скорость реакции максимальна. Если выполнены условия подобия полей температуры и концентрации лимитирующего вещества, то обе эти величины могут быть выражены через параметр η, согласно формуле (VI,19). Производя разложение экспонента вблизи температуры T_m и определяя безразмерную температуру как * $\theta = \frac{E(T_m - T)}{RT_m^2}$, получим из (VI,19):

$$\theta = \theta_m(1 - \eta), \tag{VIII,37}$$

$$C_1 = C_1^0(1 - \eta), \tag{VIII,38}$$

где

$$\theta_m = \frac{E}{RT_m^2}(T_m - T_0).$$

Скорость реакции порядка m зависит от концентрации и температуры (в приближении метода разложения экспонента) как

$$f(C, \theta) \approx C^m e^{-\theta} \tag{VIII,39}$$

и при условии подобия полей может быть представлена как функция одной переменной η:

$$f(\eta) = (1 - \eta)^m e^{-\theta_m(1-\eta)}.$$

Производная этого выражения

$$\frac{df}{d\eta} = \left(-\frac{m}{1 - \eta} + \theta_m\right) f$$

обращается в нуль при условии:

$$(1 - \eta)_{\text{opt}} = \frac{m}{\theta_m} \tag{VIII,40}$$

или

$$C_{\text{opt}} = \frac{m}{\theta_m} C_1^0. \tag{VIII,41}$$

Это и есть условие оптимума в простейшем случае.

Таким образом, в точке оптимума концентрация лимитирующего вещества в θ/m раз меньше начальной. Для типичных реак-

* Мы определяем здесь θ так, чтобы она была положительной; так как температура в зоне пламени везде ниже T_m, то по принятому здесь определению величина θ уменьшается с повышением температуры — обратно тому, что мы принимали раньше.

ций горения она очень мала. Значение же θ в точке оптимума:

$$\theta_{opt} = m. \qquad \text{(VIII,42)}$$

При больших θ_m можно по-прежнему считать, что реакция происходит вблизи температуры T_m, так как $\theta_{opt} \ll \theta_m$. Чтобы получить хорошее приближение к формуле (VIII,18), достаточно принять, что скорость пламени определяется максимальной скоростью реакции, помноженной на ширину максимума, которая в переменной η порядка $1/\theta_m$ (ширина определяется экспоненциальным множителем). Таким образом, в соответствии с (VI,60) полагая $F \sim 1$:

$$w^2 \approx \frac{a}{\tau_m} \frac{C_{opt}^m}{C_1^{0m}\theta_m} e^{-\theta_{opt}},$$

что после подстановки (VIII,41) и (VIII,42) дает

$$w^2 \approx \frac{a}{\tau_m} \left(\frac{m}{\theta_m}\right)^m e^{-m} \frac{1}{\theta^m}. \qquad \text{(VIII,43)}$$

Это выражение отличается от (VIII,18) только численным множителем порядка единицы *. Более строго этот результат может быть получен методом баланса, который будет рассмотрен ниже.

Вид формулы (VIII,18) связан с тем, что мы определили время реакции, согласно (VI,11), т. е. для максимальной температуры горения и начальных концентраций исходных веществ. Если же определять время реакции для оптимальных значений температуры и концентраций, то формула для скорости пламени примет простой вид:

$$w^2 = 2\frac{a}{\theta_m \tau_{opt}}. \qquad \text{(VIII,44)}$$

До сих пор молчаливо принималось, что скорость реакции определяется концентрацией одного лимитирующего вещества. Метод оптимума позволяет учесть зависимость от концентраций всех веществ **. Если состав смеси сильно отличен от стехиометрического, то условие оптимума для лимитирующего вещества не изменится, а для остальных веществ при вычислении скорости пламени следует брать те избыточные концентрации, в каких они остаются в продуктах горения. Это справедливо при условии, что все избыточные концентрации велики по сравнению с C_1^0/θ_m. В противоположном предельном случае точно стехиометрического состава смеси все компоненты следует рассматривать как одно реагирующее вещество, а под m — понимать суммарный порядок реакции. Только в исключительном случае смеси, отличающейся

* При больших значениях m, согласно формуле Стирлинга, совпадение было бы точным.

** Это возможно только в том случае, если нет сильной диссоциации в зоне пламени, т. е. для не слишком горячих пламен.

от стехиометрического состава на величины порядка C_1^0/θ_m, возникла бы необходимость в специальном вычислении оптимума по концентрациям всех веществ, что, впрочем, не требовало бы ничего, кроме элементарной алгебры, поскольку при помощи соотношений (VI,19) все концентрации выражаются через одну переменную η.

Неравенство коэффициентов переноса

Если коэффициенты диффузии и температуропроводности отличаются по величине, то подобие полей нарушается. Метод оптимума позволяет получить приближенный результат и для этого случая. В области, где скорость реакции пренебрежимо мала, уравнения (VI,9) и (VI,17) легко интегрируются и дают результаты *, полученные впервые Михельсоном:

$$\eta_T \equiv 1 - \frac{\theta}{\theta_m} = e^{-\frac{w}{a}x}, \qquad \text{(VIII,45)}$$

$$\eta_C \equiv 1 - \frac{C_1}{C_1^0} = e^{-\frac{w}{D}x}. \qquad \text{(VIII,46)}$$

Вблизи зоны реакции $x \ll 1$, и можно разложить правые части в ряд, откуда в первом приближении

$$1 - \eta_T \equiv \frac{\theta}{\theta_m} \approx \frac{w}{a}x, \qquad \text{(VIII,47)}$$

$$1 - \eta_C \equiv \frac{C_1}{C_1^0} \approx \frac{w}{D}x. \qquad \text{(VIII,48)}$$

Экстраполируя эти результаты в зону реакции, можно воспользоваться ими для нахождения оптимума. Если взять за независимую переменную η_T, то будем иметь:

$$C_1 \approx C_1^0 \frac{a}{D}(1 - \eta_T), \qquad \text{(VIII,49)}$$

и выражение скорости реакции умножится на постоянный множитель $(a/D)^m$. Условие оптимума, выраженное через η_T, не изменится, т. е. для оптимальной температуры сохранится выражение (VIII,42). Для оптимальной концентрации получится:

$$C_{\text{opt}} \approx C_1^0 \frac{a}{D}\frac{m}{\theta_m}. \qquad \text{(VIII,50)}$$

---

* Координата x здесь отсчитывается от точки оптимума в сторону исходной смеси, т. е. направление отсчета ее обратно принятому в главе VI и обратно направлению скорости w. Такое направление отсчета координаты принято для того, чтобы в зоне реакции она была положительной.

Подстановка выражений (VIII,42) и (VIII,50) в формулу (VIII,43) дает

$$w^2 \approx \frac{a}{\tau_m}\left(\frac{m}{e}\right)^m \frac{1}{\theta_m^{m+1}}\left(\frac{a}{D}\right)^m, \qquad \text{(VIII,51)}$$

т. е. результат (VIII,18) должен быть умножен на $(\frac{a}{D})^{m/2}$, где m — порядок реакции по лимитирующему веществу, D — коэффициент диффузии этого вещества; a — температуропроводность смеси. Этот результат впервые получил Ландау (цит. по Зельдовичу [17]). Зельдович и Баренблат [16] подтвердили его численным интегрированием по методу Сполдинга для значений a/D от 0,5 до 2.

Нестехиометрические реакции

Наиболее серьезные отступления от подобия полей возникают при реакциях со сложной кинетикой, где изменения концентраций компонентов смеси не связаны стехиометрическими соотношениями. Сюда относятся все реакции с автокатализом промежуточными продуктами и прежде всего важнейшие для процессов горения цепные реакции. Для любого конкретного вида кинетики скорость пламени может быть рассчитана при помощи численного интегрирования, что и делалось как в уже цитированных работах Сполдинга, Зельдовича и Баренблата, так и в ряде работ Кармана [19], Гиршфельдера с сотр. [20] и других исследователей.

Если численное значение скорости пламени для реакций со сложной кинетикой может быть получено только численными методами, то очень важно уметь находить приближенный вид зависимости скорости пламени от параметров для каждого данного вида кинетики. Сполдинг [15] решает эту задачу, исходя из соображений подобия. Пусть в реакции участвуют вещества, не связанные стехиометрическими соотношениями; тогда для каждого из этих веществ можно ввести характерную (масштабную) концентрацию X_i и по аналогии с формулой (VI,11) определить время реакции для каждого вещества как

$$\tau_i = \frac{X_i}{ze^{-E/RT}}.$$

Если теперь пренебречь в формуле (VI,60) сравнительно слабой зависимостью величины F от параметров, то с точностью до слабо меняющихся множителей эта формула даст

$$w \propto \sqrt{\frac{D_1}{\tau_1}} \propto \sqrt{\frac{D_2}{\tau_2}} \ldots, \qquad \text{(VIII,52)}$$

где индексы 1, 2... нумеруют различные вещества, не связанные

стехиометрически. Исключив из этих уравнений неизвестные масштабные концентрации, можно получить выражение для скорости пламени. В качестве конкретного примера Сполдинг рассматривает цепную реакцию с неразветвляющимися цепями вида

$$A \rightarrow B, \qquad (I)$$

$$A + B \rightarrow C + B, \qquad (II)$$

пренебрегая обрывом цепей и считая, что вторая стадия гораздо быстрее первой. В этих предположениях кинетические уравнения записываются как

$$\frac{dC_B}{dt} = C_A z_1 e^{-E_1/RT},$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_A C_B z_2 e^{-E_2/RT}.$$

Образование активного промежуточного продукта B определяется скоростью первой стадии, так как разветвление отсутствует, а обрыв полагается несущественным. Расходование исходного вещества определяется скоростью второй стадии, так как первая гораздо медленнее. Чтобы правильно оценить порядки величин, нужно за масштаб концентраций принять для исходного вещества начальную концентрацию C_A^0, а для промежуточного продукта — неизвестную максимальную концентрацию X, достигаемую в зоне пламени. Заметим, что размерности z_1 и z_2 различны: z_2 имеет обычную для бимолекулярной реакции размерность обратной концентрации, умноженной на обратное время, а z_1 имеет размерность обратного времени (как для мономолекулярной реакции). По существу, зарождение активных центров происходит чаще всего биомолекулярным путем; чтобы выразить это, иногда вместо z_1 пишут Mz_1, где M — концентрация произвольных частиц, при столкновениях с которыми происходит зарождение активных центров. При такой записи z_1 будет уже иметь обычную для бимолекулярной реакции размерность. Времена реакций определятся подстановкой в кинетические уравнения масштабных концентраций и максимальной температуры горения:

$$\frac{dC_B}{dt} = C_A^0 z_1 e^{-E_1/RT_m} \equiv \frac{X}{\tau_B},$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = C_A^0 X z_2 e^{-E_2/RT_m} \equiv \frac{C_A^0}{\tau_A}.$$

Отсюда:

$$\frac{1}{\tau_A} = X z_2 e^{-E_2/RT_m},$$

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{C_A^0}{X} z_1 e^{-E_1/RT_m}.$$

Подстановка этих выражений в (VIII,52) дает

$$w \propto \sqrt{D_A X z_2 e^{-E_2/RT_m}} \propto \sqrt{D_B \frac{C_A^0}{X} z_1 e^{-E_1/RT_m}}. \quad \text{(VIII,52a)}$$

Исключение неизвестной концентрации X дает для скорости распространения пламени

$$w^4 \propto D_A D_B C_A^0 z_1 z_2 e^{-(E_1+E_2)/RT_m} F_1(\theta_m), \quad \text{(VIII,53)}$$

где F_1 — слабо меняющаяся безразмерная функция от параметра θ_m, которая должна быть найдена численным интегрированием (в первом приближении ее можно принять за константу). Уравнения (VIII,52а) позволяют легко оценить также и максимальную концентрацию активного промежуточного продукта в зоне пламени:

$$X \propto \sqrt{\frac{D_B}{D_A} C_A^0 \frac{z_1}{z_2} e^{-(E_1-E_2)/RT_m} F_2(\theta_m)}, \quad \text{(VIII,54)}$$

где F_2 — новый слабо меняющийся безразмерный параметр. Поскольку тепловое уравнение не рассматривалось, эти оценки, строго говоря, верны только в случае равенства обоих коэффициентов диффузии коэффициенту температуропроводности a. Поэтому Сполдинг пишет результат в виде

$$w^4 \propto a^2 C_A^0 z_1 z_2 e^{-(E_1+E_2)/RT_m} F_1, \quad \text{(VIII,53a)}$$

$$X \propto \sqrt{C_A^0 \frac{z_1}{z_2} e^{-(E_1-E_2)/RT_m} F_2}. \quad \text{(VIII,54a)}$$

Заметим, что тот же результат получился бы, если бы мы просто приравняли значения τ_A и τ_B, т. е. приняли, что оба вещества пребывают в зоне реакции одинаковое время при постоянной для каждого из них средней концентрации. Так было бы, например, если бы реакция осуществлялась при непрерывном подводе исходных и отводе конечных веществ с постоянной скоростью в сосуде, снабженном «идеальной мешалкой», обеспечивающей полное постоянство всех концентраций по объему сосуда. Такое описание реакции называют моделью «полного перемешивания» или «гомогенной реакционной зоны». Из формулы (VIII,52) непосредственно видно, что при равенстве коэффициентов диффузии условие подобия Сполдинга эквивалентно модели гомогенной реакционной зоны, как это было отмечено Зельдовичем [18].

Зельдович в работе [18] применил к данному вопросу метод баланса тепла или вещества, представляющий дальнейшее развитие и усовершенствование рассмотренного выше метода теплового потока. Скорость пламени в этом методе находится приравниванием полного количества выделившегося тепла или прореагировавшего вещества и количества тепла, забираемого, или вещества, приносимого свежей смесью. Если скорость реакции зависит от концентрации и температуры как $f(C, T)$, то уравнения баланса (VIII,20) в общем случае имеют вид *

$$\int_0^\infty f(C, T)\,dx = wC_0, \tag{VIII,55}$$

$$\int_0^\infty Qf(C, T)\,dx = wc_p\rho\,(T_m - T_0). \tag{VIII,56}$$

Уравнения баланса стехиометрически связанных веществ и баланса тепла не являются линейно независимыми. Поэтому достаточно использовать только одно из них, например уравнение баланса исходного вещества. Но для промежуточных продуктов (активных центров) уравнения баланса имеют самостоятельное значение, позволяя определить концентрации их в зоне реакции. Если скорость реакции при начальной температуре не равна нулю, то интегралы расходятся. Для того чтобы вычисление стало реально осуществимым, необходимо провести обрезание скорости реакции при низких температурах, для чего используются линейное приближение (VIII,47) и метод разложения экспонента. При помощи этого метода скорость реакции записывается как $f(C)\,e^{-\theta}$. В линейном приближении (VIII,47)

$$\theta = \theta_m \frac{w}{a} x,$$

после чего уравнение баланса принимает вид

$$\int_0^\infty f(C)\,e^{-\frac{w}{a}\theta_m x}\,dx = wC_0, \tag{VIII,55a}$$

где интегралы уже сходятся.

Для реакции с простой кинетикой порядка m интегрирование выполняется элементарно и приводит к результату, от-

---

* Ввиду того что интересующие нас процессы происходят при температуре ниже оптимальной, определяем координату x так, чтобы она в этой области была положительной, т. е. полагаем, что $x = 0$ в точке оптимума, $x = +\infty$ при $T = T_0$. При $x \to -\infty$, $T \to T_m$ (реакцией в этой области догорания пренебрегаем).

личающемуся от (VIII,18) только отсутствием численного множителя $\sqrt{2}$, что является мерой неточности сделанных приближений. Легко рассмотреть случай, когда коэффициент температуропроводности a отличен от коэффициента диффузии D. В этом случае использование формул (VIII,47) и (VIII,48) дает

$$\frac{C_0}{\tau_m}\int_0^\infty \left(\frac{w}{D}\,x\right)^m e^{-\frac{w}{a}\theta_m x}\,dx = wC_0,$$

откуда

$$w = \left(\frac{a}{D}\right)^{m/2}\sqrt{\frac{m!}{\theta_m^{m+1}}\,\frac{a}{\tau_m}},$$

что совпадает с указанным выше результатом Ландау. С точностью до безразмерного множителя порядка единицы можно было бы оценить интеграл в (VIII,55а) как произведение максимального значения подинтегральной функции на ширину максимума, что означает более строгое проведение метода оптимума и даст результат (VIII,51).

В случае реакций со сложной кинетикой концентрации промежуточных продуктов в зоне горения находятся из уравнений баланса для исходного вещества. Концентрации промежуточного продукта приписывается постоянное максимальное значение. Так, для неразветвленной цепной реакции с одним активным промежуточным продуктом уравнение баланса продукта B имеет вид

$$wX = \int_0^\infty f_1(C_A)\,e^{-\frac{w}{a}\theta_1 x}\,dx, \qquad \text{(VIII,55б)}$$

где X — максимальная концентрация промежуточного продукта. Скорость пламени находят из уравнения баланса исходного вещества A, полагая концентрацию промежуточного продукта равной ее максимальному значению X:

$$C_A^0 w = \int_0^\infty f_2(C_A,\,X)\,e^{-\frac{w}{a}\theta_2 x}\,dx.$$

В этих формулах функции f_1 и f_2 характеризуют кинетику первой стадии — зарождения активных центров и второй стадии — реакции продолжения цепи; θ_1 и θ_2 — значения θ_m, подсчитанные по энергиям активации этих стадий.

В рассмотренной выше простейшей кинетической схеме имеем

$$f_1 = C_A z_1 e^{-E_1/RT_m},$$

$$f_2 = C_A X z_2 e^{-E_2/RT_m}.$$

Если, кроме того, воспользоваться для распределения концен-

трации исходного вещества линейным приближением (VIII,48):

$$C_A = C_A^0 \frac{w}{D_A} x,$$

то интегрирование дает

$$X = \frac{a^2}{D_A w^2 \theta_1^2} C_A^0 z_1 e^{-E_1/RT_m}, \qquad \text{(VIII,57)}$$

$$w^2 = \frac{a^2}{D_A \theta_2^2} X z_2 e^{-E_2/RT_m}. \qquad \text{(VIII,58)}$$

После подстановки в (VIII,58) значения X (VIII,57) получается окончательно, что

$$w^4 = \frac{a^4}{D_A^2} \frac{C_A^0 z_1 z_2 e^{-(E_1+E_2)/RT_m}}{\theta_1^2 \theta_2^2} \qquad \text{(VIII,59)}$$

в полном согласии с результатом Сполдинга (VIII,53), полученным из соображений подобия. Метод баланса позволяет найти приближенное значение входившего в формулу Сполдинга безразмерного параметра F_1. Если для распределения температуры в зоне пламени воспользоваться простейшим линейным приближением (VIII,47), то указанный безразмерный параметр выражается согласно (VIII,59), как

$$F_1 = \frac{1}{\theta_1^2 \theta_2^2}, \qquad \text{(VIII,60)}$$

где

$$\theta_1 = \frac{E_1}{RT_m^2}(T_m - T_0), \qquad \text{(VIII,61)}$$

$$\theta_2 = \frac{E_2}{RT_m^2}(T_m - T_0). \qquad \text{(VIII,62)}$$

Истратов и Либрович [21] усовершенствовали метод баланса. Эти авторы находят распределение температуры в зоне пламени интегрированием уравнения теплопроводности с учетом тепла, выделяемого реакцией, но в пренебрежении членом $w \frac{dT}{dx}$. Интегрирование уравнения теплопроводности в зоне пламени приводит к формуле (VIII,11), которая в размерных величинах может быть записана как

$$y \equiv \frac{dT}{dx} = \sqrt{2 \int_T^{T_m} \frac{Q(T)}{a} dT},$$

где $Q(T)$ — скорость тепловыделения при температуре T. Уравнение теплового баланса (VIII,56) запишется в виде

$$wc_p\rho (T_m - T_0) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(T)\, dx = \int_{T_0}^{T_m} \frac{Q(T)}{y} dT. \qquad \text{(VIII,63)}$$

Если ввести вспомогательную функцию

$$\varphi(T) \equiv \int_{T}^{T_m} \frac{Q(T)}{a}\, dT; \quad Q(T) = -a\frac{d\varphi}{dT},$$

то интеграл в правой части (VIII,63) запишется как

$$\int_{T_0}^{T_m} Q(T)\frac{dT}{y} = \int_{0}^{\varphi_0} \frac{a\,d\varphi}{\sqrt{2\varphi}} = \sqrt{2a^2\varphi}.$$

Отсюда уравнение теплового баланса принимает окончательный вид:

$$wc_p\rho(T_m - T_0) = \sqrt{2a\int_{T_0}^{T_m} Q(T)\,dT}, \qquad \text{(VIII,64)}$$

где $Q(T)$ — скорость тепловыделения, представленная как функция от температуры T. Чтобы представить зависимость скорости реакции от концентраций как зависимость от температуры, используется подобие полей температуры и концентраций, если выполнены требуемые для этого условия. В случае неравенства коэффициентов диффузии и теплопроводности находят приближенную связь между концентрацией лимитирующего вещества и температурой из линейного приближения (VIII,47) — (VIII,48), откуда

$$C_1 = C_1^0\frac{a}{D}\frac{\theta}{\theta_m} = C_{i1}^0\frac{a}{D}\frac{T_m - T}{T_m - T_0}. \qquad \text{(VIII,65)}$$

Эти соотношения можно назвать обобщенными соотношениями подобия. Они дают значительно меньшую ошибку, чем линейное приближение для температуры, так как скорость реакции гораздо слабее зависит от концентраций, чем от температуры.

Для реакций с простой кинетикой уравнение (VIII,64) после использования метода разложения экспонента дает результат, тождественный с (VIII,18) и при обобщенном подобии — с (VIII,51). Для этого случая усовершенствованный метод баланса не дает ничего нового. Вся ценность метода заключается в возможности воспользоваться для сложных реакций более точной формой уравнения баланса промежуточного продукта. Для этого вместо (VIII,55б) пишут

$$wX = \int_{-\infty}^{\infty} f_1(C_A, T)\,dx = \int_{T_0}^{T_m} \frac{f_1(C_A, T)}{y}\,dT, \qquad \text{(VIII,66)}$$

где y дается формулой (VIII,11); f_1 — скорость реакции образования промежуточного продукта; X — его максимальная концентрация.

Если, как это часто бывает, основное тепловыделение связано с реакцией продолжения цепи, то распределение температур, т. е. функция $y(T)$ определяется этой реакцией. Истратов и Либрович, следуя Зельдовичу, полагают концентрацию промежуточного продукта постоянной в пределах зоны горения и равной своему максимальному значению X. Тогда функции $Q(T)$ и $y(T)$ содержат в качестве параметра величину X. Из двух уравнений (VIII,64) и (VIII,66) после взятия квадратур могут быть определены две величины: X и w. Воспользовавшись для вычисления интегралов методом разложения экспонента, Истратов и Либрович получили поправочный множитель к формуле (VIII,59), зависящий от отношения энергий активации первой и второй стадий. Если энергия активации первой стадии больше, то результат Истратова и Либровича имеет в наших обозначениях вид*:

$$w^4 = 2\sqrt{2}\,\frac{a^4}{D_A^2}\,C_A^0\,\frac{z_1 z_2 e^{-(E_1+E_2)/RT_m}}{\theta_1\theta_2^3}. \qquad \text{(VIII,67)}$$

Метод баланса применим в принципе при любой кинетике реакции, если только удастся сделать разумные предположения о распределении концентраций в зоне горения для всех веществ, от которых зависит скорость реакции. Практически использование этого метода удобно для тех случаев, когда основное тепловыделение в сложной реакции приходится на одну из ее стадий. Тогда в уравнении теплового баланса можно учитывать только эту стадию, как это было сделано в формуле (VIII,67).

До сих пор речь шла о неразветвленной цепной реакции, в которой участвует только один активный промежуточный продукт. Результаты легко обобщаются на случай реакции с участием двух активных центров с неразветвленной цепью типа:

$$A + B_2 \rightarrow AB + B,$$
$$B + A_2 \rightarrow AB + A.$$

Таковы классические примеры цепных реакций соединения водорода с хлором и бромом, которые достаточно экзотермичны, чтобы приводить ко всем характерным явлениям горения. В подобных реакциях, как правило, один активный центр реагирует гораздо быстрее другого; его концентрацию можно находить из условия квазистационарности. Тот из активных центров, который

* Истратов и Либрович записывают кинетическое уравнение для первой стадии как

$$\frac{dC_B}{dt} = 2C_A z e^{-E_1/RT}.$$

Множитель 2 они ввели, исходя из допущения, что в каждом акте первичной реакции образуются два активных центра. Естественно, что их конечная формула отличается от (VIII,67) тем же множителем 2.

реагирует медленнее, будем называть ведущим, так как именно его кинетические характеристики определяют суммарную скорость реакции. В качестве первой стадии процесса достаточно рассматривать реакцию зарождения ведущего центра. В реакциях хлора и брома с водородом ведущим является атом галогена.

Если вещество, образующее ведущий центр, находится в исходной смеси в недостатке, то принципиальная схема расчета и приближенная формула (VIII,59) остаются без изменений; несколько меняется поправочный множитель формулы (VIII, 67), зависящий от отношения энергий активации. При избытке вещества, образующего ведущий центр, становятся существенными процессы диссоциации этого вещества и обратной рекомбинации после окончания основной реакции (за зоной пламени). При расчете концентрации ведущего центра в зоне пламени приходится в этом случае учитывать его диффузию из продуктов горения, как это сделано Зельдовичем [18]. При использовании метода баланса в изложенной форме коэффициенты диффузии промежуточных продуктов не используются в расчете и не входят в результаты. Это объясняется тем, что перенос промежуточных продуктов учитывается таким же образом, как в модели гомогенной реакционной зоны, в чем мы уже убедились выше. Так как модель гомогенной реакционной зоны эквивалентна допущению полного перемешивания, то можно считать, что изложенная форма метода баланса эквивалентна предельному случаю очень большой скорости диффузии активных центров.

Метод баланса применим также и к разветвленным цепным реакциям. Общая схема такой реакции может быть записана как

$$\begin{aligned} &A \rightarrow B \text{ (зарождение цепей)},\\ &A + B \rightarrow 2B \text{ [разветвление цепей } (z_1, E_1)],\\ &A + B \rightarrow C + B \text{ [продолжение цепи } (z_2, E_2)]. \end{aligned}$$

Простые результаты получаются, если выделение тепла можно считать происходящим только в одной из стадий.

Если тепловыделяющей является стадия продолжения цепи, а реакцией зарождения можно в уравнениях баланса пренебречь, то скорость пламени может быть найдена из уравнения баланса активных центров, в котором концентрация этих центров сокращается. Скорость пламени определяется, как в реакциях с простой кинетикой, формулой (VIII,18), в которую подставляются кинетические характеристики реакции разветвления z_1 и E_1. Этот результат впервые получил Сполдинг [15]. Противоположный предельный случай — сплошь разветвленная цепь, в которой реакция продолжения цепи отсутствует (разветвление происходит на каждом звене). Такой характер носит, в частности, реакция водорода с кислородом, кинетика которой была рассмотрена в главе VI. Зельдович [18] рассмотрел случай, когда основное

выделение тепла происходит при рекомбинации активных центров. При этом из уравнений баланса должна быть определена не только концентрация активных центров, но и температура в зоне реакции, которая может быть теперь существенно ниже адиабатической температуры горения, так как реакция выделения тепла не совпадает с реакцией расходования исходного вещества. Реакция рекомбинации играет в этой схеме как полезную роль (выделение тепла), так и вредную (обрыв цепей). Поэтому с увеличением константы рекомбинации скорость пламени сначала возрастает, затем проходит через максимум и начинает уменьшаться. Уравнения баланса оказываются трансцендентными по отношению к температуре горения, так что выражения для скорости пламени получаются в явном виде только для предельных случаев сильной и слабой рекомбинации. В последнем случае скорость пламени определяется диффузией и рекомбинацией активных центров — горение по существу становится диффузионным.

Диффузионная теория горячих пламен

Для неразветвленных цепных реакций, где концентрация активных центров квазистационарна, можно было находить эту концентрацию в приближении гомогенной реакционной зоны, не требующем знания коэффициентов диффузии промежуточных продуктов. В случае разветвленных цепей концентрация активных центров существенно нестационарна, вследствие чего в расчет скорости пламени входят значения их коэффициентов диффузии.

В литературе довольно большое внимание уделяется так называемым диффузионным теориям, в которых принимается, что скорость распространения обычных горячих пламен определяется диффузией активных центров. Подробный обзор этих теорий можно найти в монографии Соколика [22]. Наибольшую популярность из них получила теория Пиза и Тэнфорда [23]. Работа Зельдовича [18] позволяет понять истинный смысл и значение подобных представлений. Диффузия активных центров имеет существенное значение для сильно разветвленных цепей, в которых основное выделение тепла связано с рекомбинацией активных центров. При этом в случае слабой рекомбинации общая теория Зельдовича приводит к результату, тождественному с полуэмпирической формулой Пиза и Тэнфорда:

$$w \approx \sqrt{DkC},$$

где C — концентрация активных центров; k — константа скорости бимолекулярной реакции, в которой они участвуют. Но если в «диффузионных» теориях оставалось неизвестным, какая именно реакция имеется ввиду, то из теории Зельдовича становится ясным, что это может быть только реакция рекомбинации активных

центров, скорость которой слабо зависит от температуры. Фактически рекомбинация происходит при тройных столкновениях, так что «константа» k оказывается пропорциональна суммарной концентрации всех частиц, которые могут играть роль третьей частицы при рекомбинации.

СОПОСТАВЛЕНИЕ С ОПЫТОМ

Сопоставление теории распространения пламени с опытом затрудняется тем, что кинетика и механизм сложных реакций при высоких температурах, осуществляющихся во фронте пламени, часто оказываются не такими, как при изучении предпламенной реакции в области более низких температур. Поэтому теория распространения пламени используется не столько для предвычисления скорости пламени по известной кинетике реакции, сколько для изучения высокотемпературной кинетики, трудно доступной для других методов исследования.

Для прямой проверки теории пригодны только простейшие реакции, у которых нет оснований ожидать изменения механизма с температурой. В качестве таких простейших реакций использовались реакции распада озона [24] и нитрогликоля [25].

Применительно к изучению высокотемпературной кинетики по скоростям распространения пламени можно отметить два подхода. Один из них, который можно назвать формально-кинетическим, заключается в определении кинетических характеристик реакции по зависимости скорости пламени от условий горения. В работах этого направления обычно используется формула (VIII, 18), при помощи которой из экспериментальных данных находят эффективные значения энергии активации и порядка реакции. Для определения энергии активации нужно знать зависимость скорости пламени от максимальной температуры горения T_m при прочих равных условиях. Согласно формуле (VIII,18), эта зависимость должна быть приближенно экспоненциальной с половинной энергией активации.

Чтобы изменять температуру горения, не меняя состава смеси в зоне горения, используются такие методы, как предварительный подогрев смеси, искусственный отбор тепла из зоны горения [26], но особенно эффективным представляется метод разбавления исходной смеси продуктами горения [27]. Изменение начальной температуры смеси в большинстве случаев сравнительно слабо влияет на температуру горения вследствие диссоциации продуктов горения. После достижения температуры пламени, при которой существенна диссоциация, тепло, вкладываемое в исходную смесь, расходуется в большей степени на диссоциацию продуктов горения, чем на повышение их температуры. Разбавление же продуктами горения позволяет менять в широких пределах температуру в зоне пламени без изменения состава смеси, ко-

торая в этой зоне состоит, как видно из изложенного выше, в основном из продуктов горения. Замечательно, что сохраняется даже и концентрация лимитирующего вещества в зоне реакции. В самом деле, при постоянной теплоемкости разность температур $T_m - T_0$, а следовательно, и параметр θ_m меняются пропорционально начальной концентрации лимитирующего вещества C_1^0. Но тогда, согласно формуле (VIII,41), оптимальная концентрация того же вещества в зоне, где протекает реакция, остается без изменения. Таким образом, при разбавлении продуктами горения в наиболее чистом виде выявляется зависимость скорости пламени от температуры горения. Конечно, для горячих пламен максимальная температура горения должна при этом находиться полным термодинамическим расчетом с учетом диссоциации.

Порядок реакции по общему давлению определяется по зависимости скорости пламени от давления. При использовании формулы (VIII,18) эту зависимость описывают степенным законом:

$$W \infty P^{\nu}. \qquad \text{(VIII, 68)}$$

Так как коэффициент температуропроводности a обратно пропорционален давлению, а для реакции порядка m

$$\frac{1}{\tau} \infty P^{m-1},$$

то, согласно формуле (VIII,18),

$$\nu = \frac{m}{2} - 1. \qquad \text{(VIII, 69)}$$

На опыте скорость пламени во многих случаях несколько уменьшается с давлением, что описывается отрицательными значениями показателя ν, лежащим между 0 и $-1/2$, что, согласно результату (VIII, 69), отвечает порядку реакции между первым и вторым. Для реакции второго порядка скорость пламени не должна зависеть от давления. Этот результат сохраняет силу и для любой совокупности бимолекулярных реакций, в том числе и обратимых. К сожалению, в горячих пламенах, где существенна диссоциация продуктов горения, зависимость скорости пламени от давления существенно усложняется. Равновесия диссоциации определяются не только бимолекулярными реакциями, вследствие чего степень диссоциации сильно зависит от давления. Именно поэтому в горячих пламенах изменение давления может через степень диссоциации влиять на температуру пламени, которая сильно влияет на скорость распространения. Определение формально-кинетических характеристик реакций горения при помощи теории распространения пламени использовали Барский и Зельдович [27] для реакции окиси углерода с кислородом и Розловский [28] для реакции хлора с водородом. Полученные значения энергии активации и порядка реакции сопоставлялись с кинетическими характе-

ристиками предпламенной реакции. Поскольку в обоих случаях речь идет о сложных цепных реакциях, такое сопоставление не вполне законно. При изучении кинетики в лабораторных опытах концентрации промежуточных продуктов определяются ходом реакции в той же смеси, в то время как в пламени имеет место перенос активных центров. Как было видно выше, условия в пламени ближе к гомогенной реакционной зоне с полным перемешиванием.

