

ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННОЙ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ

В. Левин

§ 1. Общие представления

Суммарная скорость всякого гетерогенного химического превращения складывается из скорости транспорта реагентов к месту реакции — с одной стороны, и собственно скорости химической реакции — с другой.

Однако для химика основной интерес представляет, очевидно, скорость собственно химического превращения, транспорт же вещества к месту является лишь осложняющим обстоятельством.

Именно с этим, повидимому, связано то обстоятельство, что до самого последнего времени в химической литературе отсутствовали достаточно ясные физические представления о диффузионной кинетике гетерогенных химических реакций в растворах и, во всяком случае, совершенно отсутствовала разработанная количественная теория.

В настоящей работе мы пытаемся восполнить этот пробел и дать количественную теорию скоростей гетерогенных химических превращений, идущих в диффузионной (или промежуточной) области. В первой части мы остановимся на реакциях, идущих на границе раздела твердое тело — жидкость при ламинарном течении, во второй части будет изложена теория реакций на границе твердое тело — жидкость при турбулентном течении, в третьей части — реакций на границе жидкость — жидкость и, наконец, в четвертой части разобраны случаи смешанной кинетики.

Основной интерес представляет вопрос о конвективной диффузии в жидкости. На практике скорость движения жидкости, переносящей вещество, обычно настолько велика, что течение происходит при больших числах Рейнольдса, при которых на поверхности твердого тела образуется гидродинамический пограничный слой и иногда становится существенным турбулентный режим течения. Все сказанное делает обязательным применение к вопросу о диффузионной кинетике развернутого аппарата современной гидродинамики.

До сих пор, однако, основной теорией конвективного переноса вещества к поверхности раздела являлась теория диффузионного слоя Нернста [1], получившая всеобщее распространение и не подвергавшаяся почти никаким изменениям с момента своего опубликования. Согласно этой теории, на поверхности твердого тела всегда имеется неподвижный слой жидкости, в котором перенос вещества осуществляется исключительно молекулярной диффузией, т. е. диффузионный слой Нернста. Вне диффузионного слоя интенсивное размешивание в движущейся жидкости обеспечивает постоянство концентрации реагирующего вещества. Поэтому все изменение концентрации вещества происходит в пределах диффузионного слоя.

Применение обычных законов молекулярной диффузии приводит к следующему выражению для плотности диффузионного тока:

$$j = D \frac{C_0 - C_1}{\delta},$$

где C_1 — концентрация у места реакции (на поверхности твердого тела), C_0 — концентрация у внешней границы диффузионного слоя (равная средней концентрации всего раствора) и δ — толщина диффузионного слоя.

Теория Нернста является качественной теорией и не позволяет предвычислить значение δ и тем самым величину диффузионного тока, но устанавливает лишь закон прямой пропорциональности между j и разностью $(C_0 - C_1)$. Найденные из опыта по наблюдаемым величинам j значения δ оказываются зависящими от скорости течения жидкости u , ее вязкости η , а также и самого коэффициента диффузии D . Наибольший интерес представляет вопрос зависимости δ от u . Опыт не давал ясного ответа на этот вопрос, так как закон зависимости от u оказывался различным в различных экспериментах [2]. Все эксперименты приводили к степенной зависимости δ от u , но показатель степени у разных экспериментаторов имел разные значения (от $1/2$ до 1). Объяснения этого странного на первый взгляд противоречия будет предложено ниже.

Что же касается абсолютных значений толщин диффузионных слоев в δ , то они оказались порядка 10^{-2} — 10^{-4} см.

Такие большие толщины для неподвижного слоя жидкости противоречат данным непосредственных гидродинамических опытов, в которых наблюдалось движение жидкости на значительно меньших расстояниях от стенки.

Поэтому, теория Нернста, понимаемая дословно, противоречит опыту и должна быть оставлена. Это обстоятельство неоднократно отмечалось в химической литературе [3], однако авторы либо не указывали вовсе на пути построения рациональной теории, либо выдвигали явно неприемлемые теории.

