ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В ЛАМИНАРНОМ ДИССОЦИИРОВАННОМ МНОГОКОМПОНЕНТНОМ ПОГРАНИЧНОМ СЛОЕ

Г. А. Тирский

(Москва)

Выведены выражения для эффективных коэффициентов диффузии D_i ($i = 1, \ldots, N$), определенных в работах [1,2], через отношения массовых диффузионных потоков для произвольной N-компонентной смеси в пограничном слое.

Получены достаточные условия тождественности относительных концентраций, диффузионных потоков, а также обобщенных чисел Шмидта $S_i = \mu / (\rho D_i)$ поперек «замороженного» пограничного слоя.

С использованием обобщенной аналогии между коэффициентами массообмена, выведенной на основании аналитических и численных решений уравнений диффузии в «замороженном» пограничном слое, определение коэффициентов D_i для произвольной N-компонентной смеси на стенке сведено к решению алгебраических уравнений при наличии и отсутствии вдува. Для типичных смесей, появляющихся в пограничном слое на поверхности термопластиков на основе феноло-формальдегидной смолы, разрушающихся в диссоциированном потоке воздуха в атмосферах планет, эта система приближенно решена и получены явные выражения для D_{iw}.

С использованием же асимптотического вида решения уравнений пограничного слоя на внешней границе пограничного слоя выведены точные аналитические формулы для эффективных коэффициентов диффузии $D_{i\infty}$ для любой N-компонентной смеси.

Дается качественная картина поведения соответствующих обобщенных чисел Шмидта S_i и приближенное (точное на границах) их значение поперек пограничного слоя.

Полученные результаты существенно облегчают фактическое (численное и аналитическое) решение уравнений произвольного многокомпонентного диссоциированного пограничного слоя на поверхности термически разрушающихся теплозащитных покрытий [3]. На основании этой работы многие решения, в частности корреляционные формулы для коэффициентов теплообмена и массообмена, полученные в приближении «бинарного» пограничного слоя, автоматически переносятся на многокомпонентный пограничный слой с введением в них соответствующих эффективных коэффициентов диффузии [4].

Приближенное описание диффузии для частных многокомпонентных смесей было рассмотрено также в работе [5].

§ 1. В многокомпонентной смеси газов проекции массовых диффузионных потоков на нормаль к обтекаемой поверхности $J_i = \rho_i (v_i - v) = \rho_i V_i$ в приближении тонкого асимптотического пограничного слоя связаны с градиентами молярных (числовых) концентраций x_i соотношениями Стефана — Максвелла [6] (пренебрегаем эффектом термодиффузии как эффектом второго порядка [7], эффект бародиффузии, так же как и влияние вязкого переноса импульса [8], будут выпадать в силу приближения теории пограничного слоя)

$$\frac{\partial x_i}{\partial y} = \sum_{j=1}^{N} \frac{x_i x_j}{D_{ij}} \left(\frac{J_j}{\rho_j} - \frac{J_i}{\rho_i}\right) \qquad (i = 1, \ldots, N-1) \tag{1.1}$$

где

$$x_i = \frac{n_i}{n}, \qquad n = \sum_{j=1}^{N} n_j, \qquad v = \sum_{j=1}^{N} c_j v_j, \qquad c_i = \frac{m_i}{m} x_i$$

$$m = \sum_{j=1}^{N} x_j m_j, \qquad \sum_{j=1}^{N} J_j \equiv 0 \tag{1.2}$$

Здесь D_{ij} — бинарные коэффициенты диффузии, ρ_i — плотность, n_i — число молей (частиц) в единице объема i-й компоненты, n — общее число молей в единице объема, v_i — среднестатистическая скорость i-й компоненты, v — среднемассовая скорость смеси, V_i — диффузионная скорость i-й компоненты, c_i — массовая концентрация, m_i — молекулярный вес i-й компоненты, m — молекулярный вес смеси, y — координата нормальная к поверхности тела. Преимущество соотношений (1.1) над выражениями для диффузионных потоков [6]

$$J_i = \frac{n^2}{\rho} \sum_{j=1}^{N} D_{ij}^* \frac{\partial x_j}{\partial y_i} \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{1.3}$$

получаемых из (1.1) путем разрешения их относительно J_i состоит в том, что соотношения (1.1) содержат только бинарные коэффициенты диффузии, которые для многих пар компонент хорошо известны [9], в то время как выражения (1.3) содержат многокомпонентные коэффициенты диффузии D_{ij}^*, которые выражаются в виде отношения сложных определителей N-го порядка через $^1/_2\, N\, (N-1)$ бинарных коэффициентов диффузии D_{ij} и состав смеси. Кроме того, подстановка выражений (1.3) в уравнения диффузии приводит к системе уравнений для концентраций неразрешенных относительно старших производных, что приводит к большим трудностям получения фактического решения даже для простейших задач диффузии в неподвижных средах [10]. Переходя в (1.1) с использованием (1.2) от $\partial x_i / \partial y$ к $\partial c_i / \partial y$, получим

$$J_i \sum_{j=1}^{N} \frac{x_j}{D_{ij}} + \sum_{j=1}^{N} \left[\sum_{k=1}^{N} \left(\frac{m}{m_j} - \frac{m}{m_k} \right) \frac{c_k}{D_{kj}} - \frac{m}{m_j} \frac{1}{D_{ij}} \right] J_j c_i = -\rho \frac{\partial c_i}{\partial y} \tag{1.4}$$
$$(j = 1, \ldots, N)$$

Из (1.4) следует, что в многокомпонентных смесях с разными коэффициентами бинарной диффузии диффузный поток i-й компоненты J_i в общем случае не выражается через градиент только собственной концентрации. Частные случаи, когда поток J_i выражается через градиенты только концентрации c_i, были рассмотрены в работе [2].

Целью же настоящей работы является введение определения эффективных коэффициентов диффузии из точных соотношений (1.4) и их вычисление поперек замороженного пограничного слоя (все реакции идут на поверхности) для произвольной N-компонентной смеси.

Представим формально соотношения (1.4) в виде законов Фика

$$J_i = \rho_i V_i = -\rho D_i \frac{\partial c_i}{\partial y} \; (i = 1, \ldots, N) \tag{1.5}$$

где введенные таким образом эффективные коэффициенты диффузии D_i будут определяться из $N-1$ независимых выражений

$$\frac{1}{D_i} = \sum_{j-1}^{N} \frac{x_j}{D_{ij}} + \sum_{j=1}^{N} \left[\sum_{k=1}^{N} \left(\frac{m}{m_j} - \frac{m}{m_k} \right) \frac{c_k}{D_{kj}} - \frac{m}{m_j} \frac{1}{D_{ij}} \right] \frac{J_j}{J_i} c_i \tag{1.6}$$
$$(i = 1, \ldots, N)$$

Из определений (1.6) следует, что в общем случае произвольных диффузных свойств компонент эффективные коэффициенты диффузии могут быть найдены только после решения той или иной задачи, следовательно, они будут зависеть от определяющих параметров конкретной задачи. Однако дальнейший анализ показывает, что в пограничном слое коэффициенты D_i будут зависеть только от граничных значений концентраций на стенке и на внешней границе пограничного слоя, а также от бинарных коэффициентов диффузии и практически не будут зависеть от величины вдува и других определяющих параметров задачи, т. е. по своим свойствам эффективные коэффициенты диффузии D_i будут вести себя как бинарные коэффициенты диффузии с поправками на граничные значения концентраций, которые будут проявлением перекрестных влияний диффузии других компонентов.

