

# ДИФфуЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ ПЕРВОГО ПОРЯДКА НА ПОВЕРХНОСТИ В ТУРБУЛЕНТНОМ (ХАОТИЧЕСКОМ) ПОТОКЕ

*Е. Г. Образовский\**

*Химполитех  
630060, Новосибирск, Россия*

*Новосибирский государственный университет  
630090, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 24 января 2006 г.

Изучается влияние адвективной диффузии на скорость уменьшения числа частиц для реакции первого порядка на поверхности в пределе высоких скоростей реакции. Убывание числа реагирующих частиц со временем описывается зависимостью  $n(t) \sim \exp(-\lambda t)$ . В пределе развитой турбулентности для скорости убывания числа частиц получена скейлинговая оценка  $\lambda \sim L^{-1} \kappa^{3/4} \mu^{1/4}$  для случая ограниченного объема с характерным размером  $L$ , и  $\lambda \sim f \kappa^{3/4} \mu^{1/4}$  в случае, когда частицы удерживаются вблизи поверхности внешним полем с потенциалом  $U/T = fx$ , где  $\kappa$  — коэффициент молекулярной диффузии,  $\mu$  — параметр в коэффициенте адвективной диффузии  $D_{adv} = \mu x^4$  ( $x$  — расстояние до стенки). Получены численные коэффициенты в скейлинговых зависимостях с использованием вариационной оценки и численного решения уравнений.

PACS: 47.70.Fw, 47.27.Qb

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Реакционная кинетика в объеме будет контролироваться диффузией, если скорость превращения сталкивающихся частиц высока. В турбулентном (хаотическом) потоке адвективная диффузия существенно увеличивает полную скорость реакции в объеме за счет более эффективного перемешивания реагирующих частиц, рассматриваемых обычно в рамках модели пассивного скаляра [1, 2], когда их обратным действием на гидродинамический поток можно пренебречь. Типичным примером является развитая турбулентность [3]. Другим важным примером является эластическая турбулентность, возникающая в результате развития крупномасштабных неустойчивостей в разбавленных полимерных растворах [4]. Существенным свойством турбулентного (хаотического) потока на малых масштабах является гладкость поля скорости. Это позволило зна-

чительно продвинуться в аналитическом описании подобного рода течений [5–7].

Как показано в работах [8, 9], на заключительных стадиях процесса перемешивания данного вещества неоднородности его концентрации сосредоточены в основном вблизи стенок, где перемешивание затруднено. В этих работах проанализированы статистика и временная динамика неоднородностей, обусловленные универсальным пространственным поведением флуктуирующей скорости в вязком пограничном слое развитой турбулентности или в пограничном слое эластической турбулентности. В работе [10] показано, что результаты, полученные для эволюции пассивного скаляра в турбулентном (хаотическом) потоке, могут быть обобщены на случай быстрой химической реакции (идущей в объеме).

Здесь мы рассматриваем случай химических реакций, идущих только на поверхности. Среди многочисленных практических примеров протекания гетерогенных реакций на поверхности (в том числе и во внешнем поле) можно отметить различного рода электродные реакции, электролитическое осажде-

\*E-mail: e\_ obrazovskii@ngs.ru

ние металлов, процессы растворения [11], мембранного разделения жидких смесей [12]. Для поверхностных реакций скорость изменения полного числа частиц определяется диффузионной доставкой реагентов к поверхности. Гетерогенные реакции на поверхности достаточно хорошо изучены с учетом только молекулярной диффузии, а также при ламинарном обтекании поверхности [11].

Мы будем изучать поверхностные реакции в турбулентной (хаотической) смеси. В этом случае доставка реагентов к поверхности регулируется теми же процессами молекулярной и турбулентной диффузии, которые для приповерхностного слоя были проанализированы в работах [8, 9]. Поэтому мы можем использовать для анализа поверхностных реакций полученные там результаты.

Рассматриваемая нами реакция происходит на стенках, в то время как за счет адвекции реагенты распределяются по всему объему реактора, что сильно снижает эффективность реакции. Поэтому важно предпринять усилия по концентрации реагентов вблизи стенок. Это можно сделать при помощи внешнего поля, удерживающего реагирующие частицы вблизи поверхности. Практически важным примером является использование электрического или высокоградиентного магнитного полей, поля центробежных сил. Влияние внешнего поля на перенос частиц без реакции в ламинарном режиме рассматривалось в работах [13].

Турбулентный (хаотический) поток эффективно размешивает реагенты, и поэтому существенная их неоднородность имеется только в узких слоях вблизи стенок, на которых и идет реакция. Поэтому в главном приближении стенки можно считать плоскими. Кроме того, скорость реакции оказывается малочувствительной к тому, как именно происходит перемешивание реагентов в объеме. Эти соображения мотивируют выбранные нами модели.

