



УДК 532.2

**Брацун Дмитрий Анатольевич**

доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой теоретической физики и компьютерного моделирования

**Стёпкина Ольга Сергеевна**

студентка физического факультета

*ФГБОУ ВПО «Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет», Пермь, Россия**614990, Пермь, Сибирская, 24, (342) 238-63-64, e-mail:**dmitribratsun@rambler.ru; o.s.stepkina@mail.ru***ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ХЕМОКОНВЕКЦИИ  
ПЕРЕМЕННЫМ ИНЕРЦИОННЫМ ПОЛЕМ****Dmitry A. Bratsun**

DS, Head of the Theoretical Physics Department

**Olga S. Stepkina**

student of the Faculty of Physics

*Federal State Budget Educational Institution of Higher Professional Education  
«Perm State Humanitarian Pedagogical University»**24, Sibirskaja, 614990, Perm, Russia, e-mail: dmitribratsun@rambler.ru;**o.s.stepkina@mail.ru***PARAMETRIC EXCITATION OF A CHEMOCONVECTION BY VARIABLE  
INERTIAL FIELD**

**Аннотация:** данная работа посвящена изучению влияния переменного инерционного поля на устойчивость слоя неоднородно стратифицированной жидкости, в которой протекает химическая реакция первого порядка. Предполагается, что основной реагент поступает в слой через свободную границу и реагирует там без остатка, приводя к появлению продукта реакции. Получено основное реакционно-диффузионное состояние системы, изучена его устойчивость по отношению к поперченным вибрациям слоя. Показано, что

---

© Брацун Д.А., Стёпкина О.С., 2014

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Пермского края (грант С-26/244), Программы стратегического развития ПГГПУ (проект 031-Ф) и гранта РФФИ (13-01-00508а, 14-01-96021).

в случае низких частот вибраций в слое могут параметрически развиваться хемоконвективные движения ячеистого типа.

**Ключевые слова:** хемоконвекция, устойчивость, параметрический резонанс.

**Abstract:** this paper is intended to study the influence of the variable inertial field on the stability of a layer of inhomogeneous stratified fluid, in which the chemical reaction of the first order occurs. It is assumed that the main reactant is supplied to the layer through the free border and reacts there, resulting to the appearance of the reaction product. The base reaction-diffusion equilibrium state has been obtained. Then its stability against vibration across the layer has been studied. It is shown that in the case of low-frequency vibrations the chemo-convective cells can excite parametrically.

**Key words:** chemoconvection, instability, parametric resonance.

В связи с многочисленными технологическими приложениями взаимодействие между химическими реакциями и гидродинамическими неустойчивостями в последние годы становится всё более важной областью исследований. Гидродинамическая неустойчивость, сопровождаемая химическими реакциями, встречается в таких областях, как добыча нефти и переработка, процессы горения и сепарации руд, разделительные процессы и др. Хотя некоторые аспекты этой проблемы были рассмотрены еще в прошлом веке, полная картина далека от понимания. Во многих случаях эти процессы могут взаимодействовать: например, химическая реакция за счет ряда механизмов может привести к генерированию гидродинамических течений, которые, в свою очередь, интенсифицируют протекание реакций. В последние годы внимание немалого числа исследователей приковано к изучению реакции нейтрализации кислоты основанием с выделением соли и форм ее взаимодействия с гидродинамическими явлениями [1, 5-9]. Как оказалось, реакция нейтрализации может приводить к появлению сложных хемоконвективных структур [5, 6, 9], возникновению экстремальной деформации межфазной поверхности [3], может быть использована для внешнего управления структурообразованием в плоском реакторе [1], генерировать необычные шахматные структуры из соляных пальцев [8] и даже породить фрактальные пространственные паттерны в тонких слоях [9].

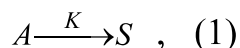
Данная работа посвящена изучению протекания химической реакции первого порядка, которая является упрощенной моделью реакции нейтрализации. С одной стороны, упрощение позволяет получить часть решения задачи устойчивости в аналитическом виде, а с другой – сделанные допущения во многих ситуациях не являются критическим, и модель может быть использована для характеристики процессов, протекающих во время объёмной реакции нейтрализации.

Как известно, впервые о возможности возникновения конвективной неустойчивости в системе с периодически меняющимся параметром было

указано в работе [2], где рассматривался плоский горизонтальный слой жидкости, подогреваемый снизу. Периодическое воздействие на слой осуществлялось за счет модуляции силы тяжести. Экспериментально этот факт был подтвержден в работе [10]. Эффект в этом случае достигался за счет неоднородной стратификации подогреваемой извне жидкости.

В данной работе исследуется вопрос о влиянии вибраций конечной частоты на устойчивость слоя реагирующей жидкости. Так как в результате процессов реакции и диффузии образуется сложным образом стратифицированная среда, в которой легкие и тяжелые фракции могут послойно чередоваться в объеме жидкости, она является чувствительной к изменению внешнего инерциального поля. Такая постановка задачи является новой и не рассматривалась ранее в литературе.

