Доклады Академии Наук СССР
1951. Том LXXIX, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. ЛЕВИЧ и Н. Н. МЕЙМАН

ТЕОРИЯ МЕДЛЕННЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ДВИЖУЩЕЙСЯ ЖИДКОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 7 V 1950)

Как было указано в заметке одного из нас ([1]), ранее была развита общая гидродинамическая теория конвективной диффузии в жидкостях. При этом в ходе вычислений принималось, что концентрация на поверхности раздела является постоянной величиной, которую, не ограничивая общности, можно было считать равной нулю. Подобное граничное условие отвечает условию постоянства температуры на охлаждаемой поверхности в случае теплопередачи. В ряде случаев представляет, однако, интерес рассмотрение более общего граничного условия на поверхности раздела

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial n}\right)=\beta c, \tag{1}$$

где $\beta = \mathrm{const}$ и значения c и $\partial c/\partial n$ берутся на поверхности раздела, D означает коэффициент диффузии.

В качестве примера можно привести случай гетерогенной химической или электрохимической реакции первого порядка по концентрации, идущей со скоростью $Q=\beta c$, сравнимой со скоростью диффузионного переноса вещества. Если скорость реакции весьма велика, условие (1) переходит в рассмотренное ранее условие $c=0$.

Мы будем искать решение уравнения конвективной диффузии при граничном условии (1) на поверхности полубесконечной пластинки, которую берем за плоскость (x, y).

Уравнение конвективной диффузии имеет вид ([2])

$$u\frac{\partial c}{\partial x}+v\frac{\partial c}{\partial y}=D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \tag{2}$$

где u и v — касательная и нормальная слагающие скорости течения жидкости в пограничном слое и c — искомая концентрация вещества в жидкости.

Граничными условиями служат (1) и требование

$$c=c_0 \quad \text{при} \quad y\to\infty. \tag{3}$$

Кроме того, должно выполняться условие

$$c=c_0 \quad \text{при } x=0,\ y\neq 0, \tag{4}$$

играющее роль начального условия для уравнения (2). Скорости u и v течения в пограничном слое представляются разложениями по степеням отношения y/δ, где δ — толщина пограничного слоя. Поскольку толщина диффузионного пограничного слоя δ' мала по сравнению с δ, в этих разложениях можно ограничиться первыми членами и переписать (2) в виде ([2])

$$0{,}33\, u_0 \sqrt{\frac{u_0}{\nu x}}\, y \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{0{,}33}{4}\sqrt{\frac{\nu u_0}{x}}\, \frac{u_0 y^2}{\gamma x} \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}$$

или

$$\frac{y}{\sqrt{x}} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{y^2}{4x^{3/2}} \frac{\partial c}{\partial y} = k \frac{\partial^2 c}{\partial y^2}, \tag{5}$$

где $k = D\sqrt{\nu}/0{,}33\, u_0^{3/2}$.

Для нахождения решения уравнения (5), удовлетворяющего граничным условиям (1), (3) и (4), введем новые переменные

$$\xi = {}^4/_3\, k x^{3/4}, \quad z = {}^2/_3\, y^{3/2} x^{-3/4}$$

и вместо $c(x, y)$ — новую искомую функцию $\Omega(z, \xi) = c(x, y)/\sqrt[3]{x}$.

Тогда находим для $\Omega(z, \xi)$ уравнение

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \frac{\partial \Omega}{\partial z} - \frac{1}{9z^2}\Omega = \frac{\partial \Omega}{\partial \xi}. \tag{6}$$

Можно показать, что решениями уравнения (6) служат

$$\Omega_{+,-}(\xi, z, \lambda) = \frac{\lambda^{1/3}}{2\xi} \exp\left\{-\frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\} I_{\pm 1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right),$$

где λ — произвольный параметр и $I_{\pm 1/3}(\omega) = (i)^{\mp 1/3} J_{\pm 1/3}(i\omega)$, $J_{\pm 1/3}(i\omega)$ — бесселева функция мнимого аргумента.