Лишь в работе А. Эйкена [4] была сделана попытка построения теории диффузионной кинетики.

Эйкен, отказавшись вовсе от представления о неподвижном диффузионном слое, сделал попытку точного решения гидродинамической задачи о конвективном переносе вещества движущейся жидкостью к неподвижной границе для одного частного случая — пластинки в потоке жидкости.

Однако Эйкеном не были сделаны общие теоретические выводы.

Кроме того, в ходе вычислений им была допущена существенная математическая неточность (см. I), делающая результаты его вычислений неприменимыми к встречающимся случаям размешивания.

Д. Франк-Каменецкий [5] четко сформулировал основные признаки превращений, протекающих в диффузионной области и, что особенно ценно, подчеркнул целесообразность использования аналогий с теорией теплопередачи и, в частности, использования безразмерных критериев подобия. Однако и Франк-Каменецким не была построена количественная теория. Аналогия же с теплопередачей, весьма полезная при изучении реакций, протекающих на границе твердого тела — газ, в значительной мере теряет силу при переходе к жидкости.

Нами [6] была предложена количественная теория диффузионной кинетики, в работе, посвященной концентрационной поляризации при прохождении тока в растворе электролитов.

Результаты этой работы могут быть непосредственно перенесены на область диффузионной кинетики в общем случае, если только отвлечься от дополнительных осложнений, связанных с миграцией ионов в электрическом поле.

Во избежание излишних повторений, мы опустим в дальнейшем ряд выводов и доказательств, содержащихся в указанной работе (именуемой в дальнейшем I).

Стационарное течение вязкой жидкости описывается, как известно, уравнениями Навье—Стокса, связывающими компоненты скорости жидкости v_i и давление в ней p с внешними силами, действующими на объем жидкости.

$$\rho_k \frac{\partial v_i}{\partial x_k} = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \sum_k \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k^2} + \frac{F_i}{\rho} \quad (1)$$

$$\frac{\partial v_k}{\partial x_k} = 0.$$

Здесь F_i — сила, действующая на единицу объема жидкости, ρ означает плотность жидкости, $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ ее кинематическую вязкость (η — обычная вязкость), индексы i и k пробегает значения (x, y, z), по индексу k производится суммирование. Второе уравнение представляет уравнение непрерывности для v_i .

Граничным условием на поверхности твердого тела служит условие равенства нулю скорости течения

$$v_x = v_y = v_z = 0. \quad (2)$$

С математической стороны уравнения Навье — Стокса весьма сложны, так как они представляют собой нелинейные уравнения с частными производными.

Однако эти уравнения обычно допускают существенное упрощение.

Именно, как известно, весь поток жидкости при больших числах Рейнольдса может быть разбит на две области — область безвязкостного

течения вдали от твердых поверхностей и область вязкого течения в их непосредственной близости (пограничный слой Прандтля).

Благодаря тому, что толщина области вязкого течения (пограничного слоя) весьма мала, уравнения Навье — Стокса могут быть упрощены и здесь. Очевидно, что в пограничном слое скорости быстро изменяются в перпендикулярном к поверхности твердого тела направлении, но не вдоль нее. Поэтому, в пограничном слое производные от скорости в перпендикулярном к стенке направлении велики по сравнению с производными в касательном направлении.

Если направить ось y перпендикулярно к стенке и считать, что течение происходит вдоль оси x , то, после пренебрежения малыми величинами, уравнения Навье — Стокса переходят в так называемые уравнения Прандтля, в которых опущены все малые члены [7]:

$$\left. \begin{aligned} v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} &= - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \\ \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} &= 0, \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Второе уравнение, получившееся при упрощении уравнения для v_y , показывает, что давление в пограничном слое постоянно по всему его сечению и равно давлению во внешнем потоке, вне пограничного слоя.