Второй подход к кинетике реакций в пламени заключается в расчете скорости распространения не по формальной кинетике, а по принятому механизму реакции с учетом переноса активных центров по методам, рассмотренным выше. Для неразветвленных цепей Сполдинг [15] рассчитал скорость пламени распада гидразина, а Истратов и Либрович [21] — скорости пламени хлороводородных смесей. Сполдинг пользовался численным методом нестационарного установления режима, Истратов и Либрович — усовершенствованным методом баланса, причем согласие между расчетом и опытом оказалось даже лучше, чем можно было ожидать, учитывая недостаточно большие значения E_2/RT_m. Пришлось искать специальные объяснения для слишком высокой точности приближенной теории. Сопоставление опыта и расчета для реакций с разветвляющимися цепями является делом будущего.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Nusselt. Zeitschr. Ver. deutsch. Ing., 59, 872 (1915).
2. E. Jouguet. Compt. Rendus, 156, 872 (1913); 168, 820 (1919).
3. P. J. Daniell. Proc. Roy. Soc., 126A, 393 (1930).
4. А. Н. Колмогоров, И. Г. Петровский, Н. С. Пискунов. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме. М., ОНТИ, 1937.
5. Я. Б. Зельдович, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 19, 693 (1938).
6. Я. Б. Зельдович. Теория горения и детонации газов. М., Изд-во АН СССР, 1944.
7. В. Г. Воронков, Н. Н. Семенов. Журн. физ. химии, 13, 1695 (1939).
8. G. Damköhler. Zeitschr. Elektrochemie, 46, 601 (1940).
9. К. И. Щелкин. Журн. техн. физики, 13, 520 (1943).
10. S. P. Burke, T. S. W. Schumann. Ind. Eng. Chem., 20, 998 (1928).
11. Е. М. Минский, Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 50, 353 (1945).
12. Я. Б. Зельдович, Н. Н. Семенов. Журн. эксп. теор. физики, 10, 1116 (1940).
13. R. Friedman, E. Burke. Journ. Chem. Phys., 21, 710 (1953).
14. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss. Journ. Chem. Phys., 17, 1076 (1949).
15. D. B. Spalding. Phil. Trans. Roy. Soc. London, 249, 957 (1956).
16. J. B. Zeldowic, G. Barenblat. Combustion and Flame, 3, 61 (1959).

17. Я. Б. Зельдович. Журн. физ. химии, 22, 27 (1948).
18 Я. Б. Зельдович. Кинетика и катализ, 2, 305 (1961).
19. T. Karman, S. Penner. Selected Combustion Problems, I, AGARD, Buttersworth, London, 1954; 6th Symposium on Combustion, Reinhold, New York, 1957.
20. J. O. Hirschfelder et al., 3th Symposium (Internat.) on Combusti on, 121, Baltimore, 1949; 4th Symposium (Internat.) on Combustion, 190, Baltimore, 1953.
21. А. Г. Истратов, Б. В. Либрович. Журн. прикл. мат. техн. физики, 1962, 68.
22. А. С. Соколик. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. М., Изд-во АН СССР, 1960.
23. R. N. Pease, C. Tanford. Journ. Chem. Phys., 15, 431, 861 (1947).
24. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. Пер. с англ. М., ИЛ, 1948.
25. А. Ф. Беляев. Журн. физ. хим., 14, 1009 (1940).
26. W. E. Kaskan. 6th Symposium on Combustion, 134, Reinhold, New York, 1957.
27. Г. А. Барский, Я. Б. Зельдович. Журн. физ. химии, 25, 523 (1951).
28. А. И. Розловский. Журн. физ. химии, 30, 2713 (1956).

ГЛАВА

IX

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Мы рассматривали случаи, когда при протекании химической реакции оказываются существенными либо явления диффузии (диффузионная кинетика), либо выделение и распространение тепла (теория горения).

Теперь обратимся к рассмотрению таких процессов, в которых одновременно существенны как теплопередача, так и диффузия. С подобными случаями мы встречаемся при рассмотрении термического режима гетерогенных реакций. Если гетерогенная реакция обладает заметным тепловым эффектом, то температура поверхности, на которой протекает эта реакция, отличается от температуры в объеме газового потока и от температуры окружающей среды*.

Количество тепла, выделяющееся на поверхности, определяется макроскопической скоростью реакции, в частности в диффузионной области — скоростью диффузии. Количество тепла, отводимое от поверхности, определяется условиями теплоотдачи. Стационарная температура поверхности, которая установится, когда скорость теплоприхода сделается равной скорости теплоотвода, зависит, таким образом, от соотношения между скоростью реакции и интенсивностью теплоотдачи, и при вычислении этой стационарной температуры необходимо одновременно учитывать как процессы диффузии, так и процессы теплопередачи. Очевидно, что при решении рассматриваемой задачи нам потребуются уравнения теплопроводности и диффузии при одновременном про-

* С этим вопросом мы уже встречались в главе III, когда рассматривали автотермические процессы и влияние стефановского потока на стационарную температуру поверхности. Здесь рассмотрим разогрев поверхности подробнее, обратив особое внимание на критические явления перехода от одного термического режима к другому.

текании обоих процессов, которые рассматривались в главе IV. В частности, именно здесь могут оказаться существенными термодиффузионные явления.

По причинам, которые уже рассматривались в предыдущих главах, наибольший интерес с точки зрения теплового режима представляют экзотермические процессы. Эндотермическая реакция является саморегулирующейся в тепловом отношении и всегда приводит к устойчивому тепловому режиму. Напротив, в случае экзотермической реакции тепловой режим может сделаться неустойчивым; возможны критические явления срыва режима, перехода от одного теплового режима к другому, как это было впервые рассмотрено в нашей работе [1].

Те же идеи и методы, которые были применены в теории теплового воспламенения для гомогенных реакций, мы применим теперь к вопросу о тепловом режиме гетерогенных экзотермических реакций. Отличие от гомогенных реакций заключается в том, что в этом случае скорость реакции не может уже возрастать неограниченно, вплоть до самых высоких температур. Скорость гетерогенного химического процесса определяется как истинной скоростью химической реакции на поверхности, так и скоростью подвода реагирующих веществ к этой поверхности молекулярной или конвективной диффузией. При низких температурах, пока скорость реакции мала по сравнению со скоростью диффузии (кинетическая область), суммарная скорость процесса определяется истинной кинетикой на поверхности и экспоненциально возрастает с температурой, согласно закону Аррениуса. Но это возрастание может продолжаться лишь до тех пор, пока скорость реакции не сделается сравнимой со скоростью диффузии. В дальнейшем процесс перейдет в диффузионную область, где скорость его всецело определяется скоростью диффузии и лишь весьма слабо возрастает с температурой. При такой зависимости скорости выделения тепла от температуры и при определенных условиях теплоотвода возможны три стационарных тепловых режима, из которых средний оказывается неустойчивым, верхний отвечает протеканию реакции в диффузионной, а нижний — в кинетической области. Воспламенение поверхности представляет собой скачкообразный переход от нижнего к верхнему стационарному тепловому режиму. Обратный переход от верхнего теплового режима к нижнему происходит также скачком при критическом условии потухания, не совпадающем с условием воспламенения.

В то время как условие воспламенения для гетерогенных реакций совершенно аналогично таковому же для реакций гомогенных, потухание представляет собой принципиально новое явление, могущее наблюдаться только при стационарных процессах. В дальнейшем Зельдович [15] указал на возможность аналогичных явлений и для гомогенных реакций, если они протекают в условиях полного перемешивания (гомогенная реакционная зона или

химический реактор идеального смешения), где роль коэффициента массоотдачи играет обратное время пребывания смеси в реакторе. Эти вопросы имеют фундаментальное значение для теории устойчивости химических реакторов, которой мы коснемся в главе X.

Определение критических условий воспламенения и потухания может быть использовано в качестве метода изучения кинетики сильно экзотермических гетерогенных реакций, прямое измерение скорости которых затруднительно.

Разогрев поверхности на верхнем температурном режиме всецело определяется диффузионными явлениями. Если коэффициент диффузии реагирующего газа не отличается от коэффициента температуропроводности газовой смеси, то температура поверхности будет равна теоретической температуре горения. Это, однако, никак не является следствием закона сохранения энергии, так как мы имеем в данном случае дело не с замкнутой системой, но со стационарным процессом. Различие между коэффициентами диффузии и температуропроводности, а также явление термодиффузии могут привести к заметному различию между температурой поверхности и теоретической температурой. В частности, если молекулярный вес реагирующего газа меньше среднего молекулярного веса газовой смеси, температура поверхности оказывается выше теоретической температуры горения, как это было подтверждено экспериментально в диссертации Бубена [3] для каталитического окисления водорода на платине.

Развитая нами теория термического режима гетерогенных экзотермических реакций была применена нами [1] к важнейшему примеру гетерогенного горения: к горению угля. Наблюдавшиеся Гродзовским и Чухановым [12] процессы окисления и горения угля, которые эти исследователи пытались трактовать как две различные химические реакции, удалось истолковать как два различных термических режима протекания одной и той же реакции. Определение условий воспламенения угольных нитей в потоке воздуха позволило сделать ряд выводов о кинетике реакции углерода с кислородом при высоких температурах [18].

Применение теории к важному техническому процессу каталитического окисления изопропилового спирта в ацетон позволило наметить пути усовершенствования этого процесса [9].

Наша теория была применена также к конструированию электрических газоанализаторов, работающих на принципе измерения разогрева катализирующей поверхности, в работе Бреслера и Зиновьева [10].

Рассмотрим тепловой режим поверхности для общего случая произвольной кинетики на поверхности; нужно только, чтобы скорость реакции монотонно и достаточно быстро возрастала с температурой. При этом мы воспользуемся методом, который был применен Семеновым в теории теплового воспламенения для гомогенных реакций (см. главы VI и VII).

Отложим по оси абсцисс температуру, а на оси ординат — скорости теплоприхода и теплоотвода, как это сделано на рис. 26. Кривая *1* представляет собой скорость реакции или пропорциональную ей скорость теплоприхода, т. е. количество тепла, выделяющееся на единице поверхности за единицу времени. Нижняя часть кривой отвечает кинетической области; здесь скорость реакции экспоненциально возрастает с температурой и не зависит от скорости газового потока. Верхняя часть кривой отвечает диффузионной области, где скорость реакции лишь весьма слабо возрастает с температурой и сильно зависит от скорости газового потока. Отдельные пунктирные кривые относятся к разным скоростям газового потока. Чем больше скорость газового потока, тем выше лежит соответствующая кривая.

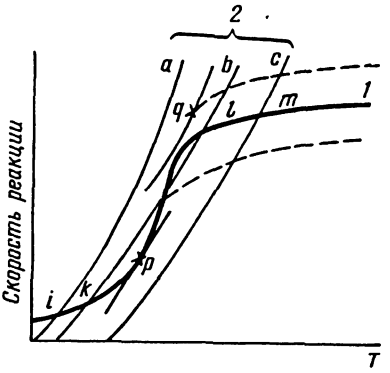


Рис. 26. Стационарные термические режимы поверхности

Кривые *2* на том же рисунке представляют разные положения кривой теплоотвода от поверхности в тех же единицах. Так как даже теплоотдача лучеиспусканием гораздо слабее зависит от температуры, чем скорость реакции, то на незначительных интервалах температур кривые *2* можно считать прямыми.

Точный учет формы этих кривых при наличии излучения не вносит качественных изменений в полученные результаты. На оси абсцисс (рис. 26) отложена температура, при которой происходит реакция, т. е. температура газа у поверхности, которую мы будем считать одинаковой с температурой самой поверхности (эффектов аккомодации, существенных только при весьма низких давлениях, мы здесь не рассматриваем). Положение кривой *2* (точка ее пересечения с осью абсцисс) определяется температурой среды, в которую происходит теплоотдача. Эту температуру мы будем считать одинаковой с температурой газа в потоке, вдали от поверхности, откуда происходит диффузия реагирующего ве-

щества. Случай непосредственной отдачи тепла излучением среде более холодной, чем реагирующий газ (экранированная топка), может быть очень легко рассмотрен тем же методом, но здесь мы его рассматривать не будем.

В зависимости от взаимного расположения кривых *1* и *2*, т. е. от соотношения между скоростью реакции и интенсивностью теплоотвода, мы будем иметь существенно различный термический режим газа у поверхности и, следовательно, самой поверхности. Стационарный разогрев поверхности определяется, очевидно, точкой пересечения кривых *1* и *2*. Из рассмотрения этих точек пересечения при различном взаимном расположении кривых непосредственно вытекает ряд весьма интересных выводов.

Если кривая *2* находится в положении *a*, то возможен только один стационарный режим (точка *i*), отвечающий малым разогревам и кинетической области. В положении *b* возможны три стационарных режима, из которых, однако, только верхний и нижний устойчивы; средний является неустойчивым. Очевидно, что в этой области тот или иной стационарный режим будет осуществляться в зависимости от начального состояния поверхности. Если вначале поверхность имела ту же температуру, что и газ, то она нагреется до температуры, отвечающей нижней точке пересечения (точка *k*) и дальше нагреваться не будет, т. е. установится нижний стационарный режим. Если поверхность вначале имела высокую температуру и была помещена в холодный газ, то она охладится только до температуры, отвечающей самому верхнему пересечению (точка *l*) и дальше охлаждаться не будет, т. е. осуществится верхний стационарный режим.

Если кривая *2* находится в положении *c*, то возможен только один стационарный режим (точка *m*). Этот режим отвечает всегда диффузионной области и при достаточно большой скорости диффузии или малой интенсивности теплоотвода — большому локальному разогреву поверхности.

Границы между тремя указанными областями будут отвечать условиям, когда кривая *2* касается кривой *1*. Такое касание может иметь место в двух точках, обозначенных на рис. 22 через *p* и *q*. Если первоначально холодная поверхность помещена в реатирующую газовую среду, то при изменении параметров, влияющих на скорость реакции или условия теплоотдачи, разогрев поверхности и макроскопическая скорость процесса будут плавно и непрерывно меняться до тех пор, пока мы остаемся в пределах областей *a* и *b*. Когда мы дойдем до касания кривых *1* и *2* в точке *p*, произойдет более или менее резкое изменение разогрева и наблюдаемой скорости реакции — мы скачком перейдем от пересечения типа *k* к пересечению типа *m*. Следовательно, условие касания кривых теплоприхода и теплоотвода в точке *p* есть критическое условие воспламенения твердого тела. В частности, если при

прочих равных условиях менять температуру в объеме газовой струи, то кривая *2* будет перемещаться при неизменном положении кривой *1*. Температура, при которой она коснется кривой *1* в точке *p*, будет температурой воспламенения твердой поверхности.

Если поверхность вначале была раскалена и помещена в более холодную среду, то переход через точку *p* будет для нее совершенно нечувствительным. Переход между областями *c* и *b* будет совершенно плавным и непрерывным; все время будет осуществляться верхний стационарный режим, отвечающий диффузионной области (точка *m* или *l*). Но при увеличении интенсивности теплоотвода, когда кривая *2* коснется кривой *1* в точке *q*, произойдет резкий скачок температуры поверхности и мы перейдем к нижнему стационарному режиму (точка *i*), отвечающему весьма малому локальному разогреву и кинетической области.

Условие, при котором имеет место касание кривых *2* и *1* в точке *q*, есть критическое условие потухания горящей поверхности. Как видим, оно не идентично условию воспламенения.

Таким образом, воспламенение твердого тела тождественным образом связано с переходом реакции из кинетической области в диффузионную. Обратно, в случае достаточно сильно экзотермической реакции, диффузионная область есть одновременно неизбежно и область значительного разогрева, не зависящего от скорости газового потока. Этот результат является в высшей степени естественным. Диффузионная область есть область, в которой концентрация реагирующего вещества в объеме отличается от концентрации у поверхности. Естественно, что в этой области и температура у поверхности должна отличаться от температуры в объеме. Переход из кинетической области в диффузионную и обратно происходит скачком при критических условиях воспламенения и потухания; величина скачка тем больше, чем больше скорость газового потока. Переходная область между диффузионной и кинетической в рассматриваемом случае отсутствует, так как ей отвечают неустойчивые тепловые режимы.

Резюмируя все сказанное, приходим к выводу, что для экзотермической гетерогенной реакции возможны два стационарных термических режима — один, отвечающий малым разогревам и кинетической области, другой,— большим разогревам и диффузионной области.

Первый мы будем называть нижним, второй — верхним термическим режимом. Переход от одного режима к другому происходит скачком при критических условиях воспламенения и потухания.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ПОТУХАНИЯ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Рассмотрим простейший случай, когда истинная кинетика на поверхности удовлетворяет первому порядку [2]. Тогда макроскопическая скорость реакции выражается формулой (II, 5)

$$j = \frac{k\beta}{k+\beta} C,$$

где j — количество вещества, реагирующее на единице поверхности за единицу времени; C — концентрация реагирующего вещества в объеме; k — константа скорости химической реакции на поверхности, зависящая от температуры, по закону Аррениуса:

$$k = ze^{-E/RT}, \qquad (IX, 1)$$

и β — коэффициент массоотдачи, определяемый выражением

$$\beta = \frac{\mathrm{Nu}\, D}{d}, \qquad (IX, 2)$$

где Nu — критерий Нуссельта, зависящий от геометрической конфигурации системы и условий конвекции; D — коэффициент диффузии реагирующего вещества; d — характеристический линейный размер системы.

Если тепловой эффект реакции обозначить через Q, то количество тепла, выделяющееся на единице реакционной поверхности за единицу времени, будет

$$q = Qj = Q\frac{k\beta}{k+\beta} C. \qquad (IX, 3)$$

Стационарный тепловой режим установится тогда, когда этот приход тепла сделается равным количеству тепла, отводимому с единицы поверхности за единицу времени. Последнее можно представить как

$$q' = \alpha (T - T_0), \qquad (IX, 4)$$

где α — коэффициент теплоотдачи, а T_0 — температура окружающей среды, в которую происходит отвод тепла.

Таким образом, стационарная температура поверхности может быть найдена как решение уравнения

$$Q\frac{ze^{-E/RT}\beta}{ze^{-E/RT}+\beta} = \alpha (T - T_0). \qquad (IX, 5)$$

Мы будем искать приближенное решение задачи, полагая $E \gg RT$. Тогда можно воспользоваться разложением экспонента закона Аррениуса, которое было применено нами в теории тепло-

вого воспламенения для гомогенных реакций (см. главу VI):

$$k = ze^{-E/RT} \approx ze^{-E/RT_0} \cdot e^{\theta}, \qquad (IX, 6)$$

где $\theta = \frac{E}{RT_0^2}(T - T_0)$ — безразмерная температура.

Полученные результаты будут точными только при $T - T_0 \ll T_0$, т. е. при малых разогревах. Поэтому они будут достаточно точны для условия воспламенения; для условия потухания, которое может происходить при значительных разогревах поверхности, точность нашего расчета будет меньшей.

Воспользовавшись разложением (IX,6) и преобразовав уравнение (IX, 5) к безразмерной температуре, приведем его к виду

$$\frac{Q}{\alpha} ze^{-E/RT_0} \frac{E}{RT_0^2} C \frac{e^{\theta}}{e^{\theta} \frac{ze^{-E/RT_0}}{\beta} + 1} = \theta. \qquad (IX, 7)$$

Трансцендентное уравнение (IX, 7) определяет значения θ, отвечающие стационарному разогреву поверхности. Введем для безразмерных параметров, входящих в уравнение (IX, 7), обозначения

$$\frac{Q}{\alpha} \frac{E}{RT_0^2} ze^{-E/RT_0} C = \delta,$$

$$\frac{ze^{-E/RT_0}}{\beta} = \mu.$$

Так как уравнение содержит только эти два безразмерных параметра, то критические условия воспламенения и потухания должны иметь вид

$$\delta_{кр} = F(\mu).$$

Первый из этих параметров совершенно аналогичен параметру, введенному в главе VI под тем же обозначением в теории теплового воспламенения для гомогенных реакций.

В принятых обозначениях уравнение (IX, 7) перепишется как

$$\delta \frac{e^{\theta}}{\mu e^{\theta} + 1} = \theta$$

или

$$\delta = \theta(\mu + e^{-\theta}). \qquad (IX, 8)$$

Для того чтобы выяснить общие свойства решений уравнения (IX, 8), обозначим правую часть его через $f(\theta)$. Очевидно, что если $f(\theta)$ — монотонная функция, то уравнение всегда имеет единственное решение и критические условия отсутствуют. Если же $f(\theta)$ имеет экстремумы, то возможно несколько стационарных режимов, и точки экстремумов отвечают критическим условиям перехода от одного режима к другому.

Таким образом, критические условия воспламенения и потухания должны находиться из уравнения

$$\frac{df(\theta)}{d\theta} = \mu + e^{-\theta} - \theta e^{-\theta} = 0,$$

$$\mu = e^{-\theta}(\theta - 1). \qquad \text{(IX, 9)}$$

Решение этого уравнения даст экстремальные значения θ в функции от μ. Подставив такое значение θ в уравнение (IX, 8), получим критическое значение δ в функции от μ.

Следовательно, критические условия воспламенения и потухания

$$\delta_{кр} = F(\mu)$$

даются в параметрической форме уравнениями (IX, 8) и (IX, 9). Подставив значение μ из (IX, 9), получаем окончательный вид критического условия в параметрической форме:

$$\left.\begin{aligned} \delta_{кр} &= \theta^2 e^{-\theta} \\ \mu &= e^{-\theta}(\theta - 1). \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX, 10)}$$

Так как μ — величина положительная, то θ может принимать все значения от 1 до ∞. Задавая различные значения θ в этих пределах и подставляя в (IX, 10), получим зависимость между δ и μ, отвечающую критическому условию.

Оба введенные нами параметра δ и μ зависят от скорости реакции и, следовательно, экспоненциально зависят от температуры. Поэтому для конкретных расчетов удобнее ввести новый параметр

$$\xi = \frac{\delta}{\mu} = \frac{Q}{\alpha}\frac{E}{RT_0^2}\beta C, \qquad \text{(IX, 11)}$$

не содержащий уже скорости реакции, и представить критическое условие как зависимость критического значения δ от параметра ξ. Введем, кроме того, чтобы сделать численные расчеты более удобными, вместо θ вспомогательную переменную $x = e^{-\theta}$, изменяющуюся от нуля до $1/e$. Тогда критическое условие в параметрической форме примет вид

$$\left.\begin{aligned} \delta_{кр} &= x \ln^2 x, \\ \xi &= \frac{\ln^2 x}{-\ln x - 1}. \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IX, 10а)}$$

Задавая различные значения x от 0 до $\frac{1}{e} = 0{,}368$, получаем область критических температурных явлений, представленную графически на рис. 27. Общие свойства этой области легко получить из рассмотрения уравнения (IX, 9), определяющего экстремальные значения θ. Правая часть этого уравнения как функция θ имеет максимум при $\theta = 2$, причем этому максимуму соответствует

значение $\mu = \frac{1}{e^2}$. Следовательно, при $\mu < \frac{1}{e^2}$ уравнение (IX, 9) имеет два решения, при $\mu > \frac{1}{e^2}$ — ни одного. Соответственно при $\mu < \frac{1}{e^2}$ $f(\theta)$ имеет два экстремума: максимум и минимум; при $\mu > \frac{1}{e^2}$ — ни одного.

На рис. 28 представлен вид функции $f(\theta)$ при $\mu < \frac{1}{e^2}$, когда $f(\theta)$ имеет максимум и минимум. При заданном значении δ решения уравнения (IX, 8) даются пересечением кривой $f(\theta)$ с прямой, параллельной оси абсцисс и отстоящей от нее на расстоянии δ.

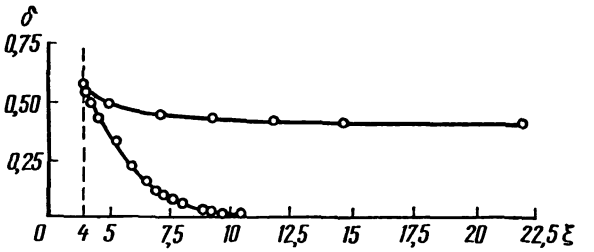


Рис. 27. Критические условия воспламенения и потухания для реакции первого порядка

По оси ординат — критическое значение параметра δ; по оси абсцисс — значение параметра ξ.

Верхняя кривая изображает критическое условие воспламенения, нижняя — критическое условие потухания. Пунктирной прямой показано значение $\xi = 4$, ниже которого, как будет видно дальше, критические явления отсутствуют

При малых значениях δ (δ_1 — на рис. 28) имеется только одно решение, отвечающее малому разогреву (нижний температурный режим). При большом $\delta = \delta_5$ имеется также одно решение, отвечающее большому разогреву (верхний температурный режим). При промежуточных значениях $\delta = \delta_3$ возможны три решения: θ_1 отвечает нижнему температурному режиму, θ_3 — верхнему и θ_2 — среднему неустойчивому температурному режиму.

Если мы будем, исходя от низкой температуры, постепенно увеличивать δ, то нижний температурный режим будет держаться до тех пор, пока мы не дойдем до значения $\delta = \delta_4$; при бóльших значениях δ нижний температурный режим невозможен и должен произойти скачкообразный переход к верхнему температурному режиму. Следовательно, значение $\delta = \delta_4$ дает критическое условие воспламенения.

Если, исходя от высокой температуры, уменьшать δ, то верхний температурный режим будет держаться до значения $\delta = \delta_2$,

которое дает критическое условие потухания. Как видим, критические условия действительно отвечают экстремумам функции $f(\theta)$.

Если $f(\theta)$ не имеет экстремумов, то (IX, 8) всегда имеет одно решение и критические явления отсутствуют.

Таким образом, для того чтобы критические явления имели место, необходимо, чтобы μ было меньше $1/e^2$. Как видно из (IX, 10), соответствующее значение δ будет $4/e^2$; следовательно, критические условия возможны только при $\xi > 4$, как это и видно из рис. 27.

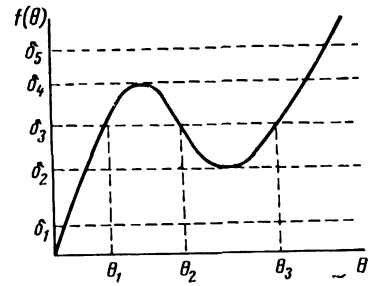


Рис. 28. Графическое решение уравнения (IX, 8)

Горизонтальные пунктирные прямые изображают различные значения параметра δ

При $\xi < 4$ температура поверхности меняется непрерывно при изменении внешних условий. Напротив, при $\xi > 4$ должен наблюдаться скачкообразный переход из диффузионной области в кинетическую и обратно при критических условиях воспламенения и потухания.

Если тепловой эффект и энергия активации велики, то и параметр ξ будет весьма велик. Рассмотрим подробнее этот наиболее интересный предельный случай, когда критические явления наиболее ярко выражены.

Из (IX, 10а) видно, что при $\xi \gg 1$ критическое условие может отвечать либо $\theta = (-\ln x) \approx 1$, либо $\theta = (-\ln x) \gg 1$.

В первом случае получаем

$$\delta_{кр} = \frac{1}{e}. \qquad (IX, 12)$$

Это будет предельный вид условия воспламенения при больших значениях ξ.

Если же в (IX, 10а) положить $(-\ln x) \gg 1$, то получим предельный вид условия потухания при больших значениях ξ. При этом (IX, 11) дает

$$\xi \approx -\ln x, \qquad (IX, 13)$$

$$\delta_{кр} \approx \xi^2 e^{-\xi}. \qquad (IX, 14)$$

Заметим, что при этом для температуры поверхности получается

$$\theta = -\ln x \approx \xi. \qquad (IX, 15)$$

Этот результат является вполне естественным. В самом деле, при протекании реакции в чисто диффузионной области скорость тепловыделения выразится как $Q\beta C$; приравнивая эту величину скорости теплоотвода $\alpha(T - T_0)$, получим, что в диффузионной

области разогрев поверхности равен:

$$(T - T_0)_m = \frac{Q\beta C}{\alpha}.$$

Согласно данному выше определению безразмерной температуры θ, в безразмерном виде этот разогрев примет вид

$$\theta_m = \frac{E}{RT_0^2}\frac{Q\beta C}{\alpha},$$

что совпадает с определением параметра ξ.

Таким образом, параметр ξ представляет собой безразмерную максимальную температуру поверхности, достигаемую в чисто диффузионной области. Результат (IX, 15) означает, что при больших значениях ξ верхний температурный режим отвечает чисто диффузионной области. Легко показать, что нижний температурный режим при этом отвечает чисто кинетической области $\left(\mu = \frac{\xi}{\delta} \ll \ll 1\right.$, т. е. $\left.\beta \gg ze^{E/RT_0}\right)$. Переходная область при $\xi \gg 1$, т. е. в случае сильно экзотермических реакций с большим температурным коэффициентом, реализована быть не может, так как ей отвечают неустойчивые тепловые режимы.

Мы можем преобразовать условие потухания (IX, 14) так, чтобы в него входила температура поверхности. Для этого, воспользовавшись (IX, 15), напишем (IX, 14) в виде

$$\delta_{кр} e^{\theta} = \xi^2. \qquad (IX, 16)$$

Теперь мы можем в значительной степени элиминировать неточность, допущенную нами при пользовании разложением (IX, 6). Тогда мы заменили $ze^{-E/RT}$ через $ze^{-E/RT_0}e^{\theta}$. Теперь мы можем вернуться снова к точному закону Аррениуса. Для этого подставим в (IX, 16) значение δ; тогда получим критическое условие потухания в виде

$$\frac{Q}{\alpha}\frac{E}{RT_0^2} Cze^{-E/RT_0} \cdot e^{\theta} = \xi^2.$$

Теперь заменим $e^{-E/RT_{ноль}} \cdot e^{\theta}$ через $e^{-E/RT}$; тогда получим

$$\frac{Q}{\alpha}\frac{E}{RT_0^2} Cze^{-E/RT} = \xi^2.$$

Подставив значение ξ, получим после сокращения

$$\frac{ze^{-E/RT}}{\beta} = \xi, \qquad (IX, 17)$$

или

$$ze^{-E/RT} = \frac{E}{RT_0^2}\frac{Q\beta^2 C}{\alpha}, \qquad (IX, 18)$$

где T — температура поверхности, при которой происходит потухание, а T_0 — температура окружающей среды.

Условием потухания в виде (IX, 17) или (IX, 18) можно пользоваться без большой ошибки и тогда, когда разогрев поверхности на пределе потухания довольно велик, так как ошибка, связанная с пользованием разложением (IX, 6), сведена до минимума вследствие последующего возвращения к точному закону Аррениуса.

Если таким же образом выразить предельный вид критического условия воспламенения при больших значениях ξ через температуру поверхности, то формула (IX, 12) даст

$$ze^{-E/RT} = \frac{RT_0^2}{E}\frac{\alpha}{QC}.$$

При больших значениях ξ на пределе воспламенения

$$\theta = 1;\ e^{-E/RT} \approx e^{-E/RT_0}.e.$$

Согласно данному выше определению параметра ξ, имеем

$$\frac{RT_0^2}{E}\frac{\alpha}{QC} = \frac{\beta}{\xi},$$

$$\frac{E}{RT_0^2}\frac{Q\beta^2 C}{\alpha} = \beta\xi.$$

Следовательно, для больших значений ξ можем представить критические условия воспламенения и потухания в следующей наглядной и удобной для запоминания форме:

условие воспламенения

$$ze^{-E/RT} = \frac{\beta}{\xi},$$

условие потухания

$$ze^{-E/RT} = \beta\xi,$$

где T — температура поверхности.

Таким образом, на пределе воспламенения константа скорости реакции в ξ раз меньше константы скорости диффузии, а на пределе потухания константа скорости реакции в ξ раз больше константы скорости диффузии.

Эта теория относится к простейшему случаю реакции первого порядка и является, кроме того, приближенной, поскольку мы пользовались методом разложения экспонента.

Вопрос об условиях воспламенения и потухания при произвольной кинетике реакции рассмотрен в работе Бубена [8]. Там элиминирована, кроме того, и неточность, происходящая от пользования методом разложения экспонента.

Наиболее интересный результат, полученный в этой работе, заключается в том, что при достаточно большой энергии активации и произвольном порядке реакции m критические явления возможны при значении введенного выше параметра ξ не менее $(1 + \sqrt{m})^2$.