В настоящей работе исследуется необратимая реакция первого порядка, происходящая на плоских параллельных поверхностях, разделенных расстоянием  $L$ , а также влияние внешнего поля на скорость реакции. Рассмотрены скейлинговые и вариационные оценки для скорости убывания числа реагирующих частиц и проведено сопоставление с данными численного решения уравнения диффузии. Учет адвекции проводится в рамках модели, предложенной в работах [8, 9], с коэффициентом адвективной диффузии  $D_{adv} = \mu x^4$ , где  $x$  — расстояние до стенки. Коэффициент  $\mu$  для эластической турбулентности оценивается как  $\mu \sim V_L/L^3$ , где  $V_L$  — характерный масштаб флуктуаций скорости в объеме, а для обыч-

ной турбулентности  $\mu \sim V_\eta^4 \nu^{-3}$ , где  $V_\eta$  — характерная флуктуационная скорость на масштабе ламинарного пограничного слоя  $\eta$ , а  $\nu$  — кинематическая вязкость [9]. Условия применимости этой модели требуют выполнения неравенств  $r_{bl} \ll L$  или  $r_{bl} \ll \eta$ , где  $r_{bl} = (\kappa/\mu)^{1/4}$  — толщина пограничного диффузионного слоя [9], поэтому наше рассмотрение ограничено пределом развитой турбулентности. Проведено сравнение скорости убывания числа частиц при доминировании адвекции со скоростью, обусловленной только молекулярной диффузией.

## 2. ОГРАНИЧЕННЫЙ ОБЪЕМ

Рассмотрим турбулентный (хаотический) поток вблизи плоской поверхности, на которой может происходить необратимая реакция первого порядка  $A \rightarrow C$ . Изменение плотности числа частиц  $n$  типа  $A$ , усредненной по флуктуациям скорости, описывается уравнением [9]

$$\partial_t n = \partial_x [(\kappa + D_{adv}(x)) \partial_x n], \quad (1)$$

где  $\kappa$  — коэффициент молекулярной диффузии,  $D_{adv}$  — коэффициент адвективной диффузии,  $x$  — расстояние до стенки. Для нахождения скорости уменьшения числа частиц типа  $A$  нам необходимо найти плотность числа частиц на реакционной поверхности. Граничное условие на реакционной поверхности имеет вид  $\kappa \partial_x n|_{x=0} = Rn|_{x=0}$ , где  $R$  — константа скорости реакции.

### 2.1. Молекулярная диффузия

Рассмотрим сначала только молекулярную диффузию. Обозначим расстояние между двумя параллельными плоскостями  $2L$ . Ввиду симметрии задачи здесь, и далее в разд. 2, рассматривается только область  $0 \leq x \leq L$ . Для  $n(x, t) = g(x)e^{-\lambda t}$  уравнение диффузии принимает вид

$$-\lambda g(x) = \kappa \frac{d^2 g}{dx^2},$$

откуда находим  $g(x) = A \sin(px) + B \cos(px)$ ,  $\lambda = \kappa p^2$ . Величина  $p$  определяется из граничных условий  $\kappa \partial_x g|_{x=0} = Rg|_{x=0}$ ,  $\kappa \partial_x g|_{x=L} = 0$ :

$$\kappa p A = R B, \quad A p \cos pL = B p \sin pL,$$

откуда

$$\operatorname{tg} pL = \frac{R}{\kappa p}.$$

Минимальное значение  $\lambda$  при  $R \rightarrow 0$  получается равным  $\lambda = R/L$ . В пределе  $R \rightarrow \infty$  получаем  $\lambda_{dif} = \kappa \pi^2 / 4L^2$ .

## 2.2. Адвекция

В данном разделе рассматриваются приближенные оценки и численные результаты для случая развитой турбулентности, поскольку именно в этом пределе скорость химической реакции чувствительна к адвекции. Рассматривается случай высоких скоростей реакции  $R \rightarrow \infty$ , когда граничное условие на поверхности имеет вид  $n(t)|_{x=0} = 0$ .

### 2.2.1. Скейлинговая оценка

Скорость убывания числа частиц  $\lambda$ , когда реакция протекает только на стенке, определяется отношением потока частиц на стенку к их полному числу:

$$\lambda = \kappa (dn/dx)_{x=0} \left\{ \int_0^L n(x) dx \right\}^{-1}. \quad (2)$$