Следуя Сэттону ([3]), будем искать общее решение $c(z, \xi)$, удовлетворяющее граничным условиям, в виде

$$c(z, \xi) = F_1 + F_2 = \int_0^\infty f_1(\lambda)\, z^{1/3} \lambda^{2/3} \exp\left\{-\frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\} I_{1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right) \frac{d\lambda}{2\xi} +$$

$$+ \int_0^\infty f_2(\lambda)\, z^{1/3} \lambda^{2/3} \exp\left\{-\frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\} I_{-1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right) \frac{d\lambda}{2\xi}. \tag{7}$$

Пользуясь свойствами F_1 и F_2 ([3]), можно найти, что функции обложения $f_1(\lambda)$ и $f_2(\lambda)$ имеют вид:

$$f_2(\lambda) = c_0 - f_1(\lambda), \tag{8}$$

$$f_1(\lambda) = c_0 \left(1 - e^{-\frac{3}{2}\frac{\lambda^{2/3}}{\gamma}}\right),$$

где $\gamma = 2^{2/3} k^{1/3} \dfrac{\Gamma(1/2)}{\Gamma(1/3)}$.

Подставляя значение $f_1(\lambda)$ и $f_2(\lambda)$ в (7), найдем выражение функции $c(z, \xi)$, удовлетворяющей уравнению (5) и начальному и граничному условиям (1), (2), (3) и (4):

$$c(z, \xi) = c_0 \int_0^\infty z^{1/3} \lambda^{2/3} \exp\left\{-\frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\} I_{1/3}\left(\frac{\lambda_2}{2\xi}\right) \frac{d\lambda}{d\xi} +$$

$$+ c_0 \int_0^\infty z^{1/3} \lambda^{2/3} \exp\left\{-\frac{3}{2}\frac{\lambda^{2/3}}{\gamma} - \frac{z^2+\lambda^2}{4\xi}\right\} \left[I_{-1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right) - I_{1/3}\left(\frac{\lambda z}{2\xi}\right)\right] \frac{d\lambda}{2\xi}. \tag{9}$$

Переходя к току на пластинке j и координатам (x, y), получим

$$j(x, 0) = \frac{D\beta c_0}{\Gamma(^2/_3)} \int_0^\infty e^{-\alpha t^{2/3}} e^{-t} t^{-1/3} dt, \tag{10}$$

где для краткости введена безразмерная величина

$$\alpha = \frac{(12)^{1/3}\Gamma(^1/_3)}{2\Gamma(^2/_3)} \beta k^{1/3} \sqrt{x}. \tag{11}$$

Разлагая подъинтегральный множитель $e^{-\alpha t^{2/3}}$ в ряд, мы получим для $j(x, 0)$ выражение в виде ряда по степеням α, сходящегося при всех α. Однако этим разложением имеет смысл пользоваться только в области малых α, записывая j в виде

$$j(x, 0) = \frac{D\beta c_0}{\Gamma(^2/_3)} \left[\Gamma(^2/_3) - \frac{\Gamma(^4/_3)}{1!}\alpha + \frac{\Gamma(^6/_6)}{2!}\alpha^2 - \frac{R_3}{3!}\alpha^3\right], \tag{12}$$

где

$$R_3 = \int_0^\infty e^{-t} t^{5/3} \left[1 - \frac{\lambda t^{2/3}}{4} + \frac{(\lambda t^{2/3})^2}{4\cdot 5} - \cdots\right] dt < \Gamma(^8/_3) + 2\cdot 3!\, e^{-5/2} (^5/_2)^{7/2}. \tag{13}$$

Для больших α нужно пользоваться асимптотическим разложением (10). Произведем в (10) замену

$$\alpha t^{2/3} = u.$$

В новой переменной

$$j(x, 0) = \frac{3}{2} \frac{D\beta}{\alpha} \frac{c_0}{\Gamma(^2/_3)} \int_0^\infty e^{-u} e^{-(u|\alpha)^{3/2}} du. \tag{14}$$