§ 2. Изучим сначала поведение эффективных коэффициентов диффузии для некоторых частных смесей газов, являющихся тем не менее важными для многокомпонентных пограничных слоев на поверхности термически разрушающихся термопластиков. Для компонент с мало отличающимися молекулярными весами бинарные коэффициенты диффузии, как правило, близки [2]. Условимся называть компоненты M и M′ компонентами с близкими (одинаковыми) диффузными свойствами, если для них [1]

$$m\,(\mathrm{M}) \approx m\,(\mathrm{M}') \qquad (m\,(\mathrm{M}) = m\,(\mathrm{M}')) \tag{2.1}$$

$$D\,(\mathrm{M},\ \mathrm{i}) \approx D\,(\mathrm{M}'i) \qquad (D\,(\mathrm{M},\ i) = D\,(\mathrm{M}',\ i))$$

Теорема 2.1. Если в данной смеси газов можно выделить группу компонент с одинаковыми диффузными свойствами, то эффективные коэффициенты диффузии (1.6) для всех компонентов не будут явно зависеть от диффузионных потоков компонент этой группы.

Действительно для случая, когда в группе одна компонента, это утверждение с очевидностью следует из (1.6). В общем случае, разбивая вторую сумму по j в (1.6) на две части: одну от $j = 1$ до N' и вторую от $j = N' + 1$ до N, где $N - N'$ — число компонент с одинаковыми диффузионными свойствами и используя тождество для диффузионных потоков (1.2), получим из (1.6)

$$\frac{1}{D_i} = \sum_{j=1}^{N} \frac{x_j}{D_{ij}} + \sum_{j=1}^{N'} \left\{ \sum_{k=1}^{N} \left[\left(\frac{m}{m_j} - \frac{m}{m_k} \right) \frac{c_k}{D_{kj}} - \left(\frac{m}{m\,(\mathrm{M})} - \frac{m}{m_k} \right) \frac{c_k}{D\,(k,\ \mathrm{M})} \right] + \right.$$

$$\left. + \frac{m}{m\,(\mathrm{M})} \frac{1}{D\,(i,\ \mathrm{M})} - \frac{m}{m_j} \frac{1}{D_{ij}} \right\} \frac{J_j}{J_i} \qquad (i = 1,\ \ldots,\ N) \tag{2.2}$$

Следствие. Если в рассматриваемой смеси, кроме группы компонент с близкими диффузными свойствами (индекс M), имеется только одна компонента i, то эффективный коэффициент диффузии для нее равен

$$D_i = D\,(i,\ \mathrm{M}) \tag{2.3}$$

а эффективные коэффициенты диффузии для остальных компонент в этом случае будут вычисляться из выражений

$$\frac{1}{D\,(\mathrm{M})} = \frac{1}{D\,(\mathrm{M},\ \mathrm{M})} + \left(\frac{1}{D\,(\mathrm{M},\ i)} - \frac{1}{D\,(\mathrm{M},\ \mathrm{M})} \right) \left(x_i - \frac{J_i}{J\,(\mathrm{M})}\, x\,(\mathrm{M}) \right)$$

$$(\mathrm{M} = 1,\ \ldots,\ N - 1) \tag{2.4}$$

Если в группу M входит только одна компонента (т. е. смесь бинарна), то из (2.4) сразу получаем $D\,(\mathrm{M}) = D\,(\mathrm{M},\ i)$, как и должно быть.

Эта теорема имеет практическое значение, например, для смесей, появляющихся в пограничном слое на поверхности термически разрушающихся в высокоэнтальпийном потоке воздуха или углекислого газа пластиков на основе феноло-формальдегидной смолы [2].

Действительно, хотя появляющиеся при этом копоненты, такие как O_2, N_2, NO, CO, CN, HCN, C_2 и не удовлетворяют строго условиям (2.1), тем не менее приравнива-

[1] При необходимости введения в качестве индекса компоненты химического символа или заглавной латинской буквы, например A или M, будем заключать его в скобки: $D_{\mathrm{M}i} = D\,(\mathrm{M},\ i)$ или $D_{\mathrm{A}} = D\,(\mathrm{A})$ и т. д.

ние их диффузионных свойств одного к другому не вносит большой ошибки в вычисление эффективных коэффициентов по формуле (2.2) вместо (1.6). Действительно, отношения бинарных коэффициентов диффузии для этих компонент, например, при $T = 2000°$ K (отношения бинарных коэффициентов диффузии практически не зависят от температуры) равны [2]

$$\frac{D\,(\mathrm{CN},\,\mathrm{CO})}{D\,(\mathrm{N_2},\,\mathrm{CN})} = 1.005, \qquad \frac{D\,(\mathrm{CN},\,\mathrm{CO})}{D\,(\mathrm{N_2},\,\mathrm{C_2})} = 1.006, \qquad \frac{D\,(\mathrm{CN},\,\mathrm{CO})}{D\,(\mathrm{C_2},\,\mathrm{CO})} = 0.995 \qquad \text{и т. д.}$$

Разности отношений молекулярных весов $m \,/\, m_j - m \,/\, m\,(\mathrm{M})$ $(j = 1, \ldots, N - N')$ для этих компонент дают величину не более 0.05—0.08. Следовательно, замена в (1.6) в квадратных скобках членов, распространенных на компоненты с близкими диффузионными свойствами, на соответствующие выражения с заменой индекса j на M дает ошибку в вычислении D_i по формуле (2.2) вместо (1.6) не более 10%. Фактически ошибка будет значительно меньше 10% [11].

Если приравнять диффузионные свойства только двух компонент CO и N_2, составляющих в сумме больший процент состава многих интересных смесей, то для них

$$m\,(\mathrm{CO}) = m\,(\mathrm{N_2}) = 28, \qquad \frac{D\,(i,\,\mathrm{CO})}{D\,(i,\,\mathrm{N_2})} = 1 \pm 0.005 \qquad (i = 1, \ldots, N)$$

и формула (2.2) будет давать в этом случае ошибку не более 1%.

§ 3. Для исследования свойств коэффициентов D_i, полей концентраций и диффузионных потоков поперек пограничного слоя понадобятся уравнения диффузии компонент, которые в приближении пограничного слоя для двумерного течения будут

$$\rho\left(u\,\frac{\partial c_i}{\partial x} + v\,\frac{\partial c_i}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\,J_i = 0 \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{3.1}$$

где x, y — координаты соответственно вдоль поверхности тела и по нормали к нему, u, v — компоненты вектора скорости по осям x и y.

При фактическом решении задач, а также для качественного исследования удобно перейти от x и y к новым независимым координатам.

$$\xi = \int_0^x \mu_e\rho_e U_e\,(x)\,r^{2k}dx, \qquad \eta = U_e\,(x)\,r^k\left(\frac{l_e}{2\xi}\right)^{1/2}\int_0^y \rho dy, \qquad l_e = \frac{\mu_e\rho_e}{\mu_w\rho_w} \tag{3.2}$$

где μ — коэффициент вязкости, $U_e\,(x)$ — скорость невязкого потока на поверхности тела, $r\,(x)$ — радиус сечения тела вращения ($k = 0$ для плоскопараллельной задачи и $k = 1$ для оссимметричной задачи), e — условия на внешней границе, w — условия на стенке.