Поскольку в задаче имеются два характерных масштаба длины,  $L$  и  $r_{bl}$ , скорость убывания числа частиц  $\lambda$  можно представить в виде

$$\lambda = \sqrt{\kappa\mu} h(r_{bl}/L),$$

где скейлинговая функция  $h(y)$  подлежит определению. В наиболее интересном пределе развитой турбулентности происходит разделение масштабов длины,  $L \gg r_{bl}$ . Распределение концентрации частиц в большей части ограниченного объема становится практически равномерным за счет эффективно перемешивания, а изменение концентрации частиц происходит в основном вблизи стенки. Тогда из уравнения (2) следует, что масштаб длины  $L$  входит линейно только в знаменатель и мы получаем асимптотику для скейлинговой функции  $h(y) \sim y$  для  $r_{bl} \ll L$ . Тогда имеем оценку

$$\lambda_{adv} \sim \kappa^{3/4} \mu^{1/4} L^{-1}.$$

Ускоряющую роль адвекции для химической реакции на стенке можно оценить, сравнив скорости убывания числа частиц при учете только молекулярной диффузии,  $\lambda_{dif} = \kappa\pi^2/4L^2$ , и полученную выше оценку скорости убывания числа частиц в случае доминирования адвекции:

$$\frac{\lambda_{adv}}{\lambda_{dif}} \sim \frac{L}{r_{bl}}.$$

Для эластической турбулентности, используя приведенную выше оценку  $\mu \sim V_L/L^3$ , получаем

$$\frac{\lambda_{adv}}{\lambda_{dif}} \sim (\text{Re} \cdot \text{Sc})^{1/4} \sim \text{Pe}^{1/4},$$

где  $\text{Re} = V_L L/\nu$  — число Рейнольдса,  $\text{Sc} = \nu/\kappa$  — число Шмидта,  $\text{Pe} = V_L L/\kappa$  — число Пекле.

Для обычной развитой турбулентности приведенная выше оценка  $\mu$  имеет вид  $\mu \sim V_\eta^4/\nu^3 \sim V_L^4/(\text{Re}\nu^3)$ , так что

$$\frac{\lambda_{adv}}{\lambda_{dif}} \sim \text{Re}^{3/4} \text{Sc}^{1/4}.$$

### 2.2.2. Вариационная оценка

Можно оценить скорость убывания числа частиц  $\lambda$  на больших временах с помощью вариационного принципа.

Представив концентрацию частиц  $n(x, t)$  в виде

$$n(x, t) = e^{-\lambda t} g(x),$$

получим уравнение

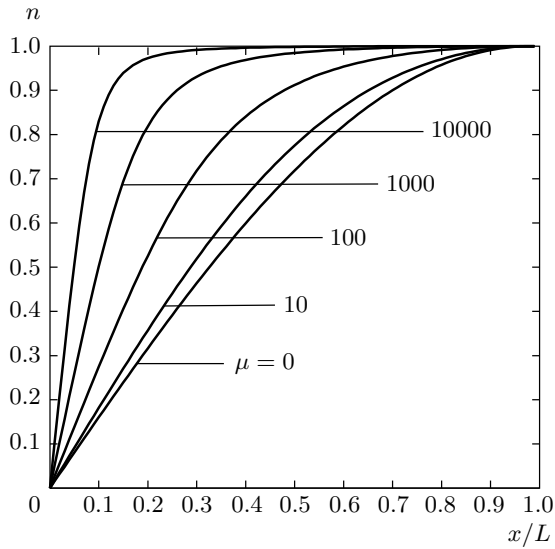
$$\frac{d}{dx} \left( D(x) \frac{dg}{dx} \right) + \lambda g(x) = 0,$$

где  $D(x) = \kappa + D_{adv}(x)$ . Тогда оценка скорости убывания числа частиц на больших временах получается минимизацией выражения

$$\lambda = \int_0^L D(x) \left( \frac{dg}{dx} \right)^2 dx \left( \int_0^L g^2 dx \right)^{-1}.$$

Отметим, что сильная степенная зависимость коэффициента адвективной диффузии от расстояния до стенки, в отличие от постоянного коэффициента молекулярной диффузии, приводит к существенно разной зависимости их вкладов в  $\lambda$  для различных зависимостей плотности частиц от расстояния до стенки. Член с адвективной диффузией дает меньший вклад в  $\lambda$  для профиля плотности числа частиц, быстро меняющегося вблизи стенки, тогда как член с молекулярной диффузией — меньше для плавных распределений. Конкуренция этих вкладов приводит к существованию минимального значения  $\lambda$ .