Если давление во внешнем потоке постоянно, уравнения (3) еще более упрощаются и приобретают вид:

$$\left. \begin{aligned} v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} &= \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}, \\ \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Уравнения Прандтля были решены для ряда случаев обтекания тел простой геометрической формы. В частности, для обтекания бесконечно большой пластины Блазиусом [8] было найдено следующее распределение скоростей:

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{U}{2} f'(\eta) \\ v_y &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{U\nu}{x}} (\eta f' - f) \\ \eta &= \frac{y}{2} \sqrt{\frac{U}{\nu x}}, \end{aligned}$$

$$\text{где } f(\eta) = \frac{\alpha \eta^2}{2!} - \frac{\alpha^2 \eta^5}{5!} + \frac{11 \alpha^3 \eta^8}{8!} \dots; \quad \alpha = 1,33.$$

Эффективная толщина пограничного слоя δ_0 , т. е. толщина слоя, в пределах которого v_x изменяется от нуля до значений, близких к скорости внешнего потока U , оказывается равной

$$\delta_0 = 4,90 \sqrt{\frac{\nu x}{U}}. \quad (5)$$

Мы видим, что δ_0 не постоянна при всей длине пластины, но растет с $\sqrt{x}$. При малых (по сравнению с δ_0) значениях координаты, компоненты скорости могут быть написаны в виде

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{Uy}{\delta_0} + \dots, \\ v_y &= \frac{\nu y^2}{\delta_0^3}. \end{aligned}$$

Качественно приведенные формулы справедливы для случая любого тела мало-кривизны.

§ 2. Диффузионный пограничный слой

Перейдем теперь к формулировке основных уравнений переноса вещества к поверхности реакции в движущейся жидкости.

Для простоты изложения и записи мы будем предполагать, что к месту реакции диффундирует только одно вещество.

Тогда уравнение конвективной диффузии можно записать в виде [9]

$$v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right), \quad (7)$$

где C — концентрация и D — коэффициент диффузии.

Член в левой части выражает конвективный перенос вещества движущейся жидкостью, справа — стоит выражение для переноса вещества молекулярной диффузии.

Граничными условиями для концентрации служат следующие условия: вдали от поверхности, на которой происходит гетерогенная реакция, концентрация раствора является постоянной величиной

$$C = C_0.$$

В настоящей работе мы ограничимся случаем, когда на поверхности реакции концентрация реагирующего вещества равна нулю.

Этот случай отвечает такому соотношению между скоростями подачи вещества и химического превращения, когда последняя весьма велика по сравнению с первой.

В этом случае разность концентраций между местом реакции и удаленными точками раствора достигает своего наибольшего значения и, следовательно, диффузионный поток является максимальным (предельный диффузионный ток).

Случай смешанной кинетики, когда концентрация у места реакции C_1 отлична от нуля, будет рассмотрена нами особо в одной из последующих частей работы.

Сравнивая уравнения (7) с уравнением движения жидкости (4), мы видим, что они являются подобными друг другу, только вместо неизвестной функции v_x (или v_y) стоит неизвестная концентрация C , а вместо вязкости — коэффициент диффузии. Отношение обоих членов (7) друг к другу, по порядку, будет

$$Pe = \frac{\left| v_i \left(\frac{\partial C}{\partial x_i} \right) \right|}{D \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2}} \sim \frac{Ul}{D} \quad (8)$$

Это безразмерное отношение носит название числа Пекле. Оно соответствует числу Рейнольдса для течения жидкости и в зависимости от того, велико ли число Пекле по сравнению с единицей или мало, получается тот или иной режим переноса вещества. В первом случае молекулярной диффузией можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом вещества, во втором случае, наоборот, молекулярная диффузия является доминирующим процессом.