Компоненты скорости u и v и диффузионные потоки будем искать в виде

$$u = U_e\,\frac{\partial f(\xi,\eta)}{\partial\eta}, \qquad -\rho v r^k = \frac{\xi_x}{(2\xi l_e)^{1/2}}\,\varphi\,(\xi,\eta) + \left(\frac{2\xi}{l_e}\right)^{1/2}\frac{\partial f}{\partial\eta}\,\eta_x \tag{3.3}$$

$$J_i = U_e r^k\,(\mu_w\rho_w\mu_e\rho_e)^{1/2}\,(2\xi)^{-1/2}\,X_i \qquad (i = 1, \ldots, N)$$

$$\varphi\,(\xi,\,\eta) = f\,(\xi,\,\eta) + 2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial\xi} - \frac{1}{2}\,f\,\frac{d\ln l_e}{d\xi}\right) \tag{3.4}$$

После подстановки u и v в уравнение неразрывности последнее удовлетворится тождественно, уравнение импульсов в проекции на ось x даст некое уравнение для функции f, которое здесь не выписываем, уравнение притока тепла не понадобится, уравнения же диффузии компонент (3.1) примут следующий вид:

$$-\frac{\partial X_i}{\partial\eta} + \varphi\,(\xi,\,\eta)\,\frac{\partial c_i}{\partial\eta} = 2\xi\,\frac{\partial f}{\partial\eta}\,\frac{\partial c_i}{\partial\xi} \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{3.5}$$

Соотношения Стефана — Максвелла (1.4) в этих переменных будут

$$-l\frac{\partial c_i}{\partial\eta}=X_i\sum_{j=1}^{N}x_jS_{ij}+c_i\sum_{j=1}^{N}A_{ij}X_j \qquad (i=1,\ldots,N),\qquad l=\frac{\mu\rho}{\mu_w\rho_w} \tag{3.6}$$

где

$$A_{ij}=\sum_{k=1}^{N}\left(\frac{m}{m_j}-\frac{m}{m_k}\right)c_kS_{kj}-\frac{m}{m_j}S_{ij},\qquad S_{ij}=\frac{\mu}{\rho D_{ij}}\qquad (i,j=1,\ldots,N) \tag{3.7}$$

Если вместо производных $\partial c_i/\partial\eta$ в (3.5) подставить их выражения из (3.6), то для потоков получим систему в частных производных

$$-l\frac{\partial X_i}{\partial\eta}=\varphi X_i\sum_{j=1}^{N}x_jS_{ij}+\varphi c_i\sum_{j=1}^{N}A_{ij}X_j+2\xi l\frac{\partial f}{\partial\eta}\frac{\partial c_i}{\partial\xi}\qquad (i=1,\ldots,N) \tag{3.8}$$

Совокупность уравнений (3.6) и (3.8) с краевыми условиями для концентрации [1] $c_i(\xi,0)=c_{iw}(\xi)$, $c_i(\varepsilon,\infty)=c_{ie}=\mathrm{const}$ $(i=1,\ldots,N)$ и начальными условиями $c_i(0,\eta)=$ $=c_{i0}(\eta)$ $(i=1,\ldots,N)$ при заданных функциях $\varphi(\xi,\eta)$ и $l(\xi,\eta)$ представляет собой смешанную задачу для системы $2(N-1)$ независимых нелинейных уравнений. В общем случае только после решения этой задачи можно вычислить обобщенные числа Шмидта по формулам

$$S_i=\frac{\mu}{\rho D_i}=-\frac{l}{X_i}\frac{\partial c_i}{\partial\eta}=\sum_{j=1}^{N}x_jS_{ij}+c_i\sum_{j=1}^{N}A_{ij}\frac{X_j}{X_i}\qquad (i=1,\ldots,N) \tag{3.9}$$

Теорема 3.1. Если в смеси имеется группа компонент М с одинаковыми диффузионными свойствами (см. (2.1)), концентрации которых все равны нулю на бесконечности (или все равны нулю на стенке), то для всех этих компонент по всей толщине замороженного пограничного слоя при постоянных граничных значениях концентраций будут тождественно равны между собой обобщенные числа Шмидта, относительно концентрации $z(\mathrm{M})$ и относительные диффузионные потоки $I(\mathrm{M})$, где

$$z(\mathrm{M})=\frac{c(\mathrm{M})}{c_w(\mathrm{M})}\quad\text{или}\quad z(\mathrm{M})=\frac{c(\mathrm{M})}{c_e(\mathrm{M})},\qquad I(\mathrm{M})=\frac{X(\mathrm{M})}{c_w(\mathrm{M})}\quad\text{или}\quad I(\mathrm{M})=\frac{X(\mathrm{M})}{c_e(\mathrm{M})}$$

Доказательство. При наличии групп компонент с одинаковыми диффузионными свойствами согласно (2.2) уравнения (3.6) и (3.8) и соответствующие граничные условия для этих компонент можно представить в виде

$$-l\frac{\partial z(\mathrm{M})}{\partial\eta}=I(\mathrm{M})\sum_{j=1}^{N}x_jS(\mathrm{M},j)+z(\mathrm{M})\sum_{j=1}^{N'}[A(\mathrm{M},j)-A(\mathrm{M},\mathrm{M})]X_j \tag{3.10}$$

$$-l\frac{\partial I(\mathrm{M})}{\partial\eta}=\varphi I(\mathrm{M})\sum_{j=1}^{N}x_jS(\mathrm{M},j)+\varphi z(\mathrm{M})\times$$

$$\times\sum_{j=1}^{N'}[A(\mathrm{M},j)-A(\mathrm{M},\mathrm{M})]X_j+2\xi l\frac{\partial f}{\partial\eta}\left[\frac{\partial z(\mathrm{M})}{\partial\xi}+\frac{z(\mathrm{M})}{c_w(\mathrm{M})}\frac{dc_w(\mathrm{M})}{d\xi}\right] \tag{3.11}$$

$$z_{\mathrm{M}}(\xi,0)=1,\quad z_{\mathrm{M}}(\xi,\infty)=0,\quad z_{\mathrm{M}}(0,\eta)=z_0(\mathrm{M}) \tag{3.12}$$

Из формулировки задачи (3.10) — (3.12) следует, что для замороженного пограничного слоя при $dc_w(\mathrm{M})/d\xi=0$ для всех компонент группы М уравнения для относи-

[1] Условия $c_i(\xi,\infty)=\mathrm{const}$ выполняются для всех вдуваемых компонент. Для продуктов диссоциации набегающего потока они выполняются в случае замороженного течения на внешней границе пограничного слоя, а также эти условия выполняются с высокой точностью, когда течение равновесно, так как при отходе от критической точки вдоль тела в этом случае концентрации продуктов диссоциации меняются слабо [11].

тельных концентраций и потоков и граничные условия тождественны. Тогда из предположения единственности решения задачи сразу следует:

$$z_\alpha \equiv z_\beta, \quad I_\alpha \equiv I_\beta, \quad S_\alpha \equiv S_\beta \left(S_\alpha = -\frac{l}{I_\alpha} \frac{dz_\alpha}{d\eta} \right), \quad (\alpha, \beta = 1, \ldots, N_M) \tag{3.13}$$

что и требовалось доказать.