За счет эффективного перемешивания распределение концентрации частиц на больших расстояниях от стенки становится практически равномерным (это предположение подтверждают и результаты численного расчета, рис. 1), и основной вклад в скорость убывания частиц  $\lambda$  дает пристеночная об-



**Рис. 1.** Численные данные распределения плотности числа частиц  $n(x)$  для различных значений коэффициента адвекции  $\mu$  (в выбранной системе единиц коэффициент молекулярной диффузии  $\kappa = 1$ ):  $\mu = 10 \rightarrow (r_{bl}/L) = 0.56$ ,  $\mu = 100 \rightarrow (r_{bl}/L) = 0.32$ ,  $\mu = 1000 \rightarrow (r_{bl}/L) = 0.18$ ,  $\mu = 10000 \rightarrow (r_{bl}/L) = 0.10$ , где  $r_{bl} \equiv (\kappa/\mu)^{1/4}$

ласть, ширину которой  $\delta$  следует оценить из условия минимума

$$\lambda \approx \int_0^L (\kappa + \mu x^4) \left(\frac{dg}{dx}\right)^2 dx \left(\int_0^{L/2} g^2 dx\right)^{-1} \sim \frac{1}{L} \left(\frac{\kappa}{\delta} + \mu\delta^3\right).$$

Отсюда получаем

$$\delta_0 \sim \left(\frac{\kappa}{\mu}\right)^{1/4} = r_{bl}, \quad \lambda(\delta_0) \sim L^{-1} \kappa^{3/4} \mu^{1/4}.$$

Для количественной вариационной оценки  $\lambda$ , позволяющей оценить численные коэффициенты в скейлинговой оценке, рассмотрим простую пробную функцию  $g(x) = 1 - (1 - x/L)^a$ . Тогда получаем

$$\lambda = \left( \kappa L^{-1} a^2 \int_0^1 y^{2a-2} dy + \mu L^3 a^2 2^{-4} \int_0^1 (1-y)^4 y^{2a-2} dy \right) \times \left\{ \int_0^1 (1-y^a)^2 dy \right\}^{-1} = \frac{\kappa}{L^2} \frac{(a+1)(a+1/2)}{2(a-1/2)} + \mu L^2 \frac{15(a+1)}{4(a-1/2)(a+3/2)(a+5/2)(a+7/2)}, \quad (3)$$

где для  $D_{adv}$  использована аппроксимация (4). Для  $\mu = 0$  вариационная оценка  $\lambda_{var} \approx 2.475\kappa/L^2$  очень близка к аналитическому решению  $\lambda_0 = \kappa\pi^2/4L^2 \approx 2.467\kappa/L^2$ .

Для больших значений  $\mu$  минимальное значение  $\lambda$  достигается при  $a \gg 1$  и приближенно получается

$$\lambda \approx \frac{\kappa a}{2L^2} + \mu L^2 \frac{15}{4a^3}.$$

Отсюда находим

$$a_0 = \left(\frac{45\mu L^4}{2\kappa}\right)^{1/4}, \quad \lambda(a_0) \approx 1.45\kappa^{3/4}\mu^{1/4}L^{-1}$$

в соответствии с качественной оценкой.

Более точную вариационную оценку  $\lambda$  можно получить исходя из простых физических соображений. Поскольку при больших значениях  $\mu$  концентрация частиц на больших расстояниях от стенки практически не меняется, плотность потока частиц  $j(x)$  линейно нарастает от центра к стенке:  $j(x) \sim (L-x)$ . Тогда в области вблизи стенки, где еще доминирует адвекция,

$$n(x) \sim \int_x^L \frac{(L-y) dy}{\mu y^4 (2-y/L)^4} \approx \text{const} - \frac{A}{x^3},$$

где последнее равенство написано с учетом того, что основной вклад в интеграл дает область малых  $x$ . В области доминирования молекулярной диффузии концентрация частиц линейно нарастает при удалении от стенки, поскольку здесь плотность потока частиц постоянна:  $n(x) = Bx$ . Сшивая эти две асимптотики при  $x \sim r_{bl}$ , получаем более точную оценку численного коэффициента в скейлинговом законе  $\lambda \approx 1.28\kappa^{3/4}\mu^{1/4}L^{-1}$ .

**2.2.3. Численные результаты**

Коэффициент адвективной диффузии, который для полуограниченного пространства определяется выражением  $D_{adv} = \mu x^4$  [8], где  $x$  — расстояние до стенки, следует модифицировать с учетом его обращения в нуль на обеих стенках. Физически разумное эффективное значение  $D_{adv}$  в данном случае можно определить, например, в виде следующей интерполяционной формулы

$$D_{adv}^{int} \approx \frac{\mu x^4 (2L - x)^4}{16L^4} \quad (4)$$

(где для удобства выбрана система координат, в которой стенки расположены при  $x = 0$  и  $x = 2L$ ). Коэффициент в этом выражении выбран так, чтобы  $D_{adv}^{int} \rightarrow \mu x^4$  при  $x \rightarrow 0$ . Детали поведения  $D_{adv}^{int}$  в объеме несущественны, поскольку в пределе развитой турбулентности скорость убывания числа частиц  $\lambda$  определяется его поведением при  $x \sim r_{bl}$ , где  $D_{adv}^{int} \approx \mu x^4$ . Это предположение подтверждают также результаты численного решения уравнения.