СТАЦИОНАРНЫЙ РАЗОГРЕВ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ АВТОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Как мы видели, в случае сильно экзотермических реакций, скорость которых быстро возрастает с повышением температуры, т. е. при больших значениях введенного выше параметра ξ, мы можем наблюдать либо нижний температурный режим, где разогрев поверхности весьма мал, либо же верхний температурный режим, где реакция протекает в диффузионной области. Так как на нижнем температурном режиме температура поверхности практически не отличается от температуры окружающей среды, то вопрос о разогреве поверхности сводится к расчету этого разогрева на верхнем температурном режиме.

Ввиду того, что на верхнем термическом режиме реакция протекает в диффузионной области, температура поверхности, достигаемая при этом, совершенно не зависит от истинной кинетики реакции и определяется исключительно условиями диффузии и теплоотдачи.

Вопрос о расчете стационарного разогрева поверхности в диффузионной области детально рассмотрен в работе Бубена [3], выполненной под нашим руководством в Институте химической физики.

В стационарном состоянии количество тепла, выделяемое на поверхности реакцией, должно быть равно количеству тепла, отводимому теплоотдачей. Проведем сначала расчет, пренебрегая термодиффузией и стефановским потоком. Тогда скорость реакции в диффузионной области может быть представлена формулой (*II*, 8):

$$j = \beta C,$$

где C — концентрация реагирующего вещества в объеме, а β — коэффициент массоотдачи. Для того чтобы получить количество тепла, выделяющееся на единице поверхности за единицу времени, нужно эту величину умножить на тепловой эффект реакции Q. Пусть теплоотдача от поверхности происходит только к реагирующему газу; теплоотдачу излучением или непосредственно через твердое тело будем считать отсутствующей. Тогда количество тепла, отводимое от поверхности вследствие теплоотдачи, согласно формуле (I, 16), т. е. определению коэффициента теплоотдачи, выразится как

$$\alpha (T_1 - T_0),$$

где α — коэффициент теплоотдачи, T_1 — температура поверхности, T_0 — температура в объеме. Следовательно, в стационарном состоянии должно удовлетворяться равенство

$$Q\beta C = \alpha (T_1 - T_0), \qquad (IX, 19)$$

Таким образом, стационарный разогрев поверхности выражается как

$$T_1 - T_0 = \frac{\beta}{\alpha} QC. \qquad \text{(IX, 20)}$$

В общем случае коэффициент теплоотдачи в окружающую среду зависит от конкретных внешних условий. В дальнейшем остановимся на важном случае автотермического процесса, в котором тепло от поверхности передается только самой реагирующей смеси. В этом случае коэффициент теплоотдачи α связан с коэффициентом массоотдачи β ввиду подобия механизмов обоих процессов.

Коэффициент теплоотдачи α выражается через обычный тепловой критерий Нуссельта как

$$\alpha = \frac{\mathrm{Nu}\,\lambda}{d}.$$

Коэффициент массоотдачи выражается аналогичным образом через диффузионный критерий Нуссельта, который для отличия называют критерием Шервуда и обозначают посредством Sh:

$$\beta = \frac{\mathrm{Sh}\,D}{d}.$$

Разница между значениями критериев Нуссельта и Шервуда для автотермического процесса в том, что первый зависит от теплового, второй — от диффузионного критерия Прандтля (критерия Шмидта Sc).

В приведенных формулах: D — коэффициент диффузии вещества, диффузия которого лимитирует суммарный процесс; λ — теплопроводность газовой смеси; d — определяющий размер системы. Подставив эти выражения в (IX, 20), получим

$$T_1 - T_0 = \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{\lambda} QC, \qquad \text{(IX, 21)}$$

или, учитывая, что $\lambda = c_p \rho a$ (где a — коэффициент температуропроводности, c_p — теплоемкость и ρ — плотность):

$$T_1 - T_0 = \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a} \frac{QC}{c_p \rho}. \qquad \text{(IX, 22)}$$

Величина $\frac{QC}{c_p \rho}$ представляет собой не что иное, как максимальный теоретический разогрев, который получился бы при адиабатическом протекании реакции без всяких теплопотерь. Обозначим максимальную теоретическую температуру, которая была бы достигнута при адиабатическом протекании реакции, через T^*. Поскольку при расчете истинной температуры поверхности мы пренебрегали стефановским потоком, при расчете тео-

ретической температуры будем пренебрегать изменением числа молей при реакции и разницей между теплоемкостями исходных веществ и продуктов реакции; тогда имеем

$$T^* - T_0 = \frac{QC}{c_p \rho}, \qquad \text{(IX, 23)}$$

и формула (IX, 22) может быть написана в виде

$$T_1 - T_0 = \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} \frac{D}{a} (T^* - T_0). \qquad \text{(IX, 24)}$$

Эти результаты мы уже получали в главе III, где они выражены формулами (III, 32 — III, 34а). Там они получались для предельного случая малой молярной доли лимитирующего вещества, когда влияние стефановского потока мало. Здесь мы получили их гораздо более простым путем, пренебрегая этим влиянием с самого начала.

Если все газы, образующие смесь, близки друг другу по молекулярному весу, то коэффициент диффузии реагирующего вещества близок коэффициенту температуропроводности смеси. Рассмотрим простейший случай, когда эти величины равны:

$$D = a.$$

В этом случае значения теплового и диффузионного критериев Прандтля, а следовательно и теплового и диффузионного критериев Нуссельта, будут равны и формула (IX, 24) даст

$$T_1 - T_0 = T^* - T_0. \qquad \text{(IX, 25)}$$

Таким образом, в простейшем случае, когда коэффициент диффузии равен коэффициенту температуропроводности, температура поверхности на верхнем термическом режиме равна теоретической температуре, т. е. той температуре, которая получилась бы при проведении этой же реакции в адиабатических условиях, в отсутствие всякого теплоотвода.

Это обстоятельство неоднократно отмечалось в применении к различным конкретным процессам, например к каталитическому окислению аммиака [4], причем его обычно рассматривали как непосредственное следствие термодинамики, т. е. закона сохранения энергии. В действительности дело обстоит совершенно не так. Термодинамика ничего не может сказать о стационарной температуре поверхности, которая достигается в условиях отнюдь не адиабатических. Равенство между стационарной температурой поверхности и теоретической температурой T^* имеет место только в частном случае равенства коэффициентов диффузии и температуропроводности. Когда эти коэффициенты равны, уравнения теплопроводности и диффузии становятся тождественными, что при

подобии граничных условий приводит к подобию поля температур и поля концентраций. Равенство между температурой поверхности и теоретической температурой является следствием этого подобия поля температур и поля концентраций, а отнюдь не закона сохранения энергии.

В общем случае, когда коэффициенты диффузии и температуропроводности не равны, стационарный разогрев поверхности дается формулой (IX, 24).

При отсутствии конвекции, когда значение критерия Нуссельта зависит только от геометрической конфигурации системы, критерии Нуссельта и Шервуда равны и формула (IX, 24) дает

$$T_1 - T_0 = \frac{D}{a}(T^* - T_0). \qquad \text{(IX, 26)}$$

Во всех реальных случаях мы имеем дело с наличием конвекции. В этом случае критерий Нуссельта зависит от критериев Рейнольдса и Прандтля, причем эту зависимость мы можем представить формулой (I,41)

$$\mathrm{Nu} = k\,\mathrm{Re}^m\,\mathrm{Pr}^n.$$

Та же формула справедлива, конечно, и для критерия Шервуда, только критерий Прандтля заменяется его диффузионным аналогом — критерием Шмидта Sc.

С той степенью точности, с какой эта формула вообще оправдывается, мы можем считать значения k, m и n одинаковыми для теплопередачи и диффузии (это значит, что мы считаем формулу (I, 41) с постоянными значениями k, m и n справедливой во всем диапазоне значений, которые критерий Прандтля принимает как для теплопередачи, так и для диффузии).

Значение критерия Рейнольдса будет одинаковым как для теплового, так и для диффузионного критерия Нуссельта. Таким образом, имеем

$$\mathrm{Sh} = k\,\mathrm{Re}^m\,\mathrm{Sc}^n = k\,\mathrm{Re}^m\left(\frac{\nu}{D}\right)^n,$$

$$\mathrm{Nu} = k\,\mathrm{Re}^m\,\mathrm{Pr}^n = k\,\mathrm{Re}^m\left(\frac{\nu}{a}\right)^n,$$

и отношение этих двух критериев выразится как

$$\frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} = \left(\frac{a}{D}\right)^n. \qquad \text{(IX, 27)}$$

После подстановки в формулу (IX, 24) получим *

$$T_1 - T_0 = \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n}(T^* - T_0), \qquad \text{(IX, 28)}$$

* Входящее в формулу (IX, 28) отношение D/a иногда называют критерием Льюиса Le.

где n — показатель при критерии Прандтля в формуле (I, 41). Значение его зависит от гидродинамических условий; в большинстве случаев, как мы видели в главах I и V, оно близко $^1/_3$. Во всех реальных случаях, с которыми приходится иметь дело на практике, стационарный разогрев поверхности должен рассчитываться с учетом конвекции.

Как видно из формулы (IX, 28), при $D \neq a$ температура поверхности отличается от теоретической температуры, причем первая может быть как ниже, так и выше второй. Если коэффициент диффузии вещества, определяющего скорость процесса, т. е. вещества, для которого величина $\frac{\beta_i C_i}{\nu_i}$ имеет наименьшее значение, меньше коэффициента температуропроводности смеси, то температура поверхности будет ниже теоретической температуры. Напротив, при $D > a$ стационарная температура поверхности на верхнем термическом режиме должна быть выше теоретической температуры, отвечающей адиабатическому протеканию реакции.

Последний вывод подтвердил экспериментально Бубен [3] при изучении каталитического окисления водорода на платине в смесях с недостатком водорода.

Поправка на термодиффузию и диффузионную теплопроводность

Формула (IX, 28) справедлива, если можно пренебречь, во-первых, внешней теплоотдачей, а во-вторых, поправками на термодиффузию и стефановский поток. Под внешней теплоотдачей мы подразумеваем здесь все виды теплоотдачи от поверхности, кроме прямой теплоотдачи реагирующему газу, т. е. как теплоотдачу излучением, так и теплопередачу от твердой поверхности непосредственным соприкосновением другим твердым телам (стенки сосуда, концы проволочки, на которой происходит реакция, и т. п.). Поправку на внешнюю теплоотдачу легко ввести в каждом конкретном случае, добавив соответствующий член к правой части равенства (IX, 19). Очевидно, что эта поправка всецело зависит от конкретных условий эксперимента, и в общем виде рассматривать ее не приходится. Напротив, поправки на термодиффузию и стефановский поток могут быть рассмотрены в общем виде.

Пренебрежение термодиффузией законно в тех случаях, когда молекулярные веса всех компонентов смеси близки друг другу. При таких процессах, как каталитическое окисление водорода, оно делается совершенно недопустимым. Пренебрежение стефановским потоком допустимо в тех случаях, когда реагирующая смесь сильно разбавлена инертными газами. В случае смесей с высокой концентрацией реагирующего вещества оно делается недопустимым. Вопрос о расчете стационарного разогрева поверхности с учетом термодиффузии и стефановского потока детально рассмотрен в ра-

боте Бубена [3], а для стефановского потока — также и в работе Аккермана [5].

Рассмотрим сначала поправку на термодиффузию и диффузионную теплопроводность. При наличии этих процессов мы должны вместо законов Фика и Фурье пользоваться для диффузионного и теплового потоков выражениями (IV, 36) или (IV, 102) и (IV, 37) или (IV, 37а).

В приближении приведенной пленки будем считать:

$$(\mathrm{grad}\, p_1)_n = \frac{p_1^0}{\delta_D},$$

$$(\mathrm{grad}\, T)_n = \frac{T_0 - T_1}{\delta_T},$$

где δ_D и δ_λ — толщина приведенной пленки соответственно для процессов диффузии и теплопередачи; p_1^0 — парциальное давление газа, лимитирующего процесс, вдали от поверхности; T_1 — температура поверхности; T_0 — температура вдали от поверхности. Тогда формулы (IV, 36 — IV, 37) дадут

$$j = -\frac{D}{RT}\left(\frac{p_1^0}{\delta_D} - \frac{P}{T} k_T \frac{T_1 - T_0}{\delta_T}\right), \qquad \text{(IX, 29)}$$

$$q = \lambda \frac{T_1 - T_0}{\delta_T} - Dk_T \frac{P^2}{p_1 p_2} \frac{p_1^0}{\delta_D}. \qquad \text{(IX, 30)}$$

Скорость нормального к поверхности массового потока v пока полагаем равной нулю, так как поправка на стефановский поток будет рассмотрена позже отдельно. Толщина приведенной пленки для диффузии δ_D и для теплоотдачи δ_λ может быть различной вследствие различия в значениях критерия Нуссельта.

В стационарном состоянии все тепло, выделяемое на поверхности реакцией, должно отводиться теплоотдачей; следовательно, условие стационарного теплового состояния поверхности имеет вид

$$q = -Qj, \qquad \text{(IX, 31)}$$

где Q — тепловой эффект реакции

Подставив (IX, 29) и (IX, 30) в (IX, 31), получим

$$\frac{QD}{RT}\frac{p_1^0}{\delta_D} - \frac{QDP}{RT^2} k_T \frac{T_1 - T_0}{\delta_T} = \lambda \frac{T_1 - T_0}{\delta_T} - Dk_T \frac{P^2}{p_1 p_2} \frac{p_1^0}{\delta_D}.$$

Решив это уравнение относительно $T_1 - T_0$, получим

$$T_1 - T_0 = \frac{\dfrac{QD}{RT}\dfrac{p_1^0}{\delta_D} + Dk_T \dfrac{P^2}{p_1 p_2}\dfrac{p_1^0}{\delta_D}}{\dfrac{\lambda}{\delta_T} + \dfrac{QDP}{RT^2}\dfrac{k_T}{\delta_T}}. \qquad \text{(IX, 32)}$$

Формула (IX, 32) и является решением интересующей нас задачи, так как дает стационарный разогрев поверхности с учетом термодиффузии и диффузионной теплопроводности. Легко заметить, что разогрев не зависит от абсолютных значений δ_D и δ_T, а только от отношения этих величин. Помножив и разделив в (IX, 32) числитель на δ_D, а знаменатель на δ_T, получим

$$T_1 - T_0 = \frac{\delta_T}{\delta_D} \cdot \frac{QD\frac{p_1^0}{RT} + Dk_T\frac{P^2}{p_1p_2}p_1^0}{\lambda + \frac{QDP}{RT^2}k_T}. \qquad \text{(IX, 33)}$$

Согласно формуле (1,28), толщина приведенной пленки

$$\delta = \frac{d}{\mathrm{Nu}}.$$

Следовательно,

$$\frac{\delta_T}{\delta_D} = \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}},$$

где Nu и Sh — значения теплового и диффузионного критериев Нуссельта.

При отсутствии конвекции Sh = Nu

$$\frac{\delta_\lambda}{\delta_D} = 1.$$

При наличии конвекции

$$\mathrm{Sh} = k\,\mathrm{Re}^m\left(\frac{\nu}{D}\right)^n,$$

$$\mathrm{Nu} = k\,\mathrm{Re}^m\left(\frac{\nu}{a}\right)^n$$

откуда

$$\frac{\delta_T}{\delta_D} = \frac{\mathrm{Sh}}{\mathrm{Nu}} = \left(\frac{a}{D}\right)^n. \qquad \text{(IX, 34)}$$

Учитывая, кроме того, что $\frac{P_1^0}{RT} = C$, где C — концентрация в газовой смеси того вещества, диффузия которого лимитирует процесс, получаем окончательно.

$$T_1 - T_0 = \left(\frac{a}{D}\right)^n \frac{QDC + Dk_T\frac{P^2}{p_1p_2}p_1^0}{\lambda + \frac{QDP}{RT^2}k_T}. \qquad \text{(IX, 35)}$$

Значения величин T, p_1, p_2 и физических констант в этой формуле должны браться средние для пограничного слоя.

Введем теоретическую температуру T^*, определяемую соотношением (IX, 23):

$$T^* - T_0 = \frac{QC}{c_p \rho}.$$

Тогда (IX, 35) примет вид (учитывая, что $\lambda = c_p \rho a$)

$$T_1 - T_0 = \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} (T^* - T_0) \frac{1 + \frac{k_T}{QC} \frac{P^2}{p_1 p_2} p_1^0}{1 + \left(\frac{D}{a}\right) \frac{T^* - T_0}{CRT^2} P k_T}. \quad \text{(IX, 36)}$$

Это выражение отличается от формулы (IX, 28) двумя поправочными членами в числителе и знаменателе. Первый дает поправку на диффузионную теплопроводность, второй — на термодиффузию.

Учитывая, что $p_1^0 = RTC$, и введя молярную долю диффундирующего вещества в газовой смеси

$$x = \frac{C}{\Sigma C} = \frac{C \cdot RT}{P},$$

приведем (IX, 36) к виду

$$T_1 - T_0 = \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} (T^* - T_0) \frac{1 + \frac{RT}{Q} k_T \frac{P^2}{p_1 p_2}}{1 + \left(\frac{D}{a}\right) \frac{T^* - T_0}{x} \frac{k_T}{T}}, \quad \text{(IX, 37)}$$

где газовая постоянная R выражена в тепловых единицах.

Формула (IX, 37) представляет собой окончательную расчетную формулу для определения стационарного разогрева поверхности с учетом термодиффузии и диффузионной теплопроводности при наличии конвекции.

Для смесей, сильно разбавленных инертным газом, мы можем эту формулу упростить. В этом случае можем положить

$$p_2 \approx P,$$

$$\frac{p_1}{P} = x,$$

и согласно формуле (IV,43) или (IV,98а)

$$k_T = bx,$$

где b — постоянная. После этого из (IX, 37) получим

$$T_1 - T_0 = \left(\frac{D}{a}\right)^{1-n} (T^* - T_0) \frac{1 + \frac{RTb}{Q}}{1 + \frac{D}{a} \frac{T^* - T_0}{T} b}. \quad \text{(IX. 38)}$$

Для реакций с большим тепловым эффектом существен *только* поправочный член в знаменателе, т. е. только поправка на термо-

диффузию. Поправка на диффузионную теплопроводность для таких реакций пренебрежимо мала.

При этом, если $k_T > 0$, т. е. если процесс лимитируется диффузией более тяжелого газа, то термодиффузия будет понижать температуру поверхности и наоборот. Эти выводы теории Бубен [3] подтвердил экспериментально, изучая термический режим поверхности при каталитическом окислении водорода на платине.

В предыдущем расчете мы не учитывали зависимости физических констант от температуры. Поэтому в полученные формулы, кроме температур T_1 и T_0, имеющих вполне определенное значение, входит еще средняя температура T, в качестве численного значения которой обычно берут среднюю арифметическую из температур T_1 и T_0.

Такой метод расчета и пользование средней арифметической температурой являются точными только при малых разностях температур. Точный расчет для случая больших разогревов требует учета зависимости k_T (или b) и других физических констант от температуры, что приводит к довольно громоздким выкладкам.

Поправка на стефановский поток

При расчете влияния стефановского потока на стационарную температуру поверхности можно непосредственно воспользоваться результатами главы III. Температуру поверхности при автотермическом процессе находят из формулы (III, 29), где показатель степени дается выражениями (III, 30), (III, 30а) или (III, 30б), а величина γ определена формулой (III, 11). Напомним, что при этом стехиометрические коэффициенты мы считали положительными для исходных веществ и отрицательными для продуктов реакции. В диффузионной области формула упрощается, так как в ней можно положить $x_1' = 0$. Если этого не делать, то скорость реакции на поверхности, а с ней и величина x_1 оказываются зависящими от искомой температуры поверхности и формула (III, 29) обратится в трансцендентное уравнение, которое можно решать последовательными приближениями, или графоаналитическим методом. Но для диффузионной области поправка на стефановский поток легко вычисляется по формуле (III, 29). При малой концентрации лимитирующего вещества правую часть этой формулы можно разложить в биномиальный ряд. В пределе для сильно разбавленной смеси формула принимает вид (III, 34) или (III, 34а), совпадающий с (IX, 28). В этом предельном случае влиянием стефановского потока можно полностью пренебречь, как мы это уже отмечали выше.

ОБЩИЙ КРИТЕРИЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ТЕПЛОВОГО РЕЖИМА В ДОПУЩЕНИИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

В общем случае тепловой режим гетерогенной экзотермической реакции на равнодоступной поверхности описывается системой нестационарных уравнений:

$$\frac{dC'}{dt} = \beta (C - C') - kf(C'), \qquad \text{(IX, 39)}$$

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} = Qkf(C') - \alpha (T - T_0), \qquad \text{(IX, 40)}$$

где C' и C — концентрации лимитирующего вещества соответственно у поверхности и в объеме; T_0 — температура окружающей среды, куда происходит теплоотдача; $kf(C')$ — скорость реакции на поверхности. Концентрация у поверхности может, вообще говоря, меняться нестационарным образом, что усложняет условия устойчивости и может даже приводить к возникновению колебаний. Этот круг вопросов мы будем рассматривать в следующей главе для совершенно аналогичного случая гомогенной реакционной зоны. Применительно к гетерогенным реакциям обычно принято считать концентрацию у поверхности квазистационарной, хотя это допущение и требует в каждом случае проверки. В допущении квазистационарной концентрации анализ устойчивости режима крайне прост. Приравнивая нулю правую часть уравнения (IX, 39), находят значение C', которое подставляют в уравнение (IX, 40). После этого протекание процесса описывается одним уравнением первого порядка, чем сразу исключаются все колебательные процессы. Для нахождения стационарных режимов и анализа их устойчивости при любом виде кинетики можно воспользоваться графическим методом, представленным на рис. 26. После того как в уравнение (IX, 40) подставлена квазистационарная концентрация C', оба члена правой части становятся функциями только от температуры поверхности T, что позволяет записать уравнение в виде

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} = q(T) - q'(T). \qquad \text{(IX, 40а)}$$

Кривые на рис. 26 представляют температурные зависимости тепловыделения $q(T)$ и теплоотвода $q'(T)$. Представить их как функции только одной переменной T можно, конечно, только в приближении квазистационарной концентрации. Условие неустойчивости, которым мы пользовались при анализе рис. 26, можно, очевидно, записать в виде

$$\frac{dq}{dT} > \frac{dq'}{dT}. \qquad \text{(IX, 41)}$$

Критические условия воспламенения и потухания могут быть определены как условия потери устойчивости:

$$\frac{dq}{dT} = \frac{dq'}{dT}. \qquad \text{(IX, 42)}$$

Для реакции первого порядка легко решить задачу до конца аналитически. В этом случае квазистационарная концентрация дается хорошо нам знакомым выражением

$$C' = \frac{\beta}{k+\beta} C,$$

подстановка которого в уравнение (IX,40) дает

$$c_p \rho \frac{dT}{dt} = Q \frac{k\beta}{k+\beta} C - \alpha (T - T_0). \qquad \text{(IX, 43)}$$

Дифференцирование обоих членов правой части дает

$$\frac{dq}{dT} = QC \frac{\beta^2}{(k+\beta)^2} \frac{dk}{dT},$$
$$\frac{dq'}{dT} = \alpha$$

и критерий неустойчивости принимает вид

$$\alpha < QC \frac{\beta^2}{(k+\beta)^2} \frac{dk}{dT}. \qquad \text{(IX, 44)}$$

Для многих применений удобно выразить коэффициент теплоотдачи из условий равновесия:

$$\alpha = \frac{QC}{T_s - T_0} \frac{k\beta}{k+\beta}, \qquad \text{(IX, 45)}$$

где T_s — стационарная температура поверхности для рассматриваемого теплового режима. Подстановка выражения (IX,45) позволяет представить условие неустойчивости (IX,44) в виде

$$\frac{d \ln k}{dT} (T_s - T_0) > \frac{k+\beta}{\beta}. \qquad \text{(IX, 46)}$$

Если выразить температурную зависимость скорости реакции законом Аррениуса с энергией активации E, то

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2},$$

что позволяет привести условие неустойчивости (IX, 46) к удобной форме

$$\frac{E}{RT_s^2} (T_s - T_0) > \frac{k+\beta}{\beta}, \qquad \text{(IX, 47)}$$

Отсюда сразу видно, что в кинетической области ($k \ll \beta$) разогрев поверхности в устойчивом режиме не может превышать величины

RT_s^2/E. Это условие хорошо нам знакомо из теории теплового взрыва, где к нему были получены поправочные множители порядка единицы, происходящие от неравномерности температуры по сечению реакционной зоны. Напротив, в диффузионной области, где

$$\frac{k+\beta}{\beta} \approx \frac{k}{\beta} \gg 1,$$

устойчивый режим возможен при больших разогревах поверхности.

Критические условия воспламенения и потухания поверхности выражаются равенством (IX,42). Подставив в него значения производных и введя параметр ξ, согласно определению (IX,11), легко привести эти условия к виду

$$\xi = \frac{(k+\beta)^2}{k\beta}. \qquad \text{(IX, 48)}$$

При больших значениях ξ (т. е. энергии активации и теплового эффекта реакции) одно из решений этого уравнения отвечает диффузионной, другое — кинетической области и из них получаются условия воспламенения и потухания в приближенном виде (IX,12) и (IX, 17).

Для общего случая произвольной кинетики реакции производная квазистационарной концентрации по температуре может быть найдена по правилу дифференцирования неявных функций. Уравнение, из которого определяется квазистационарная концентрация C', имеет вид

$$kf(C') = \beta(C - C').$$

Дифференцирование обеих частей этого уравнения по температуре дает

$$k\frac{df}{dC}\frac{dC'}{dT} + f\frac{dk}{dT} = -\beta\frac{dC'}{dT}. \qquad \text{(IX, 49)}$$

Разрешая полученное уравнение относительно искомой производной, получаем, что

$$\frac{dC'}{dT} = -\frac{f\dfrac{dk}{dT}}{\beta + k\dfrac{df}{dC}}. \qquad \text{(IX, 50)}$$

Здесь значения функции f и производной df/dC берутся для $C = C'$.

Производная от тепловыделения по температуре выражается как

$$\frac{dq}{dT} = Q\frac{d}{dT}kf = Q\left(f\frac{dk}{dT} + k\frac{df}{dC}\frac{dC'}{dT}\right) \qquad \text{(IX, 51)}$$

и условие неустойчивости (IX,41) записывается как

$$\frac{\alpha}{Q} < f\frac{dk}{dT} + k\frac{df}{dC}\frac{dC'}{dT}. \qquad \text{(IX, 52)}$$

После подстановки значения производной (IX,50) и приведения к общему знаменателю это условие принимает вид

$$\frac{\alpha}{Q} < \frac{\beta f \frac{dk}{dT}}{\beta + k \frac{df}{dC}}. \qquad \text{(IX, 53)}$$

Это критерий неустойчивости теплового режима поверхности в самом общем виде.

Для наглядности можно выразить полученный критерий через стационарный разогрев поверхности. Для этого приравниваем нулю левую часть уравнения (IX,40) и выражаем коэффициент теплоотдачи как

$$\alpha = \frac{Q}{T - T_0} kf. \qquad \text{(IX, 54)}$$

Подставив это выражение в критерий (IX,53), приводим его после простых преобразований к виду

$$(T - T_0) \frac{d \ln k}{dT} > 1 + \frac{k}{\beta} \frac{df}{dC} \qquad \text{(IX, 55)}$$

или при аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры к виду

$$\frac{E}{RT^2} (T - T_0) > 1 + \frac{k}{\beta} \frac{df}{dC}. \qquad \text{(IX, 56)}$$

Левая часть этого выражения представляет собой безразмерный разогрев поверхности θ, определенный, так же как в методе разложения экспонента (хотя мы этим методом и не пользовались). В правой части для реакции определенного порядка m

$$\frac{kdf}{\beta dC} = m \frac{kf}{\beta C'} = m \left(\frac{C}{C'} - 1\right). \qquad \text{(IX, 57)}$$

Таким образом, критерий неустойчивости теплового режима можно записать в виде

$$\theta = 1 + m \left(\frac{C}{C'} - 1\right). \qquad \text{(IX, 58)}$$

Величина kf есть скорость реакции, а $\beta C'$ — скорость диффузии. В кинетической области второй член правой части мал и неустойчивость возникает тогда, когда безразмерный разогрев поверхности становится больше единицы, что совпадает с условием теплового взрыва без поправок на пространственное распределение температур, которое в рассматриваемой задаче отсутствует. В диффузионной области второй член правой части велик, что делает тепловой режим устойчивым. Переходной области, где скорости реакции и диффузии одного порядка, отвечают для сильно экзотермических реакций с большими энергиями активации неустой-

чивые тепловые режимы в согласии с результатами, полученными выше посредством графического рассмотрения.

Как мы увидим в следующей главе, задача об устойчивости химического реактора идеального смешения математически тождественна с только что рассмотренной задачей о тепловом режиме поверхности. Поэтому в следующей главе мы будем использовать полученные здесь результаты, и область их применения окажется значительно более широкой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальным изучением термического режима гетерогенных экзотермических реакций занимались на примере каталитического окисления водорода и других горючих газов на платиновых проволочках Дэвис [7] и, более детально, Бубен [3].

На рис. 29—32 представлены некоторые из экспериментальных данных Бубена.

На рис. 29 и 30 по оси ординат отложена температура нити как функция от силы нагревающего тока. Рисунок 29 относится к смеси водорода с воздухом, рисунок 30 — к смеси аммиака с воздухом. Нижняя ветвь каждой из кривых относится к нижнему термическому режиму. Здесь разогрев поверхности не зависит от содержания горючего газа в смеси.

Этот разогрев происходит практически исключительно за счет нагревания нити током. Если увеличивать силу нагревающего тока

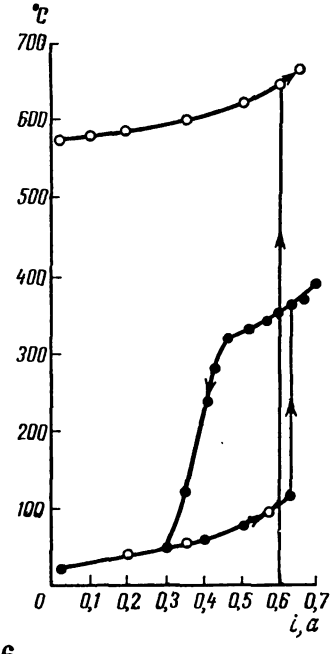


Рис. 29. Зависимость температуры поверхности от силы нагревающего тока при каталитическом окислении водорода на платине [3]

По оси ординат — температура поверхности; по оси абсцисс — сила нагревающего тока в амперах. Белыми кружками показаны результаты экспериментов со смесью водорода с воздухом, содержавшей 2,75% водорода, черными — со смесью, содержавшей 1,3% водорода. Стрелки показывают моменты воспламенения или потухания

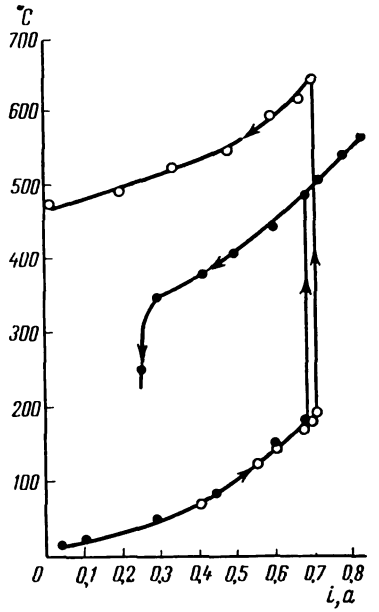


Рис. 30. Зависимость температуры поверхности от силы нагревающего тока при каталитическом окислении аммиака на платине [3]

Пояснения те же, что и к рис. 29. Белыми кружками показаны результаты экспериментов со смесью аммиака с воздухом, содержавшей 5,2% аммиака, черными — со смесью, содержавшей 3,1% аммиака

и повышать таким образом температуру нити, то по достижении некоторой температуры (для водорода — около 100° С, для аммиака — около 200° С) происходит резкий скачок температуры, показанный на рисунках стрелками. Это есть точка воспламенения поверхности. При этом происходит переход на верхнюю ветвь кривой, отвечающую верхнему температурному режиму. Разогрев поверхности на этом режиме зависит от содержания горючего в смеси; на каждом рисунке представлены две кривые для смесей с разным содержанием горючего. Процентное содержание горючего в смеси указано в подписях к рисункам. Если после воспламенения поверхности уменьшать нагревающий ток, верхний температурный режим сохраняется при гораздо меньшей силе тока, чем требовалось для воспламенения. При малом содержании горючего в смеси уменьшение силы нагревающего тока приводит в конце концов к потуханию реакции на поверхности — резкому переходу на нижнюю ветвь кривой. Потухание происходит при значительно более высокой температуре поверхности, чем воспламенение. Для смесей водорода с воздухом эта температура — около 300°, для смесей аммиака с воздухом — 350° С.