Следствие. Если все компоненты, не входящие в группу М, образуют другую группу компонент А с одинаковыми диффузионными свойствами и исчезают, например, на стенке, то для них все относительные концентрации z (A) $= c$ (A) / c_e (A), относительные диффузионные потоки I (A) $= X$ (A) / c_e(A) (A $= 1, \ldots, N'$) будут тождественно равны между собой для замороженного пограничного слоя при c_e (A) = const, а обобщенные числа Шмидта будут равны бинарным числам Шмидта

$$S\,(\mathrm{A}) = S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) \quad (A = 1, \ldots, N_\mathrm{A}) \tag{3.14}$$

Первые два утверждения доказываются аналогично, а для вычисления чисел S (A) воспользуемся системой (3.10), записанной для группы компонент А

$$-l\,\frac{\partial z\,(\mathrm{A})}{\partial \eta} = I\,(\mathrm{A}) \left[S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) + (S\,(\mathrm{A}, \mathrm{A}) - S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M})) \sum_{\mathrm{A}=1}^{N_\mathrm{A}} x\,(\mathrm{A}) \right] +$$

$$+ z\,(\mathrm{A}) \frac{m}{m\,(\mathrm{A})} [S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) - S\,(\mathrm{A}, \mathrm{A})] \sum_{\mathrm{A}=1}^{N_\mathrm{A}} X\,(\mathrm{A}) \, (\mathrm{A} = 1, \ldots, N_\mathrm{A}), \quad N_\mathrm{A} = N - N_\mathrm{M} \tag{3.15}$$

Так как с учетом (3.13) имеем

$$\sum_{\mathrm{A}=1}^{N_\mathrm{A}} X\,(\mathrm{A}) = I_\mathrm{A} \sum_{\mathrm{A}=1}^{N_\mathrm{A}} c_e\,(\mathrm{A}), \qquad z\,(\mathrm{A}) \frac{m}{m\,(\mathrm{A})} \sum_{\mathrm{A}=1}^{N_\mathrm{A}} X_\mathrm{A} = I\,(\mathrm{A}) \sum_{\mathrm{A}=1}^{N_\mathrm{A}} x\,(\mathrm{A}) \tag{3.16}$$

то из (3.15) сразу получаем утверждение (3.14)

$$S\,(\mathrm{A}) = -\frac{l}{I\,(A)} \frac{\partial z\,(A)}{\partial \eta} = S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) \qquad (\mathrm{A} = 1, \ldots, N_\mathrm{A}) \tag{3.17}$$

Теорема 3.2. Если всю смесь можно разбить на две группы компонент А и М с одинаковыми диффузионными свойствами в группах, то необходимым и достаточным условием того, чтобы диффузию такой смеси можно было описать всего одним бинарным коэффициентом диффузии D (A, M), будет условие диффузии этих компонент навстречу одна к другой при постоянных граничных значениях концентраций.

Для доказательства будем исходить из уравнений (3.11), которые при наличии только двух групп компонент можно записать в виде

$$-l\,\frac{\partial c\,(\mathrm{M})}{\partial \eta} = X\,(\mathrm{M}) \left[S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) + (S\,(\mathrm{M}, \mathrm{M}) - S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M})) \sum_{\mathrm{M}=1}^{N_m} x\,(\mathrm{M}) \right] +$$

$$+ c\,(\mathrm{M}) \frac{m}{m\,(\mathrm{M})} [S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) - S\,(\mathrm{M}, \mathrm{M})] \sum_{\mathrm{M}=1}^{N_\mathrm{M}} X\,(M) \tag{3.18}$$

Отсюда сразу следует, что если все компоненты группы М удовлетворяют граничным условиям: c_e (M) $= 0$ (M $= 1, \ldots, N_\mathrm{M}$) (выставление граничных условий c_w (M) $=$ $= 0$ (M $= 1, \ldots, N_\mathrm{M}$) не имеет смысла, так как этим условиям удовлетворяют уже все компоненты А), то

$$c\,(\mathrm{M}) \frac{m}{m\,(M)} \sum_{\mathrm{M}=1}^{N_\mathrm{M}} X\,(\mathrm{M}) = c\,(\mathrm{M}) \frac{m}{m\,(\mathrm{M})} I\,(\mathrm{M}) \sum_{\mathrm{M}=1}^{N_\mathrm{M}} c_w\,(\mathrm{M}) = c_w\,(\mathrm{M})\, I\,(\mathrm{M}) \sum_{\mathrm{M}=1}^{N_\mathrm{M}} x\,(\mathrm{M}) \tag{3.19}$$

Подставляя это выражение в (3.18), получим

$$S\,(\mathrm{M}) = -\frac{l}{I\,(\mathrm{M})} \frac{\partial z\,(\mathrm{M})}{\partial \eta} = S\,(\mathrm{A}, \mathrm{M}) \tag{3.20}$$

Аналогично для компонент группы А получим

$$D\,(\mathrm{A}) \equiv D\,(\mathrm{M}) = D\,(\mathrm{A},\,\mathrm{M}) \tag{3.21}$$

Если хотя бы одна из компонент группы M не удовлетворяет условию $c_e\,(\mathrm{M}) = 0$ (так бывает, например, с компонентой N_2 в потоке диссоциированного воздуха), то, обозначая ее символически через N_2, получим из (3.18)

$$S_{\mathrm{N}_2} = -\frac{l}{X\,(\mathrm{N}_2)}\frac{\partial c\,(\mathrm{N}_2)}{\partial \eta} = S\,(\mathrm{A},\,\mathrm{M}) +$$

$$+\frac{m}{m\,(\mathrm{M})}\,[S\,(\mathrm{M},\,\mathrm{M}) - S\,(\mathrm{A},\,\mathrm{M})]\,(1 - c_w\,(\mathrm{N}_2))\,(z\,(M) - c\,(\mathrm{N}_2)\,\frac{I\,(\mathrm{M})}{X\,(\mathrm{N}_2)}, \tag{3.22}$$

Отсюда видно, что $S\,(\mathrm{N}_2) \neq S\,(\mathrm{A},\,\mathrm{M})$ при $C_e\,(\mathrm{N}_2) \neq 0$ из (3.22) следует, что условие (3.21) будет необходимым для встречной диффузии.

Следствие. Если n ($n \leqslant N-2$), или $N-1$, или N компонент в такой двугрупповой смеси не обращается в нуль ни на стенке, ни на внешней границе пограничного слоя, то появляется, вообще говоря, $n+2$, соответственно $N-1$ и N разных эффективных коэффициентов диффузии. При этом разных бинарных коэффициентов диффузии будет всего три: $D\,(\mathrm{A},\,\mathrm{A})$, $D\,(\mathrm{A},\,\mathrm{M})$, $D\,(\mathrm{M},\,\mathrm{M})$. Этот факт связан с тем обстоятельством, что эффективные коэффициенты диффузии для таких компонент будут зависеть от отношений $c_{iw}\,/\,c_{ie}$. Этот общий случай в теории теплопередачи и уноса массы в потоке воздуха и атмосфер планет и в большинстве потоков продуктов сгорания не встречается.

Действительно, при определении теплового потока от диссоциирующего газа произвольного химического состава диффузионные потоки исходных компонент набегающего потока на стенке в силу закона сохранения химических элементов выражаются через диффузионные потоки продуктов диссоциации [4], для которых поэтому только и нужно знать числа S_i. Но все эти компоненты удовлетворяют граничным условиям $c_{iw} = 0$, т. е. для них можно вычислить S_i (см. §§ 4—6). Если это близкие атомы, то для них справедливо (3.21). При определении скорости уноса разрушающихся пластиков, например, в воздухе только для N_2 могут сразу выполняться оба условия: $c_w\,(\mathrm{N}_2) \neq 0$ и $c_e\,(\mathrm{N}_2) \neq 0$. Но одна компонента всегда может быть исключена из рассмотрения, и вопрос о вычислении для нее числа $S\,(\mathrm{N}_2)$ отпадает.