Воспользуемся теперь разложением в ряд множителя $e^{-(u/\alpha)^{3/2}}$. Ограничимся тремя членами

$$j(x, 0) = \frac{3}{(12)^{1/3}} \frac{Dc_0}{\Gamma(^1/_3)} k^{-1/3} x^{-1/2} \left[1 - \alpha^{-3/2}\Gamma(^5/_2) + \frac{\alpha^{-3}}{2}\Gamma(^8/_2) - \frac{\alpha^{|3/2}}{3!} S_3 + \cdots\right], \tag{15}$$

$$\text{где} \quad S_3 = \int_0^\infty e^{-u} u^{9/2} \left[1 - \frac{1}{4}\left(\frac{u}{\alpha}\right)^{-3/2} + \frac{1}{4\cdot 5}\left(\frac{u}{\alpha}\right)^{-3/2\cdot 2} - \cdots\right] du <$$

$$< \Gamma(^{11}/_2) + 2\cdot 3!\, e^{-9/2} (^9/_2)^{9/2}.$$

Смысл полученных решений ясен из следующего: $j(x, 0)$ выражает поток вещества, приходящийся на 1 см^2 пластинки. Вблизи края пластинки поток определяется исключительно скоростью химической реакции. По мере отступления от края пластинки начинает играть роль скорость конвективного переноса вещества в жидкости. Ясно, однако, что выражение для $j(x, 0)$ типа (12) становится неудобным при любых значениях x. Достаточно далеко от края пластинки, благодаря обеднению раствора реагирующим веществом, скорость конвективного переноса должна упасть. Если скорость конвективной подачи вещества упадет до значений малых по сравнению со скоростью реакции, то она превратится в фактор, лимитирующий скорость суммарного процесса. В этом случае плотность тока должна совпадать с плотностью предельного диффузионного тока, вычисленной в ([2]). Прежде чем реализуется этот предельный случай, имеет место некоторая промежуточная область. Математически переход от одной области к другой происходит при значении параметра $\alpha = 1$, при котором ряд в (12) сходится очень медленно.

Представляет еще интерес значение величины

$$\delta' = \frac{D\,[c_0 - c\,(x, 0)]}{j},$$

которую можно было назвать эффективной толщиной диффузионного пограничного слоя и которая соответствует определению этой величины в известной теории неподвижного диффузионного слоя ([4]) Нернста; она также изменяется по разному закону при разных значениях α. Действительно, из (1) и выражения для $j\,(x, 0)$, найденного в (13), следует, что при $\alpha \ll 1$ δ' равна

$$\delta' \simeq \frac{\Gamma\,(^4/_3)}{\Gamma\,(^2/_3)}\,\frac{\alpha}{\beta}. \tag{16}$$

При больших α для δ' из (1) и (14) следует, что

$$\delta' \simeq {}^2/_3\Gamma\,(^2/_3)\,\frac{\alpha}{\beta} \tag{17}$$

и совпадает с выражением δ', данным в ([2]) для случая предельного тока (т. е. $\beta \to \infty$). Сравнивая (16) и (17), мы видим, что отношение коэффициентов при α/β равно около 0,7. Иными словами, толщина пограничного диффузионного слоя изменяется по разному закону на различных участках пластинки и зависит от α/β. Различие в законе для изменения связано с различием в роли конвективной подачи вещества вдоль и перпендикулярно к пластинке на разных ее участках. В элементарной теории Нернста толщина диффузионного слоя считалась характерной величиной, зависящей, в крайнем случае, от скорости движения жидкости. Уже в ([1]) была показана несостоятельность элементарной теории Нернста. Кроме того, там было показано, что само понятие толщины диффузионного слоя является условным, так как эта величина оказалась зависящей от свойств диффундирующих частиц (коэффициента диффузии). Условность этого понятия становится еще очевиднее из формул (16) и (17). В теории Нернста считалось, что диффузия происходит только нормально к поверхности реакции. В ([2]) вопрос о роли нормального и касательного к поверхности реакции транспорта вещества не мог быть выяснен, поскольку мы ограничились предельным случаем как угодно быстрой химической реакции. Из (16) и (17) следует, что значение толщины диффузионного слоя зависит как от коэффициента диффузии и свойств течения (через величину k), так и от расстояния от края пластинки. Вблизи края ($\alpha \ll 1$) играет роль как нормальный, так и тангенциальный перенос вещества. При этом для δ' получается значение (16). Вдали от края ($\alpha \gg 1$) раствор вблизи поверхности пластинки обеднен диффузией к предыдущим участкам. Поэтому здесь основную роль играет нормальный к поверхности перенос веществ. Это и приводит к различию в значениях δ' при малых и больших α.

Поступило
31 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Левич, ДАН, 78, № 6 (1951). [2] В. Г. Левич, ЖФХ, 22, 575 (1948). [3] W. Sutton, Proc. Roy. Soc., 182, 48 (1943). [4] См., напр., Е. Мальвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, 1938.