Сравнивая число Пекле с числом Рейнольдса, мы получаем безразмерное число, называемое числом Прандтля

$$Pr = \frac{\nu}{D} \quad (9)$$

В жидкостях число Прандтля всегда велико по сравнению с единицей и для воды составляет обычно величину порядка 10^3 . В газах, напротив, число Прандтля имеет порядок единицы.

Благодаря малости коэффициента диффузии, число Пекле достигает больших значений уже при самых малых значениях скорости даже тогда, когда соответствующую

щее число Рейнольдса еще мало по сравнению с единицей. Поэтому молекулярной диффузией в жидкости практически всегда можно пренебречь по сравнению с конвективным переносом вещества. При больших числах Пекле к конвективной диффузии можно применить рассуждения, совершенно аналогичные приведенным выше рассуждениям относительно обтекания тела жидкостью при больших числах Рейнольдса. Именно, если число Пекле велико по сравнению с единицей, член с молекулярной диффузией в (7) можно выпустить, и оно превратится в простое уравнение

$$v_x \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0,$$

решением которого служит $C = \text{const.}$

Таким образом, концентрация вещества во всем объеме раствора постоянна. Однако это решение не может иметь место на поверхности реакции, где должно выполняться условие $C = 0$. Поэтому вблизи поверхности реакции должен существовать тонкий слой жидкости, в котором происходит быстрое изменение концентрации. В этом случае производные от концентрации по координатам очень велики и, вследствие этого, член в левой части (7), выражающий молекулярную диффузию, сравнивается с членом в правой части, несмотря на малость коэффициента диффузии.

Таким образом, при больших числах Пекле всю жидкость можно разбить на две области, подобно тому как это делается при больших числах Рейнольдса: область постоянной концентрации вдали от поверхности реакции и область быстрого изменения концентрации непосредственно вблизи этой поверхности. Последняя, весьма тонкая область, жидкости аналогична прандтлевскому пограничному слою: в прандтлевском пограничном слое играет роль вязкость жидкости, не проявляющаяся в основном объеме течения, в слое жидкости, прилегающем к поверхности реакции появляется молекулярная диффузия. Поэтому этот слой мы будем называть диффузионным пограничным слоем.

Введение понятия о диффузионном пограничном слое является, очевидно, обобщением и уточнением понятия о слое Нернста. Существенное различие между обоими понятиями состоит в том, что скорость течения жидкости в диффузионном пограничном слое отнюдь не предполагается равной нулю. Наоборот, здесь диффузионный и конвективный потоки вещества имеют один и тот же порядок величины. Диффузионный пограничный слой является аналогом теплового пограничного слоя в теории теплопередачи в жидкостях. Однако между ними имеется существенное количественное различие — диффузионный слой оказывается в несколько раз тоньше теплового и поэтому другие его свойства (например, пространственное распределение вещества) отличаются от аналогичных свойств теплового пограничного слоя.

Чтобы найти толщину диффузионного слоя по порядку величины, заметим, что согласно формуле (5) толщина пограничного слоя Прандтля, пропорциональна корню из вязкости. Для процесса диффузии роль кинематической вязкости играет коэффициент диффузии D , численно почти в тысячу раз меньший. Поэтому и толщина диффузионного пограничного слоя должна быть значительно меньше, чем толщина прандтлевского пограничного слоя.

Это обстоятельство позволяет нам при рассмотрении диффузионного слоя воспользоваться разложением (6) для компонент скорости и ограничиться в нем первым членом (поскольку в диффузионном пограничном слое $y < \delta \ll \delta_0$).

Оценим порядок величин в уравнении (7) при значении $y \sim \delta$, где δ — толщина диффузионного слоя. Имеем, очевидно, (ср. I).