Для решения уравнения диффузии (1) численными методами использовалась решетка с числом узлов от 100 до 1000 в зависимости от параметров задачи. Численное решение показывает, что убывание плотности числа частиц  $n(x, t)$  на больших временах  $t$  хорошо описывается зависимостью

$$n(x, t) = n_0(x)e^{-\lambda t}.$$

На рис. 2, 3 приведена характерная зависимость скорости убывания числа частиц  $\lambda$  от  $\mu$  для случая  $\mu \gg \kappa/L^4$ .

Численные данные для зависимости  $\lambda$  от  $\kappa$  и  $\mu$ , приведенные соответственно на рис. 2 и рис. 3, подтверждают полученные выше качественные оценки и могут быть представлены в виде

$$\lambda = (1.16 \pm 0.07)\mu^{1/4}\kappa^{3/4}L.$$

**3. ВНЕШНЕЕ ПОЛЕ**

Для изучения влияния внешнего поля  $U(x)$  на скорость реакции на поверхности рассмотрим простой вариант  $U(x) = Fx$  с постоянной силой  $F$ , прижимающей частицу к стенке, где происходит реакция.

Уравнение, описывающее изменение концентрации частиц, принимает вид

$$\partial_t n = \partial_x [(\kappa + \mu x^4) (\partial_x n + fn)]$$

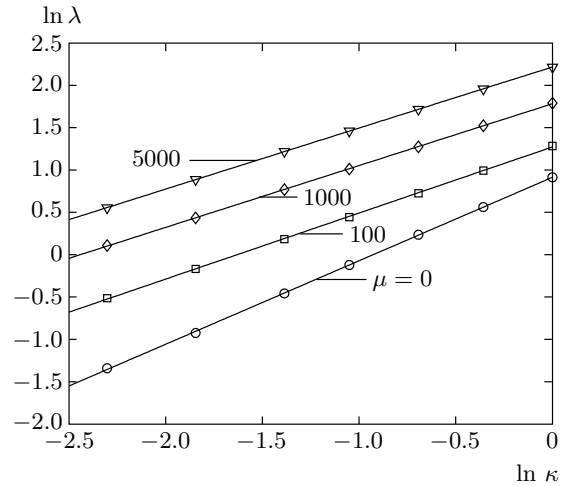


Рис. 2. Численные данные зависимости скорости убывания частиц  $\lambda$  от коэффициента молекулярной диффузии  $\kappa$  для различных значений коэффициента адвекции  $\mu$ : для  $\mu = 0$  наклон кривой равен 1; для  $\mu = 100, \mu = 1000, \mu = 5000$  — наклон кривых равен 0.72–0.78; выбрана система единиц  $L = 1$

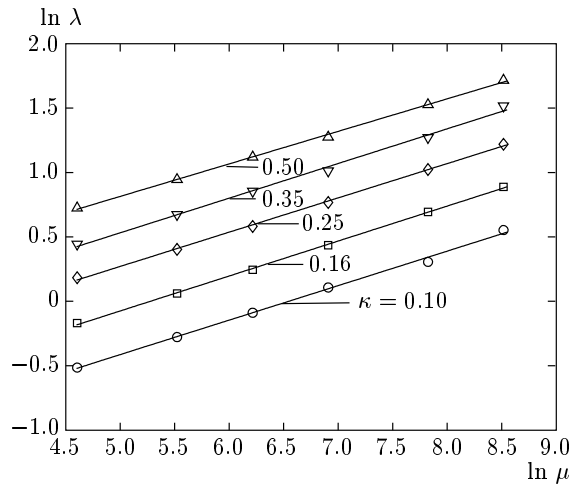


Рис. 3. Численные данные зависимости скорости убывания частиц  $\lambda$  от коэффициента адвекции  $\mu$  для различных значений коэффициента молекулярной диффузии  $\kappa$ . Для  $\kappa = 0.1-0.5$  наклон кривых составляет 0.25–0.27; выбрана система единиц  $L = 1$

с граничным условием на реакционной поверхности

$$\partial_x n|_{x=0} = (r - f)n|_{x=0},$$

где  $r = R/\kappa, f = F/T, T$  — температура.