§ 4. В работах [1,12] при предположении, что соответствующие числа Шмидта S_i положительны внутри пограничного слоя была установлена обобщенная аналогия между коэффициентами массообмена как для автомодельных, так и для неавтомодельных решений уравнений многокомпонентного пограничного слоя при наличии только гетерогенных реакций в виде

$$\left(\frac{J_i}{J_j}\right)_w = \frac{\Delta c_i}{\Delta c_j}\left(\frac{D_i}{D_j}\right)_w^{\varkappa} = \frac{\Delta c_i}{\Delta c_j}\left(\frac{S_j}{S_i}\right)_w^{\varkappa}, \quad \Delta c_i = c_{ie} - c_{iw} \quad (i = 1, \ldots, N) \tag{4.1}$$

где показатель $\varkappa$ меняется при неслишком малых температурных факторах ($T_w/T_e > 0.1$) от 0,5 примерно до 2 (умеренные вдувы) и его значение зависит от температурного фактора, величины вдува, значений обобщенных чисел Шмидта на стенке, градиента давления вдоль поверхности тела и производных от концентраций компонент на границах пограничного слоя. Однако замечательным является тот факт, что определенные ниже при помощи (4.1) эффективные коэффициенты диффузии на стенке практически не будут зависеть от $\varkappa$ ($0.5 \lesssim \varkappa \lesssim 2$).

Вычислим сначала D_{iw} при слабом вдуве — $\varphi\,(\xi,\,0) = 0.2$—0.6, когда показатель $\varkappa \approx 1$. С другой стороны, при $\varkappa = 1$ решение для D_{iw} получается наиболее просто и без ограничений на диффузные свойства компонент смеси. Подставляя (4.1) при $\varkappa = 1$ в (1.6), получим линейную алгебраическую систему уравнений для определения $S_{iw}^{-1} \sim D_{iw}$

$$\sum_{j=1}^{N}\frac{a_{ij}}{S_{jw}} = 1 \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{4.2}$$

где

$$a_{ii} = \sum_{j \neq i}^{N} (x_i c_j - x_j c_i + x_j) S_{ij}, \qquad a_{ij} = \left[\sum_{k=1}^{N} (x_j c_k - x_k c_j) S_{kj} - x_j S_{ij} \right] \frac{\Delta c_j}{\Delta c_i} \frac{c_i}{c_j}$$

Причем следует помнить, что коэффициенты a_{ij} $(i, j = 1, \ldots, N)$ должны вычисляться при условиях на стенке. Решение системы (4.2) будет

$$\frac{1}{S_{iw}} = \left(\frac{\rho D_i}{\mu} \right)_w = \frac{1}{\mathrm{Det} \, \| a_{kl} \|} \sum_{j=1}^{N} A_{ji}^* \qquad (i = 1, \ldots, N) \tag{4.3}$$

где A_{ji}^* — алгебраическое дополнение элемента a_{ji} определителя $\mathrm{Det} \, \| a_{kl} \|$. Из (4.3) следует, что если для какой-то компоненты $\Delta c_i \to 0$, то соответствующие числа S_{iw} могут обращаться в $\pm \infty$. Однако такой случай исключаем (см. § 3). Поэтому для оставшихся компонент выражения для a_{ij} будут конечными, и дополнительные исследования показывают, что все S_{iw} будут также конечными (см. ниже). Если в данной смеси можно выделить группу компонент с близкими (одинаковыми) диффузионными свойствами (см. § 2), то S_{iw} для этих компонент с использованием (2.2) и (4.1) при $\varkappa = 1$ сразу можно выписать

$$S_w^{-1}(\mathrm{M}) = \left[1 + \sum_{j=1}^{N'} (A(\mathrm{M}, \mathrm{M}) - A(\mathrm{M}, j)) \frac{\Delta c_j}{\Delta c(\mathrm{M})} \frac{c(\mathrm{M})}{S_j} \right] \left(\sum_{j=1}^{N} x_j S_{ij} \right)^{-1} \tag{4.4}$$

где числа S_{iw} $(i = 1, \ldots, N')$ для остальных компонент должны находиться из системы более низкого порядка $N' = N - N_{\mathrm{M}}$

$$\frac{1}{S_i} \left(\sum_{j=1}^{N} x_j S_{ij} \right)_w + \sum_{j=1}^{N'} (A_{ij} - A(i, \mathrm{M})) \frac{\Delta c_j}{\Delta c_i} \frac{c_i}{c_j} = 1 \qquad (i = 1, \ldots, N') \tag{4.5}$$

В частности, если все эти компоненты удовлетворяют граничным условиям $c_{iw} = 0$ $(i = 1, \ldots, N')$, то для них из (4.5) сразу получаем

$$S_{iw} = \sum_{\mathrm{M}=1}^{N_{\mathrm{M}}} x(\mathrm{M}) S(i, \mathrm{M}) \qquad (i = 1, \ldots, N') \tag{4.6}$$

Подставляя (4.6) в (4.4), найдем и остальные обобщенные числа Шмидта $S(\mathrm{M})$ $(\mathrm{M} = 1, \ldots, N_{\mathrm{M}})$.

В заключение заметим, что легко доказать следующее утверждение: если смесь можно разбить на несколько групп компонент с одинаковыми диффузионными свойствами в группах и в пределах каждой группы все компоненты удовлетворяют подобным граничным условиям, т. е. $c_w(\mathrm{M}) \, / \, \Delta c(\mathrm{M}) = 0$ или -1, то эффективные коэффициенты диффузии на стенке в каждой группе компонент равны между собой. С использованием результатов § 3 эта теорема распространяется и на всю область пограничного слоя [1] $(0 \leqslant \xi < \infty, \ 0 < \eta < \infty)$.

§ 5. При произвольном показателе $\varkappa$ $(0.5 \leqslant \varkappa \leqslant 2)$ в обобщенной аналогии (4.1) коэффициенты D_{iw} должны находиться из трансцендентных уравнений, решение которых в общем случае громоздко. Однако для смесей, появляющихся в пограничном слое на горящем в потоке воздуха или углекислого газа термопластике, имеется группа компонент с близкими диффузионными свойствами, например, N_2, CO, HCN, C_2H_2, которая совместно с атомами O, N, C составляет основную массу газа в пограничном слое [2]. Многочисленные другие компоненты: H, Mg, Si, H_2, H_2O, SiO, SiO_2, MgO, CO_2, SiC,

[1] Для неавтомодельных течений небходимо еще выполнение условий одинакового изменения концентраций на границах пограничного слоя. Все продукты горения удовлетворяют этому условию.

SiC_2, Si_2C, SiN, CH, CH_2, CH_3, CH_4, а также углеводороды и радикалы составляют небольшую массовую долю (менее 20—25%). Это замечательное свойство таких смесей позволяет получить приближенное (аналитическое) выражение для обобщенных чисел Шмидта на стенке при произвольном показателе $\varkappa$ и произвольном числе компонент в смеси.