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \sim \frac{C}{x^2}; \quad \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \sim \frac{C}{\delta^2}; \quad \text{так что} \quad \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \gg \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

и поэтому уравнение конвективной диффузии в диффузионном пограничном слое имеет вид

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \quad (10)$$

Далее,

$$v \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \sim \frac{vC}{\delta} \sim \frac{v\delta C}{\delta_0^3}, \quad (11)$$

где вместо v при $y = \delta$ представлено его значение из (6)

$$u \frac{\partial C}{\partial x} \sim \frac{u_0 \delta}{\delta_0} \frac{C}{x} \sim \frac{v_0 C}{\delta}, \quad (11')$$

так как из уравнения непрерывности имеем

$$\frac{\partial u}{\partial x} \sim \frac{u_0 \delta}{\delta_0 x} \sim \frac{\partial v}{\partial y} \sim \frac{v}{\delta}.$$

Наконец,

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \sim \frac{DC}{\delta^2}. \quad (12)$$

При значении $y > \delta$ диффузионный член в (7) может быть опущен, при $y = \delta$ он как раз сравнивается с конвективным.

Поэтому, сравнивая при $y = \delta$ (12) и (11) или (11'), находим:

$$\frac{v\delta C}{\delta_0^3} \sim \frac{DC}{\delta^2}. \quad (13)$$

Откуда для толщины диффузионного слоя получаем:

$$\delta \sim \left(\frac{D}{v} \right)^{1/2} \delta_0 = (\text{Pr})^{-\frac{1}{3}} \delta_0.$$

Таким образом, при $\text{Pr} \sim 10^3$ толщина диффузионного пограничного слоя составляет примерно десятую часть толщины прандтлевского слоя. Поэтому касательная слагающая скорости движения жидкости на границе диффузионного пограничного слоя составляет около 10% значения скорости вдали от твердой поверхности.

Из (11) и (5) без труда находим

$$\delta \sim D^{1/2} v^{1/4} \sqrt{\frac{x}{U_0}}. \quad (13')$$

Мы видим, что толщина диффузионного пограничного слоя оказывается обратно пропорциональной корню из скорости U_0 набегающего потока жидкости, растущей как корень из расстояния x от точки набегающего потока жидкости на тело, а также зависящей от вязкости жидкости и коэффициента диффузии частиц (см. ниже).

Расчеты показывают, что в пределах диффузионного пограничного слоя концентрация раствора изменяется по крутому закону, который в первом приближении можно заменить линейным.

Поэтому выражение для диффузионного тока можно приближенно представить в виде:

$$j_{\text{диф}} = \frac{DC_0}{\delta},$$

т. е. в таком же виде, как в нернстовской теории.

Теперь, однако, δ — вполне определенная функция свойств жидкости и скорости ее движения.

Более точно распределение концентраций и величины тока может быть найдено из точного решения уравнения (7). Это решение может быть проведено лишь в немногих случаях, когда геометрические условия особо просты.

Ниже мы приводим примеры таких решений.

§ 3. Решения уравнений диффузионной кинетики

а) Конвективная диффузия к диску

Точное решение уравнений конвективной диффузии при любых числах Рейнольдса, дающее выражение для скорости гетерогенной реакции как в диффузионной, так и в промежуточной области, может быть получено только для случая, когда поверхностью реакции служит диск достаточно большого диаметра, вращающийся вокруг оси, перпендикулярной к его плоскости.

Этот случай вряд ли может иметь непосредственное практическое значение в химической кинетике, на часто встречается в электрохимии, кроме того, возможность получения решения, справедливого в промежуточной области, может представить интерес для исследования кинетики реакции в лабораторных условиях.

Движение жидкости, увлекаемой вращающимся диском и распределение концентрации вблизи диска было подробно рассмотрено в I.