### 3.1. Молекулярная диффузия

Если учитывать только молекулярную диффузию, то имеется точное аналитическое решение. Используя замену

$$n(x, t) \rightarrow \exp \left\{ -\frac{fx}{2} - \frac{\kappa f^2 t}{4} \right\} g(x, t),$$

получим стандартную задачу

$$\partial_t g = \kappa \partial_x^2 g$$

с граничным условием на реакционной поверхности

$$\partial_x g|_{x=0} = \left( r - \frac{f}{2} \right) g|_{x=0} \equiv b g|_{x=0}.$$

Для начального условия  $n(x, 0) = \delta(x - x_0)$  решение для концентрации частиц на поверхности  $n(0, t)$ , которая определяет скорость убывания полного числа частиц, имеет вид

$$\begin{aligned} n(0, t) = & \exp \left\{ \frac{fx_0}{2} - \frac{\kappa f^2 t}{4} \right\} \frac{-b}{\sqrt{\pi \kappa t}} \times \\ & \times \int_0^\infty \exp \left\{ -\frac{by - (y + x_0)^2}{4\kappa t} \right\} dy + \\ & + \exp \left\{ \frac{fx_0}{2} - \frac{\kappa f^2 t}{4} \right\} \exp \left\{ -\frac{x_0^2}{4\kappa t} \right\} (\pi \kappa t)^{-1/2}. \end{aligned}$$

Для случая  $b < 0$ , т. е.  $r < f/2$ , медленнее убывает первый член и поэтому для  $t \rightarrow \infty$

$$\partial_t n(0, t) = -Rn(0, t) \sim e^{-(f-r)rt},$$

т. е. скорость убывания числа частиц определяется показателем  $\lambda = \kappa r(f - r)$ .

Для случая  $b > 0$  получается зависимость вида

$$\partial_t n(0, t) = -Rn(0, t) \sim t^{-3/2} e^{-\kappa f^2 t/4},$$

т. е. скорость убывания числа частиц определяется показателем  $\lambda_{dif} \approx \kappa f^2/4$ , если пренебречь логарифмической поправкой.

### 3.2. Адвекция

Влияние внешнего поля будет заметным по сравнению с однородным случаем при выполнении условий  $fL \gg 1$  или  $f\eta \gg 1$  соответственно для эластической и обычной турбулентностей. Рассмотрим приближенные оценки и численные результаты для случая развитой турбулентности,  $fr_{bl} \ll 1$ , поскольку именно в этом пределе скорость химической реакции чувствительна к адвекции. Скорость убывания числа частиц находим в пределе высоких скоростей реакции  $R \rightarrow \infty$ , когда граничное условие на поверхности имеет вид  $n(t)|_{x=0} = 0$ .

### 3.2.1. Скейлинговая оценка

Скорость убывания числа частиц  $\lambda$  в данном случае можно представить в виде

$$\lambda = \sqrt{\kappa \mu} h(fr_{bl}),$$

где асимптотическое поведение скейлинговой функции  $h(y)$  в пределе развитого турбулентного течения  $r_{bl}f \ll 1$  можно определить из следующих соображений. При больших значениях  $\mu$  за счет эффективно перемешивания в большей части объема устанавливается распределение  $n(x) \sim e^{-U(x)/T}$ , и лишь в слое шириной около  $r_{bl} \ll 1/f$  концентрация частиц убывает до нуля на стенке. Тогда из уравнения (2) следует, что сила  $f$  входит только в знаменатель в виде множителя  $1/f$ , и мы получаем асимптотику для скейлинговой функции  $h(y) \sim y$  для  $fr_{bl} \ll 1$ . Отсюда имеем оценку

$$\lambda_{adv} \sim \kappa^{3/4} \mu^{1/4} f$$

для  $r_{bl}^{-1} \gg f \gg L^{-1}$ . Для развитого турбулентного потока полученная качественная оценка  $\lambda$  сохраняет свой вид для произвольного потенциала  $U(x)$ , медленно возрастающего при удалении от стенки, при замене

$$f \rightarrow \bar{f} \approx \left( \int_0^\infty e^{(U(0)-U(x))/T} dx \right)^{-1},$$

поскольку приведенные выше аргументы остаются в силе и в этом случае.

Ускоряющую роль адвекции для химической реакции на стенке в присутствии внешнего поля можно оценить, сравнив скорости убывания числа частиц при учете только молекулярной диффузии,  $\lambda_{dif} = \kappa f^2/4$ , и полученную выше оценку скорости убывания числа частиц в случае доминирования адвекции:

$$\frac{\lambda_{adv}}{\lambda_{dif}} \sim \frac{1}{r_{bl}f} \gg 1$$

для развитой турбулентности.

### 3.2.2. Вариационная оценка

Для вариационной оценки  $\lambda$  представим концентрацию частиц  $n(x, t)$  в виде

$$n(x, t) = e^{-\lambda t} e^{-fx} g(x),$$

получая уравнение

$$\frac{d}{dx} \left( D(x) e^{-fx} \frac{dg}{dx} \right) + \lambda e^{-fx} g(x) = 0,$$