Итак, будем рассматривать смеси, удовлетворяющие следующим условиям:

1) имеется группа компонент (индекс M) с близкими (равными) диффузионными свойствами, которая на стенке составляет основную массу газа, и все компоненты этой группы, кроме может быть, одной, удовлетворяют граничным условиям

$$c_{\rm M}(\xi, \infty) = c_e({\rm M}) = 0 \qquad ({\rm M} = 1, \ldots, {\rm N_M}) \tag{5.1}$$

2) пусть для общности имеется вторая группа компонент (индекс A) с близкими (равными) диффузионными свойствами (например, O, N), компоненты которой удовлетворяют граничным условиям

$$c_{\rm A}(\xi, 0) = c_w({\rm A}) = 0 \qquad ({\rm A} = 1, \ldots, N_{\rm A}) \tag{5.2}$$

3) остальные компоненты, присутствующие в небольшом количестве, удовлетворяют граничным условиям

$$c_i(\xi, \infty) = c_{ie} = 0 \qquad (i \neq {\rm A, M}) \tag{5.3}$$

Тогда из (2.2) с учетом (4.1) и условий (5.1) — (5.3) получаем на стенке (индекс w опускаем)

$$\frac{1}{D({\rm A})} = B({\rm A}) \equiv \sum_{j=1}^{N} \frac{x_j}{D({\rm A}, j)} = \frac{1 + \varepsilon^{(A)}}{D({\rm A, M})} \tag{5.4}$$

$$\frac{1}{D_i} = B_i + \sum_{j \neq {\rm A, M}, i} B_{ij} c_j \left(\frac{D_j}{D_i}\right)^{\varkappa} - B(i, {\rm A})\, c_e^*({\rm A}) \left(\frac{D({\rm A})}{D({\rm M})}\right)^{\varkappa} \qquad (i \neq {\rm A}) \tag{5.5}$$

где

$$B_i = \frac{1}{D(i, {\rm M})}\left(1 + \varepsilon^{(i)} + \frac{m}{m({\rm M})} \varepsilon_i c_i\right) \qquad B_{ij} = \frac{m}{m({\rm M})} \frac{1}{D(i, {\rm M})} (b_{ij} + \varepsilon_{ij})$$

$$\varepsilon^{({\rm A})} = \sum_{k \neq {\rm A, M}} \left(\frac{D({\rm AM})}{D({\rm A}k)} - 1\right) x_k, \qquad \varepsilon^{(i)} = \sum_{k \neq {\rm A, M}, i} \left(\frac{D(i, {\rm M})}{D(i, k)} - 1\right) x_k$$

$$b_{ij} = 1 - \frac{D(i, {\rm M})}{D(j, {\rm M})} + \frac{m({\rm M})}{m_j} \left(\frac{D(i, {\rm M})}{D(j, {\rm M})} - \frac{D(i, {\rm M})}{D(i, j)}\right) \tag{5.6}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k \neq {\rm A, M}} \left[\left(\frac{m({\rm M})}{m_j} - \frac{m({\rm M})}{m_k}\right) \frac{D(i, {\rm M})}{D(k, j)} - \left(1 - \frac{m({\rm M})}{m_k}\right) \frac{D(i, {\rm M})}{D(k, {\rm M})} - \right.$$

$$\left. - \left(\frac{m({\rm M})}{m_j} - 1\right) \frac{D(i, {\rm M})}{D({\rm M}, j)}\right] c_k \equiv \frac{D(i, {\rm M})}{D(j, {\rm M})} \varepsilon_j, \qquad c_e^*({\rm A}) = \sum_{{\rm A}=1}^{N_{\rm A}} c_e({\rm A})$$

Из (5.4) следует, что эффективные коэффициенты для компонент группы A находятся в явном виде на стенке независимо от остальных. Аналогично, если концентрации каких-либо компонент из группы M равны нулю на стенке (например, O_2 или NO), то для них на стенке сразу получаем из (2.2)

$$D({\rm NO}) = D(O_2) = D({\rm M, M})\,(1 + \varepsilon^{\rm M})^{-1}$$

Эти компоненты могут и не удовлетворять граничным условиям (5.1). Для смесей, появляющихся в пограничном слое на поверхности разрушающихся в воздухе или CO_2 термопластиков $|\varepsilon^{({\rm A})}|$, $|\varepsilon^{({\rm M})}|$, $|\varepsilon^{(i)}|$, $|\varepsilon_j| \ll 1$, кроме того, как правило $|\varepsilon_j| \lesssim 0.05 \div$

$0.10\,|b_{ij}|$. Таким образом, для рассматриваемых смесей в качестве нулевого приближения для коэффициентов D_{iw} можно взять решение следующей системы (индекс w опускаем):

$$\frac{1}{D_i^{(0)}} = \frac{1}{D(i,\text{M})} - \left(\frac{1}{D(i,\text{M})} + \frac{1}{D(\text{A},\text{M})}\right) - \frac{2}{D(i,\text{A})}\left(\frac{D(\text{A},\text{M})}{D_i^{(0)}}\right)^{\varkappa} c_e^*(\text{A}) \quad (i \neq \text{A}) \tag{5.7}$$

так как в нулевом приближении

$$m/m(\text{M}) = 1, \qquad D^{(0)}(\text{A}) = D(\text{A},\text{M}), \qquad \frac{m}{m(\text{A})} = 2$$

Решение системы (5.7) при $\varkappa = 1$ будет

$$D_i^{(0)} = D(i,\text{M})\left[1 + \left(1 + \frac{D(\text{A},\text{M})}{D(i,\text{M})} - 2\frac{D(\text{A},\text{M})}{D(i,\text{A})}\right.c_e^*(\text{A})\right] \quad (i \neq \text{A}) \tag{5.8}$$

Решение системы (5.7) при $\varkappa \neq 1$ было получено для некоторых компонент численно. Результаты расчетов приведены в таблице (числа в скобках). Из этих таблиц следует, что эффективные коэффициенты диффузии для всех компонент, кроме H_2, слабо зависят от показателя $\varkappa$, т. е. D_{iw} определяются в основном диффузионными свойствами компонент при данной концентрации c_e^* (A) группы компонент A на внешней границе пограничного слоя.

	$\frac{D(\text{M},\text{M})}{D^{(0)}(\text{M})}$			$\frac{D(SiO_2,\text{M})}{D^{(0)}(SiO_2)}$		$\frac{D(H_2,\text{M})}{D^{(0)}(H_2)}$	
c_e^* (A)	0	0.5	1	0.5	1	0.5	1
$\varkappa = 0.6$	1 (1)	0.843 (0.838)	0.712 (0.712)	0.909 (0.908)	0.814 (0.815)	0.548 (0.597)	0.215 (0.384)
$\varkappa = 1$	1 (1)	0.829 (0.829)	0.712 (0.712)	0.881 (0.881)	0.789 (0.789)	0.729 (0.729)	0.573 (0.573)
$\varkappa = 1.5$	1 (1)	0.819 (0.819)	0.712 (0.712)	0.834 (0.845)	0.719 (0.743)	0.854 (0.826)	0.799 (0.718)
$\varkappa = 2$	1 (1)	0.803 (0.807)	0.712 (0.712)	0.769 (0.805)	0.628 (0.703)	0.924 (0.886)	0.906 (0.770)