Согласно формуле (13) этой работы, воспользовавшись значением v_y при малых значениях y — координаты перпендикулярной плоскости диска (именуемой в I координатой z), можно написать для концентрации следующее выражение:

$$C = a_1 \int_0^y \exp \left[\frac{1}{D} \int_0^y v_y dy \right] + C_0.$$

В частности, на поверхности диска $C = 0$, так что

$$a_1 = \frac{C_0}{\int_0^\infty \exp \left[\frac{1}{D} \int_0^y v_y dy \right]}.$$

Для плотности диффузионного тока на поверхности диска в I было найдено:

$$j = D \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} = 0,79 \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{\omega}{\nu}}, \quad (14)$$

где ω — угловая скорость диска.

Более подробно решение для диска было рассмотрено нами в I.

Решение задачи в случае смешанной кинетики будет дано в другой работе.

б). Пластика, обтекаемая потоком

Рассмотрим теперь случай, когда поверхностью реакции служит пластинка в потоке жидкости. Пусть h — длина и b — ширина пластинки.

Мы будем считать, что оба эти размера пластинки велики по сравнению с толщиной диффузионного слоя.

Решение уравнения конвективной диффузии при граничных условиях $C = C_0$ при $y \rightarrow \infty$ и $C = 0$ при $y = 0$ было проведено в I и приводит

к следующему выражению для наибольшей плотности диффузионного тока:

$$j_{\text{пред}} = 0,33 DC_0 b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{u_0}{\nu x}}, \quad (15)$$

где x — расстояние от переднего (по потоку) края пластинки.

Полный диффузионный ток на одну сторону пластинки равен

$$I_{\text{пред}} = 0,67 DC_0 b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{U_0}{\nu}} h^{1/2}. \quad (16)$$

Таким образом, полный ток на пластинку оказывается не пропорциональным ее площади.

Это обстоятельство связано с изменением толщины диффузионного слоя вдоль пластинки. С помощью безразмерных величин предельному диффузионному току можно придать более симметричный вид. Именно, введем в рассмотрение так называемый коэффициент сопротивления C_f , представляющий отношение силы трения жидкости о пластинку к динамическому напору

$$C_f = \frac{W}{\frac{\rho U_0^2}{2}}.$$

Вычисление W по Блазиусу дает (для одной стороны пластинки)

$$W = 0,664 \rho \sqrt{\nu U^3 h},$$

поэтому

$$C_f = \frac{1,33}{\sqrt{\frac{xh}{\nu}}} = \frac{1,33}{\sqrt{\text{Re}}}.$$

С помощью определенного таким образом C_f выражение для $I_{\text{пред}}$ можно написать в виде

$$I_{\text{пред}} = \frac{1}{2} \frac{C_f U_0 C_0 S}{\text{Pr}^{1/2}}. \quad (16')$$

Формула (16') показывает, что между сопротивлением трения, т. е. передачей количества движения от жидкости к пластинке в ламинарном пограничном слое и током, т. е. переносом вещества в диффузионном пограничном слое, существует подобие, становящееся полным при $\text{Pr} = 1$.

Формула (16') важна потому, что качественно она может применяться к удобно обтекаемым телам произвольной формы (о необтекаемых телах см. следующее сообщение).

с) Пластинка при естественной конвекции [10]

В предыдущих примерах течение жидкости считалось заданным извне, т. е. мы рассматривали случай вынужденной конвекции. Во многих случаях, однако, приходится иметь дело не с вынужденной, а с естественной конвекцией, которая возникает вследствие неравномерной плотности раствора, обусловленной разностью концентраций у поверхности реакции и в толщине раствора.

Если реакция происходит на вертикальной пластинке и плотность жидкости $\rho = \rho(C)$, то, предполагая, что изменение концентрации от значения C_0 до нуля происходит в тонком диффузионном слое, можно написать уравнения движения жидкости и переноса вещества

$$\begin{aligned}
 u &= \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + g \frac{\rho(C_0) - \rho(C)}{\rho(C_0)}, \\
 \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} &= 0, \\
 u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} &= D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2},
 \end{aligned}$$

где g — ускорение силы тяжести.