При высоком содержании горючего в смеси даже и полное выключение тока не приводит к потуханию. В таких случаях можно непосредственно измерять стационарный разогрев поверхности за счет реакции в отсутствие нагревающего тока. В бедных смесях, в которых выключение нагревающего тока приводит к потуханию реакции, стационарный разогрев поверхности за

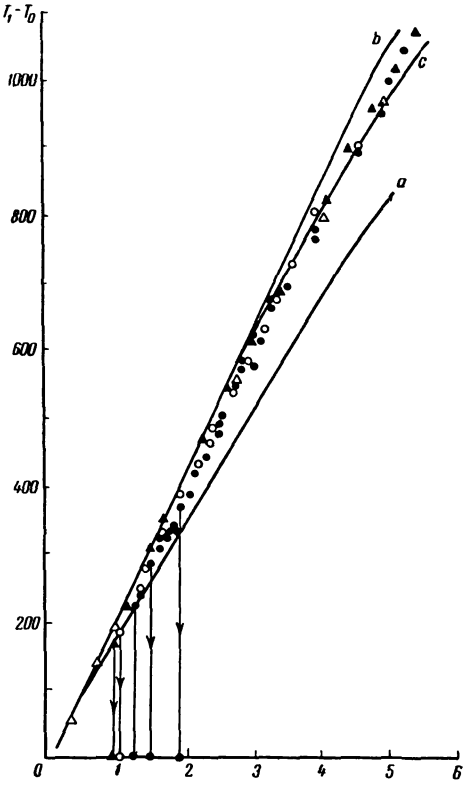


Рис. 31. Стационарный разогрев поверхности в смесях H_2 — воздух с недостатком водорода [3]

По оси ординат — разогрев поверхности $T_1 - T_0$; по оси абсцисс — процентное содержание водорода. Кривая *a* рассчитана с учетом только Стефановского потока; кривая *b* — с учетом термодиффузии; кривая *c* — с учетом теплоотдачи излучением. Точки относятся к различным скоростям газового потока

счет реакции может быть найден как разность между температурами на верхней и нижней ветвях кривой.

На рис. 31 и 32 стационарный разогрев поверхности за счет реакции представлен как функция от содержания горючего в смеси. Рисунок 31 относится к смесям с недостатком водорода, в которых процесс лимитируется диффузией водорода. Здесь по оси абсцисс отложено процентное содержание водорода в смеси. Рисунок 32 относится к смесям с избытком водорода, где процесс лимитируется диффузией кислорода. Здесь по оси абсцисс отложено процентное содержание воздуха в смеси. Кривая *a* на каждом из этих рисунков представляет стационарный разогрев, рассчитанный с учетом влияния стефановского потока (последнее, ввиду малого процентного содержания диффундирующего газа в смеси, незначительно), но без поправок на термодиффузию и излучение. Кривая *b* представляет стационарный разогрев поверхности, рассчитанный с учетом термодиффузии. В смесях, где процесс лимитируется диффузией более легкого газа, термодиффузия повышает разогрев поверхности, потому что термодиффузионный поток направлен в этом случае так же, как и обычный диффузионный поток, и суммарная скорость диффузии оказывается поэтому больше, чем без учета термодиффузии. Напротив, в смесях, где процесс лимитируется диффузией более тяжелого газа (в данном случае в смесях с избытком водорода), термодиффузионный поток и обычный диффузионный

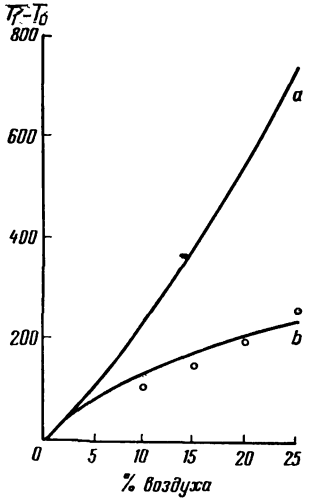


Рис. 32. Стационарный разогрев поверхности в смесях H_2 — воздух с избытком водорода [3]

Пояснения те же, что и к рис. 31

поток имеют противоположные направления, что и приводит к понижению температуры поверхности.

Кривая *c* на рис. 31 проведена с учетом теплоотдачи излучением. В смесях с избытком водорода этой поправкой можно пренебречь, так как развиваемые там температуры столь низки, что интенсивность излучения ничтожно мала. Экспериментально измеренные температуры поверхности представлены на рисунках точками. Точки разного вида относятся к различным скоростям газового потока. Как видно, стационарный разогрев поверхности практически не зависит от скорости газового потока и достаточно хорошо совпадает с вычисленным.

Влияние термодиффузии на разогрев поверхности в случае смесей водорода с воздухом оказывается чрезвычайно сильным, что объясняется большой разницей в молекулярных весах между компонентами смеси. В случае других горючих газов это влияние будет несравненно слабее.

Ранее экспериментальные данные по разогреву поверхности платиновой нити были получены в работах Дэвиса [7], которым сделан был уже качественный вывод о том, что скорость процесса определяется диффузией.

ПРИМЕНЕНИЯ

Вопрос о термическом режиме реагирующей твердой поверхности и критических условиях ее воспламенения и потухания имеет практическое значение как для процесса горения угля [1, 6], так и для некоторых сильно экзотермических гетерогенно-каталитических процессов. Таковы, например, контактное окисление аммиака в азотную кислоту и спиртов в альдегиды или кетоны. При этих процессах большие разогревы поверхности вполне допустимы и никакого вреда не приносят; поэтому данные процессы всегда проводятся на верхнем температурном режиме, в диффузионной области, при больших разностях температур поверхности и газа.

Напротив, в таких процессах, как получение синтетического бензина из водяного газа или каталитическое окисление углево-

дородов в альдегиды, спирты и окиси, большие разогревы поверхности недопустимы, так как при высоких температурах процесс идет в нежелательном направлении. В этих случаях приходится стремиться либо к проведению процесса на нижнем температурном режиме, либо к сильному уменьшению разогрева, достигаемого в диффузионной области.

Для классификации гетерогенных экзотермических процессов по их тепловому режиму мы можем воспользоваться введенным выше безразмерным параметром ξ [формула (IX, 11)].

Процессы, для которых значение этого параметра мало, характеризуются тем, что разогрев поверхности мал и непрерывно меняется с изменением внешних условий. В случае таких процессов разностью температур между поверхностью и газом и распределением температур по сечению контактного аппарата можно пренебречь; каждому сечению контактного аппарата можно приписывать одну определенную температуру, как это обычно и делается в технических расчетах.

Напротив, при больших значениях параметра ξ становятся возможными большие локальные разогревы, т. е. разности температур между твердой поверхностью и газовым объемом.

Если такие разогревы нежелательны, то борьба с ними может вестись различными методами: либо мы можем стремиться перевести процесс на нижний температурный режим (в кинетическую область), либо стремиться к уменьшению разогрева, достигаемого на верхнем температурном режиме (в диффузионной области).

Разбавление газовой смеси избытком одного из реагирующих компонентов или инертными газами приводит к уменьшению параметра ξ, который пропорционален концентрации реагирующего вещества C, и, следовательно, к понижению стационарного разогрева, достигаемого на верхнем температурном режиме. При достаточно сильном разбавлении параметр ξ может сделаться столь малым (для реакции первого порядка — меньше 4), что разница между верхним и нижним режимами вообще исчезнет. Поэтому сильно экзотермические процессы, не допускающие больших разогревов, стремятся в технике проводить в сильно разбавленных смесях.

Тепловой режим контактных аппаратов

Если процесс проводится в контактном аппарате обычного типа, оформленном в виде реакционной трубки, наполненной контактной массой, то условие возможности проведения процесса на нижнем температурном режиме, т. е. в кинетической области, совпадает с условием возможности стационарного распределения температур по сечению аппарата при протекании реакции в кинетической области. Для нахождения этого условия мы можем воспользоваться непосредственно результатами, изложенными в главе VI.

Согласно формуле (VI, 34), стационарное распределение температур в цилиндрическом сосуде, в котором протекает экзотермическая химическая реакция, возможно, до тех пор, пока не достигнуто критическое значение параметра δ, определяемого формулой (VI, 31)

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 z e^{-\frac{E}{RT_0}}.$$

В данном случае под λ нужно понимать эффективную теплопроводность контактной массы, с учетом передачи тепла от куска к куску как непосредственным соприкосновением, так и излучением или через реагирующий газ.

Величина $ze^{-\frac{E}{RT_0}}$ есть скорость реакции на единицу объема контактной массы. Как видно из формулы (VI, 31), если мы будем увеличивать сечение реакционной трубки (ее радиус r), то для сохранения постоянного значения δ нам нужно будет уменьшать скорость реакции (например, посредством понижения температуры или уменьшения активности контакта) и притом обратно пропорционально r^2, т. е. таким образом, что полное количество вещества, реагирующее на всей площади поперечного сечения реакционной трубки, будет оставаться постоянным. Следовательно, условие отсутствия локального разогрева ставит предел полной производительности реакционной трубки на единицу ее длины.

Количество тепла, выделяемое вследствие реакции на единице длины реакционной трубки, равно $Q\pi r^2 z e^{-\frac{E}{RT_0}}$.

Согласно формулам (VI, 31) и (VI, 34), эта величина не должна быть больше, чем $\delta_{кр}\pi \frac{\lambda}{E/RT_0^2}$, для того чтобы процесс мог протекать на нижнем температурном режиме. Величину $E/RT^2{}_0$ можно назвать экспоненциальным температурным коэффициентом скорости реакции.

Чтобы процесс протекал на нижнем температурном режиме, количество тепла, выделяющееся на единице длины реакционной трубы, не должно в случае трубки круглого сечения превышать более чем в 2π раз отношение эффективной теплопроводности контактной массы к экспоненциальному температурному коэффициенту скорости реакции.

Перевести процесс на нижний температурный режим можно посредством уменьшения скорости реакции, рассчитанной на единицу объема контактной массы,— например, за счет уменьшения активности контактной массы или разбавления ее инертным наполнителем. Если процесс должен вестись на нижнем температурном режиме, то увеличение площади поперечного сечения реакционной трубки не может служить средством увеличения полной

производительности аппарата; для этого нужно увеличить либо число реакционных трубок, либо их длину.

Интенсификация же процесса возможна в этих случаях только за счет увеличения интенсивности теплосъема. Простейшим путем для этого является повышение эффективной теплопроводности контактной массы λ посредством подбора соответствующих подкладок (трегеров).

Еще большей интенсификации можно рассчитывать достигнуть посредством разработки специальных конструкций контактных аппаратов с интенсивным внешним теплоотводом, например, нанося катализатор на поверхность, другая сторона которой охлаждается каким-либо теплоносителем. В такого рода аппаратуре можно настолько уменьшить значение ξ, т. е. разогрева, достигаемого в диффузионной области, что даже и процессы, не допускающие значительных разогревов, можно будет проводить на верхнем температурном режиме.

В современной технике такого рода аппараты пока применения не нашли, что объясняется, по-видимому, главным образом тем, что они требуют весьма тщательного теплового расчета, методика которого до сих пор не разработана.

В литературе рассмотрение вопроса о разогреве контактных аппаратов можно найти в работах Дамкелера [11]. Этот автор не замечает, однако, даже того фундаментального обстоятельства, что не всегда возможен стационарный тепловой режим, отвечающий протеканию реакции в кинетической области. Он ограничивается тем, что принимает распределение температур по сечению за параболическое и вычисляет максимальный разогрев в центре. Если задаться малым значением этого разогрева, то получится требование малых размеров аппарата или высокой теплопроводности контактной массы, аналогичное нашему. Но то, что при увеличении размеров аппарата должен произойти срыв режима, скачкообразный переход сразу к очень большим разогревам и диффузионной области, остается автору совершенно неведомым, хотя именно это и наблюдается на практике.

Горение угля

Развитые выше в общем виде соображения могут быть непосредственно применены к важнейшему случаю гетерогенного горения — горению угля.

Непосредственное приложение найденного нами условия воспламенения твердой поверхности к воспламенению угля может, правда, осложняться участием летучих и CO в процессе воспламенения. Эти осложняющие факторы весьма существенны для воспламенения угольной пыли, где относительная скорость газов по отношению к угольной частице невелика и частица движется, окруженная выделяемой ею газовой рубашкой. Для горения непо-

движной частицы в газовом потоке они тем менее существенны, чем выше скорость газового потока, немедленно уносящего от частицы газообразные продукты. В момент воспламенения реакция $C + O_2$ находится еще в кинетической области; едва ли реакции выделения летучих настолько быстрее ее, чтобы оказаться в диффузионной области, а если они находятся в кинетической области, то это значит, что у поверхности не может накопиться сколько-нибудь значительная концентрация выделяющихся газов. Развитая нами теория относится в основном к случаю большой относительной скорости газового потока по отношению к твердой поверхности, а при соблюдении этого условия она, по всей вероятности, полностью приложима и к углю.

Гродзовским и Чухановым [12] было установлено, что в разных условиях процесс горения угля протекает по-разному и дает различные продукты. При низких температурах окружающей среды, малых концентрациях кислорода и малых скоростях газового потока наблюдается процесс, дающий смесь CO и CO_2, скорость которого сильно зависит от температуры. При больших концентрациях кислорода, больших скоростях газового потока и высоких температурах наблюдается процесс, скорость которого практически не зависит от температуры окружающей среды и пропорциональна скорости газового потока; при этом содержание CO в продуктах резко возрастает.

Чуханов [13] предположил, что эти два процесса суть две различные реакции угля с кислородом; первую из них он назвал реакцией окисления, вторую — реакцией горения. В действительности же [1] два процесса, наблюдавшиеся Чухановым и Гродзовским,— не две различных реакции, но два различных термических режима протекания одной и той же реакции. Экспериментальные данные Чуханова и его сотрудников [13] находятся в качественном согласии с полученными нами результатами.

Как показали эти исследователи, переход от процесса окисления к процессу горения совершается при условиях, близких условиям воспламенения угля. Но в действительности этот переход совершается скачком. Непрерывный переход от режима окисления к режиму горения невозможен. Тем самым снимается кажущееся противоречие между тем фактом, что процесс горения преобладает при более высоких температурах, и практической независимостью скорости его от температуры.

Резкое повышение содержания CO в газах при переходе от режима окисления к режиму горения естественно объясняется скачкообразным повышением температуры у поверхности, локальным разогревом, как это предполагал еще Ланг [14]. При режиме горения содержание CO в газах должно экспоненциально возрастать с температурой поверхности, а в условиях, где существенна теплоотдача излучением, температура поверхности возрастает с увеличением скорости газового потока, чем объясняется

явление высокоскоростной газификации. Очевидно, что локальный разогрев у поверхности угля не может быть обнаружен термопарой, введенной в слой. Эта термопара, находясь в термическом равновесии с окружающей средой, показывает температуру, близкую скорее к температуре газового потока или среднюю между нею и температурой поверхности. Единственным способом прямого определения локальных разогревов было бы измерение температуры поверхности угля оптическим пирометром. До сих пор такие измерения делались лишь для изолированных шариков угля при малых скоростях потока, причем, естественно, получались сравнительно небольшие значения разогрева. В существовании локального разогрева в слое угля, через который продувается с большой скоростью воздух, едва ли станет сомневаться всякий, кто внимательно рассматривал когда-либо просто на глаз, как горит этот слой.

Наблюдавшаяся Чухановым и Каржавиной [13] сильная зависимость скорости горения от скорости газового потока и концентрации кислорода, возможно, объясняется увеличением температуры поверхности с увеличением концентрации кислорода и скорости газового потока в условиях, когда существенна теплоотдача излучением.

Нами совместно с Клибановой [18] были определены критические условия воспламенения угольных нитей в потоке кислорода или воздуха. В этой работе исследование термического режима и критических условий было применено в качестве метода изучения кинетики реакции углерода с кислородом при атмосферном давлении. По зависимости температуры воспламенения от скорости потока определена энергия активации, по зависимости ее от концентрации кислорода — порядок реакции, который оказался ниже первого. Последнее заключение подтверждается также тем, что критические условия наблюдаются при концентрации кислорода 2,5% и исчезают лишь при 0,8%, что отвечает значению параметра $\xi = 2{,}67$. Как показал Бубен [8], критические условия должны наблюдаться при значениях ξ не ниже $(1 + \sqrt{m})^2$, где m — порядок реакции, так что наблюдавшееся нами минимальное значение ξ отвечает дробному порядку реакции (для реакции первого порядка минимальное значение ξ, как показано выше, равно 4).

Каталитическое окисление изопропилового спирта

Наибольший интерес с точки зрения развитой выше теории теплового режима гетерогенных экзотермических реакций представляют процессы сильно экзотермического катализа. Для этих процессов характерно то, что они обычно проводятся на верхнем стационарном тепловом режиме. При этом имеют место большие разности температур между газом и поверхностью катализатора. Процесс является автотермичным, т. е. не требует внешнего подо-

грева. Возможны критические явления воспламенения и потухания на поверхности. Последнее обстоятельство приводит к тому, что регулировка температуры поверхности посредством изменения условий теплоотдачи далеко не всегда приводит к цели.

Если мы захотим слишком сильно понизить температуру поверхности, то это может привести к потуханию, и процесс вовсе прекратится. Существует некоторая область неустойчивых термических режимов; соответствующие температуры поверхности катализатора практически не могут быть реализованы. Чем выше энергия активации, тем уже область устойчивых и шире область неустойчивых тепловых режимов, тем меньше возможность термического регулирования процесса.

Эти соображения, базирующиеся на развитой выше общей теории, принесли практическую пользу при разработке технологического процесса каталитического окисления изопропилового спирта в ацетон [9].

В области неорганической технологии типичным процессом экзотермического катализа является окисление аммиака в азотную кислоту, а в органической технологии такое же место занимают процессы каталитического окисления спиртов в альдегиды или кетоны. Простейший из них — окисление метанола в формальдегид — давно уже получил широкое распространение.

В последнее время стал приобретать практическое значение также и процесс каталитического окисления изопропилового спирта в ацетон. Все эти процессы проводятся обычно на металлических катализаторах, которыми служат при окислении аммиака платина, а при окислении спиртов — медь или серебро.

Вначале процессы каталитического окисления спиртов проводились на медном катализаторе. При этом наблюдался весьма трудный термический режим. С одной стороны, имел место сильный перегрев поверхности катализатора, приводивший к развитию побочных реакций: образованию кислот, ухудшающих качество продукта, уксусного альдегида и продуктов полного окисления (углекислоты и воды), снижающих выход. С другой стороны, снижение температуры за счет усиления теплоотдачи оказалось неосуществимым. Невзирая на то, что процесс шел с большим перегревом, он все же оказывался весьма напряженным и неустойчивым в тепловом отношении.

Это, на первый взгляд парадоксальное, положение вещей удалось легко объяснить при помощи развитой выше теории теплового режима гетерогенных экзотермических реакций. Очевидно, что на медном катализаторе реакция имеет большую энергию активации, а абсолютная скорость ее невелика. Тогда область устойчивых стационарных тепловых режимов ограничена весьма высокими температурами. Всякая попытка снижения температуры неизбежно приводит к потуханию реакции. Это явление потухания, предсказанное нашей теорией, и является ключом к объяснению

всех затруднений, связанных с термическим режимом процесса при пользовании медным катализатором.

Для окисления изопропилового спирта на медном катализаторе стационарное автотермическое проведение процесса оказалось вообще невозможным. Процесс удалось вести без внешнего подогрева, только используя своеобразное явление миграции зоны реакции. Толщина слоя катализатора делалась весьма большой, и зона реакции не держалась стационарно на одном месте, но перемещалась по слою катализатора попеременно то в том, то в другом направлении. После того как зона реакции доходила до конца слоя катализатора, производилось переключение направления подачи спирто-воздушной смеси, и таким образом менялось направление миграции. При таком способе ведения процесса тепловой режим облегчается, так как неработающая часть слоя катализатора используется в качестве теплообменника. Но по этой же причине происходит сильный перегрев катализатора.

Все эти затруднения, связанные с термическим режимом процесса, удалось устранить переходом к серебряному катализатору. Серебро как более активный катализатор характеризуется меньшей энергией активации и потому допускает устойчивое регулирование температуры в гораздо более широких пределах без угрозы потухания. Переход к серебряному катализатору позволил резко снизить температуру поверхности. Устранение перегрева привело к резкому сокращению побочных реакций.

Мы не имеем возможности остановиться здесь на целом ряде вопросов чисто химического характера, связанных с разработкой этого процесса [9], так как они не имеют прямого отношения к теме настоящей книги.

Каталитические газоанализаторы

Другим важным практическим приложением теории теплового режима гетерогенных экзотермических реакций является конструирование каталитических газоанализаторов; в них содержание какого-либо газа в смеси определяется по разогреву поверхности катализатора, где этот газ вступает в каталитическую реакцию.

Из развитой выше теории следует, что желательно заставить такой газоанализатор работать на верхнем стационарном тепловом режиме. Тогда его показания не должны зависеть ни от активности катализатора, ни от скорости газа, что создает очень большие практические преимущества.

Прибор, основанный на этом принципе, был сконструирован Бреслером и Зиновьевым [10] для анализа кислорода.

Мы рассматривали тепловой режим равнодоступной поверхности, все точки которой находятся в одинаковых условиях диффузии и теплопередачи. Соответственно этому концентрация реагирующих веществ и температура в объеме считались всюду одинаковыми.

На практике большое значение имеют случаи, когда поток реагирующих веществ проходит через слой или канал значительной длины, на протяжении которого концентрация и температура успевают существенно измениться. Здесь возникает ряд усложнений, связанных с продольным переносом тепла и вещества и возможностью распространения зоны реакции вдоль слоя или канала. Указанные вопросы имеют значение и для гомогенных процессов и относятся к общей теории устойчивости химических реакторов, о которой будет речь в следующей главе.

Как и в вопросах, рассматривавшихся выше, важно прежде всего выделить простейшие предельные случаи. В первом из них продольный перенос считают настолько сильным, что температура и концентрации всех веществ полагаются одинаковыми по всей длине. Во втором предельном случае, напротив, полностью пренебрегают продольным переносом и считают, что температура и концентрации изменяются по длине в соответствии с протеканием реакции. Для неподвижного слоя или канала значение продольного переноса определяется просто длиной, так что указанные предельные случаи соответствуют короткому слою и длинному слою. Для слоя катализатора их рассматривали Тодес и Марголис [16], для слоя горящего угля — Майерс [17]. При проведении процесса в кипящем (псевдоожиженном) слое характер процесса всегда близок к предельному случаю полного перемешивания. В теории устойчивости химических реакторов только что отмеченным предельным случаям отвечают модели реакторов идеального смешения и идеального вытеснения как для гетерогенных, так и для гомогенных реакций.

Мы не будем здесь входить в детальные количественные расчеты и ограничимся принципиальными качественными соображениями. Отметим прежде всего, что в рассматриваемой задаче возможны два вида критических условий воспламенения и потухания. Будем называть критическими условиями первого рода условия воспламенения и потухания, рассмотренные выше и связанные с уносом тепла вследствие теплопередачи. Если продольный перенос достаточно велик, чтобы приводить к выравниванию температуры вдоль слоя, то становятся возможными критические условия второго рода, связанные с уносом тепла продуктами реакции. Критические условия второго рода могут иметь место также и при протекании гомогенной экзотермической реакции в струе, в условиях полного перемешивания поступающей смеси с реагирующей. Впервые идея

существования критических условий второго рода была высказана Зельдовичем [15] и развита далее в работах Зельдовича и Зысина именно применительно к гомогенным реакциям.

Физический смысл критических условий второго рода можно пояснить следующим образом. Причиной возникновения критического условия потухания является то обстоятельство, что скорость реакции не может неограниченно возрастать с температурой. В случае критических условий первого рода предел такому возрастанию кладется переходом реакции в диффузионную область. При критических условиях второго рода он происходит от ограниченной скорости поступления смеси в реактор.

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ ПОВЕРХНОСТИ В ХИМИЧЕСКОЙ ГАЗОДИНАМИКЕ

Если скорость газового потока порядка или более скорости звука, то для теплового режима поверхности становится существенной теплота трения. В отсутствие химических реакций в простейшем случае стационарного течения с $Pr = 1$ температура поверхности равна температуре торможения [19], при вычислении которой к тепловой энергии газа добавляется кинетическая энергия потока. Если критерий Прандтля отличается от единицы, то кинетическая энергия умножается на множитель, называемый коэффициентом восстановления. Для газов $Pr < 1$ и коэффициент восстановления близок $\sqrt{Pr}$. Простейший пример теплового режима поверхности с учетом как теплоты трения, так и теплового эффекта экзотермической реакции рассмотрен в работе Ваулина [20]. Из расчетов этого автора следует, что в первом приближении эффекты аддитивны, т. е. в формулах настоящей главы температуру газа можно заменить температурой торможения с учетом коэффициента восстановления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. техн. физики, 9, 1457 (1939).
2. Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 30, 729 (1941).
3. Н. Я. Бубен. Сборник работ по физической химии. [Дополнительный том Журнала физической химии за 1946 год]. М., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 148, 154.
4. В. А. Каржавин. Расчеты по технологии связанного азота. М., ОНТИ, 1935, стр. 104.
5. G. Ackermann. VDI-Forschungsheft, № 382 (1937).
6. В. И. Блинов. Труды Воронежского ун-та, 9, вып. 1 (1939).
7. W. Davies. Phil. Mag., 17, 233 (1934); 19, 309 (1935); 23, 409 (1937).
8. Н. Я. Бубен. Журн. физ. химии, 19, 250 (1945).
9. Д. А. Франк-Каменецкий, Б. А. Кренцель, Б. П. Зверев. Хим. пром., 1946, 31.
10. С. Е. Бреслер, С. А. Зиновьев. Бюлл. «Главкислорода», № 2, 24 (1945).
11. G. Damköhler. Chemie-Ingenieur, 3, 448 (1937).

12. М. К. Гродзовский, З. Ф. Чуханов. Журн. прикл. химии, 7, 1398 (1934); 9, 73 (1936).
13. З. Ф. Чуханов. Процесс горения угля. Сборн. под ред. А. С. Предводителева. М., ОНТИ, 1938, стр. 8.
14. J. Lang. Zeitschr. phys. Chemie, 2, 161 (1888).
15. Я. Б. Зельдович. Журн. эксп. теор. физики, 11, 493, 501 (1941).
16. О. М. Тодес, Л. Я. Марголис. Изв. АН СССР. ОХН, 1946, 47, 275.
17. M. A. Mayers. Trans. ASME, 59, 279 (1937); Ind. Eng. Chem., 32, 563 (1940).
18. Z. Klibanova, D. Frank-Kamenetzky. Acta physicochimica URSS, 18, 387 (1943).
19. Л. Г. Лойцянский. Ламинарный пограничный слой. М., Физматгиз, 1962, стр. 325.
20. Е. П. Ваулин. Журн. техн. физики, 27, 1503 (1957).

ГЛАВА

X

ХИМИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ, УСТОЙЧИВОСТЬ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Накопление в реагирующей системе активных продуктов или тепла может приводить к колебательному протеканию реакции во времени. При этом условия устойчивости становятся сложнее, чем в простых случаях, рассмотренных выше. Наряду с простой непериодической неустойчивостью, с которой мы имели дело до сих пор, становится возможной также и колебательная неустойчивость, т. е. самовозбуждение колебаний. Химические колебания имеют важное значение для ряда вопросов науки и техники. Так, одной из основных особенностей живого организма является наличие биологических ритмов, которые могут быть связаны с периодическими химическими процессами. С другой стороны, возникновение самовозбуждающихся колебаний при техническом осуществлении экзотермического химического процесса может привести к опасным разогревам и, следовательно, химик-технолог должен уметь взять такие колебания под свой контроль. Эти вопросы привлекают большой интерес в последнее время в связи с проблемой автоматизации химических производств. Тем самым возникает связь химической технологии с теорией автоматического регулирования и ее основой — теорией колебаний [1].

В соответствии с общей установкой настоящей книги, мы не будем вводить в рассмотрение изменения давления и связанные с ними звуковые волны, хотя они и возбуждаются в некоторых процессах скоростного горения [2]. Ограничимся только низкочастотными колебаниями, в которых давление успевает полностью выравниваться. Нас будут интересовать явления, в которых колебательное протекание процесса связано не с газодинамическими факторами, а с химической кинетикой, а также с выделением и отводом тепла и реагирующих веществ.

ПОЛОЖИТЕЛЬНАЯ И ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ ОБРАТНАЯ СВЯЗЬ

Общим условием для возможности колебательного протекания процесса является наличие в системе положительной или отрицательной обратной связи. Отрицательная обратная связь имеется во всяком химическом процессе, скорость которого уменьшается вследствие расходования реагирующих веществ (или в сложных реакциях—активных промежуточных продуктов). Положительная обратная связь может создаваться либо химическим автокатализом, либо теплом, выделяющимся при реакции и ускоряющим ее. В первом случае мы будем говорить о кинетических, во втором — о термокинетических колебаниях. Положительная обратная связь имеет место в автокаталитических и экзотермических реакциях. Отрицательная обратная связь может приводить к химическим колебаниям в замкнутой системе только в том случае, если в реакции участвуют активные промежуточные продукты, так как расходование исходных веществ в замкнутой системе ничем не восполняется. Напротив, в проточной системе, куда исходные вещества непрерывно подводятся, возможно возникновение колебаний вследствие отрицательной обратной связи, происходящей от выгорания исходного вещества.

ЗАТУХАНИЕ, РАСКАЧКА И АВТОКОЛЕБАНИЯ

Теоретически исследовать колебательный процесс начинают обычно с рассмотрения линейных колебаний, т. е. малых отклонений от состояния равновесия, для которых уравнения можно линеаризовать. Решение системы линейных уравнений ищется в виде суммы комплексных экспонентов $\Sigma e^{\mu t}$, где величины μ являются корнями характеристического или секулярного уравнения. Если мнимая часть μ не равна нулю, то процесс имеет колебательный характер. В зависимости от знака действительной части μ колебания могут быть либо затухающими, либо раскачивающимися; в частном случае, когда действительная часть μ равна нулю, процесс оказывается строго периодическим. Впрочем, этот случай возможен только в идеализированной постановке задачи: реально уже сколь угодно малые возмущения приводят к затуханию или раскачке.

Если различные корни характеристического уравнения имеют различный знак действительной части, то достаточно хотя бы одного корня с положительной действительной частью, чтобы возникла колебательная неустойчивость. Вопрос о дальнейшем поведении системы в области неустойчивости выходит уже за рамки линейной теории. Поскольку физически неограниченное нарастание амплитуды запрещено законами сохранения, в большинстве случаев раскачка приводит к самопроизвольному установлению колебательного процесса определенной конечной амплитуды. Та-

кие самовозбуждающиеся колебания получили название автоколебаний. Они принципиально не могут быть описаны линейной теорией, т. е. являются нелинейными колебаниями. Решение вопросов о существовании и амплитуде автоколебаний требует применения методов нелинейной механики. Важнейший вопрос об областях существования автоколебаний решается методами качественной теории дифференциальных уравнений. Значительно более простые вопросы о существовании малых колебаний и их затухании или раскачке сводятся к анализу устойчивости состояний равновесия. В терминах теории дифференциальных уравнений состояния равновесия могут быть представлены как особые точки системы дифференциальных уравнений. Классификация особых точек, развитая в классических работах Пуанкаре, является математической основой линейной теории колебаний.

СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ ОСОБЫХ ТОЧЕК

Рассмотрим систему дифференциальных уравнений с двумя функциями X и Y и независимой переменной t:

$$\frac{dX}{dt} = \Phi(X, Y), \qquad \frac{dY}{dt} = \Psi(X, Y). \tag{X,1}$$

Исключив t, получим дифференциальное уравнение первого порядка, связывающее X и Y:

$$\frac{dX}{dY} = \frac{\Phi(X, Y)}{\Psi(X, Y)}. \tag{X,2}$$

Решения этого уравнения представляют собой интегральные кривые системы (X,1) на плоскости X, Y, которая называется фазовой плоскостью. Можно воспользоваться механической аналогией и рассматривать независимую переменную t как время, а изменение величин X и Y со временем как движение по фазовой плоскости. Таким образом, вопрос сводится к задаче об устойчивости движения, исследованной в классических трудах А. М. Ляпунова. Положениями равновесия являются точки фазовой плоскости, удовлетворяющие условию

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dY}{dt} = 0,$$

откуда

$$\Phi(X_0, Y_0) = \Psi(X_0, Y_0) = 0, \tag{X,3}$$

где X_0, Y_0 — значения X, Y в состоянии равновесия. Эти точки, в которых правая часть уравнения (X,2) обращается в неопределенность типа 0/0, называются особыми точками системы (X,1).