Следовательно, удовлетворительное решение уравнений (5.7) при произвольном $\varkappa$ $(0.5 \leqslant \varkappa \leqslant 2)$ может быть получено, если в правую часть системы (5.7) подставить решение (5.8). Тогда получим следующее приближенное решение:

$$\frac{D(i,\text{M})}{D_i^{(0)}} = 1 - \frac{\left(1 + \frac{D(i,\text{M})}{D(\text{A},\text{M})} - 2\frac{D(i,\text{M})}{D(i,\text{A})}\right)\left(\frac{D(\text{A},\text{M})}{D(i,\text{M})}\right)^{\varkappa} c_e^*(\text{A})}{\left[1 + \left(1 + \frac{D(\text{A},\text{M})}{D(i,\text{M})} - 2\frac{D(\text{A},\text{M})}{D(i,\text{A})}\right)c_e^*(\text{A})\right]^{\varkappa}} \quad (i \neq \text{A}) \tag{5.9}$$

Сравнение приближенного решения (5.9) с точным (цифры в скобках) приведено в таблице. Оно показывает, что основные эффективные коэффициенты диффузии D_w (M) определяются из (5.9) с ошибкой менее 0.5%, D (H_2) определяется из (5.9) с той же точностью только при $\varkappa = 1$. Поэтому при $\varkappa$, значительно отличающимся от единицы D (H_2), следует брать из таблицы. Найденное нулевое приближение (5.9) подставим в систему (5.5) в члены под знаком суммы, содержащей малые слагаемые $B_{ij}c_j$ и пренебрежем в них квадратами малых членов ε (M, j) c_j, $\varepsilon_{ij}c_j$ ($j \neq$ A, M), тогда получим

$$\frac{D(i,M)}{D_i} = 1 + \varepsilon^{(i)} + \sum{}' - \frac{m}{m(\text{M})}\left[b(i,\text{A}) + \varepsilon(i,\text{A})\right]\left(\frac{D(\text{A})}{D_i}\right)^{\varkappa} c_e^*(\text{A}) \quad (i \neq \text{A}) \tag{5.10}$$

где

$$\sum{}' = \sum_{j \neq \text{A},\,\text{M},\,i} \frac{m}{m(\text{M})} b_{ij} \left(\frac{D_j}{D_i^{(0)}}\right)^{\varkappa} c_j$$

Решение этой системы при $\varkappa \neq 1$ найдем аналогично предыдущему

$$\frac{D(i,\,\mathrm{M})}{D_i} = 1 + \varepsilon^{(i)} + \sum{}' - \frac{m}{m(\mathrm{M})}[b(i,\,\mathrm{A}) + \varepsilon(i,\,\mathrm{A})]\left(\frac{D(\mathrm{A})}{D(i,\,\mathrm{M})}\right)^{\varkappa}\left((1+\varepsilon^{(i)} + \sum{}'\right)^{\varkappa} \times$$
$$\times \left[1 + \frac{m}{m(\mathrm{M})}(b(i,\,\mathrm{A}) + \varepsilon(i,\,\mathrm{A}))\frac{D(\mathrm{A})}{D(i,\,\mathrm{M})}c_e^*(\mathrm{A})\right]^{-\varkappa} \qquad (5.11)$$

При $\varkappa \neq 1$ выражения (5.11) дают решение с ошибкой менее 5% для всех компонент, кроме легкой компоненты H_2, эффективный коэффициент диффузии, для которой при показателе $\varkappa$, намного отличающемся от единицы, следует определять из трансцендентного уравнения

$$\frac{D(\mathrm{H_2M})}{D(\mathrm{H_2})} = 1 + \varepsilon^{(\mathrm{H_2})} + \sum_{j\neq \mathrm{A,\,M},\,i}^{N} \frac{m}{m(\mathrm{M})} b(\mathrm{H_2},\,j)\left(\frac{D_j^{(0)}}{D^{(0)}(\mathrm{H_2})}\right)^{\varkappa} c_j -$$
$$- \frac{m}{m(\mathrm{M})}(b(\mathrm{H_2A}) + \varepsilon(\mathrm{H_2},\,\mathrm{A})\left(\frac{D(\mathrm{A})}{D(\mathrm{H_2})}\right)^{\varkappa} c_e^*(\mathrm{A}) \qquad (5.12)$$

Из анализа решения системы (5.11) следует, что для того чтобы присутствие какой-либо компоненты, не входящей в группу М, слабо влияло на значения эффективных коэффициентов диффузии, необходимо и достаточно, чтобы диффузионные свойства этой компоненты были близки к диффузионным свойствам этой группы М (например, $D(i,\,\mathrm{M}) / D(i,\,\mathrm{SiO}),\ D(i,\,\mathrm{M}) / D(i,\,\mathrm{CO_2}) \approx 1.2$) или концентрация этой компоненты была мала (например, $c(\mathrm{H_2}) < 0.01 \div 0.02$).

Интересно отметить, что в высокотемпературном пограничном слое на поверхности разрушающихся термопластиков эти условия почти всегда выполняются. Существенное влияние на значение D_{iw} оказывает встречный диффузионный поток атомов к стенке, зависимость от которого в формулах (5.11) входит через степень диссоциации внешнего потока $c_e^*(\mathrm{A}) = c_e(0) + c_e(\mathrm{N})$. Поэтому на основании вышесказанного с ошибкой $\pm 5\%$ (если $c_w(\mathrm{M_1}) + c_w(\mathrm{M_2}) + \ldots c_w(M_{\mathrm{N_M}}) \gtrsim 0.7$) эффективные коэффициенты диффузии на стенке можно вычислять из формул (5.9), где в качестве М можно брать N_2.

Важно заметить, что погрешность формул (5.9) находится в пределах точности знания бинарных коэффициентов диффузии (газокинетических параметров потенциала взаимодействия частиц).

§ 6. Изучим теперь поведение обобщенных чисел Шмидта (эффективных коэффициентов диффузии) на внешней границе пограничного слоя. При $\eta \to \infty$ последнее слагаемое в уравнениях (3.8) стремится к нулю быстрее, чем предыдущий член (см. ниже). Поэтому нужно исследовать поведение решения при больших η из системы уравнений (т. е. при $\eta \to \infty\ \varphi(\xi,\,\eta) \to a(\xi) + \eta \sim \eta$)

$$-l\frac{\partial X_i}{\partial \eta} = \varphi X_i \sum_{j=1}^{N} x_j S_{ij} + \varphi c_i \sum_{j=1}^{N} A_{ij} X_j, \qquad \frac{\partial X_i}{\partial \eta} - \varphi\frac{\partial c_i}{\partial \eta} = 0 \quad (i = 1,\ldots,N) \qquad (6.1)$$

При больших значениях η асимптотическое решение системы (6.1) будет

$$X_i = \gamma_i e^{-\lambda\eta^*}, \qquad c_i = c_{ie} + \frac{\gamma_i}{\eta^*} e^{-\lambda\eta^*} \qquad (i = 1,\ldots,N) \qquad (6.2)$$

$$d\eta^* = \frac{\varphi d\eta}{l} \quad (\eta^* \to \infty \quad \text{при} \quad \eta \to \infty) \qquad (6.3)$$

где γ_i — искомая постоянная, параметр $\lambda > 0$, что следует из физического условия, так как все потоки X_i должны стремиться к нулю при $\eta \to \infty$, или из более детального исследования характеристического уравнения для λ, получающегося подстановкой решения (6.2) в первую систему (6.1).