Если предположить, что изменение плотности мало, можно приближенно положить

$$\rho(C) - \rho(C_0) \simeq \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{C=C_0} (C - C_0).$$

Граничными условиями для скорости служат требования $u = v = 0$ на поверхности реакции, $y = 0$ и $C = v = 0$ при $y \rightarrow \infty$, так как вне пределов диффузионного слоя концентрация, а с ней и плотность раствора постоянны и, следовательно, на раствор не действует никакая движущая сила.

Решение приведенных уравнений для случая больше чисел Прандтля было проведено в нашей работе. Там были найдены следующие выражения для плотности диффузионного тока на пластинку

$$j = 0,54 (\text{Pr})^{1/4} \left[\frac{g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{C=C_0} C_0}{4\rho(C_0) \nu^2} \right]^{1/4} \frac{1}{x^{1/4}}$$

и полного тока

$$I = \int j ds = 0,72 (\text{Pr})^{1/4} \left[g \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)_{C=C_0} \frac{C_0}{4\rho(C) \nu^2} \right]^{1/4} b l^{3/4},$$

где b ширина и l — высота пластинки. Толщина диффузионного слоя равна

$$\delta' = \frac{x^{1/4}}{\left[\frac{\text{Pr } C_0 \left(\frac{\partial \rho}{\partial C} \right)}{4\rho(C_0) \nu^2} \right]^{1/4}}.$$

Таким образом, толщина пограничного слоя медленно увеличивается с расстоянием от нижнего края пластинки и слабо зависит от концентрации раствора.

d) Внутренняя задача

До сих пор мы рассматривали только случаи внешнего обтекания тела потоком жидкости. Представляет, однако, интерес и другой случай, когда поверхностью реакции является внутренняя стенка трубы, по которой протекает жидкость.

Как известно, параболический профиль скоростей, характерный для пуазейлевского течения по трубе, устанавливается не сразу, а на так называемом выходном участке трубы. Длина его может быть определена из следующих соображений: у входа в трубу образуется пограничный слой, толщина которого растет вдоль трубы по закону (5).

При

$$\begin{aligned}
 x &\sim \sqrt{\frac{UR^2}{\nu}}, \\
 \delta &\sim R,
 \end{aligned}$$

т. е. пограничный слой заполняет всю трубу и в дальнейшем течение происходит по Пуазейлю.

Длина входного участка сама по себе отнюдь не мала и, например, при $Re \sim 2500$ достигает 50 диаметров.

Аналогично дело обстоит и в случае диффузии, однако длина входного участка для диффузии оказывается значительно большей и в ряде случаев он может простираться на всю длину трубы.

В пределах входного участка для течения толщина пограничного двойного слоя имеет тот же вид, что и на пластинке [формула (5)].

За пределами входного участка течение жидкости по трубе происходит со скоростью

$$u = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2), \quad v=0,$$

или непосредственно вблизи стенки $r = R - y$, $y \ll R$

$$u = \frac{\Delta p R}{2\eta l} y = \frac{2U_m}{R} y,$$

где U_m — максимальная скорость течения. Поэтому, уравнение конвективной диффузии имеет вид

$$2y \frac{U_m}{R} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

при граничных условиях

$$C \rightarrow C_0 \quad \text{при } y \rightarrow \infty,$$

$$C=0 \quad \text{при } y=0.$$

Ищем решение его в виде функции от переменной $z = \frac{y}{x^{1/2}}$

$$C = f\left(\frac{y}{x^{1/2}}\right).$$

Тогда находим для f следующее уравнение

$$\frac{d^2 f}{dz^2} + \frac{2U_m}{3DR} z^2 \frac{df}{dz} = 0.$$

Решение его, удовлетворяющее граничным условиям имеет вид

$$C = \frac{C_0 \int_0^{\frac{y}{x^{1/2}}} e^{-\frac{2U_m}{9DR} z^2} dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{2U_m}{9DR} z^2} dz}.$$