Для исследования свойств особых точек, линеаризуют систему вблизи этих точек, т. е. разлагают функции $\Phi(X, Y)$ и $\Psi(X, Y)$ по степеням малых отклонений от положения равновесия и сохраняют только члены первого порядка. Обозначим посредством X_0, Y_0 одно из решений системы алгебраических уравнений (X, 3), описывающее исследуемое положение равновесия и положим

$$X = X_0 + \eta,$$

$$Y = Y_0 + \vartheta.$$

где X_0 и Y_0 не зависят от t. Подставив эти выражения в систему (X, 1) и разложив функции Φ и Ψ в ряды, получим в первом порядке малости:

$$\frac{d\eta}{dt} \approx \left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Y \eta + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial Y}\right)_X \vartheta,$$

$$\frac{d\vartheta}{dt} \approx \left(\frac{\partial \Psi}{\partial X}\right)_Y \eta + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Y}\right)_X \vartheta. \qquad \text{(X, 4)}$$

Все производные берутся в точке $X = X_0$, $Y = Y_0$. Введем для упрощения формул следующие обозначения:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial X}\right)_Y \equiv \Phi_X; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial Y}\right)_X \equiv \Phi_Y;$$

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial X}\right)_Y \equiv \Psi_X; \quad \left(\frac{\partial \Psi}{\partial Y}\right)_X \equiv \Psi_Y.$$

Система (X, 4) перепишется как

$$\frac{d\eta}{dt} \approx \Phi_X \eta + \Phi_Y \vartheta,$$

$$\frac{d\vartheta}{dt} \approx \Psi_X \eta + \Psi_Y \vartheta. \qquad \text{(X, 4a)}$$

Поведение решений системы (X, 1) вблизи рассматриваемой особой точки определяется свойствами системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами (X, 4). Решение последней по общему правилу ищут в виде

$$\eta = K_1 e^{\mu_1 t} + K_2 e^{\mu_2 t},$$

$$\vartheta = K_1' e^{\mu_1 t} + K_2' e^{\mu_2 t},$$

где μ_1 и μ_2 — корни характеристического уравнения

$$\mu^2 - (\Phi_X + \Psi_Y)\mu + \Phi_X \Psi_Y - \Phi_Y \Psi_X = 0. \qquad \text{(X, 5)}$$

Отсюда

$$\mu_1 = \frac{1}{2}[\Phi_X + \Psi_Y + \sqrt{(\Phi_X - \Psi_Y)^2 + 4\Phi_Y\Psi_X}],$$
$$\mu_2 = \frac{1}{2}[\Phi_X + \Psi_Y - \sqrt{(\Phi_X - \Psi_Y)^2 + 4\Phi_Y\Psi_X}]. \qquad (X, 6)$$

Согласно общепринятой классификации Пуанкаре, в зависимости от свойств корней характеристического уравнения различают следующие типы особых точек.

1. Оба корня характеристического уравнения действительны; один из них положителен, другой отрицателен. Движение вблизи особой точки не имеет периодического характера. Одно из экспоненциальных решений возрастает. Система всегда удаляется от состояния равновесия, т.е. неустойчива. Неустойчивость имеет апериодический характер. Этому типу особой точки дано название седло. Особая точка является седлом, если выполнено условие

$$\Phi_Y\Psi_X > \Phi_X\Psi_Y. \qquad (X,7)$$

2. Оба корня характеристического уравнения действительны и имеют одинаковый знак, совпадающий со знаком величины $\Phi_X + \Phi_Y$. Движение непериодическое. Этому типу особой точки дано название узел. Особая точка является узлом, если выполнены условия

$$\left.\begin{aligned} \Phi_Y\Psi_X &< \Phi_X\Psi_Y, \\ (\Phi_X - \Psi_Y)^2 + 4\Phi_X\Psi_Y &\geqslant 0. \end{aligned}\right\} \qquad (X, 8)$$

При этом, если $\Phi_X + \Psi_Y < 0$, то обе экспоненты убывающие; такой узел называется устойчивым. Если $\Phi_X + \Psi_Y > 0$, то обе экспоненты возрастающие; такой узел называется неустойчивым.

3. Корни характеристического уравнения комплексно сопряженные. Движение вблизи положения равновесия имеет колебательный характер. Интегральные кривые на фазовой плоскости имеют вид спиралей, выходящих из особой точки. Этому типу особой точки дано название фокус. Особая точка является фокусом, если выполнены условия

$$(\Phi_X - \Psi_Y)^2 + 4\Phi_Y\Psi_X < 0$$
$$\Phi_X + \Psi_Y \neq 0. \qquad (X, 8a)$$

Частота малых колебаний вокруг особой точки типа фокуса выражается как

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{-4\Phi_Y\Psi_X - (\Phi_X - \Psi_Y)^2}. \qquad (X, 9$$

Очевидно, что особая точка может быть фокусом только, если величина $\Phi_Y \Psi_X$ отрицательна.

При этом, если $\Phi_X + \Psi_Y < 0$, то амплитуда колебаний уменьшается со временем. Положение равновесия устойчиво и отклонение от него приводит к затухающим колебаниям. Такой фокус называется устойчивым.

Если $\Phi_X + \Psi_Y > 0$, то одна из экспонент нарастает со временем. Положение равновесия неустойчиво, и отклонение от него приводит к самораскачивающимся колебаниям. Такой фокус называется неустойчивым, а соответствующий тип неустойчивости — колебательной неустойчивостью.

4. Корни характеристического уравнения чисто мнимые. Движение вблизи положения равновесия периодическое. Интегральные кривые на фазовой плоскости имеют вид замкнутых кривых, окружающих особую точку. Этому типу особой точки дано название центр *.

Особая точка является центром, если выполнены условия

$$\Phi_X + \Psi_Y = 0. \qquad \text{(X, 9а)}$$
$$(\Phi_X - \Psi_Y)^2 + 4\Phi_Y\Psi_X < 0.$$

Как видно из полученных результатов, устойчивость состояния равновесия определяется двумя критериями. Если выполнено условие (X, 7), то состояние равновесия является седлом, которое неустойчиво. Если условие (X, 7) не выполнено, то положение равновесия может быть либо узлом, либо фокусом. В обоих случаях, т. е. для всех «неседел» условие неустойчивости определяется знаком величины $\Phi_X + \Psi_Y$: «неседло» неустойчиво при условии

$$\Phi_X + \Psi_Y > 0. \qquad \text{(X, 10)}$$

Если число уравнений (и искомых функций) в системе более двух, то вместо фазовой плоскости приходится иметь дело с фазовым пространством бо́льшего числа измерений и характеристическим уравнением степени выше второй. Свойства особых точек при этом сильно усложняются.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ЦИКЛЫ И АВТОКОЛЕБАНИЯ

Исследование свойств особых точек при помощи линеаризации уравнений позволяет выяснить устойчивость в малом, т. е. поведение системы в непосредственной близости от состояния равновесия. На практике нас интересует устойчивость в большом, т. е. поведение системы при больших отклонениях от состояния равновесия.

---

* Если рассматриваемые линейные уравнения получены как приближение к нелинейной задаче, то с учетом нелинейности положение равновесия в рассматриваемом случае может оказаться не центром, но сложным фокусом.

Эти вопросы решает уже нелинейная теория. Важнейшим ее выводом является существование на фазовой плоскости *предельных циклов* — замкнутых кривых, к которым асимптотически стремятся интегральные кривые системы (фазовые траектории). Если фазовые траектории наматываются на предельный цикл, то этот цикл *устойчивый*, если разматываются — он *неустойчивый*. В то время как состояния равновесия изображаются на фазовой плоскости *особыми точками*, предельные циклы являются *особыми траекториями*. Расположение на фазовой плоскости особых точек и траекторий носит название *фазового портрета* системы.

Устойчивый предельный цикл соответствует устойчивому периодическому процессу: такие процессы называются *автоколебаниями*. Если внутри устойчивого предельного цикла лежит неустойчивый фокус (а иногда и неустойчивый узел), то выходящие из него фазовые траектории могут наматываться на предельный цикл. В этом случае из неустойчивого состояния равновесия будет происходить самовозбуждение автоколебаний. Для выяснения поведения системы при больших начальных отклонениях от состояния равновесия нужно знать также и расположение неустойчивых предельных циклов и других особых траекторий. Так, если устойчивый узел (или фокус) окружен неустойчивым предельным циклом, то при начальных отклонениях, не выходящих за пределы этого цикла, система будет возвращаться в исходное состояние равновесия. Но если начальное возмущение выводит систему за пределы неустойчивого предельного цикла, то она уже не вернется в первоначальное состояние равновесия. Подобные явления мы называем нелинейной неустойчивостью.

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Применение к химическим системам терминологии теории колебаний может повести к недоразумениям, если не договориться о точном смысле терминов. В физической химии, говоря о состоянии равновесия, имеют ввиду полное термодинамическое равновесие, устанавливающееся в замкнутой системе по завершении всех необратимых процессов. Вблизи такого состояния возможны только статистические флуктуации; регулярные колебания вокруг него запрещены вторым принципом термодинамики. Настоящая глава посвящена колебательному протеканию необратимых химических реакций, для которых термодинамическое равновесие означало бы полное израсходование (выгорание) исходных веществ. Это тривиальное состояние равновесия исключается из рассмотрения.

В замкнутой системе для этого пренебрегают расходованием исходных веществ, рассматривая колебания концентрации промежуточных продуктов или гомогенных катализаторов, так что

амплитуды колебаний или даже сами осциллирующие концентрации малы по сравнению с запасом исходных веществ в системе. Для замкнутых систем колебательные модели имеют приближенный характер: под колебаниями здесь подразумеваются квазипериодические процессы, сохраняющие приближенную периодичность за времена, малые по сравнению с временем расходования исходных веществ. Строго периодические химические процессы возможны только в открытых системах, где установлению термодинамического равновесия препятствует восполнение запаса исходных веществ поступающим потоком. В этой главе, говоря о равновесии, мы имеем в виду только состояния колебательного равновесия. С точки зрения термодинамики это для замкнутых систем метастабильные, а для открытых — стационарные состояния.

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ТОМСОНОВСКИЕ СИСТЕМЫ

В линейном приближении, справедливом при малых амплитудах, любые колебания являются гармоническими и все величины меняются со временем по закону синуса. Нелинейные колебания могут иметь самую различную форму, но особенно важны два характерных предельных случая. В одном из них форма колебательной кривой и при больших амплитудах остается близкой к синусоидальной. Нелинейность дифференциальных уравнений в таких системах определяет только предельную амплитуду автоколебаний, но мало влияет на форму колебательной кривой. Даже и частота обычно близка к частоте, вычисленной по линейной теории. Автоколебания такого рода называют квазигармоническими, или томсоновскими по имени Уильяма Томсона (лорда Кельвина), который изучил именно этот тип колебаний для электрических цепей.

Противоположный предельный случай, менее всего похожий на гармонические колебания, возможен, если система имеет два (по меньшей мере) состояния колебательного равновесия и осциллирует между ними. При этом цикл состоит из длительных стадий пребывания (точно или приближенно) в том или другом состоянии колебательного равновесия и быстрых переходов между ними. Так как установление состояния равновесия называется релаксацией, то колебания между двумя такими состояниями получили название релаксационных. Релаксационные системы являются (в точном или приближенном смысле) пороговыми. По достижении порогового значения той или иной переменной величины система переходит из одного состояния колебательного равновесия в другое. Простейший пример — колебания сосуда, в который непрерывной струей льется жидкость и который по наполнении опрокидывается. Здесь переход в новое состояние происходит тогда, когда вес жидкости в сосуде превышает пороговое

значение. В электрических цепях аналогичную роль играет накопление заряда на обкладках конденсатора, а в химических системах — накопление вещества или тепла до достижения критической концентрации или температуры.

ТРИВИАЛЬНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ

В интересующих нас химических системах законы сохранения не допускают неограниченной раскачки колебаний. Если состояние равновесия неустойчиво, то результатом может быть либо переход в другое состояние колебательного равновесия, либо установление автоколебаний. Но очень важно, определяется ли амплитуда этих автоколебаний просто законами сохранения или кинетикой процессов.

Первый случай возможен только в открытых системах, куда исходное вещество доставляется потоком. Предел нарастанию амплитуды кладется здесь тривиальным обстоятельством: конечной концентрацией исходного вещества. Период колебаний столь же тривиальным образом связан со временем накопления исходного вещества в реакционном сосуде, т. е. обратно пропорционален скорости потока. Колебания такого характера мы называем тривиально-релаксационными *. Они возможны во всякой открытой системе при наличии критических условий. Так, если существует нижний предел воспламенения по концентрации, то напуск смеси в реакционный сосуд приведет к вспышке по достижении критической концентрации. Если после этого реакция завершается достаточно быстро, то дальнейшее поступление исходных веществ в сосуд может повести к серии последовательных вспышек. Подобные явления многократно наблюдались на опыте (ссылки см. в [5]) при окислении паров фосфора и других аналогичных процессах. Они совершенно подобны колебаниям опрокидывающегося сосуда. Важно заметить, что все характеристики колебательного процесса не зависят здесь от кинетики реакций. Амплитуда автоколебаний отвечает просто переходу от критической концентрации к полному выгоранию, а частота пропорциональна скорости подачи и определяется временем накопления критической концентрации в сосуде. Процесс может быть полностью описан, если ввести чисто феноменологически критическое условие. Никакой дополнительной информации о кинетике и механизме химических процессов тривиально-релаксационные колебания дать не могут.

В отличие от указанных тривиальных случаев кинетическими мы называем химические колебания, частота которых и амплитуда автоколебаний связаны со сложной кинетикой самих химиче-

* В первом издании настоящей книги мы называли их просто релаксационными, что, однако, неточно, так как релаксационными по форме колебательной кривой могут быть и кинетические колебания.

ских процессов. Кинетические колебания могут протекать не только в открытых системах, хотя они, конечно, затухают по причине израсходования исходных веществ, если запас последних не возобновляется. Частота кинетических колебаний не может быть пропорциональна скорости потока.

Математическое исследование нелинейных колебательных систем не должно ограничиваться доказательством существования предельного цикла. Необходимо оценить амплитуду этого цикла и сравнить ее с полным запасом исходных веществ в системе. Если эти величины близки, то мы имеем дело с тривиально-релаксационными колебаниями. Для разыскания кинетических колебаний удобны приближенные методы, где полное расходование исходного вещества отвечает уходу на бесконечность. Для процессов, в которых играют роль выделение и отвод тепла (термокинетические колебания), этому требованию отвечает многократно применявшийся в этой книге метод разложения экспонента.

Изотермические кинетические колебания

Простейшим примером кинетической схемы, приводящей к периодическому протеканию реакции без участия тепловых факторов, является модельная схема окисления высших углеводородов, предложенная нами [3, 4] для объяснения явлений двухстадийного воспламенения и изложенная в гл. VI. В этой схеме постулируется автокатализ двумя последовательными промежуточными продуктами — X (перекиси) и Y (альдегиды). Реакция идет по схеме

$$\begin{aligned} A + X &= B + 2X, \\ X + Y &= B + 2Y, \end{aligned}$$

которая приводит к системе кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1 ax - k_2 xy, \\ \frac{dy}{dt} &= k_2 xy - k_3 ay, \end{aligned} \qquad (X, 11)$$

где a, x, y — концентрации соответствующих веществ, k_1, k_2, k_3 — константы скоростей реакций. Если пренебречь выгоранием исходных веществ, то состоянию равновесия будут отвечать стационарные концентрации промежуточных продуктов:

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{k_3 a}{k_2}, \\ y_0 &= \frac{k_1 a}{k_2}, \end{aligned} \qquad (X, 12)$$

При учете выгорания эти концентрации должны рассматриваться как квазистационарные. Это значит, что они меняются лишь в меру изменения со временем концентрации исходного вещества a. Если квазистационарные концентрации малы по сравнению с начальной концентрацией исходного вещества, то изменение их будет медленным, и в первом приближении их можно рассматривать как стационарные.

Для линеаризации уравнений полагаем

$$x = x_0 + \eta,$$
$$y = y_0 + \vartheta,$$

где η и ϑ — отклонения от состояния равновесия, которые в линейном рассмотрении полагаются малыми. Опуская квадратичные члены, получаем систему линеаризованных уравнений:

$$\frac{d\eta}{dt} \approx -k_3 a\vartheta,$$
$$\frac{d\vartheta}{dt} \approx k_1 a\eta, \qquad (X, 13)$$

которая повторным дифференцированием сводится к одному уравнению второго порядка:

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} \approx -k_1 k_3 a^2 \eta^2 \qquad (X, 14)$$

Таким образом, рассматриваемая система имеет состояние равновесия типа центра. При любых значениях параметров все ее решения имеют строго периодический характер. Круговая частота для малых колебаний выражается, согласно (X,14), как

$$\omega = a\sqrt{k_1 k_3}. \qquad (X, 15)$$

Следующий из нашей схемы вывод о возможности периодического протекания процесса холоднопламенного окисления подтверждается большим числом экспериментальных фактов, которые были уже известны ранее, но оставались тогда совершенно непонятными. Подробную библиографию можно найти в статье Сальникова [5]. Многие исследователи наблюдали при впуске смесей пропана с воздухом в замкнутый сосуд, нагретый до определенной температуры, ряд последовательных вспышек холодного пламени. Однако в таких условиях можно наблюдать только ограниченное число вспышек, так как процесс вскоре прекращается за израсходованием исходного вещества.

Нами совместно с Гервартом [6] были исследованы периодические пульсации холодного пламени при непрерывной подаче смеси паров бензина с воздухом или кислородом в сосуд («турбулентный реактор»), обеспечивающий полное перемешивание

поступающей смеси с реагирующей. В этих условиях удалось наблюдать стационарное периодическое протекание процесса в течение длительного времени. Вспышки холодного пламени происходили с постоянной частотой, т. е. через равные промежутки времени. Некоторые из наблюдавшихся количественных закономерностей хорошо согласуются с только что рассмотренной кинетической схемой. Так, частота пульсаций закономерно возрастает с концентрацией кислорода и с температурой, причем последняя зависимость может быть описана законом Аррениуса с энергией активации 15 500 *кал/моль*. Не вполне понятными остаются независимость частоты пульсаций от общего давления и снижение ее с увеличением размеров сосуда.

Систему такого же вида рассматривали Лотка и Вольтерра в своих трудах, ставших ныне классическими, по математической теории борьбы за существование между различными видами организмов. Лотка (цит. по [5]) впервые указал на возможность применения этой схемы в химической кинетике. Для рассмотрения поведения системы (X, 11) при больших отклонениях от состояния колебательного равновесия используется фазовая плоскость (x, y), и система приводится к одному уравнению первого порядка (X,2), которое для данного случая принимает вид

$$\frac{dx}{dy} = \frac{k_1 ax - k_2 xy}{k_2 xy - k_3 y}, \qquad (X,16)$$

или

$$\frac{k_2 x - k_3 a}{x}\, dx = \frac{k_1 a - k_2 y}{y}\, dy.$$

Так как переменные разделяются, то уравнение легко решается в квадратурах. Интегралы его представляются на фазовой плоскости замкнутыми кривыми, окружающими состояние равновесия. Отсюда следует, что при любых амплитудах решения системы являются периодическими функциями времени. Используя механическую аналогию, можно сказать, что система консервативна. Однако достаточно ввести малые добавочные члены (аналогичные диссипативным членам в механике), чтобы положение равновесия из центра превратилось в устойчивый или неустойчивый фокус, т. е. система перестала быть консервативной.

В химической кинетике такие добавочные члены могут происходить от неучтенных в основной схеме химических реакций различного характера. Если добавочные члены превращают центр в устойчивый фокус, то колебания оказываются затухающими. В таких случаях колебательное протекание реакции не имеет существенного значения: оно только меняет характер процесса установления равновесия. Напротив, превращение центра в неустойчивый фокус означает самопроизвольную раскачку колебаний. В этом случае, даже если система была искусственно приведена в состояние равновесия, любое сколь угодно малое возму-

щение должно вызвать колебания нарастающей амплитуды. Физически амплитуда колебаний не может неограниченно нарастать: она ограничивается законами сохранения. Поэтому, если принятая математическая схема адэкватно описывает физическую картину явлений, то возникновение неустойчивого фокуса должно привести к рождению предельного цикла. Одна из замкнутых интегральных кривых, существовавших на фазовой плоскости для консервативной системы, превращается при этом в предельный цикл. Раскачка колебаний приводит к тому, что амплитуда их асимптотически стремится к амплитуде автоколебания, описываемого на фазовой плоскости предельным циклом.

Так как в системе уравнений (X,11) мы не учитывали выгорание исходного вещества, то эта система не обеспечивает выполнения законов сохранения. Для системы такого рода не исключена возможность, что после введения малых добавочных членов решения ее будут формально описывать колебания с неограниченно нарастающей амплитудой. Это будет означать, что в действительности нарастание амплитуды ограничивается только выгоранием исходного вещества. Но в замкнутой системе процесс вообще не может продолжаться неограниченно: предел его протеканию дается израсходованием исходного вещества. Поэтому проблема автоколебаний приобретает гораздо более общий характер при рассмотрении стационарного протекания реакции в проточной системе, чем мы займемся ниже.

Для системы (X,11) влияние малых добавочных членов было исследовано Сальниковым совместно с нами [7]. При этом оказалось, что все члены, пропорциональные нулевым и первым степеням x и y, могут привести только к затуханию колебаний. Зато положительные квадратичные члены (пропорциональные x^2 и y^2) могут при определенных условиях привести к превращению центра в неустойчивый фокус, т. е. к раскачке колебаний. Анализ методами нелинейной теории показал, что при этом могут быть построены решения, у которых амплитуда стремится к конечному предельному значению даже и без учета выгорания исходного вещества. Таким образом, впервые было доказано существование химических автоколебаний. В данной конкретной схеме автоколебания оказались связанными с квадратичным автокатализом.

В реальных условиях важнейшие поправки к идеализированной схеме (X,11) должны вызываться отступлением от изотермичности. Реакции, входящие в схему, обладают тепловым эффектом. В конкретном случае окисления углеводородов, как и в большинстве других приложений, они экзотермичны. Выделение тепла приводит к повышению температуры, которое ускоряет реакции. Следовательно, эффект неизотермичности для экзотермических реакций аналогичен квадратичному автокатализу и может привести к раскачке колебаний и к автоколебаниям. Но

математическое описание этого случая сложнее. В самом деле, если кинетика реакций зависит от двух концентраций x и y и температуры, то она описывается системой трех дифференциальных уравнений. При этом характеристическое уравнение оказывается кубическим и классификация особых точек усложняется.

Квазикаталитические реакции в жидкой фазе

В связи с биологическими применениями особый интерес представляет разыскание гомогенных химических колебаний в жидкой среде. Возможность наблюдения подобных явлений в замкнутой системе облегчается, если речь идет о колебаниях гомогенного катализатора, присутствующего в системе в малой концентрации. Пусть каталитическая реакция идет в две стадии: в первой из них катализатор реагирует с исходным веществом и теряет свою активность, а во второй стадии происходит регенерация катализатора. При простой кинетике обеих стадий устанавливается стационарная концентрация активного катализатора. Если же кинетика оказывается сложной, то возможна запаздывающая регенерация катализатора, что приведет к колебательному изменению его концентрации.

Подобного рода колебательные реакции мы предлагаем называть квазикаталитическими, в отличие от нормальных каталитических реакций со стационарной концентрацией катализатора. Если какая-либо из стадий имеет пороговый характер, то колебания могут быть релаксационными и в замкнутой системе. Конечно, они сильно отличаются от указанных выше тривиально-релаксационных колебаний. При малой концентрации катализатора амплитуда квазикаталитических колебаний гораздо меньше, чем запас исходных веществ, что позволяет наблюдать в замкнутой системе очень большое число циклов. Наиболее изученный класс таких реакций — окисление органических кислот и их эфиров броматом в кислой среде, катализируемое ионами церия. Белоусов [8] обнаружил периодические изменения цвета раствора при окислении лимонной кислоты броматом в присутствии ионов церия. Жаботинский [9] подробно исследовал этот класс реакций и нашел в них ряд общих закономерностей. По предложенной им схеме первой стадией служит окисление броматом иона Ce^{3+} в Ce^{4+}, который во второй стадии окисляет субстрат. Первая стадия имеет автокаталитическую кинетику, а выделяющийся во второй стадии ион Br^- служит ингибитором для первой стадии, вследствие чего у нее возникает порог по концентрации Ce^{4+}. Цвет раствора зависит от окрашенного иона Ce^{4+}, что и позволило заметить колебательное изменение его концентрации. Форма колебательной кривой, показанная на рис. 33, характерна для релаксационных колебаний. Корзухин и Жаботинский [10] построили математическую модель, удовлетворительно описывающую зависимость

частоты и амплитуды колебаний от параметров системы. Система уравнений имеет вид:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1x_1x_2 - k_2x_1x_4 + k_7x_1,$$

$$\frac{dx_2}{dt} = -k_3x_1x_2 + k_4x_3,$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3x_1x_2 - k_4x_3,$$

$$\frac{dx_4}{dt} = k_5x_3 - k_6x_4,$$

где x_1, x_2, x_3, x_4 — концентрации активного промежуточного продукта первой стадии, ионов Ce^{3+}, Ce^{4+} и Br^- соответственно. Исследование этой системы проводилось при помощи электронной вычислительной машины.

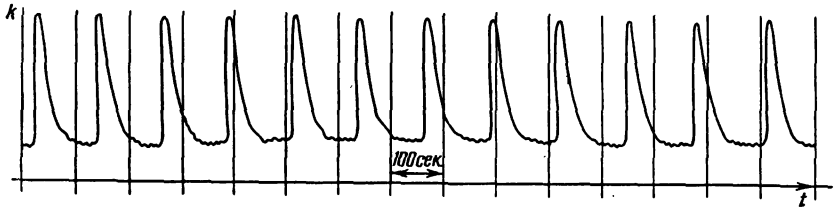


Рис. 33. Колебания концентрации окрашенного иона церия в растворе по Жаботинскому [9]
k — поглощение света в относительных единицах

В литературе в течение многих лет обсуждалось колебательное протекание реакции разложения перекиси водорода в присутствии иодата. Эту реакцию описали Брэй и ряд других исследователей [11]. Однако до сих пор не установлено с достоверностью, являются ли эти колебания кинетическими или они связаны с пересыщением при образовании пузырьков выделяющегося при реакции кислорода.

Изучение квазикаталитических реакций только начинается и пока ограничивается примерами, которые легко заметить по внешним признакам: изменению цвета или выделению пузырьков газа. Но квазикаталитический механизм представляется настолько простым и естественным, что можно ожидать гораздо более широкой его распространенности.

В частности, наиболее вероятным механизмом биологических ритмов нам представляются квазикаталитические ферментативные стадии. По общепринятой схеме Михаэлиса действие ферментов протекает в две стадии: образование комплекса фермент — субстрат и регенерация фермента из него. При сложной кинетике вторая стадия может проходить с запаздыванием; в этом случае

концентрации комплекса и свободного фермента окажутся уже не квазистационарными, как в первоначальной схеме Михаэлиса, а осциллирующими. Отыскание и изучение квазикаталитических периодических ферментативных реакций представляется нам одним из перспективных направлений дальнейшего развития биохимии.

Кинетические колебания при фотосинтезе

Очень важным примером изотермических химических колебаний являются, по-видимому, периодические явления при фотосинтезе. Чернавская и Чернавский [12] рассмотрели с этой точки зрения цикл темновых реакций фотосинтеза, который предложил Кэлвин [13]. В цикле участвуют сахаристые вещества с числом углеродных атомов в молекуле от трех до семи (триозы, тетрозы, пентозы, гексозы и гептозы). Если указывать это число нижним индексом, то схема процесса записывается так:

$$C_5 + C_1 + X \rightarrow 2C_3, \qquad (I)$$

$$2C_3 \rightarrow C_6, \qquad (II)$$

$$C_6 + C_3 \rightleftarrows C_4 + C_5, \qquad (III)$$

$$C_4 + C_3 \rightleftarrows C_7, \qquad (IV)$$

$$C_7 + C_3 \rightleftarrows 2C_5. \qquad (V)$$

Здесь X — переносчик водорода трифосфопиридиннуклеотид (ТПН); C_1 — углекислый газ; остальные символы — различные сахаристые вещества, причем буква C используется как вместо химического символа, так и для обозначения концентрации. Реакции (III—V) считаются обратимыми и для них используются условия химического равновесия. Выразив все концентрации, кроме C_3 и C_6 при помощи этих условий и приняв за постоянные некоторые концентрации, для которых получаются очень низкие степени, Чернавская и Чернавский приходят к следующей приближенной системе кинетических уравнений:

$$\frac{dC_3}{dt} \approx a_1 C_3^2 - a_2 C_3 C_6 + a_0,$$

$$\frac{dC_6}{dt} \approx b_1 C_3^2 - b_2 C_6^2 - b_3 C_3 C_6.$$

Здесь a и b — слабо меняющиеся величины, которые могут рассматриваться как константы. Эта система близко напоминает нашу систему (X,11), но в ней уже присутствуют положительные квадратичные члены. В соответствии с этим положение равновесия в широкой области значений констант обладает свойствами неустойчивого фокуса. Чернавская и Чернавский показали, что при

этом возникает предельный цикл, т. е. процесс принимает автоколебательный характер, что согласуется с экспериментальными данными.

Термокинетические колебания в замкнутой системе

Если в изотермических системах механизм обратной связи, необходимой для возникновения колебаний, может создаваться только химическим автокатализом, то для экзотермических реакций ту же роль может играть выделяющееся при реакции тепло. Тепло образуется в результате реакции и в то же время через повышение температуры ускоряет ее. Таким образом, тепло может выполнять функцию, совершенно аналогичную автокатализу. Отсюда следует, что сложные экзотермические реакции могут протекать периодически даже тогда, когда их кинетика и не имеет автокаталитического характера.

Рассмотрим простейшую модель такого рода. Пусть в реакции участвует промежуточный продукт X, который, однако, не является активным, т. е. не вызывает ускорения реакции. Химические уравнения имеют вид

$$A \rightarrow X, \qquad (I)$$

$$X \rightarrow B + Q, \qquad (II)$$

где Q — тепловой эффект реакции. Будем считать, что выделение тепла происходит только во второй стадии. Примем, что концентрация промежуточного продукта мала по сравнению с концентрацией исходного вещества, а, следовательно, в процессе колебания расходованием исходного вещества можно пренебречь. Изменение со временем концентрации промежуточного продукта x и температуры T описывается уравнениями

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C - k_2 x \equiv \Phi(x, T),$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{c_p \rho} k_2 x - \frac{\alpha S}{c_p \rho \omega}(T - T_0) \equiv \Psi(x, T). \qquad (X, 17)$$

Здесь $k_1 C$ — скорость первой стадии реакции, зависящая только от температуры и от концентрации исходного вещества C, которая полагается постоянной; α — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; S и ω — соответственно поверхность и объем реакционного сосуда. Из условий равновесия можно найти стационарную концентрацию промежуточного продукта:

$$x_s = \frac{k_1}{k_2} C \qquad (X, 18)$$

и выразить коэффициент теплоотдачи через разность температур:

$$\frac{\alpha S}{\omega} = \frac{Qk_2x_s}{T_s - T_0} = \frac{Qk_1C}{T_s - T_0}. \qquad (X, 19)$$

Индекс s относится к стационарному режиму. Производные, входящие в характеристическое уравнение (X,5), выразятся следующим образом:

$$\Phi_X = -k_2,\ \Phi_T = C\frac{dk_1}{dT} - x\frac{dk_2}{dT},$$

$$\Psi_X = \frac{Q}{c_p\rho}k_2,\ \Psi_T = \frac{1}{c_p\rho}\left(Qx\frac{dk_2}{dT} - \frac{\alpha S}{\omega}\right),$$

причем все величины относятся к состоянию равновесия. Используя соотношения (X,18) и (X. 19), получаем

$$\Phi_T = k_1C\left(\frac{d\ln k_1}{dT} - \frac{d\ln k_2}{dT}\right),$$

$$\Psi_T = \frac{Qk_1C}{c_p\rho}\left(\frac{d\ln k_2}{dT} - \frac{1}{T_s - T_0}\right).$$

Положение равновесия типа седла получится, если выполнено условие (X,7), которое для данной системы принимает вид:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} > \frac{1}{T_s - T_0}. \qquad (X, 20)$$

Мы видим, что неустойчивость типа седла определяется первой стадией реакции. Если скорость этой стадии зависит от температуры, по закону Аррениуса, с энергей активации E_1, то

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{E_1}{RT^2}$$

и условие (X,20) принимает вид

$$T_s - T_0 > \frac{RT_s^2}{E_1}. \qquad (X,21)$$

Если от разности температур $T_s - T_0$ вернуться обратно к коэффициенту теплоотдачи α, согласно формуле (X, 19), то условие неустойчивости типа седла примет вид

$$\frac{E_1}{RT_s^2}\frac{Q}{\alpha}k_1C\frac{\omega}{S} > 1.$$

Выразив коэффициент теплоотдачи через критерий Нуссельта, легко убедиться, что левая часть этого неравенства отличается от критерия теплового взрыва δ (см. главу VII) только численными множителями порядка единицы, зависящими от распределения температур в реакционном сосуде. Условие (X,21) можно рас-

сматривать как условие теплового взрыва, выраженное через максимальный предвзрывной разогрев в стационарном режиме. Таким образом, седлообразная неустойчивость представляет собой просто тепловой взрыв, определяемый кинетикой первой стадии реакции. Хотя тепло выделяется во второй стадии, но кинетика суммарного процесса при квазистационарной концентрации промежуточного продукта всецело определяется первой стадией. От кинетики второй стадии может зависеть только неустойчивость фокуса или узла, возникающая при выполнении условия (X, 10), которое для данного случая принимает вид

$$\frac{Qk_1C}{c_p\rho}\left(\frac{d\ln k_2}{dT}-\frac{1}{T_s-T_0}\right)>k_2. \qquad (X, 22)$$

Если кинетика второй стадии удовлетворяет закону Аррениуса с энергией активации E_2, то это условие принимает вид:

$$\frac{k_1}{k_2}\frac{QC}{c_p\rho}\left(\frac{E_2}{RT_s^2}-\frac{1}{T_s-T_0}\right)>1. \qquad (X, 22а)$$

Условие (X,22) невыполнимо, если

$$\frac{d\ln k_2}{dT}<\frac{1}{T_s-T_0}. \qquad (X, 23)$$

Меняя при прочих равных условиях интенсивность теплоотвода в окружающую среду, можно тем самым изменять величину разогрева T_s-T. Если при этом условие теплового взрыва (X,20) будет достигнуто раньше, чем нарушится неравенство (X,23), то мы не будем наблюдать никакой неустойчивости, кроме теплового взрыва.