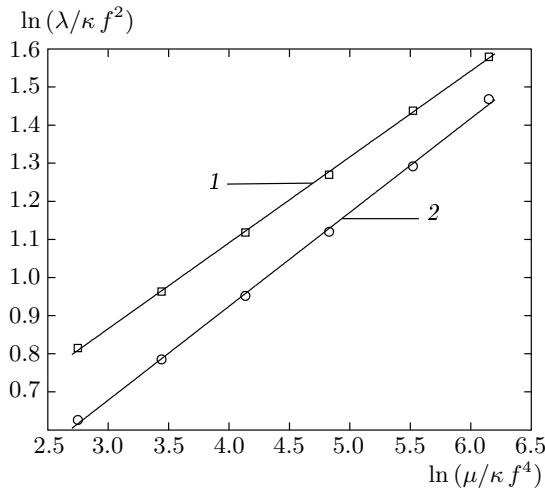


Рис. 4. Сопоставление данных численного расчета (кривая 2) для зависимости  $\lambda$  (в единицах  $\kappa f^2$ ) от коэффициента адвекции  $\mu$  (в единицах  $\kappa f^4$ ) и вариационной оценки (кривая 1)

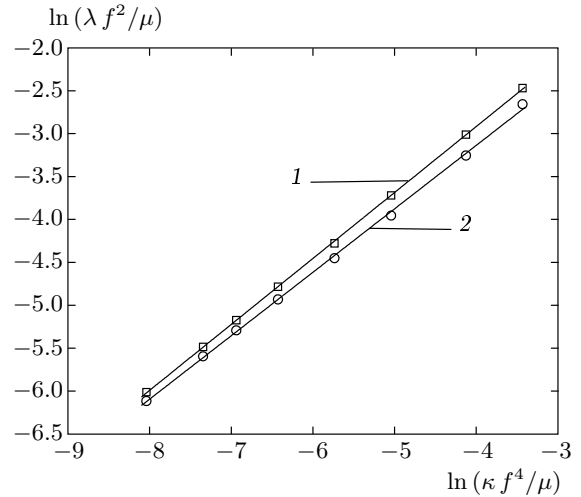


Рис. 5. Сопоставление данных численного расчета (кривая 2) для зависимости  $\lambda$  (в единицах  $\mu/f^2$ ) от коэффициента молекулярной диффузии  $\kappa$  (в единицах  $\mu/f^4$ ) и вариационной оценки (кривая 1)

где  $D(x) = \kappa + \mu x^4$ . Тогда оценка скорости убывания числа частиц на больших временах получается с помощью минимизации выражения

$$\lambda = \int_0^\infty e^{-fx} D(x) \left(\frac{dg}{dx}\right)^2 dx \left(\int_0^\infty e^{-fx} g^2 dx\right)^{-1},$$

из которого можно получить численный коэффициент в скейлинговой оценке. Эффективное перемешивание приводит к равновесному распределению концентрации на больших расстояниях от стенки, пропорциональному  $e^{-fx}$ , поэтому пробную функцию  $g(x)$  нужно выбрать так, чтобы  $g(x) \rightarrow 1$  при удалении от стенки и  $g(0) = 0$ , например,  $g(x) = 1 - e^{-ax}$ . В этом случае

$$\lambda(a) = \kappa \frac{f(f+a)}{2} + \mu \frac{12f(f+a)}{(f+2a)^4}.$$

Минимизация этого выражения по параметру  $a$  дает вариационную оценку скорости убывания числа частиц. Сравнение этой вариационной оценки с численными данными приведено на рис. 4 и рис. 5.

При больших  $\mu$  минимум  $\lambda$  достигается при  $a \gg f$ :

$$a_0 \sim \left(\frac{\mu}{\kappa}\right)^{1/4} = r_{bl}^{-1}, \quad \lambda(a_0) \sim f \kappa^{3/4} \mu^{1/4},$$

что подтверждает скейлинговую оценку.

Чтобы рассмотреть предельные случаи  $\mu \rightarrow 0$  и  $f \rightarrow 0$ , используем другую пробную функцию, удовлетворяющую граничному условию  $g(0) = 0$  и учитывающую, что при  $\mu \rightarrow 0$ , т. е. для молекулярной

диффузии, зависимость концентрации от расстояния до стенки может иметь экспоненциальный вид с показателем, отличным от  $f$ :

$$g(x) = x e^{-ax},$$

и найдем  $\lambda(a)$  как функцию вариационного параметра  $a$ . Имеем

$$\lambda(a) = \kappa \left[ \frac{f^2}{2} + af + a^2 \right] + \mu \left[ \frac{12}{(f+2a)^2} - \frac{120a}{(f+2a)^3} + \frac{360a^2}{(f+2a)^4} \right].$$

В случае  $\mu = 0$  получаем оценку

$$\lambda(a) = \kappa \left( \frac{f^2}{2} + af + a^2 \right) \rightarrow a_0 = -\frac{f}{2},$$

$$\lambda(a_0) = \frac{\kappa f^2}{4},$$

совпадающую с точностью до логарифмических поправок с аналитическим решением.