Для всех компонент, исчезающих на бесконечности, например, для всех продуктов горения в потоке воздуха $c_{ie} = 0$. Тогда согласно (6.2) для обобщенных чисел Шмидта этих компонент получаем из (3.9)

$$S_{i\infty} = \lambda = \lambda_i = \left(\sum_{j=1}^{N} x_j S_{ij}\right)_\infty \qquad (c_{ie} = 0) \tag{6.4}$$

Обозначим наименьшее из обобщенных чисел Шмидта (6.4) символически через $S_\infty(H_2)$. Это будет, как правило, число Шмидта для компоненты с наименьшим молекулярным весом. Из формулы (6.4), если на внешней границе имеются только атомы и молекулы, оно будет равно

$$S_\infty(H_2) = S_\infty(A, H_2)\left[1 + \frac{1 - c_e^*(A)}{1 + c_e^*(A)}\left(\frac{S(H_2, M)}{S(H_2 A)} - 1\right)_\infty\right] \tag{6.5}$$

Тогда для компонент, исчезающих на бесконечности в системе (6.1) при $\eta \to \infty$ останутся только потоки атомов молекул и поток $X(H_2)$. Далее, для простоты выкладок, ограничимся практически важным случаем, когда на бесконечности имеется группа атомов A, концентрация которых на стенке равна нулю и имеются молекулы O_2 и N_2 с одинаковыми диффузионными свойствами, концентрации которых на стенке принимают произвольное значение (случай произвольного состава при $\eta \to \infty$ рассмотрен ниже). Система (6.1) при $\eta^* \to \infty$ в этом случае будет

$$-\frac{\partial X_i}{\partial \eta^*} = X_i\left[x_e^*(A)\, S(i, A) + (1 - x_e^*(A))\, S(i, M)\right] +$$

$$+ c_{ie} \sum_{j = A,\, O_2,\, N_2} (A_{ij} - A(i, H_2))\, X_j \tag{6.6}$$

$$x_e^*(A) = \sum_{A=1}^{N_A} x_e(A) \quad (i = A, O_2, N_2) \tag{6.7}$$

Если искать решение системы (6.6) в виде (6.2), то для определения параметра λ получим характеристическое уравнение третьей степени, корни которого будут (выкладки опускаем)

$$\lambda_1 = S_\infty(A, H_2)\left[1 + \frac{1 - c_e^*(A)}{1 + c_e^*(A)}\left(\frac{S(M, H_2)}{S(A, H_2)} - 1\right)\right]_\infty, \quad \lambda_2 = S_\infty(A, M)$$

$$\lambda_3 = S_\infty(A, M)\left[1 + \frac{1 - c_e^*(A)}{1 + c_e^*(A)}\left(\frac{S(M, M)}{S(A, M)} - 1\right)\right]_\infty \tag{6.8}$$

причем легко видеть, что $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$. Следовательно, в общем решении для потоков при $\eta^* \to \infty$ останется только слагаемое с наименьшим λ. Тогда согласно (6.4) число Шмидта на бесконечности для всех компонент, не исчезающих на бесконечности, т. е. $S(A)$, $S(O_2)$, $S(N_2)$, будут равны λ_1, т. е. эффективному числу Шмидта наиболее легкой компоненты, диффундирующей от стенки и исчезающей на внешней границе пограничного слоя (см. формулу (6.5)).

Обобщая этот результат можно доказать следующую теорему.

Теорема 6.1. Если на внешней границе пограничного слоя присутствует N_∞ компонент, а на стенке имеется легкая компонента (например, H_2), бинарные коэффициенты диффузии которой больше всех остальных коэффициентов, т. е. $D(H_2, i) > D_{ij}$ $(i, j = 1, \ldots, N_\infty)$, и которая исчезает на бесконечности, то все обобщенные числа Шмидта (коэффициенты D_i) при $\eta \to \infty$ для этих компонент равны и выражаются формулой (6.4).

Следствие. Если наиболее легкая компонента присутствует среди компонент, не исчезающих на бесконечности, то эффективные коэффициенты диффузии для этих компонент на бесконечности будут равны наименьшему корню характеристического уравнения, получаемого из системы (6.1), если искать ее решение в виде (6.2).

Сравнение выражений (5.8) или (5.9) с (6.4) показывает, что обобщенные числа Шмидта на стенке и на бесконечности близки одно к другому, кроме S (H_2). Дополнительные численные решения, приведенные в работе [11], показывают, что S_i / S (i, A) практически не имеют экстремума внутри пограничного слоя, т. е. обобщенные числа Шмидта при заданных граничных значениях концентраций меняются как бинарные числа Шмидта. Числа Шмидта для атомов меняются от ${S^{(0)}}_{iw} \approx S$ (A, M) до значений, даваемых выражением (6.5).

Наконец, нетрудно доказать с использованием свойств системы (6.1), (6.2) утверждение, что если концентрация какой-либо компоненты равна нулю на стенке или на внешней границе пограничного слоя, то соответствующее обобщенное число Шмидта положительно внутри пограничного слоя при достаточно малом вдуве.

Таким образом, для реальных смесей, появляющихся при горении термопластиков в потоке диссоциированного воздуха в замороженном пограничном слое достаточно вводить пять существенно различных эффективных коэффициентов диффузии: D (M)(M = CO, CN, HCN, C_2, C_3), D (O_2) = D (NO), D (SiO) $\approx D$ (CO_2), D (H_2), выражения для которых получаются из общих формул, выведенных выше.

В заключение автор благодарит О. Н. Суслова за полезное обсуждение работы.

Поступила 6 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Тирский Г. А. Определение эффективных коэффициентов диффузии в ламинарном многокомпонентном пограничном слое. Докл. АН СССР, 1964, т. 155, № 6.
2. Тирский Г. А. Анализ химического состава ламинарного многокомпонентного, пограничного слоя на поверхности горящих пластиков. Космические исследования 1964, т. 2, № 4.
3. Тирский Г. А. К теории ламинарного многокомпонентного пограничного слоя на химически активной поверхности. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 4.
4. Тирский Г. А. Определение тепловых потоков в окрестности критической точки двоякой кривизны при обтекании тела диссоциирующим газом произвольного химического состава. ПМТФ, 1965, № 1.
5. Kenldal R. M., Rindal R. A., Bartlett E. P. A multicomponent boundary ayer chemically coupled to an ablating surface. AIAA Journal, juhe 1967, vol.5, № 6.
6. Гиршфелдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
7. Prigogine I, Buess R. Distribution de matiére et phenomenes de transport en présence de gradient de temperature et réaction chimique. Bull. é klas. de Sci. 1952, Acad. Roy. Belg., t. 38, p. 711.
8. Жданов В. М. Явления переноса в частично ионизованном газе. ПММ, 1962, т. 26, вып. 2.
9. Poger A. Svehl A. Estimated viscosities and thermal conductivities of gases at high temperatures. NASATR, 1963, R-132.
10. Шноль Э. З. О диффузии в смеси идеальных газов. Ж. вычислит. матем. и матем. физ., 1967, т. 7, № 6.
11. Овсянников В. М. Разрушение осесимметричного тела вращения из материала сложного химического состава в высокоэнтальпийном потоке воздуха. Изв. АН СССР, МЖГ, 1967, № 5.
12. Резников Б. И., Тирский Г. А. Обобщенная аналогия между коэффициентами массообмена в ламинарном многокомпонентном пограничном слое с произвольным градиентом давления. Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 4.