Неустойчивость узла или фокуса может проявляться только тогда, когда она возникает при меньших разогревах, чем тепловой взрыв. Из сопоставления неравенств (X,20) и (X,23) видно, что для этого вторая стадия реакции должна зависеть от температуры сильнее, чем первая, т. е. при законе Аррениуса

$$E_2>E_1.$$

Хотя мы и не пользовались методом разложения экспонента, но вид полученных выражений указывает на то, что безразмерную разность температур целесообразно определить так, как это делалось в указанном методе. Но так как в задаче фигурируют две энергии активации, то мы введем две безразмерные величины:

$$\theta(E_1)=\frac{E_1}{RT_s^2}(T-T_0),$$

$$\theta(E_2)=\frac{E_2}{RT_s^2}(T-T_0). \qquad (X, 24)$$

Тогда условие неустойчивости седла (X,21) примет простой вид:

$$\theta_s(E_1) > 1,$$

а условие неустойчивости узла или фокуса (X,22а) запишется как

$$\frac{k_1}{k_2}\left[\theta_m(E_2) - \frac{\theta_m}{\theta_s}\right] > 1.$$

θ_s и θ_m получаются подстановкой в формулы (X,24) соответственно $T = T_s$ и $T = T_m$, где

$$T_m = \frac{QC}{c_p\rho} + T_0$$

— максимальная температура адиабатической реакции. Отношение θ_m/θ_s не зависит от того, какая из энергий активации входит в определение θ. Если особая точка является фокусом, то частота малых колебаний вокруг нее найдется из формулы (X, 9) как

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{4k_1k_2\left[\theta_m(E_2) - \theta_m(E_1)\right] - \left\{k_2 + k_1\left[\theta_m(E_2) - \frac{\theta_m}{\theta_s}\right]\right\}^2}. \qquad (X, 25)$$

Положение равновесия является фокусом, если выражение, стоящее под корнем положительно, и узлом, если оно отрицательно. В первом случае неустойчивость колебательная. Во втором случае вопрос о характере нелинейной неустойчивости требует специального исследования нелинейными методами, так как неустойчивый узел может быть окружен предельным циклом. Мы видим, что если энергия активации второй стадии и адиабатический разогрев достаточно велики, то вполне возможно возникновение термокинетических колебаний в области температур, где скорости первой и второй стадий не слишком сильно различаются.

Термокинетические колебания в проточных системах

Возможности возникновения химических колебаний существенно расширяются при переходе к проточным системам. В замкнутой системе термокинетические колебания нам удалось получить только для сложной реакции, в которой участвовал промежуточный продукт X. Это объяснялось тем, что для колебательного процесса необходимо возобновление расходуемого продукта, что в замкнутой системе возможно только посредством его образования из исходных веществ.

В проточной системе расходуемое на реакцию вещество непрерывно возобновляется поступающим потоком. Это делает возмож-

ными термокинетические колебания и при простой кинетике реакции. Точное рассмотрение устойчивости и колебаний в проточных системах с учетом неоднородности концентраций и температур потребовало бы анализа системы уравнений в частных производных. Чтобы избежать этого, обычно рассматривают два идеализированных предельных случая, которые называют реакторами идеального смешения и идеального вытеснения.

Предельный случай идеального смешения совпадает с приближением гомогенной реакционной зоны, с которым мы уже имели дело в теории горения. Этот случай осуществляется для гомогенных реакций в турбулентном реакторе, а для контактных процессов (гетерогенный катализ) — в псевдоожиженном (кипящем) слое. В предельном случае идеального вытеснения исходная смесь не перемешивается с продуктами реакции и состав ее меняется только по мере протекания реакции. Такой режим мог бы осуществляться в ламинарном потоке, который в технических приложениях, как правило, не используется. В обоих указанных приближениях не учитывается неравномерность концентраций и темпертур в поперечном направлении, т. е. используются средние значения этих величин по сечению.

В случае идеального вытеснения реакция протекает точно так же, как и в замкнутом объеме. Новые и интересные явления возникают в случае идеального смешения (гомогенной реакционной зоны), к рассмотрению которого мы и обратимся. Концентрация и температура меняются здесь не только вследствие реакции и теплоотвода, но и за счет поступления вещества и тепла со входящим и уноса их с уходящим потоками.

УСТОЙЧИВОСТЬ И КОЛЕБАНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Система уравнений гомогенной реакционной зоны (реактора идеального смешения) для простой кинетики, в которой не участвуют промежуточные продукты, может быть записана в виде

$$\frac{dC}{dt} = b(C_0 - C) - kF(C) \equiv \Phi(C, T),$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_p \rho}[QkF(C) - h(T - T_0)] \equiv \Psi(C, T). \qquad (X, 26)$$

Здесь C — концентрация вещества, от которой зависит кинетика реакции, k — константа скорости реакции, которая полагается зависящей только от температуры, $F(C)$ — функция, выражающая зависимость скорости реакции от концентрации исходного

вещества *. Коэффициент b описывает скорость поступления вещества в реактор и уноса продуктов из реактора:

$$b = \frac{v}{L},$$

где v — линейная скорость потока, L — длина реактора. По физическому смыслу b есть обратная величина времени пребывания смеси в реакторе **:

$$b = \frac{1}{\tau}.$$

Коэффициент h описывает как теплоотдачу, так и унос тепла выходящим потоком. Если температура входящего потока отличается от температуры окружающей среды, куда происходит теплоотдача, то под T_0 подразумевается средняя взвешенная из этих температур, которая определяется равенством

$$h(T - T_0) = \frac{\alpha S}{\omega}(T - T') + b(T - T'')c_p\rho,$$

где S — поверхность теплоотдачи, ω — объем реактора, α — коэффициент теплоотдачи. Отсюда

$$h = \frac{\alpha S}{\omega} + b\overline{c_p\rho},$$

$$T_0 = \frac{\frac{\alpha S}{\omega}T' + bT''\overline{c_p\rho}}{\frac{\alpha S}{\omega} + b\overline{c_p\rho}}.$$

Здесь T' — температура окружающей среды, T'' — температура поступающего потока.

Система уравнений гомогенной реакционной зоны (X, 26) аналогична термокинетической системе (X, 17). Разница заключается только в том, что термокинетическая система описывала колебания малой концентрации промежуточного продукта на фоне большой концентрации исходного вещества, расходованием которого можно было бы пренебречь. Система же (X, 26) описывает колебания концентрации самого исходного вещества, расходование которого восполняется подачей его в реактор.

Таким образом, первое необходимое условие для возможности колебаний,— более сильная температурная зависимость второй стадии — в проточной системе удовлетворяется тождественно.

---

* Если в реакции участвуют несколько веществ, связанных стехиометрическими соотношениями, и состав исходной смеси близок к стехиометрическому, то вид уравнений не меняется.

** Вследствие термического расширения и изменения числа молей при реакции величина v для выходящего потока другая, чем для входящего, но произведение $w = v\rho$ (массовая скорость) меняется только вследствие реакции

$$b = \frac{w}{L\rho} = \frac{w}{\int \rho\, dL}.$$

Другим замечательным свойством реактора идеального смешения является полная аналогия первого из уравнений с уравнением диффузионной кинетики. Если использовать систему (X, 26) для нахождения стационарных состояний, то для определения концентрации C реагирующего вещества в реакторе получится уравнение

$$b(C_0 - C) = kF(C), \qquad (X,27)$$

отличающееся от уравнения равнодоступной поверхности (II, 2) только тем, что в нем вместо коэффициента массоотдачи β фигурирует b — обратное время пребывания смеси в реакторе. Нужно, впрочем, отметить, что эта аналогия является полной только в случаях одного реагирующего вещества или стехиометрической смеси. Если в реакции участвует несколько веществ, поступающих в реактор, то условие стехиометрии потоков (II, 42) уже не осуществляется и кинетические уравнения усложняются. Мы ограничимся рассмотрением случаев, когда скорость реакции может быть представлена как функция от одной переменной концентрации. Сюда относятся случаи реакций с участием только одного исходного вещества, стехиометрической исходной смеси, а также случай, когда одно из исходных веществ находится в очень малой концентрации. Это вещество можно называть лимитирующим, но в отличие от диффузионной кинетики понятие лимитирующего вещества имеет здесь уже не точный, а приближенный смысл. Если найти стационарную концентрацию реагирующего вещества из алгебраического уравнения (X, 27) и подставить во второе уравнение системы (X, 26), то получится то же уравнение, каким мы пользовались в главе IX при рассмотрении теплового режима гетерогенных экзотермических реакций. Таким образом, все результаты предыдущей главы, касающиеся стационарных тепловых режимов, остаются в силе и для реактора идеального смешения. Но в теории теплового режима гетерогенных экзотермических реакций мы не вводили в рассмотрение нестационарные и, в частности, колебательные процессы, что практически оправдано, так как большая тепловая инерция катализатора делает подобные процессы мало вероятными. Напротив, в гомогенном реакторе идеального смешения возможность колебательной неустойчивости ничем не исключается, и мы должны подвергнуть систему (X,26) полному анализу на устойчивость. Анализ аналогичен проделанному выше для термокинетической схемы. За переменную X выбираем концентрацию C, за Y — температуру T. В этом случае

$$\Phi_C = -\left(b + k\frac{dF}{dC}\right), \quad \Phi_T = -F\frac{dk}{dT}, \qquad (X,28)$$

$$\Psi_C = \frac{Q}{c_p\rho}\, k\, \frac{dF}{dC}, \qquad \Psi_T = \frac{1}{c_p\rho}\left[QF\frac{dk}{dT} - h\right].$$

Условие возникновения неустойчивости седла (X, 7) принимает вид:

$$-QkF\frac{dk}{dT}\frac{dF}{dC}>\left(b+k\frac{dF}{dC}\right)\left(h-QF\frac{dk}{dT}\right),$$

или

$$QbF\frac{dk}{dT}>h\left(b+k\frac{dF}{dC}\right). \qquad (X, 29)$$

Удобно выразить h из условия равновесия

$$h=\frac{QkF}{T_s-T_0}. \qquad (X, 30)$$

где T_s — температура стационарного режима. Подстановка этого выражения в условие (X, 29) дает условие неустойчивости типа седла в виде

$$(T_s-T_0)\frac{d\ln k}{dT}>1+\frac{k}{b}\left(\frac{dF}{dC}\right)_{C=C_s}. \qquad (X, 31)$$

В отличие от термокинетической системы сюда входит температурная зависимость основной реакции.

Если зависимость скорости реакции от температуры выражается законом Аррениуса, то условие (X, 30) примет вид

$$\frac{E}{RT_s^2}(T_s-T_0)>1+\frac{k}{b}\left(\frac{dF}{dC}\right)_{C=C_s} \qquad (X, 32)$$

Аналогично диффузионной кинетике можно и здесь выделить предельные области.

При $b\gg k$ имеем область малого времени пребывания, аналогичную кинетической области. В этой области условие седлообразной неустойчивости совпадает с условием теплового взрыва:

$$\theta_s=\frac{E}{RT_s^2}(T_s-T_0)>1. \qquad (X, 33)$$

Разница только в том, что вместо начальной температуры T_0 в множитель E/RT^2 входит температура стационарного режима T_s. Это объясняется тем, что при выводе разность T_s-T_0 не полагалась малой и не использовался метод разложения экспонента. Зато здесь мы не могли учесть распределение температур по сечению, которое в теории теплового взрыва давало дополнительные численные множители порядка единицы.

При $b\ll k$ имеем область большого времени пребывания, аналогичную диффузионной области. Здесь глубина превращения перестает зависеть от температуры. При достаточно больших временах пребывания неустойчивость типа седла исчезает.

Нетрудно преобразовать условие седлообразной неустойчивости так, чтобы в него входила стационарная концентрация в реак-

торе C_s. Для этого достаточно выразить отношение k/b из уравнения для стационарной концентрации (X, 27) и подставить в условие (X, 31). Тогда оно примет вид

$$\frac{E}{RT_s^2}(T_s - T_0) > 1 + (C_0 - C_s)\frac{d\ln F}{dC}. \qquad (X, 34)$$

Еще более удобная и наглядная форма условия (X, 34) получится, если ввести глубину превращения η, которой мы уже пользовались в главе VI:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0}.$$

Для реакции порядка m

$$F(C) = C^m,$$
$$\frac{dF}{dC} = m\,\frac{F}{C}$$

и условие (X, 34) может быть записано в виде

$$\frac{E}{RT_s^2}(T_s - T_0) > 1 + m\,\frac{C_0 - C}{C}, \qquad (X, 34а)$$

или

$$\frac{E}{RT_s^2}(T_s - T_0) > 1 + m\,\frac{\eta}{1-\eta}. \qquad (X, 34б)$$

Тот же результат получится и для произвольного вида кинетики, если рассматривать m как эффективный порядок реакции

$$m = \frac{d\ln F}{d\ln C}.$$

При малой глубине превращения ($C \approx C_0$) условие (X, 34) сводится к условию теплового взрыва. Это согласуется с предшествующими результатами, так как малая глубина превращения достигается при малом времени пребывания ($b \gg k$). При глубинах превращения, близких к единице, неустойчивость вообще отсутствует. Явления неустойчивости, отличающиеся от обычного теплового взрыва, возможны только при конечных глубинах превращения в полной аналогии с результатами гл. IX, где подобные явления имели место только на промежуточных тепловых режимах.

Условие неустойчивости в форме (X, 34) широко использовано в ряде работ Борескова, Слинько и их сотр. [14—18]. Эти авторы считают, что для процессов гетерогенного катализа высокая теплоемкость катализатора приводит к затуханию всех возможных колебаний и, следовательно, вопрос об устойчивости исчерпывается анализом неустойчивости типа седла.

Для реакции первого порядка

$$\frac{dF}{dC} = 1.$$

В этом простейшем случае условие седлообразной неустойчивости (X, 32) принимает простой вид:

$$\frac{E}{RT_s^2}(T_s - T_0) > 1 + \frac{k}{b}. \qquad (X, 35)$$

Если заменить обратное время пребывания b на коэффициент массоотдачи β, то полученное выражение совпадает с критерием (IX, 47), который мы получили в предыдущей главе квазистационарным методом для теплового режима поверхности. Как мы видели, задачи о реакции на поверхности и о гомогенной реакционной зоне математически тождественны и отличаются только заменой β на b. Таким образом, полученный результат означает, что для реакции первого порядка неустойчивость типа седла имеет чисто квазистационарный характер. Этот вывод остается справедливым и для любой другой кинетики реакции, как легко убедиться посредством сопоставления условий (X, 29) и (IX, 53), которые отличаются, как и исходные уравнения, только заменой α на h и β на b.

Можно рассматривать процесс развития седлообразной неустойчивости как нарушение теплового равновесия, при котором концентрация реагирующего вещества меняется квазистационарным образом; полученный в этом допущении критерий (IX, 53) оказывается тождественным с точным критерием (X, 29). Поэтому мы предлагаем называть седлоообразную неустойчивость к в а з и с т а ц и о н а р н о й. В отличие от нее остальные виды неустойчивости мы будем называть с у щ е с т в е н н о н е с т а ц и о н а р н ы м и. К ним относятся неустойчивость узлов и фокусов, или, как иногда выражаются, неустойчивость «неседел». Существенно нестационарная неустойчивость в очень многих случаях оказывается колебательной. Для фокуса уже при малых отклонениях от положения равновесия процесс имеет колебательный характер, неустойчивый же узел может быть окружен устойчивым предельным циклом, что также приводит к колебаниям.

Перейдем к рассмотрению критерия существенно нестационарной неустойчивости. В общем виде этот критерий дается формулой (X, 10), если одновременно не выполнено условие квазистационарной неустойчивости. Подстановка в формулу (X, 10) выражений Φ_c и Ψ_T из (X, 28) позволяет после простых преобразований получить условие существенно нестационарной неустойчивости для реактора идеального смешения в виде

$$QF\frac{dk}{dT} > h + c_p\rho\left(b + k\frac{dF}{dC}\right). \qquad (X, 36)$$

В этой формуле, как и в предшествующих, значения функции F и производной dF/dC берутся для $C = C_s$. Если одновременно выполнено условие (X, 29), то неустойчивость будет квазистационарной. Чтобы выяснить, когда существенно нестационарная неустойчивость дает что-либо новое, необходимо сравнить оба критерия. Тем самым будет, в частности, решен и вопрос о возможности колебаний.

Для удобства сравнения выразим h через разность температур по формуле (X, 30), после чего условие (X, 36) может быть записано в виде

$$(T_s - T_0)\frac{d\ln k}{dT} > 1 + (T_s - T_0)\frac{c_p\rho}{Q}\frac{b}{kF}\left(1 + \frac{k}{b}\frac{dF}{dC}\right), \quad (X.\ 37)$$

где T_s — температура стационарного режима. Удобно ввести, кроме того, адиабатическую температуру реактора T_{ad}, определенную соотношением

$$\frac{QC_0}{c_p\rho} = T_{ad} - T_0. \quad (X, 38)$$

Это та температура, которая установилась бы в реакторе, заполненном реагирующей смесью и отключенном от всякого обмена теплом и веществом, если бы реакция в нем прошла до конца, т. е. до полного исчерпания реагирующего вещества. Условие (X, 37) запишется теперь как

$$(T_s - T_0)\frac{d\ln k}{dT} > 1 + \frac{T_s - T_0}{T_{ad} - T_0}\frac{bC_0}{kF}\left(1 + \frac{k}{b}\frac{dF}{dC}\right). \quad (X.\ 39)$$

Из сопоставления с формулой (X,31) видно, что существенно нестационарная неустойчивость возможна при малых значениях величины

$$\frac{T_s - T_0}{T_{ad} - T_0}\frac{bC_0}{kF}.$$

При помощи уравнения (X,27) можно ввести в условие (X, 39) глубину превращения. Выразив отношение b/kF через разность концентраций, приведем условие (X, 39) к виду

$$(T_s - T_0)\frac{d\ln k}{dT} > 1 + \frac{T_s - T_0}{T_{ad} - T_0}\frac{C_0}{C_0 - C_s}\left[1 + (C_0 - C_s)\frac{d\ln F}{dC}\right]. \quad (X.\ 40)$$

Теперь удобно ввести глубину превращения:

$$\eta = \frac{C_0 - C_s}{C_0} = 1 - \frac{C_s}{C_0}$$

и записать условие (X, 40) как

$$\frac{E}{RT_s^2}(T_s - T_0) > 1 + \frac{T_s - T_0}{T_{ad} - T_0}\left(\frac{m}{1-\eta} + \frac{1}{\eta}\right), \qquad (X, 41)$$

где m — эффективный порядок реакции:

$$m = \frac{d \ln F}{d \ln C}. \qquad (X, 42)$$

Для того чтобы существенно нестационарная неустойчивость не перекрывалась квазистационарной, одновременно должно быть выполнено условие:

$$\frac{T_s - T_0}{T_{ad} - T_0}\left(\frac{m}{1-\eta} + \frac{1}{\eta}\right) < m\ \frac{\eta}{1-\eta}, \qquad (X, 43)$$

которое следует из сопоставления с формулой (X, 31). Самовозбуждение колебаний возможно только при выполнении обоих условий (X,41) и (X,43). Очевидно, этого не может быть ни в том случае, когда глубина превращения близка к нулю, ни когда она близка к единице. Таким образом, в рассматриваемой задаче колебания существенно связаны с конечной глубиной превращения. Физический механизм подобных колебаний можно пояснить следующим образом: повышение температуры увеличивает скорость реакции, но это приводит к выгоранию исходного вещества, которое не успевает восполняться поступлением его в реактор. Происходящее от этого уменьшение концентрации понижает скорость реакции, что приводит к падению температуры до тех пор, пока скорость реакции не понизится настолько, что исходное вещество начнет накапливаться в реакторе. После этого увеличение концентрации приведет вновь к повышению скорости реакции и температуры и т. д. Ясно, что такой механизм может действовать только при конечной глубине превращения.

Дальнейший вывод из критериев (X,41) и (X,43) заключается в том, что колебания возможны, если стационарный разогрев реактора $T_s - T_0$ удовлетворяет неравенствам

$$T_{ad} - T_0 > T_s - T_0 > \frac{RT_s^2}{E}. \qquad (X, 44)$$

Величина $T_{ad} - T_0$ имеет совершенно различную природу для гомогенных и гетерогенных процессов. В случае гомогенных реакций она имеет такой же смысл, как и в теории горения: это адиабатический разогрев, определяемый теплоемкостью самой реагирующей смеси. При этом для выполнения первого из неравенств (X,44) необходимым и достаточным условием является внешнее охлаждение реакционной зоны *. В автотермических

* Внешнее охлаждение тем существеннее понижает разогрев реакционной зоны в сравнении с адиабатическим, чем меньше плотность реагирующе-

процессах, где рабочая температура близка к адиабатической, колебательная неустойчивость не должна проявляться. Значительно более жесткий характер приобретают условия возможности колебательной неустойчивости для процессов гетерогенного катализа. Здесь величина $T_{ad} - T_0$ определяется суммарной объемной теплоемкостью реакционной зоны, включающей теплоемкость самого слоя катализатора.

Только что развитые соображения относительно колебательной неустойчивости химического реактора справедливы, конечно, только для реакций с простой кинетикой. Если в реакции участвуют промежуточные продукты, концентрация которых меняется существенно нестационарным образом, то и в проточных системах могут возникать рассмотренные выше кинетические и термокинетические колебания. Применением полученных результатов к процессам гетерогенного катализа мы займемся ниже.

Автоколебания в гомогенном реакторе

В случаях, когда возможна существенно нестационарная неустойчивость, линейная теория не дает полного описания реального поведения системы. Необходимо дальнейшее исследование больших отклонений от состояния равновесия, которое может быть выполнено либо методами качественной теории, либо посредством численного интегрирования.

Если неустойчивость имеет колебательный характер, то физически очевидно, что нарастание амплитуды колебаний не может быть неограниченным. В самом деле, концентрация исходного вещества не может стать отрицательной и не может превысить свое начальное значение (т. е. глубина превращения должна лежать между нулем и единицей), чем и кладется естественный предел нарастанию амплитуды колебаний. Соответственно разогрев в гомогенном реакторе не может быть больше адиабатического. Отсюда следует, что колебательная неустойчивость должна приводить к автоколебаниям конечной амплитуды, которым на фазовой плоскости отвечает предельный цикл.

Само по себе существование автоколебаний с физической точки зрения представляется, таким образом, тривиальным. Однако весьма важен вопрос об их амплитуде. Наибольшая возможная амплитуда автоколебаний определяется, как мы только что видели, просто исчерпанием исходного вещества. Если нет других ограничивающих факторов, то неустойчивость приведет к тривиально-релаксационным колебаниям, о которых мы говорили

го вещества. Поэтому в соответствии с условиями (X, 43) или (X, 44), колебательная неустойчивость гораздо более вероятна для газовых, чем для жидкофазных реакций. И действительно, колебания температуры и скорости реакции наблюдались при полимеризации этилена в газовой фазе [20], но не обнаружены при полимеризации стирола в жидкой фазе.

выше. Разогрев и вызванное им самоускорение реакции будут в этом случае приводить к полному или почти полному выгоранию исходного вещества, за которым будет следовать наполнение реактора свежей смесью и новая вспышка. Разогрев, достигаемый при тривиально-релаксационных колебаниях, столь велик, что работа реактора в таком режиме едва ли может быть практически целесообразной, как из-за широкого диапазона изменений температуры, способствующего развитию нежелательных побочных реакций, так и из-за сопровождающих эти температурные скачки колебаний давления, нарушающих нормальное поступление смеси в реактор.

Тривиально-релаксационным колебаниям отвечают предельные циклы большой амплитуды. От них надо отличать циклы малой амплитуды, нарастание которой ограничивается уже не просто исчерпанием исходного вещества, но самой кинетикой реакций и условиями теплоотвода. Такие автоколебания мы называем кинетическими. Если неустойчивость приводит только к кинетическим автоколебаниям, то не исключена практическая допустимость работы реактора в автоколебательном режиме, что может существенно облегчить требования, предъявляемые к системе регулирования.

Для решения вопросов о существовании и амплитуде автоколебаний исследованию подвергается система нестационарных уравнений (X, 26). Такое исследование может быть выполнено для конкретных условий работы данного определенного реактора. Желательно, однако, выявить в общем виде характер параметров, влияющих на автоколебательный режим. Для этого необходимо преобразовать уравнения к безразмерному виду. Безразмерные переменные и параметры рассматриваемой задачи аналогичны тем, с которыми мы имели дело в теории горения.

Рассмотрим три различных метода введения безразмерной температуры. На первый взгляд простейший из них основывается на виде закона Аррениуса $k = ze^{-E/RT}$. Роль безразмерной температуры в этом методе играет величина

$$u = \frac{RT}{E}.$$

Преобразование второго уравнения системы (X, 26) к этой переменной дает

$$\frac{du}{dt} = \frac{QzC_0}{c_p\rho} e^{-1/u} F(C) - \frac{h}{c_p\rho}(u - u_0).$$

Из вида первого члена правой части явствует, что за безразмерную концентрацию в этом методе удобно принять величину

$$X = \frac{Qz}{c_p\rho} C.$$

После этого система безразмерных уравнений записывается в виде

$$\frac{dX}{dt'} = \Lambda (X_0 - X) - X_0 F(X)\, e^{-1/u},$$
$$\frac{du}{dt'} = X_0 F(X)\, e^{-1/u} - B(u - u_0), \qquad (X, 45)$$

где

$$\Lambda = \frac{b}{z};\ B = \frac{h}{c_p \rho z};\ t' = zt,$$

Решение зависит от четырех безразмерных параметров: Λ, B, X_0, u_0. Все четыре параметра существенно влияют на характер решения. Этот метод только кажется простым, а в действительности имеет много неудобств. Скорость реакции характеризуется здесь величиной z, которая представляет собой по существу константу скорости, экстраполированную к бесконечной температуре. Ввиду сильной зависимости скорости реакций от температуры значение константы скорости в реальных условиях реактора оказывается обычно на много порядков ниже. В расчет входят вследствие этого величины, выражаемые очень малыми или очень большими числами. Это не только неудобно для расчета, но и усложняет оценку полученных результатов. Амплитуда колебаний ни в переменной X, ни в переменной u не имеет прямого физического смысла. Одни и те же значения этих переменных для реакций с разными характеристиками отвечают процессам различного характера.

По виду предельного цикла, построенного в плоскости X, u, очень трудно заключить, изображает ли он тривиально-релаксационные или кинетические колебания. Параметры стационарного состояния реактора в изложенном методе в явном виде не фигурируют. Задача о нахождении стационарного режима не отделена здесь от анализа его устойчивости. На практике же параметры стационарного состояния реактора находятся обычным инженерным расчетом (составлением материального и теплового баланса), и при анализе устойчивости эту задачу следует считать уже решенной. Если проектируется новый реактор, то исходят из желаемой глубины превращения и оптимальной рабочей температуры внутри реактора, которая определяется химизмом процесса, возможностью побочных реакций и т. п. Начальные температура и концентрация, размеры реактора и условия теплообмена подбираются для обеспечения заданных условий в реакторе посредством инженерного расчета, методика которого хорошо известна. Если же речь идет об анализе устойчивости уже действующего реактора, то температура и состав смеси внутри него измеряются и контролируются непосредственно.

По изложенным причинам при рассмотрении вопросов устоичивости следует считать заданными не только концентрацию и температуру входящего потока C_0 и T_0, но и стационарные значения этих величин внутри реактора C_s и T_s. Во втором и третьем методах преобразования к безразмерным переменным, которые мы сейчас изложим, характеристики стационарного состояния будут полагаться известными и использоваться при определении безразмерных переменных и параметров.

Второй метод преобразования уравнений использует определение безразмерной температуры, принятое в методе разложения экспонента:

$$\theta = \frac{E}{RT_s^2}(T - T_s). \qquad (X, 46)$$

При этом, однако, нет необходимости прибегать к приближенному методу разложения экспонента. Экспоненциальный множитель преобразуется к переменной θ совершенно точно следующим образом:

$$e^{-\left(\frac{E}{RT} - \frac{E}{RT_s}\right)} = e^{\frac{\theta}{1+u_s\theta}}, \qquad (X, 47)$$

где $u_s = \frac{RT_s}{E}$. С этим преобразованием мы уже имели дело в формуле (VI,23а).

Экстраполяция к бесконечной температуре теперь не требуется. Константа скорости выражается через ее значение при стационарной температуре k_s:

$$k = k_s e^{\frac{\theta}{1+u_s\theta}}. \qquad (X, 48)$$

Вместо безразмерной концентрации удобно воспользоваться глубиной превращения:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0}. \qquad (X, 49)$$

В переменных θ, η система (X,26) принимает вид

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt'} &= e^{\frac{\theta}{1+u_s\theta}} \eta_s \frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} - \eta, \\ \frac{d\theta}{dt'} &= \theta_{ad}\eta_s e^{\frac{\theta}{1+u_s\theta}} \frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} - \theta_{ad}\eta_s\left(\frac{\theta}{\theta_s} + 1\right) \end{aligned}\right\}, \qquad (X, 50)$$

где

$$t' = bt;\ \theta_{ad} = \frac{E}{RT_s^2}(T_{ad} - T_s);\ \theta_0 = \frac{E}{RT_s^2}(T_s - T_0).$$

Ранее мы вводили глубину превращения η только как параметр для стационарного состояния; теперь величина η рассматривается как переменная, а параметр, который мы раньше называли η, будет обозначаться посредством η_s: η_s есть решение уравнения

$$\frac{k}{bC_0} F(\eta_s) = \eta_s. \qquad (X, 51)$$

В дальнейшем, так как в уравнения входит только отношение $F(\eta)$ к $F(\eta_s)$, можно считать $F(\eta)$ безразмерной функцией, отбрасывая в ее определении постоянный множитель. Так, для реакции порядка m:

$$F(\eta) = (1 - \eta)^m. \qquad (X, 52)$$

Решение, конечно, по-прежнему зависит от четырех параметров: θ_{ad}, θ_s, η_s, u_s, но эти параметры уже не являются равноправными. Существенно влияют на характер решения три основных параметра θ_{ad}, θ_s, η_s, параметр же u_s является второстепенным: влияние его сказывается только при больших амплитудах колебаний. Весьма ценные результаты могут быть получены, если для предварительного исследования положить, что $u_s \approx 0$, т. е. воспользоваться приближенным методом разложения экспонента. Этот метод может дать заметную ошибку только для колебаний очень большой амплитуды, которые можно рассматривать как тривиально-релаксационные. Для практически наиболее важных кинетических автоколебаний приближение разложения экспонента представляется вполне достаточным. В этом приближении уравнения принимают простой вид:

$$\frac{d\eta}{dt'} = \eta_s \frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} e^{\theta} - \eta,$$

$$\frac{d\theta}{dt'} = \eta_s \theta_{ad} \left[\frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} e^{\theta} - \frac{\theta}{\theta_s} - 1 \right]. \qquad (X, 53)$$

Переменная t' есть время, выраженное в долях от времени пребывания смеси в реакторе. Параметры η_s и θ_s выражают основные заданные характеристики реактора: степень превращения и стационарный разогрев. Параметр θ_{ad} зависит только от самой реакции; в него входят ее тепловой эффект и температурная чувствительность.

Переменная η может меняться в пределах от нуля до единицы. Амплитуда автоколебаний, выраженная в этой переменной, сразу показывает, какова их природа. Для тривиально-релаксационных автоколебаний амплитуда по η порядка единицы, для кинетических — гораздо меньше. Пределы изменения переменной θ не ограничены, и амплитуда колебания по этой переменной прямого физического смысла не имеет. Поэтому наиболее удобным нам представ-

ляется третий метод преобразования к безразмерным переменным, в котором роль безразмерной концентрации играет по-прежнему глубина превращения η, а роль безразмерной температуры — величина:

$$\vartheta = \frac{T - T_s}{T_{ad} - T_0} = \frac{c_p \rho}{QC_0}(T - T_s). \qquad \text{(X, 54)}$$

Для гомогенного реактора пределы ее изменения лежат в интервале от нуля до единицы. С приближением амплитуды колебаний как по η, так и по ϑ к единице колебания принимают тривиально-релаксационный характер. Таким образом, предельный цикл, построенный в плоскости ϑ, η, непосредственно характеризует природу автоколебаний.

Система (X,26) в переменных η, ϑ переходит в систему безразмерных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\eta}{dt'} &= \eta_s \frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} e^{\theta_{ad}\frac{\vartheta}{1+\varphi\vartheta}} - \eta, \\ \frac{d\vartheta}{dt'} &= \eta_s \frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} e^{\theta_{ad}\frac{\vartheta}{1+\varphi\vartheta}} - \eta_s\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} + 1\right), \end{aligned} \qquad \text{(X, 55)}$$

где $t' = bt$, а четыре параметра η_s, θ_{ad}, ϑ_0 и φ имеют следующий смысл:

$$\eta_s = \frac{C_0 - C_s}{C_0}; \quad \theta_{ad} = \frac{E}{RT_s^2}(T_{ad} - T_0); \quad \vartheta_0 = \frac{T_s - T_0}{T_{ad} - T_0}; \quad \varphi = \frac{T_{ad} - T_0}{T_s}.$$

Определение ϑ отличается от определения переменной ϑ обратным знаком, который выбран с тем, чтобы для экзотермической реакции все параметры были положительными. В приближении метода разложения экспонента можно пренебречь величиной $\varphi\vartheta$, что для колебаний не слишком большой амплитуды не даст большой ошибки. Целесообразно сначала исследовать общий характер решений в этом приближении, а потом уже ввести поправку на неточность метода разложения экспонента.