В случае  $f = 0$  получаем

$$\lambda(a) = \kappa a^2 + \frac{21\mu}{2a^2} \rightarrow a_0 = \left(\frac{21\mu}{2\kappa}\right)^{1/4},$$

$$\lambda(a_0) \approx 6.5 \sqrt{\kappa \mu}.$$

Характер зависимости  $\lambda \sim \sqrt{\kappa \mu}$  совпадает с результатами [9], однако численный коэффициент отличается из-за разных граничных условий на стенке (в [9]  $\partial_x n|_{x=0} = 0$ , в отличие от  $n|_{x=0} = 0$  в настоящей работе).

### 3.2.3. Численные результаты

Как и в случае ограниченного объема, в общем случае уравнение диффузии решается численно. Скорость химической реакции существенно зависит от адвекции только в пределе больших значений  $\mu$ , удовлетворяющих условию  $(\mu/\kappa)^{1/4} \gg f$ . В этом случае численное решение для скорости убывания числа частиц  $\lambda$  (в единицах  $\kappa f^2$ ) как функции  $\mu$  (в единицах  $\kappa f^4$ , рис. 4) и  $\lambda$  (в единицах  $\mu/f^2$ ) как функции  $\kappa$  (в единицах  $\mu/f^4$ , рис. 5) аппроксимируется зависимостями вида

$$\ln \left( \frac{\lambda}{\kappa f^2} \right) = 0.24 \ln \left( \frac{\mu}{\kappa f^4} \right) - 0.05,$$

$$\ln \left( \frac{\lambda f^2}{\mu} \right) = 0.74 \ln \left( \frac{\kappa f^4}{\mu} \right) - 0.18,$$

что подтверждает приведенные выше качественные оценки.

### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена диффузионно-контролируемая гетерогенная реакция первого порядка на поверхности в развитом турбулентном (хаотическом) потоке. Убывание числа частиц со временем для случая реакции в ограниченном объеме и во внешнем поле описывается экспоненциальной зависимостью. Полученная оценка скорости убывания числа частиц в объеме, ограниченном плоскими стенками,  $\lambda \sim L^{-1} \kappa^{3/4} \mu^{1/4}$ , может быть легко обобщена на случай реактора произвольной формы заменой расстояния между стенками  $L$  на удвоенное отношение объема реактора к площади, на которой происходит реакция. Характер зависимости скорости убывания числа частиц во внешнем поле в развитом турбулентном потоке вида  $\lambda \sim f \kappa^{3/4} \mu^{1/4}$ , установленный для потенциала  $U/T = fx$ , сохраняется и для других потенциалов, монотонно возрастающих при удалении от стенки (как частный случай, для ограниченного объема оценка  $\lambda$  совпадает по порядку величины при замене  $f \rightarrow L^{-1}$ ). Показано, что при доминировании адвекции скорость убывания числа частиц  $\lambda_{adv}$  значительно превышает скорость убывания числа частиц  $\lambda_{dif}$  за счет молекулярной диффузии.

Автор признателен И. В. Колоколову, В. В. Лебеву за многочисленные плодотворные дискуссии и ценные конструктивные замечания, существенно улучшившие изложение материала статьи, а также А. Е. Образовскому и А. И. Черныху за помощь в численных расчетах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-02-16520).

### ЛИТЕРАТУРА

1. B. I. Shraiman and E. D. Siggia, *Nature (London)* **405**, 639 (2000).
2. G. Falkovich, K. Gawedzki, and M. Vergassola, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 913 (2001).
3. А. С. Монин, А. М. Яглом, *Статистическая гидромеханика*, ч. 1, 2, Наука, Москва (1965), (1967).
4. A. Groisman and V. Steinberg, *Nature (London)*, **405**, 53 (2000); *Phys. Rev. Lett.* **86**, 934 (2001); *Nature (London)*, **410**, 905 (2001).
5. G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **5**, 113 (1959).
6. R. H. Kraichnan, *Phys. Fluids* **10**, 1417 (1967); *J. Fluid Mech.* **47**, 525 (1971); **67**, 155 (1975).
7. M. Chertkov, G. Falkovich, I. Kolokolov, and V. Lebedev, *Phys. Rev. E* **51**, 5609 (1995).
8. M. Chertkov and V. Lebedev, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 034501 (2003).
9. V. V. Lebedev and K. S. Turitsyn, *Phys. Rev. E* **69**, 036301 (2004).
10. M. Chertkov and V. Lebedev, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 134501 (2003).
11. Д. А. Франк-Каменецкий, *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*, Наука, Москва (1987).
12. А. А. Овчинников, С. Ф. Тимашев, А. А. Белый, *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*, Химия, Москва (1986).
13. С. Н. Семенов, А. А. Кузнецов, *ЖФХ* **LX**, 424, 439 (1986).