Плотность диффузионного тока на стенку

$$j = D \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{3D}{x^{1/2}} \left(\frac{2U_m}{9RD} \right)^{1/2} \frac{C_0}{\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}.$$

Отсюда для толщины диффузионного пограничного слоя находим

$$\delta \sim \sqrt[3]{\frac{RDx}{U_m}}.$$

Диффузионный пограничный слой заполняет все сечение трубы при

$$x \sim \frac{U_m R}{D} R \sim \text{Re} \cdot \text{Pr} \cdot R.$$

Так как $\text{Pr} \sim 10^3$, длина входного участка оказывается настолько большой, что практически он почти всегда простирается на всю длину трубы.

§ 4. Согласие с экспериментом

В нашей работе [6] было проведено сравнение ряда полученных результатов с опубликованными в литературе опытными данными, главным образом электрохимического характера. К сожалению, в большинстве работ измерения проводились в сложных с гидродинамической точки зрения условиях, делающих невозможным количественное их сравнение с предлагаемой теорией. Однако можно было констатировать хорошее качественное согласие. В частности, была, повидимому, выяснена причина расхождения результатов различных авторов в вопросе о зависимости диффузионного тока от скорости. Различные авторы указывали на степенный характер этой зависимости, но проводили различные показатели степени — от 0,5 до 1, обстоятельство, связанное с различной степенью турбулизации потока в разных экспериментах. Было произведено также сравнение с опытными данными по зависимости тока от коэффициентов диффузии и вязкости, причем было обнаружено хорошее согласие между теорией и опытом. В последнее время Сивером были проведены специальные измерения для опытной проверки выведенной нами формулы для потока на вращающийся диск. Эти измерения, поставленные весьма тщательно, показали, что теория для диска находится в очень хорошем количественном согласии с экспериментом [11].

Однако значительная часть полученных нами соотношений нуждается еще в специальной опытной проверке, так как необходимых для нее данных в опубликованной литературе нет. Это особенно относится к диффузионным токам в области турбулентного переноса вещества в пограничном слое и на границы раздела жидкости — газ, теория которых разобрана в последующих частях этой работы.

В заключение я считаю своим приятным долгом выразить благодарность акад. Л. Ландау и акад. А. Фрумкину за ценные дискуссии.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
5. VII. 1947

ЛИТЕРАТУРА

1. Nernst, Zs. physik. Chem. **47**, 52, 1904; Nernst a. Merriam, *ibid.* **53**, 235, 1903; см. также Noyez a. Whitney, Zs. physik. Chem. **23**, 689, 1897; Brunner, *ibid.* **35**, 283, 1904.
2. Eucken, Zs. physik. Chem. **53**, 372, 1905. Wilson a. Hugher, Ind. and Eng. Chem. **607**, 1923; van Name, Amer. J. Science **29**, 237, 1910; Centnerschwer, Zs. physik. Chem. **A. 141**, 297, 1929; Wilderman, Zs. physik. Chem. **66**, 445, 1909; King a. Schack, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1212, 1935; Brunner, *loc. cit.*
3. Мельвин—Хьюз, Кинетика реакций в растворах. ОНТИ, 1939; Migamoto, Trans. Farad. Soc. **39**, 789, 1933.
4. Eucken, Zs. Electrochemie **38**, 341, 1932.
5. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хим. **13**, 756, 1939.
6. Левич, Журн. физ. хим., **13**, 355, 1944.
7. Ландау и Лифшиц, Теоретическая физика, т. III. Механика сплошных сред. Гостехиздат, 1944, стр. 141.
8. Там же. См. также Blasius, Zs. f. Math. u. Phys. **56**, 4, 1908.
9. Там же, стр. 386.
10. Левич, Acta physicochimica **19**, 117, 1944.
11. Ю. Сивер и Б. Кабанов, Журн. физ. хим. **22**, 53, 1948.