Все вопросы, кроме времени установления автоколебаний, могут быть решены построением интегральных кривых на фазовой плоскости η, ϑ. Для этой цели исключаем из системы (X,55) переменную t' и приводим систему к одному уравнению:

$$\frac{d\vartheta}{d\eta} = 1 - \frac{\eta - \eta_s\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} + 1\right)}{\eta - \eta_s \frac{F(\eta)}{F(\eta_s)} e^{\theta_{ad}\frac{\vartheta}{1+\varphi\vartheta}}}. \qquad \text{(X, 56)}$$

Для предварительного исследования поведения решения при не слишком больших амплитудах рекомендуется воспользоваться методом разложения экспонента, т. е. пренебречь величиной $\varphi\vartheta$, так как существенные свойства решения определяются тремя параметрами θ_{ad}, ϑ, η_s. Метод разложения экспонента может, в частности, облегчить разделение автоколебаний на кинетические и тривиально-релаксационные.

Критерии неустойчивости в переменных η, ϑ принимают следующий вид (для реакции порядка m).

Для неустойчивости типа седла (квазистационарной):

$$\theta_{ad}\vartheta_0 > 1 + m\frac{\eta_s}{1-\eta_s}$$

и для неустойчивости типа узла или фокуса (существенно нестационарной):

$$\theta_{ad}\vartheta_0 > 1 + \vartheta_0\left(\frac{m}{1-\eta_s} + \frac{1}{\eta_s}\right),$$

при одновременном соблюдении условия неперекрытия

$$\vartheta_0\left(\frac{m}{1-\eta_s} + \frac{1}{\eta_s}\right) < m\frac{\eta_s}{1-\eta_s}.$$

Отсюда следует, что существенно нестационарная (и, в частности, колебательная) неустойчивость возможна только в том случае, если

$$\theta_{ad} > \frac{m}{1-\eta_s} + \frac{1}{\eta_s}$$

и при этом величина ϑ_0 лежит в пределах

$$\frac{m\eta_s}{m\eta_s + 1 - \eta_s} > \vartheta_0 > \frac{1}{\theta_{ad} - \left(\frac{m}{1-\eta_s} + \frac{1}{\eta_s}\right)}.$$

В литературе имеется ряд расчетов колебаний в гомогенном реакторе идеального смешения. Наиболее полное исследование для реакции первого порядка провели Сальников и Вольтер [19]. В их статье можно найти также ссылки на предшествующую литературу. Сальников и Вольтер пользовались безразмерными уравнениями в виде (X, 45). Методами качественной теории дифференциальных уравнений они определили ход интегральных кривых и расположение предельных циклов на фазовой плоскости в переменных X, u (в наших обозначениях). Амплитуда автоколебаний не находилась, так что полученные результаты не позволяют провести разграничение между тривиально-релаксационными и кинетическими автоколебаниями. Как мы видели, в переменных X, u это и вообще затруднительно. Для полного решения задачи об относительной амплитуде и характере автоколебаний

в зависимости от параметров реактора желательно построить численными методами интегральные кривые в наиболее удобных переменных η, ϑ, что является задачей дальнейших исследований.

Вольтер с сотр. [20] наблюдал периодические изменения температуры в производственных условиях в реакторе полимеризации этилена. Он высказал вполне правдоподобную гипотезу, что эти колебания представляли собой кинетические автоколебания рассмотренного выше типа.

Устойчивость гетерогенного катализа

Для процессов гетерогенного катализа адиабатический разогрев $T_{ad} - T_0$ определяется суммарной теплоемкостью рабочей смеси и самого слоя катализатора. Если катализатор не выводится из реактора, то T_{ad} есть та температура, которая была бы достигнута в реакторе, заполненном при температуре T_0 катализатором и реагирующей смесью после полного отключения его от внешней среды и доведения реакции до конца. Ввиду высокой теплоемкости твердого катализатора адиабатический разогрев обычно оказывается малым; в противоположность гомогенным процессам он не больше, а даже гораздо меньше, чем стационарный разогрев $T_s - T_0$. Как видно из формулы (X, 43), в таких условиях трудно ожидать колебательной или вообще существенно стационарной неустойчивости. Как мы уже отмечали, Боресков и Слинько считают единственным возможным видом неустойчивости для гетерогенно-каталитических процессов квазистационарную неустойчивость.

Для реактора идеального вытеснения вопрос о квазистационарной неустойчивости, как было показано выше, исчерпывается критическими условиями воспламенения и потухания, рассмотренными в предыдущей главе. Этот вывод применим ко всем процессам с неподвижным слоем катализатора, где возможности продольного перемешивания крайне ограниченны.

Для процессов в кипящем (псевдоожиженном) слое Боресков и Слинько считают хорошим приближением модель реактора идеального смешения. При анализе теплового режима такой модели приходится ввести в рассмотрение три концентрации: в поступающем потоке C_0, в объеме реактора C и на поверхности катализатора C'. Эти концентрации связаны условиями постоянства потока:

$$b(C_0 - C) = \beta(C - C') = kF(C'). \qquad (X, 57)$$

Здесь b — обратное время пребывания газа в реакторе; β — коэффициент массоотдачи внутри реактора; k — константа скорости реакции на поверхности катализатора; функция F описывает кинетику этой реакции. Для любого заданного вида кинетики решение двух уравнений (X, 57) позволяет выразить концентрацию

на поверхности и скорость реакции через C_0. После этого тепловой режим и его квазистационарная неустойчивость исследуются методами, описанными в главе IX.

Рассмотрим в качестве простейшего примера реакцию первого порядка. В этом случае, как мы уже многократно видели,

$$C' = \frac{\beta}{k+\beta} C$$

и уравнение, связывающее C и C_0, принимает вид

$$b(C_0 - C) = \frac{k\beta}{k+\beta} C,$$

откуда

$$C = \frac{b(k+\beta)}{k(b+\beta)+b\beta} C_0, \quad C' = \frac{b\beta}{k(b+\beta)+b\beta} C_0.$$

Скорость реакции на поверхности выражается через C_0 как

$$W = kC' = \frac{kb\beta}{k(b+\beta)+b\beta} C_0. \qquad (X, 58)$$

Разделив числитель и знаменатель на $(b + \beta)$, можно записать этот результат в виде

$$W = \frac{k\beta^*}{k+\beta^*} C_0, \qquad (X, 59)$$

где

$$\beta^* = \frac{b\beta}{b+\beta}. \qquad (X, 60)$$

Таким образом, все результаты главы IX остаются полностью в силе, только с исправленным значением коэффициента массоотдачи β. Это значение получается по правилу сложения обратных величин из обратного времени пребывания смеси в реакторе b и коэффициента массоотдачи внутри реактора β. Можно записать формулу (X, 60) в виде

$$\frac{1}{\beta^*} = \frac{1}{\beta} + \frac{L}{v}, \qquad (X, 60а)$$

где L/v — время пребывания смеси в реакторе (L — длина реактора, v – скорость потока или $(\int \rho dL)/w$, где w – массовая скорость).

ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ И НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В СЛУЧАЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

До сих пор мы считали, что скорость реакции может быть представлена как произведение двух сомножителей, один из которых $k(T)$ зависит только от температуры, а другой $F(C)$ — только от концентрации. Рассмотрим теперь простейший и важнейший

класс процессов, в котором подобного рода разделение переменных не имеет места.

Пусть исходное вещество способно к двум параллельным реакциям, энергии активации которых E_1 и E_2, так же как и тепловые эффекты Q_1 и Q_2, сильно различаются. Так обстоит дело во многих практических важных процессах гомогенного [21] и гетерогенного [22] окисления органических веществ, где полезными являются продукты неполного («мягкого) окисления — ценные кислородсодержащие органические соединения. Параллельно с полезной реакцией может протекать конкурирующая вредная реакция полного («глубокого») окисления до CO_2 и H_2O. Тепловой эффект у реакции глубокого окисления всегда больше, чем у мягкого. Соотношение же между скоростями реакций и энергиями активации может быть различным для гомогенных и гетерогенных процессов, а у последних — зависеть от природы и свойств катализатора.

Для гетерогенного каталитического окисления углеводородов [22] катализаторами мягкого окисления являются окиси ванадия, вольфрама и молибдена, а для этилена также и металлическое серебро. Катализаторами глубокого окисления являются шпинели (хромиты меди, железа и магния), платина, медь. При окислении простейших углеводородов на катализаторах глубокого окисления в продуктах реакции, кроме углекислого газа и воды, обнаруживаются только следы альдегидов и совершенно отсутствуют окиси олефинов. На катализаторах же мягкого окисления полезная и вредная реакции протекают в области умеренных температур параллельно. Продукты неполного окисления прочно адсорбируются на поверхности катализатора и блокируют некоторые ее участки *, тормозя таким образом все реакции и прежде всего свое собственное окисление. Лишь при более высоких температурах адсорбированные продукты удаляются с поверхности, после чего наряду с параллельными реакциями начинают играть роль и последовательные. Протекание процессов гетерогенного каталитического окисления углеводородов может быть представлено схематически следующим образом.

При умеренных температурах (параллельные реакции):

$$УВ \rightarrow КС,$$

$$УВ \rightarrow CO_2 + H_2O,$$

при высоких температурах (последовательные реакции):

$$УВ \rightarrow КС \rightarrow CO_2 + H_2O,$$

* Кислородсодержащие продукты частично даже полимеризуются на поверхности, покрывая ее прочной пленкой.

где УВ — углеводород, КС — кислородсодержащие продукты мягкого окисления.

Будем считать продукты полезной реакции устойчивыми и не подвергающимися дальнейшему превращению и скорости реакций, зависящими только от одной концентрации исходного вещества C. Тогда задача по-прежнему сводится к анализу системы из двух уравнений с двумя независимыми переменными:

$$\frac{dC}{dt} = b(C_0 - C) - W(C, T) \equiv \Phi(C, T),$$
$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{c_p \rho}[q(C, T) - h(T - T_0)] \equiv \Psi(C, T), \qquad (X, 61)$$

где W — скорость расходования исходного вещества, q — скорость тепловыделения. Покажем, что и в этом более общем случае неустойчивость типа седла остается квазистационарной. Для этого заметим, что условие (X,7) для системы (X,61) принимает вид

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_C > \left(\frac{\partial q}{\partial C}\right)_T \frac{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_C}{b + \left(\frac{\partial W}{\partial C}\right)_T}, \qquad (X, 62)$$

где производные по температуре берутся при постоянной концентрации. Условие же квазистационарной неустойчивости по определению имеет вид

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_{C=C_s} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial T}\right)_C + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial C}\right)_T \frac{dC_s}{dT} > 0, \qquad (X, 63)$$

где производная берется не при постоянной, а при квазистационарной концентрации, которая определяется из условия

$$b(C_0 - C_s) = W(C_s, T). \qquad (X, 64)$$

Дифференцирование этого условия дает

$$-b\frac{dC_s}{dt} = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_C + \left(\frac{\partial W}{\partial C}\right)_T \frac{dC_s}{dT},$$

откуда

$$\frac{dC_s}{dT} = -\frac{\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_C}{b + \left(\frac{\partial W}{\partial C}\right)_T}.$$

Подставив это выражение в квазистационарное условие (X,63), получаем результат, тождественный с условием неустойчивост

типа седла (X, 62). Для двух параллельных реакций

$$W(C, T) = k_1 F_1(C) + k_2 F_2(C),$$

$$q(C, T) = Q_1 k_1 F_1(C) + Q_2 k_2 F_2(C),$$

где константы скорости k_1 и k_2 зависят от температуры по закону Аррениуса. Подстановка этих выражений в условие (X, 62) дает критерий неустойчивости типа седла в аналитической форме, который имеет довольно громоздкий вид и неудобен для вычислений. Однако только что приведенное доказательство квазистационарного характера этой неустойчивости позволяет решить задачу о неустойчивости типа седла гораздо более простым и удобным графическим путем. Решение уравнения (X, 64) для двух параллельных реакций имеет вид

$$C_s = \frac{b}{b + k_1 + k_2} C_0. \qquad \text{(X, 65)}$$

Подставив это значение концентрации в выражение $q(C, T)$, получаем квазистационарную скорость тепловыделения как функцию от одной переменной T. График этой функции качественно аналогичен кривой теплоприхода рис. 26 (стр. 393). По пересечениям ее с прямой теплоотвода находятся тепловые режимы и непосредственно видна неустойчивость типа седла.

Условие (X, 10) существенно нестационарной неустойчивости (типа узла или фокуса) для системы (X, 61) принимает вид

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_C - h > c_p \rho \left[b + \left(\frac{\partial W}{\partial C}\right)_T\right] \qquad \text{(X, 66)}$$

или, если выразить h через стационарный разогрев:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_C - \frac{q}{T_s - T_0} > c_p \rho \left[b + \left(\frac{\partial W}{\partial C}\right)_T\right]. \qquad \text{(X, 66а)}$$

В этой задаче число параметров уже столь велико, что дальнейшее исследование в общем виде приводит к довольно громоздким выражениям, которых мы здесь выписывать не будем.

Для реакций с более сложной кинетикой требуется анализ системы из более чем двух уравнений с соответствующим числом неизвестных, что не только усложняет вычисления, но и по существу представляет серьезную и интересную математическую задачу. Если же нельзя воспользоваться моделью идеального смешения, то возникает задача с пространственным распределением температуры и концентраций, т. е. при учете продольного перемешивания — система уравнений в частных производных, исследование которой еще значительно сложнее в математическом отношении.

Широкое развитие идей и методов автоматического регулирования, а также быстродействующих электронных вычислительных машин не может не оказать глубокого воздействия и на химическую технологию. В последние годы в связи с этим возникает новое научное направление, получившее название химической кибернетики. Основными для химической кибернетики являются две задачи: автоматизация управления химическими процессами и оптимизация этих процессов, т. е. нахождение наивыгоднейших условий их проведения.

Первая задача тесно связана с вопросами, рассмотренными в этой главе. Для автоматического поддержания заданного режима работы аппарата необходимо прежде всего знать, какова устойчивость этого режима, а в случае колебательной неустойчивости,— каков период возникающих колебаний. Везде, где это технологически и экономически целесообразно, следует, конечно, использовать возможности саморегулирования, т. е. работать на устойчивых режимах. Однако во многих случаях наивыгоднейшими оказываются именно неустойчивые режимы. Демонстративным примером являются процессы мягкого окисления органических веществ, где на нижнем устойчивом режиме скорость реакций недопустимо мала, а на верхнем устойчивом — велик выход нежелательных продуктов глубокого окисления (углекислого газа и воды). Одна из заманчивых задач химической кибернетики — проведение подобных процессов с принудительным регулированием на среднем неустойчивом температурном режиме для получения максимального выхода ценных продуктов неполного окисления. Конечно, круг вопросов, рассматриваемых в этом разделе химической кибернетики, гораздо шире содержания настоящей главы. Сюда входит анализ как более сложных технологических схем, например химического реактора с теплообменником [16], так и систем автоматического регулирования в сочетании с химическими процессами, на которые эти системы воздействуют.

Второй раздел химической кибернетики, занимающийся разысканием оптимальных условий проведения химического процесса, широко использует как классические методы вариационного исчисления, так и новейшие достижения современной математики — динамическое программирование и принцип максимума. В качестве простейшего примера можно указать уже упоминавшийся выше случай параллельных реакций с разными энергиями активации. При осуществлении подобного процесса в каталитическом реакторе идеального вытеснения выгодно повышать температуру катализатора вдоль слоя по мере выгорания исходного вещества. Оптимальное распределение температуры в слое для реакции получения окиси этилена рассчитано в работе Слинь-

ко с сотр. [23]. Следует отметить, что полное решение задачи об оптимизации очень во многих случаях требует учета также и экономических факторов. Рассмотрение этих вопросов выходит за рамки настоящей книги.

Для решения задач химической кибернетики предложены и рассматриваются в литературе два метода. Один из них — метод «черного ящика». В этом методе химический реактор характеризуется только внешними параметрами: тем, что в него поступает и что из него выходит. Механизм процессов, происходящих внутри реактора, умышленно не рассматривается. Оптимальные условия проведения процесса находят методом планируемого эксперимента: варьируя исходные параметры, регистрируют «отклик» системы, т. е. изменения результирующих параметров, и отсюда подбирают кратчайший путь, ведущий к оптимальному режиму. Для уменьшения числа опытов исходные параметры изменяются не по одному, а все сразу. При выборе кратчайшего пути удобно пользоваться геометрической аналогией, рассматривая параметры системы как координаты многомерного пространства и строя в этом пространстве поверхности равного отклика. Кратчайший путь пересекает каждую из таких поверхностей по нормали к ней.

Изложение метода планируемого эксперимента и обзор литературы по этому вопросу можно найти в статье Налимова [24]. Для проведения этого метода в производственных условиях может быть использована кибернетическая машина, выполняющая одновременно функции оптимизации и управления. Машина выводит систему на оптимальный режим и в дальнейшем автоматически его поддерживает. Заложенная в машину программа содержит только принятые критерии оптимальности. Никаких сведений о механизме процессов, протекающих внутри реактора, здесь не требуется, т. е. реактор рассматривается как «черный ящик»*. Достоинство метода состоит в том, что при успешном его осуществлении система должна стать устойчивой по отношению к изменениям качества сырья, состояния поверхности реактора или катализатора и других трудно контролируемых факторов, влияющих на протекание процесса; кибернетическая машина для каждых данных условий должна автоматически выводить систему на соответствующий им оптимальный режим.

Однако применение метода «черного ящика» в чистом виде к реальным химическим системам связано с определенными трудностями, коренящимися в многообразии параметров, влияющих на химический процесс, и в сложном характере их влияния. Так, малые примеси, иногда трудно доступные анализу, могут вызывать отравление катализатора или обрыв реакционных цепей.

* По курьезному совпадению один из авторов математического метода поверхностей отклика носит фамилию Бокс, что по-английски означает «ящик». Таким образом, «метод Бокса» и «метод черного ящика» оказались равнозначными как по звучанию, так и по существу.

Еще важнее то, что малое изменение внешних параметров может повести к резкой, подчас даже катастрофической перестройке режима; с такого рода критическими условиями мы многократно встречались в этой книге.

Если управление процессом полностью передоверить машине, не знающей теории критических условий, то, варьируя начальные параметры, машина может незаметно для себя перейти через критическое условие, что уже совершенно недопустимо с точки зрения техники безопасности. Учесть же критические условия можно только зная внутренний механизм процесса, т. е. отказавшись от концепции «черного ящика». Далее, как мы видели, одним и тем же значениям внешних параметров могут отвечать несколько различных стационарных режимов, и тогда вывод на желательный режим требует уже не слепого поиска, а сознательного управления *. Наконец, проектирование нового реактора никак не может быть выполнено с позиций «черного ящика», так как всякое изменение размеров и конструкции сложным образом меняет условия диффузии и теплопередачи и разобраться в следствиях этих изменений можно только зная внутренний механизм процесса.

По этим причинам наиболее плодотворным нам представляется второе направление в химической кибернетике, которое исходит из анализа механизма процессов, происходящих внутри реактора. При этом могут быть широко применены методы и представления, развитые в настоящей книге. Использование быстродействующих электронных вычислительных машин позволит решать значительно более сложные задачи, чем рассматривавшиеся здесь, и, в частности, подойти к задаче полного электронного моделирования процесса, намеченной в работах (уже цитировавшихся) Борескова и Слинько. Метод «черного ящика» должен рассматриваться не как конкурирующий, а как дополняющий, поскольку он позволяет приспособляться в ходе самого процесса к изменениям трудно контролируемых факторов. Таким образом, если задача предварительного установления оптимальных параметров должна решаться по возможности на основе анализа внутреннего механизма процессов, то метод «черного ящика» относится уже к уточнению этих параметров в узкой области их изменения в процессе автоматического регулирования

---

* Естественно ожидать, что различным стационарным режимам будут отвечать различные максимумы поверхностей отклика. В связи с этим едва ли можно согласиться со следующим замечанием, сделанным в статье [24]: «При химических реакциях, вообще говоря, можно полагать, что имеют место поверхности с одним максимумом — появление второго максимума возможно только тогда, когда происходит фундаментальное изменение механизма реакции». Мы в этой книге много раз видели, что скачкообразный переход с одного режима на другой происходит при критических условиях, которые вовсе не связаны с изменением механизма самой химической реакции.

на действующей установке. Применение же методов автоматического регулирования даст возможность надежно осуществлять в производственных условиях не только устойчивые, но в меру необходимости также и неустойчивые режимы и расширит, таким образом, круг возможностей химической технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин. Теория колебаний. М., Физматгиз, 1959.
2. О. Г. Рогинский. Акустич. журн., 7, 131 (1961).
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Докл. АН СССР, 25, 672 (1939).
4. Д. А. Франк-Каменецкий. Журн. физ. химии, 14, 30 (1940).
5. И. Е. Сальников. Журн. физ. химии, 23, 258 (1949).
6. Ю. Г. Герварт, Д. А. Франк-Каменецкий. Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 210.
7. Д. А. Франк-Каменецкий, И. Е. Сальников. Журн. физ. химии, 17, 79 (1943).
8. Б. П. Белоусов. Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 год. М., Медгиз, 1959, стр. 145.
9. А. М. Жаботинский. Докл. АН СССР, 157, 392 (1961); Биофизика 9, 306 (1964).
10. М. Д. Корзухин, А. М. Жаботинский. Сб. «Молекулярная биофизика». М., изд-во «Наука», 1965, стр. 52.
11. W. C. Bray et al. Journ. Amer. Chem. Soc., 43, 1269 (1921); 53, 38 (1931); F. O. Rice, O. M. Reif. Journ. Phys. Chem., 31, 1352 (1927); M. G. Peard, C. F. Cullis. Trans. Faraday Soc., 47, 616 (1951).
12. Н. М. Чернавская, Д. С. Чернавский. Биофизика, 3, 521 (1958).
13. М. Кэлвин, Д. Бэсэм. Труды Женевской конференции по мирному использованию ядерной энергии, 12, 410 (1955).
14. Г. К. Боресков, М. Г. Слинько. Хим. пром., 1960, 193.
15. М. Г. Слинько. Кинетика и катализ, 1, 153 (1960); 3, 460, 481 (1962).
16. М. Г. Слинько, А. Л. Мулер. Кинетика и катализ, 2, 467 (1961).
17. М. Г. Слинько, И. Д. Емельянов. Кинетика и катализ, 2, 622 (1961).
18. М. Г. Слинько, В. С. Бесков, В. Д. Скоморохов. Хим. пром., 1963, 641.
19. И. Е. Сальников, Б. В. Вольтер. Докл. АН СССР, 152, 171 (1963).
20. Б. В. Вольтер. Сб. «Комплексная автоматизация химических производств» (Труды МИХМ, т. 25). М., Госхимиздат, 1963, стр. 48.
21. П. М. Эмануэль. Кинетика цепных реакций окисления. М., Изд-во АН СССР, 1950.
22. Л. Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводородов. Гостоптехиздат, 1962.
23. М. Г. Слинько, Я. М. Буждан, В. С. Бесков, И. Д. Емельянов. Кинетика и катализ, 3, 145 (1962).
24. В. В Налимов. Усп. химии, 29, 1362 (1960).

ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — коэффициент турбулентного обмена (1, 15).

A_{ik} — алгебраическое дополнение элемента в определителе (IV, 53).

a — температуропроводность (1, 12).

a — постоянная интегрирования (VII, 10).

a — кинетическая константа в теории автокатализа второго порядка (VIII, 29).

a — коэффициент аккомодации (II, 26).

B — безразмерная максимальная температура (VI, 52).

b — обратное время пребывания смеси в реакторе (X, 27)

b — постоянная интегрирования (VII, 10).

b — вспомогательная величина в теории переноса тепла стефановским потоком (III, 23).

C — концентрация (молярная). (I, 1).

C_m — массовая доля.

C' — концентрация реагирующего вещества у поверхности

ΔC — разность концентраций.

C — коэффициент сопротивления (при внешнем обтекании).

c_p — теплоемкость при постоянном давлении.

ch — гиперболический косинус.

ctg — котангенс.

D — коэффициент диффузии (I, 11).

D^* — приведенный коэффициент диффузии (IV, 51).

d — определяющий линейный размер.

div — символ дивергенции.

E — энергия активации (I, 2).

e — основание натуральных логарифмов.

erf — интеграл вероятности (II, 91а).

erfc — 1 — erf.

F — безразмерная функция в теории распространения пламени (VI, 60).

f — константа скорости реакции разветвления цепей (I, 3).

f — локальный коэффициент сопротивления (I, 30).

f — функция распределения (IV, 38).

G — функция в теории ламинарного подслоя (V 35).

g — константа скорости реакции обрыва цепей (1, 3).

g — ускорение силы тяжести (I, 27)

g — диффузионный поток в массовых единицах (IV, 10).

grad — символ градиента.

H — теплосодержание (энтальпия, тепловая функция).

h — суммарный коэффициент теплоотвода из реактора (X, 26).

J — функция Бесселя первого рода (II, 37).

I — модифицированная функция Бесселя (V, 69).

J — диффузионный поток (молярный) (I, 11).

J — продольный поток вещества через все сечение трубы или канала.

Kn — критерий Кнудсена (II, 5б).

k — константа скорости реакции (I, 1).

k^* — эффективная константа скорости (II, 7).

k — собственные числа.

k — показатель в формуле (V, 42).

L — длина.

$\mathscr{L}$ — скрытая теплота испарения (III, 39).

Le — критерий Льюиса.

l — путь смешения (I, 15).

ln — натуральный логарифм.

lg — десятичный логарифм.

M — молекулярный вес.

$\widetilde{M}_{ik}$ — приведенный молекулярный вес (IV, 47).

m — порядок реакции (I, 1).

m — показатель при критерии Рейнольдса (I, 41).

m — число степеней свободы молекулы (IV, 9).

m — показатель в температурной зависимости коэффициента диффузии (IV, 42).

m_{ik} — приведенная масса молекулы (IV, 45).

n — показатель при критерии Прандтля (I, 41).

n — число молекул в единице объема (IV, 45).

n — целое число

n_0 — скорость зарождения цепей (I, 3).

P — общее давление.

p — парциальное давление.

p^0 — парциальное давление вдали от поверхности.

p' — парциальное давление у поверхности.

p_1 — парциальное давление лимитирующего вещества.

$p_н$ — давление насыщенного пара.

Δp — разность парциальных давлений.

Pe — критерий Пекле (I, 40).

Pr — критерий Прандтля (I, 22).

Q — тепловой эффект реакции.

$Q(x)$ — функция, выражающая зависимость скорости химической реакции от температуры или концентрации (VIII, 2).

q — тепловой поток (I, 10).

q' — плотность источников тепла или вещества (I, 50) — (I, 51).

$\widetilde{q}$ — приведенный тепловой поток (IV, 16).

q^* — тепловой поток в среду, не принимающую участия в реакции (III, 19).

R — газовая постоянная.

R_{ik} — силы взаимного трения в многокомпонентной гидродинамике (IV, 83).

Re — критерий Рейнольдса (I, 24).

r' — гидравлический радиус (I, 33).

r — полупоперечник сосуда (VII, 9).

S — поверхность.

S — энтропия (IV, 1).

s — лапласовская переменная (II, 98).

sh — гиперболический синус.

Sc — критерий Шмидта (I, 23).

Sh — критерий Шервуда (I, 19).

St — критерий Стэнтона (1, 20)— (I, 21)

T — абсолютная температура.

ΔT — разность температур.

T_0 — начальная температура, температура вдали от поверхности.

T' — температура поверхности.

T_m — максимальная температура горения (VI, 10).

T_* — характерная температура в методе разложения экспонента (VI, 22).

T_{ad} — адиабатическая температура горения (VI, 74).

th — гиперболический тангенс.

t — время.

U — скорость теплового движения молекул (I, 14)

$\bar{u}_i$ — средняя скорость компонента i (III, 1).

u — пульсационная скорость (I, 15).

u_y — поперечная пульсационная скорость (V, 45).

u_x — продольная пульсационная скорость.

V — характерная скорость основного потока.

v — скорость.

v_* — масштабная скорость (V, 18).

W — скорость реакции (I, 1).

w — скорость распространения пламени (VI, 8).

w — массовая скорость.

X — функция, зависящая только от координат в методе Фурье (II, 17).

x — пространственная координата или совокупность всех пространственных координат.

x — молярная доля.

x_1 — молярная доля лимитирующего вещества.

x^0 — молярная доля реагирующего вещества вдали от поверхности.

x' — молярная доля реагирующего вещества у поверхности.

x'_k — молярные доли компонентов в инертной части смеси (IV, 61).

y — расстояние от поверхности.

z — предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса (I, 2).

α — коэффициент теплоотдачи (I, (16).

α — численный коэффициент в формуле (V, 92).

α_n — корни характеристического уравнения в точной теории стефановского потока (IV, 58).

β — коэффициент массоотдачи (I, 17).

γ — вспомогательная величина в приближенной теории стефановского потока (III, 11).

γ^* — вспомогательная величина в точной теории стефановского потока (IV, 72).

γ_{ik} — кинетические коэффициенты (IV, 2).

Δ — оператор Лапласа.

Δ_ξ — оператор Лапласа в безразмерных координатах.

ΔT — разность температур.

ΔC — разность концентраций.

Δp — разность парциальных давлений.

δ — толщина приведенной пленки (I, 28).

δ_D — то же для диффузии.

δ_T — то же для теплопередачи.

δ_0 — толщина пограничного слоя (V, 21).

ε — смещение предела воспламенения вследствие выгорания (VII, 68).

ζ — общий коэффициент сопротивления трубы или канала (I, 29).

ζ — безразмерная концентрация (II, 11), (II, 58)

η — безразмерное расстояние от поверхности (V, 22).

η — глубина превращения (VI, (19).

θ — безразмерная разность температур (VI, 24).

θ — степень заполнения поверхности адсорбированным веществом.

$\varkappa$ — множитель пропорциональности между путем смешения и расстоянием до поверхности (V, 39).

λ — теплопроводность (I, 10).

Λ — длина свободного пробега (I, 14).

μ — динамическая вязкость (I,13).

μ — химический потенциал (IV, 1а).

μ_k — корни функции Бесселя.

μ_1 — 2,4048 — первый корень функции Бесселя нулевого порядка (VII, 28).

μ — безразмерные собственные числа (II, 31).

μ — безразмерный параметр в диффузионной кинетике реакций дробного порядка (II, 11).

μ — безразмерная скорость распространения пламени (VIII, 3).

μ — термодиффузионный показатель (IV, 103а).

μ — безразмерный параметр в теории теплового воспламенения для гетерогенных реакций (IX, 8).

ν — кинематическая вязкость (I, 13).

ν_i — стехиометрические коэффициенты (II, 39).

ν — безразмерный параметр в теории горения (VI, 28).

ν — показатель в законе молекулярных сил (IV, 44).

ν — показатель в зависимости скорости пламени от давления (VIII, 68).

ξ — безразмерная координата.

ξ_1 — тепловая толщина фронта пламени (VIII, 21).

ξ_2 — химическая толщина фронта пламени (VIII, 23).

ξ — безразмерный параметр в теории теплового воспламенения для гетерогенных реакций (IX, 11).

Π — периметр.

ρ — плотность.

σ — сечение.

τ — характерное время.

τ_0 — касательное напряжение у поверхности (I, 30).

Φ — функция Крампа (интеграл вероятности от мнимого аргумента), (II, 103).

φ — коэффициент саморазгона автокаталитических реакций (I, 6).

φ — функция, выражающая зависимость частоты молекулярных столкновений от скорости (IV, 88).

φ — потенциал молекулярного взаимодействия (IV, 106).

Φ, Ψ — вспомогательные функции (X, 1)

ψ — функция тока (V, 55)

Ω — пористость (II, 75).

ω — объем.

$\mathfrak{K}$ — максимальная работа химической реакции (II, 46).

$\mathfrak{N}$ — число Авогадро.

$\mathfrak{T}$ — функция, зависящая только от времени в методе Фурье (II, 17).

E – энергия молекулярного взаимодействия (IV, 106)

u – относительный выход продукта реакции (II, 91)

τ – касательное напряжение (V, 3)

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ *

Абрамзон А. А. 102 (38)
Абрамов В. Г. 297, 298 (56), 344 (28)
Адлер (Adler J.) 351 (41)
Айдаров 69
Аккерман (Ackermann G.) 154 (3), 408 (5)
Акривос (Acrivos A.) 139, 243, 247, 253, 254 (11)
Амелин А. Г. 160 (7)
Андреев К. К. 273 (25)
Андронов А. А. 430 (1)
Апин А. Я. 274 (32), 352, 353 (7)

Багоцкая И. А. 239 (20)
Баренблат Г. И. 240 (22), 284, 372, 376 (16)
Барзыкин В. В. 297, 298 (56), 335, 336, 345 (21, 31)
Барский Г. А. 279 (45), 386, 387 (27)
Бахметьев 237
Белоусов Б. П. 443 (48)
Беляев А. Ф. 272—274 (22, 25, 33), 386 (25)
Берд (Berd R.) 179, 184, 185, 186, 211 (3)
Берджесс (Burgess M. J.) 315 (62)
Бережной А. Н. 219 (21)
Бернштейн Р. С. 45 (23)
Бесков В. С. 454, 471 (18, 23)
Блазиус 43
Блюмберг Э. А. 274, 279 (37), 356 (18)
Боболев В. К. 274 (29)
Бокс (Box) 471
Болховитинов Л. Г. 274 (29)
Больцман 187, 217
Боресков Г. К. 7 (4), 52, 115 (40), 454, 465, 472 (14)
Боуден 273 (26, 27), 336 (30)
Брагинский С. И. 210 (9)
Брандт Б. Б. 316 (64, 65)
Бредиг (Bredig G.) 107
Бреслер С. Е. 392, 426 (10)
Бруннер 67
Брэй (Bray W. C.) 444 (11)
Бубен Н. Я. 7, 8 (3), 68—70 (17), 199 (16), 226, 238 (2), 392, 402, 403, 407, 408, 411, 416—424 (3, 8)
Буждан Я. М. 471 (23)
Булина И. Г. 240 (22)
Бурке (Burke S. P.) 369 (10)
Бурке (Burke E.) 372 (13)
Бэсэм 445 (13)

Ван-дер-Ваальс 184
Вант Гофф (Van't Hoff J. H.) 261 (1)
Варгафтик Н. Б. 219, 223 (20)
Варшавский Г. А. 267 (12)
Василевская Ю. Д. 221 (25)
Ваулин Е. П. 428 (20)
Верещинский И. В. 118 (49)
Видович Г. А. 239, 240 (21)
Витман Л. А. 61 (33)
Витт А. А. 430 (1)
Воеводский В. В. 275 (40), 355
Вольтер Б. В. 458, 464, 465 (19, 20)
Вольтерра 441
Воронков В. Г. 368 (7)
Вулис П. А. 61—63, 97, 106 (22, 33, 34)

* Цифры в скобках указывают ссылку на работу данного автора, приведенную в конце соответствующих глав.

Вырубов Д. И. 41, 42 (21)
Вышенская В. Ф. 221 (23, 24)

Галилей 187, 197, 230
Гарднер (Gardner W. H.) 103 (19)
Гаррис (Harris E. G.) 356 (13)
Гельфанд И. М. 284 (52)
Генри (Henry W. C.) 109
Герварт Ю. Г. 440 (6)
Герни (Gurney W.) 107 (23)
Герцфельд 61
Гзовский С. Я. 235, 238 (17)
Гиншельвуд (Hinschelwood C. N.) 11
Гиршфельдер (Hirschfelder J.) 179, 184—186, 211 (3, 11, 12), 372, 376 (14, 20)
Гольданский В. И. 108 (30)
Гольденберг С. А. 343 (26)
Гонтковская В. Т. 344, 345 (28, 31)
Грасгоф 33, 297
Грей (Gray P.) 349—351, (37, 38, 40)
Гродзовский М. К. 86, 392, 423 (12)
Гроот 170, 173 (1)
Грэд 186

Дайслер (Deissler R. G.) 235, 239, 240 (8)
Дамкелер (Damköhler G.) 52 (8), 148 (2), 369 (8), 422 (11)
Деннистон (Denniston D. W.) 271 (20)
Джонс (Jones G. W.) 315 (61)
Джонсон (Johnson M. H.) 185 (7)
Дизель 266
Дринберг А. Я. 103 (18)
Дубовицкий 297, 298, 306 (56, 58)
Дьяконов Г. К. 52 (9)
Дэвис (Davis H.) 53, 54 (7)
Дэвис (Davis H. S.) 108 (29)
Дэвис (Davies W.) 416, 419 (7)
Дэниель (Daniell P. J.) 361 (3)

Елович С. Ю. 108 (30)
Емельянов И. Д. 454, 470 (23)
Еникe (Jaenicke W.) 85, 115 (44)
Есьман И. Г. 237 (5)

Жаботинский А. Н. 443, 444 (9, 10)
Жаброва Г. М. 108 (30)
Жаворонков Н. М. 168 (10)
Жданов В. М. 186, 187, 211 (10)
Жуге (Jouguet E.) 317, 361 (2)

Забетакис (Zabetakis M. G.) 315 (61)
Зверев Б. П. 392, 425, 426 (9)
Зельдович Я. Б. 7 (1, 7), 91, 92, 95, 100, 111 (28), 257 (24), 272, 274, 279, 287, 312, 315 (23, 30, 45, 53, 59), 340—343, 352, 353 (8, 25), 362, 365, 367, 372, 376, 378, 379, 383—387 (5, 6, 12, 16—18, 27), 391, 428 (15)
Зинн (Zinn J.) 344 (27)
Зиновьев С. А. 392, 426 (10)
Зискин М. С. 355 (11)
Зоммерфельд (Sommerfeld A.) 179 (5)
Зуттер (Sutter J.) 85, 115 (44)
Зысин 448

Иоффе 273 (26, 27), 336 (30)
Ирби (Irby M. R.) 344 (35)
Истратов А. Г. 274 (35), 381, 383, 388 (21)

Каган Ю. М. 186, 187, 211 (10)
Каганов С. А. 337 (24)
Каменецкая С. А. 115 (42)
Канторович Б. В. 264 (9)
Каппенберг (Kappenberg W.) 103 (19)
Каржавин В. А. 405 (4)
Каржавина 279, 424
Карловиц (Karlowitz B.) 271 (20)
Карман (Karman T.) 227, 232, 233, 376 (19)
Карсон 212
Каскан (Kaskan W. E.) 386 (26)
Кассель 75
Каулинг (Kauling T.) 179, 185, 189, 218 (2)
Кафаров В. В. 22 (17), 168, 219 (19)
Кельвин 437
Кертис (Curtiss C.) 179, 184—186, 211 (3, 11, 12), 372 (14)
Кинг (King C. W.) 68, 80 (15), 235, 238 (19)
Кирхгоф К. 153, 154
Кирпичев М. В. 22 (16)
Кихара (Kihara T.) 179, 218 (4)
Кишиневский М. Х. 138, 139 (54), 167, 168, 235, 238 (15)
Клаузинг 50
Клибанова 8 (8), 63, 65 (32), 220, 221, 223 (22), 392, 424 (18)
Клячко Л. А. 267 (13)
Кнудсен 50, 55—57
Козаченко Л. С. 271 (19)
Кокушкин Н. В. 270 (17)
Колберн (Colburn A. P.) 160 (4)
Колмогоров А. Н. 361 (4)
Конторова Т. А. 294 (55), 321 (4)
Корзухин М. Д. 443 (10)
Коротков А. И. 272, 273 (48)
Косов Н. Д. 221 (23)
Крамп 125, 131
Краусольд 39
Кренцель Б. А. 392, 425, 426 (9)
Крэнк (Crank J.) 127 (55)
Кэлвин 445 (13)

Лагранж 28, 255
Лайтхилл (Lighthill M. J.) 243, 244, 247, 250 (12)
Ланг (Lang J.) 423 (14)
Лангмюр 14—17, 19
Ландау Л. Д. 234—237, 239, 240, 244 (3, 13), 376, 380
Лаплас 52, 120, 126, 133, 139, 243, 245, 321
Левек (Léveque E.) 39, 40 (18), 69, 251
Левич В. Г. 9 (9), 51, 68 (1), 225, 226, 234—237, 239, 240, 243, 250, 254 (1, 4, 10)
Лейпунский О. И. 272, 273 (48)
Лемке (Lemke H.) 333, 336 (22)
Леннард-Джонс 184, 219
Ле-Шателье 261
Ли (Lea D. E.) 118 (47)
Ли (Lee P. R.) 349—351 (37)
Либрович Б. В. 274 (35), 381, 383, 388 (21)
Линтон (Linton W. H.) 235, 238 (16)
Лифшиц Е. М. 234, 244 (3, 13)
Лойцянский Л. Г. 238 (6, 23), 428 (19)
Лоренц 180
Лориш 37
Лотка 441
Льюис 32, 406
Льюис 75, 275 (42), 386 (24)
Лыков А. В. 123, 127 (51)
Любитов Ю. Н. 50 (24)
Ляпунов 432

Мадер (Mader C. L.) 344 (27)
Мазур 170, 173 (1)
Майерс (Mayers M. A.) 427 (17)
Максвелл 150, 151, 180, 184, 213
Марголин А. Д. 272, 273 (46, 47)
Марголис Л. Я. 427 (16), 467 (22)
Маргулис 31, 229
Мейеринк (Meyerink E. S. C.) 235, 238 (18)
Мейман Н. Н. 243, 254 (10)
Мержанов А. Г. 297, 298, 306 (56, 58,) 335, 336, 344—346 (21, 31)
Мизес (Mises R.) 241 (9)
Минский Е. М. 266, 267, 269 (11), 370 (11)
Михаэлис 444
Михеев М. А. 22 (16)
Михельсон В. А. 268, 375
Мотт (Mott N. F.) 107 (23)
Мулер А. Л. 454, 470 (16)
Муллен (Mullen J. U.) 344 (35)
Мэджи (Magee J. L.) 118 (46)
Мэсон (Mason E. A.) 215 (17)
Мяников В. П. 240 (22)

Накаяма (Nakayama I.) 69, 81 (16)
Налбандян А. Б. 70 (37), 275 (40)
Налимов В. В. 471, 472 (24)
Нейман М. Б. 281, 282 (50), 356 (14)
Ненщеску (Nenicesky K. D.) 357 (43)
Нернст 67
Ноейс 68
Нуссельт (Nusselt W.) 31, 35, 38, 69, 79, 109, 150, 154—157, 165, 229, 242, 251, 303, 336, 337, 342, 361 (1), 404, 408, 409
Ньютон (Newton I.) 29

Ольденберг (Oldenberg O.) 355 (10)
Онзагер 171, 173, 177

Панет 61
Паркер (Parker A. S.) 65—67 (11)
Паркс (Parks J. R.) 331, 337 (23)
Патерсон (Paterson S.) 344 (34)
Паулинг (Powling J.) 315 (63)
Пекле 39, 69
Пеннер (Penner S.) 376 (19)
Петровский И. Г. 361 (4)
Пиз (Pease R. N.) 355 (12), 385 (23)
Пикаев А. К. 118 (49)
Плановский А. Н. 235, 238 (17)
Плетенев С. А. 80 (24)
Половин Р. В. 185 (8)
Померанцев В. В. 220, 221, 223 (22)
Польгаузен (Pohlhausen E.) 41 (20)
Похил П. Ф. 218, 272 (24)
Прандтль 32, 38, 78, 157, 226, 227, 229, 231—235, 237, 238, 240, 242, 248, 404, 406, 407
Предводителев А. С. 52, 60—62 (3)
Пристли (Pristly J.) 104 (20)
Пуазейль 35
Пуанкаре 432, 434
Пшежецкий С. Я. 100, 115 (41—43), 274, 277 (36)
Пыжев В. М. 19, 21 (14)

Радченко В. А. 52 (4)
Райзер Ю. П. 257 (24)
Райс (Rice O. R.) 261, 274 (5, 31), 352—354, 356 (6)
Рамм В. М. 167 (9)
Рейнольдс 32, 35, 36, 38, 57, 79, 232, 233, 235, 240, 251, 253, 406
Риккатти 118
Риман 247
Рогинский О. Г. 430 (2)
Розен А. М. 128 (52, 53)
Розловский А. И. 274, 275, 316 (38, 39, 64, 65), 343, 344 (32), 387 (28)

Ройтер В. А. 7 (5), 52, 98, 101 (4, 36)
Рубинштейн Р. И. 100, 115 (43)
Рубинштейн Я. М. 22, 40 (19)

Сазыкин А. А. 186, 187, 211 (10)
Сайферс (Cyphers J. A.) 283 (51)
Сальников И. Е. 438, 440—442, 464 (5, 19)
Саммерфильд (Summerfield M.) 269, 270 (16)
Семенов Н. Н. 8, 10, 11 (7, 10), 51, 70—72, 75—77 (31), 259, 261, 275, 303 (3, 7, 43), 320, 323, 329, 332, 346, 348 (1), 365, 368 (7, 12), 393
Семечкова А. Ф. 63 (35)
Сильвер (Silver R. S.) 344 (33)
Скоморохов В. Д. 454 (18)
Скотт (Scott G. S.) 315 (61)
Слинько М. Г. 52, 115 (10, 40), 454, 465, 470—472 (14—18, 23)
Соколик А. С. 271, 282, 283 (21), 385 (22)
Сокольский А. П. 42 (22)
Соммерс (Sommers H. S.) 355 (10)
Сполдинг (Spalding D. B.) 160, 168, 315 (60), 372, 376, 378, 384 (15)
Супоницкий А. М. 250 (14)
Стефан (Stephan J.) 142, 150, 151, 159—163 (1), 213
Стильтьес 247
Сторч 75
Стэнтон 31, 35, 38, 69, 229, 252, 253
Сэмюэл (Samuel A. H.) 118 (46)

Темкин М. И. 18, 19, 21 (13—15), 114 (39)
Тимофеева Ф. А. 50 (22)
Тодес О. М. 261, 274, 294, 301, 302 (4, 32), 320, 321, 329, 352 (2, 4, 7), 427 (16)
Томас (Thomas P. L.) 336, 350, 351 (29, 39)
Томсон (Thomson W.) 437
Трошин Я. К. 269 (14)
Тэнфорд (Tanford C.) 385 (23)
Тю (Tu C. M.) 140 (7)

Уайз (Wise H.) 51 (2), 194 (14)
Уилер (Wheeler R. V.) 315 (62)
Уилке (Wilke C. R.) 185, 195, 199 (6, 13)
Уокер (Walker R. E.) 195, 221 (15, 26)
Усманов А. Г. 219 (21)
Учида (Uchida S.) 69, 81 (16)
Уэльс (Wells F. E.) 271 (20)
Уэстенберг (Westenberg A. A.) 195, 221 (15, 26)

Федорова А. И. 239, 240 (21)
Фербенкс (Fairbanks D. F.) 95 (13)
Фенн (Fenn J. W.) 344 (35)
Фик 22, 98, 100, 103, 142, 177, 190, 194, 195, 198, 199, 213, 215, 408
Фишбек (Fischbeck K.) 53, 54 (6)
Флендерс (Flanders D. A.) 119 (50)
Фок В. А. 321 (3)
Франк-Каменецкий Д. А. 7, 8, 10, 13 (2, 3, 6, 8, 11, 12), 52, 53, 58, 60, 61, 63, 65, 68—70, 83, 84, 86 (5, 13, 14, 17, 25, 27, 32, 35), 160 (6), 220, 221, 223 (22), 226, 238 (2), 261, 266, 267, 269, 274, 279, 281—283, 287, 291, 304, 307 (6, 11, 37, 49, 53, 57), 321, 332, 334, 346, 349, 352, 356, 357 (5, 15, 17, 18, 20, 36, 42), 362, 367, 370 (5, 11), 391, 392, 396, 423—426 (1, 2, 9), 439, 440, 442 (3, 4, 6, 7)
Фрейндлих 14
Фридландер (Friedlander S. K.) 235, 238 (18)
Фридман (Friedman R.) 283 (51), 372 (13)
Фрике (Fricke H.) 118, 119 (48, 50)
Фурье 22, 72, 126, 136, 177, 330, 408

Хаас (de Haas N.) 195 (15)
Хайкин С. Э. 430 (1)
Харитон Ю. Б. 274 (32), 352, 353 (7)
Харпер (Harper M. J.) 350, 351 (38, 40)
Хатта 102
Хитрин Л. Н. 264 (8), 343 (26)
Холден (Holden J. B.) 104 (20)
Холлеран (Holleran E. M.) 214 (18)
Хоттель (Hottel H. C.) 53, 54, 65—67 (7)
Хэвисайд 121

Цай-Ко-Ен 238 (7)
Циборовский Я. 168 (12)
Цуханова О. А. 52, 60—62 (3)

Чепмен (Chapmen N.) 179, 185, 189, 218 (2)
Чередниченко В. М. 19 (15), 114 (39)
Черкасова К. П. 185 (8)
Чернавская И. М. 445 (12)
Чернавский Д. С. 445 (12)
Чилтон (Chilton T. H.) 160 (4)
Чирков Н. 277, 306 (44), 355 (9)
Чуханов З. Ф. 86 (26), 392, 423, 424 (12)

Шамбре (Chambré P. L.) 139, 243, 246, 247, 253, 254 (11), 332, 335 (19)

Шевелев Я. В. 138 (52, 53)
Шервуд (Sherwood T. K.) 31, 79, 155, 157, 229, 235, 238 (16), 404, 406
Шмидт 32, 79, 157, 226, 229, 234, 235, 237, 240, 242, 248, 252, 253, 404, 406
Штери В. Я. 275, 282 (41)
Шубина С. М. 70 (37)
Шуман (Schumann T. S.) 369 (10)

Щелкин К. И. 265, 269—271, 273 (10, 14, 18), 369 (9)
Щетинков Е. С. 269 (15)

Эванс 106, 140
Эджертон 315, 319
Эйгенсон Л. С. 22 (16)
Эйлер 24, 25, 28, 175, 187
Эйри 244, 350
Эльбе (Elbe G.) 75, 275 (42), 386 (24)
Эмануэль И. М. 467 (21)
Эниг (Enig J.) 351 (41)

Яковлев Б. Н. 274 (30), 352, 353 (3)
Ямазаки 81
Яффе (Jaffe G.) 116, 117 (45)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автокатализ 89
Адсорбция 14
Адсорбция газов жидкостями 166
Аккомодации коэффициент 55, 393
Активации энергия 9
Активная диффузия 103
Аналогия Рейнольдса 36, 57
Аррениуса закон 10

Барботаж 168
Бародиффузия 172, 211
Баротеплопроводность 172
Бинарная смесь 150, 176, 193, 213

Внешняя задача 35
Внутренняя задача 35, 69
Воспламенение двухстадийное 281
Восстановления коэффициент 428
Вытеснение идеальное 427, 450, 465

Газопроницаемость 100
Гидравлический радиус 37
Гидрирование 108
Гидродинамика многокомпонентная 185
Глубина превращения 307, 461
Глубокое окисление 467, 470
Гомогенная реакционная зона 378, 384, 391, 412

Двухстадийное воспламенение 281
Диафрагм метод 101
Динамическое программирование 470
Диффузионная область 58
Диффузионная теплопроводность 170, 178
Диффузия
  активная 103
  независимая 23, 169, 199
Доля массовая 147
Дробный порядок реакции 17, 19, 64, 112

Единицы переноса 161, 167

Задача
  внешняя 35
  внутренняя 35, 69
Закон Аррениуса 10
Зона гомогенная реакционная 378, 384, 391, 412

Идеальное вытеснение 423, 450, 465
Идеальное смешение 391, 416, 427, 450, 465
Изотопный обмен 138
Изотопов термодиффузия 214
Инвариантность 187, 197, 230
Интеграл вероятности 115

Квазигетерогенное горение 264, 272
Квазистационарная стадия 72, 73
Кинетическая область 58
Кипящий слой 45, 149, 427, 450, 465
Кнудсеновская область 50, 100
Конвекция 23, 187
Константа скорости диффузии 30
Константа скорости реакции 9

Коэффициент
аккомодации 55, 393
восстановления 428
сопротивления, локальный 36
Коэффициенты переноса 26

Лабораторная система 198
Лимитирующее вещество 80, 145, 152, 169, 347, 452
Локальный коэффициент сопротивления 36
Лоренцов газ 180

Максвеллов газ 184, 188
Максимума принцип 470
Массовая доля 25, 196
Массовый поток 25, 196
Масштаб турбулентности 28
Многокомпонентная гидродинамика 185
Множитель предэкспоненциальный 10
Молекулярные силы 182
Молярная доля 147
Мягкое окисление 467, 470

Напряжений тензор 187
Независимая диффузия 23, 169, 199
Нелинейная неустойчивость 436
Неоднородная поверхность 19
«Неседло» 455

Область кнудсеновская 50, 100
Обратная связь 259, 265, 312, 431
Общая скорость смеси 24, 143, 190
Окисление
глубокое 467, 470
мягкое 467, 470
Отношение термодиффузионное 178, 213
Отсчета система 174, 187, 190, 197, 268, 286

Перенос тепла диффузией 151, 173
Переноса
единицы 161, 167
коэффициенты 26
ступени 162, 167
Пластина 43
Пленка приведенная 34
Подобие 30
Показатель термодиффузионный 214
Полидисперсные порошки 138
Порозность слоя 44
Порошки полидисперсные 138
Порядок реакции 9
Поток массовый 25, 196
Потока стехиометрия 78, 144, 145, 200
Предэкспоненциальный множитель 10
Приведенная пленка 34
Принцип максимума 470
Программирование динамическое 470
Противоток 162, 167
Пульсации холодного пламени 440

Радиус гидравлический 37
Разбавленные смеси 23, 148, 215
Распространение пламени фиктивное 362
Реакторы
турбулентный 440, 450
химический 450, 465, 470
Реакции
дробный порядок 17, 19, 64, 112
порядок 9
Реакционная фаза 101
Рейнольдса аналогия 36, 57
Ректификация 166

Седло 434
Сечение эффективное 182
Система
лабораторная 198
отсчета 174, 187, 190, 197, 268, 286
Скрытая теплота испарения 162
Слоя порозность 44
Смеси разбавленные 23, 148, 215
Смесь бинарная 150, 176, 193, 213
Средняя скорость 143, 190, 209
Стефановский
логарифм 148
поток фиктивный 201
Стехиометрия потока 78, 144, 145 200

Ступени переноса 162, 167

Тарелки теоретические 162, 167
Теплопроводность диффузионная 170, 178
Термодиффузионное отношение 178, 213
Термодиффузионный показатель 214
Термодиффузия 170, 178, 180, 211
Термосила 219
Трека эффект 118

Узел 434

Фаза реакционная 101
Фазовая плоскость 432
Фазовый портрет 436
Фиктивное распространение пламени 362
Фиктивный стефановский поток 201
Фокус 434
Фотосинтез 435

Центр 435
Циклобутадиен 280, 357

Черный ящик 471
Число единиц переноса (ЧЕП) 161, 167

Экстракция 166
Энтальпия 151
Эффект трека 118
Эффективное сечение 182

ОГЛАВЛЕНИЕ

Главная книга Д.А. Франк-Каменецкого и ее автор I
Предисловие к третьему изданию VIII

Предисловие редактора к первому изданию 3

Предисловие 5

Глава I. Введение 7
Сведения из химической кинетики 9
Скорость реакции 9
Простые и сложные реакции 9
Порядок реакции и энергия активации 9
Автокатализ и промежуточные продукты 10
Цепные реакции 11
Стационарное и нестационарное протекание реакции 12
Гетерогенные реакции 14
Активированная адсорбция и гетерогенный катализ 14
Лангмюровская кинетика 15
Торможение продуктами реакции 18
Кинетика на неоднородной поверхности и реакции дробного порядка 19
Сведения из теории диффузии и теплопередачи 21
Подобие процессов диффузии и теплопередачи 21
Теплопроводность и диффузия в неподвижной среде 22
Свободная и вынужденная конвекция 23
Ламинарный и турбулентный режим 26
Коэффициенты переноса 26
Коэффициент турбулентного обмена 27
Коэффициент теплоотдачи 29
Коэффициент массоотдачи (константа скорости диффузии) . 29
Теория подобия 30
Приведенная пленка 34
Внешняя и внутренняя задачи 35
Коэффициент сопротивления и аналогия Рейнольдса 36
Уравнения связи между критериями 38

Продольное обтекание пластины 43
Конвекция в слое 44
Псевдоожиженный (кипящий) слой 45
Дифференциальные уравнения теплопроводности и диффузии 46
Анализ дифференциальных уравнений методом теории подобия 47
Молекулярные потоки 49
Литература 50

Глава II. **Диффузионная кинетика** 51
Метод равнодоступной поверхности 52
Реакция первого порядка и сложение сопротивлений 53
Молекулярно-кинетическая интерпретация сложения сопротивлений 54
Диффузионная и кинетическая области 57
Примеры протекания химических реакций в диффузионной области 59
Горение угля 60
Реакции дробного порядка 64
Кинетика растворения 67
Гетерогенный обрыв в цепных реакциях 70
Реакция на стенках замкнутого сосуда 71
Диффузионная кинетика сложных реакций 78
Случай нескольких диффундирующих веществ 78
Обратимые реакции 82
Диффузионная теория фотографического проявления 84
Параллельные и последовательные реакции 86
Автокаталитические реакции 89
Равнодоступная поверхность 90
Пористая поверхность 91
Реакции в несмешивающихся жидких фазах 101
Диффузия через мембраны 102
Диффузия через поры 105
Образование твердых пленок 105
Микрогетерогенные процессы 107
Внутренняя диффузионная область при произвольной кинетике 112
Нестационарная диффузионная кинетика и ее применение в радиационной химии 115
Операторный метод в нестационарной диффузионной кинетике 120
Сводка формул операторного метода 123
Бесконечное полупространство с нулевым начальным условием 128
Постоянное граничное условие (диффузионная область) 129
Экспоненциальное граничное условие 129
Интегрирование диффузионного потока по времени 131
Граничное условие первого порядка (переходная область) 132
Операторные формулы для тел конечного размера 135
Применения операторного метода 138
Литература 140

Глава III. Стефановский поток 142
Общая скорость течения смеси 143
Стехиометрия потоков 144
Скорость стефановского потока 145
Стефановский поток при одномерной диффузии 146
Стефановский поток в сферическом случае 149
Бинарная смесь 150
Перенос тепла стефановским потоком 151
Автотермические процессы 154
Реакции с участием конденсированных фаз 158
Конденсация паров в присутствии неконденсирующихся газов . . 159
Интегрирование формулы Стефана по длине трубы 160
Роль теплоотдачи при конденсации 162
Испарение в присутствии инертного газа 163
Испарение капель жидкости в газовом потоке 164
Диффузионные процессы химической технологии 166
Литература 168

Глава IV. Неизотермическая и многокомпонентная диффузия . . 169
Термодинамическая теория 170
Перенос тепла диффузией 173
Фиксация системы отсчета 174
Идеальные смеси 175
Применение к бинарной смеси 176
Кинетическая теория 179
Функция распределения 179
Элементарная модель термодиффузии в лоренцовом газе . . . 180
Связь с молекулярными силами 182
Зависимость сечения от скорости 183
Гидродинамическая теория диффузии (многокомпонентная гидродинамика) 185
Связь с физической кинетикой 187
Приведенные коэффициенты диффузии 188
Многокомпонентная диффузия 189
Простейшие случаи 193
Массовые концентрации и потоки 196
Выбор системы отсчета 197
Уравнения многокомпонентной диффузии в форме Фика . . 198
Приближенная теория стефановского потока при многокомпонентной диффузии 200
Точная теория стефановского потока при многокомпонентной диффузии 202
Дифференциальные уравнения для переменных потоков при многокомпонентной диффузии 206
Гидродинамическое представление с силами инерции 207
Неизотермическая диффузия в гидродинамическом представлении 209
Термодиффузия в бинарной смеси 213
Приближенные формулы для разбавленной смеси 215

Формулы кинетической теории 217
Коэффициенты диффузии газов при высоких температурах 219
Литература 223

Глава V. **Химическая гидродинамика** 225
Турбулентная диффузия в жидкостях и структура вязкого подслоя 226
Сведения из теории турбулентного переноса 227
Модель ламинарного подслоя 231
Ламинарный подслой с зоной сопряжения 232
Вязкий подслой 234
Теория Ландау и Левича 235
Химическое зондирование вязкого подслоя 238
Диффузия в ламинарном пограничном слое и проверка метода равнодоступной поверхности 240
Ламинарный диффузионный слой в вязкой жидкости 241
Ламинарный пограничный слой с химической реакцией на поверхности в предельном случае вязкой среды 243
Математическая интерпретация метода равнодоступной поверхности 248
Продольное усреднение 250
Перенос вещества в установившемся ламинарном потоке 250
Ламинарное обтекание пластины с химической реакцией на поверхности 252
Решение интегрального уравнения диффузионной кинетики 253
Решение в виде ряда 254
Численное решение интегрального уравнения 255
Химическая газодинамика 256
Литература 257

Глава VI. **Основные представления теории горения** 258
Основные явления горения 260
Основные процессы горения 263
Горение в движущемся газе 267
Турбулентное горение 269
Взрывчатые вещества и пороха 271
Испарение и горение конденсированных фаз 272
Очаговое воспламенение 273
Химическая кинетика реакций горения 274
Модельные реакции и модельные схемы 274
Реакция водорода с кислородом 275
Разложение озона 277
Реакция окиси углерода с кислородом 278
Пламя распада ацетилена 279
Двухстадийное воспламенение и модельная схема окисления высших углеводородов 280
Кинетика реакций в углеводородных пламенах и догорание окиси углерода 283
Методы математической теории горения 284

Квазилинейные уравнения 284
Подобие полей концентраций и поля температуры 287
Пренебрежение начальной скоростью реакции и метод разложения экспонента 289
Задачи и результаты математической теории горения 292
Воспламенение и зажигание 293
Стационарная теория теплового взрыва 293
Условия теплоотдачи 297
Нестационарная теория теплового взрыва 299
Нестационарная теория для автокаталитических реакций 305
Тепловое распространение пламени 307
Пределы распространения пламени 312
Обратная задача теории горения и значение приближенных методов 316
Литература 317

Глава VII. Теория теплового взрыва 320
Стационарная теория 320
Сопоставление с нестационарной теорией 328
Аналитическое решение задачи о тепловом взрыве для цилиндрического случая 332
Внешняя теплоизоляция 335
Проверка метода разложения экспонента 337
Несимметричное воспламенение 338
Локальное поджигание 340
Очаговое воспламенение 344
Период индукции вблизи предела и поправка на выгорание . . . 346
Тепловой взрыв в случае автокаталитических реакций. 351
Экспериментальная проверка теории теплового взрыва 352
Литература 358

Глава VIII. Распространение пламени 359
Уравнение и граничные условия 359
Единственность решения 361
Тепловое распространение пламени 362
Метод теплового потока 365
Диффузионное (цепное) распространение пламени при автокатализе второго порядка 367
Горение в движущемся газе 368
Турбулентное горение 369
Поправка на термическое расширение 371
Численная проверка приближенной теории 372
Метод оптимума 373
Неравенство коэффициентов переноса 375
Нестехиометрические реакции 376
Метод баланса 379
Диффузионная теория горячих пламен 385
Сопоставление с опытом 386
Литература 388

Глава IX. **Тепловой режим гетерогенных экзотермических реакций** 390
Качественная теория явлений воспламенения и потухания при произвольной кинетике реакции 393
Математическая теория явлений воспламенения и потухания для реакции первого порядка 396
Стационарный разогрев поверхности для автотермических процессов 403
Поправка на термодиффузию и диффузионную теплопроводность 407
Поправка на стефановский поток 411
Общий критерий неустойчивости теплового режима в допущении квазистационарной концентрации 412
Экспериментальные данные 416
Применения 419
Тепловой режим контактных аппаратов 420
Горение угля 422
Каталитическое окисление изопропилового спирта 424
Каталитические газоанализаторы 426
Тепловой режим слоя или канала 427
Тепловой режим поверхности в химической газодинамике . . . 428
Литература 428

Глава X. **Химические колебания, устойчивость и регулирование химических процессов** 430
Положительная и отрицательная обратная связь 431
Затухание, раскачка и автоколебания 431
Свойства и классификация особых точек 432
Предельные циклы и автоколебания 435
Колебательное и термодинамическое равновесие 436
Релаксационные и томсоновские системы 437
Тривиально-релаксационные и кинетические колебания 438
Изотермические кинетические колебания 439
Квазикаталитические реакции в жидкой фазе 443
Кинетические колебания при фотосинтезе 445
Термокинетические колебания в замкнутой системе 446
Термокинетические колебания в проточных системах 449
Устойчивость и колебания в химическом реакторе идеального смешения 450
Автоколебания в гомогенном реакторе 458
Устойчивость гетерогенного катализа 465
Тепловой режим и неустойчивость в случае параллельных реакций 466
Химическая кибернетика 470

Литература 473

Принятые обозначения 474

Именной указатель 478

Предметный указатель 483

Давид Альбертович
Франк-Каменецкий

Диффузия и теплопередача в химической кинетике

(третье издание, исправленное и дополненное)

Утверждено к печати
ордена Ленина
Институтом химической физики
Академии наук СССР

Редактор *А.А. Борисов*
Художник *А.Г. Кобрин*
Художественный редактор *В.С. Филатович*
Технический редактор *Г.П. Каренина*

ИБ № 35256

Подписано к печати 23.09.87. Т – 05935
Формат 60 x 90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура обыкновенная. Печать офсетная
Усл.печ.л. 31,5 + 0,1 вкл. Усл.кр.-отт. 31,6
Уч.-изд.л. 29,8. Тираж 3700 экз. Тип. зак. 2013
Цена 3 р. 40 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485
Профсоюзная ул., д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12