**Математическая формулировка задачи.** Имеется плоский горизонтальный слой несжимаемой жидкости. Начало отсчета поместим на нижней границе слоя, а оси системы координат расположим так, как показано на рис.1. Границы слоя определим как  $-\infty \leq x \leq +\infty$ ,  $0 \leq z \leq h$ . Границы будем считать свободными, но недеформируемыми. Рассмотрим простую модельную задачу, основное состояние которой допускает стационарное решение. Считаем, что реагент с концентрацией  $A$  поступает в слой сверху через свободную границу и реагирует там без остатка, с образованием соли  $S$ . Выделяемой или поглощаемой в ходе реакции теплотой будем пренебрегать. Тогда в слое происходит следующая реакция первого порядка:



где  $K$  – скорость реакции.

Отметим, что реакция (1) представляет собой упрощение реальной реакции нейтрализации, относящейся к реакциям второго порядка. Здесь пренебрегаем концентрацией второго реагента и считаем, что основание однородным образом распределено по пространству. Однако кинетическое уравнение (1), с одной стороны, довольно точно моделирует поведение реагента и соли, а с другой – позволяет пренебречь уравнением для второго реагента и получить решение для невесомости в аналитическом виде.

Пусть плоский горизонтальный слой жидкости в невесомости совершает гармонические колебания вдоль оси  $z$ .

Тогда система уравнений в приближении Буссинеска имеет следующий вид:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla A = D_A \Delta A - KA,$$

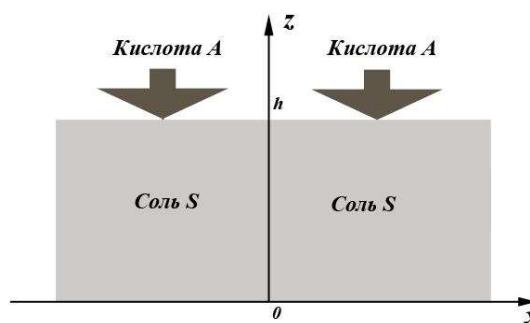


Рис.1. Схематическое изображение системы

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla S = D_S \Delta S + KA ,$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 ,$$

где  $\mathbf{V}$  – вектор скорости,  $A$  – концентрация кислоты,  $S$  – концентрация соли,  $p$  – давление,  $\rho_0$  – средняя плотность раствора,  $\beta_A, \beta_S$  – коэффициенты расширения,  $D_A, D_S$  – коэффициенты диффузии кислоты и соли соответственно,  $\mathbf{n}$  – единичный вектор в направлении  $z$ ,  $\eta = \omega^2 P/g$  – параметр перегрузки,  $\omega$  – частота вибраций,  $P$  – амплитуда вибраций.

Учитывая, что через верхнюю границу постоянно поступает кислота, и горизонтальные границы слоя свободные, граничные условия принимают вид:

$$\begin{aligned} z=0: \quad \mathbf{V}=0, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial z^2}=0, \quad \frac{\partial A}{\partial z}=0, \quad \frac{\partial S}{\partial z}=0, \\ z=h: \quad \mathbf{V}=0, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial z^2}=0, \quad \frac{\partial A}{\partial z}=J, \quad \frac{\partial S}{\partial z}=0, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $J$  – поток реагента через границу.

Введем следующие единицы измерения:  $h$  – длина, время –  $h^2/D_A$ , скорость –  $D_A/h$ , давление –  $\rho_0 \nu D_A/h^2$ , концентрация –  $hJ$ . Единица измерения для концентрации выбрана таким образом, чтобы безразмерный поток кислоты равнялся 1. В безразмерном виде система (2–3) принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Sc} \left( \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla \mathbf{V} \right) &= -\nabla p + \Delta \mathbf{V} + \mathbf{n} (R_A A + R_S S) \eta \sin \Omega t , \\ \frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla A &= \Delta A - \alpha^2 A , \\ \frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla S &= \Delta S + \alpha^2 A , \end{aligned} \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{V} = 0 ,$$

$$\begin{aligned} z=0: \quad \mathbf{V}=0, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial z^2}=0, \quad \frac{\partial A}{\partial z}=0, \quad \frac{\partial S}{\partial z}=0, \\ z=1: \quad \mathbf{V}=0, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial z^2}=0, \quad \frac{\partial A}{\partial z}=1, \quad \frac{\partial S}{\partial z}=0, \end{aligned}$$

где введены следующие обозначения для безразмерных параметров:  $Sc = \nu/D_A$  – число Шмидта,  $R_A = g\beta_A J Q h^4 / \nu D_A$ ,  $R_S = g\beta_S J Q h^4 / \nu D_A$  – концентрационные числа Рэлея для кислоты и соли соответственно,  $\alpha = h\sqrt{K/D_A}$  – число Дамкёхлера,  $\Omega = h^2\omega/D_A$  – безразмерная частота модуляции. Здесь появился важный параметр, характеризующий задачи реакции-диффузии – число Шмидта  $Sc$ , которое определяет отношение характерного диффузионного времени к характерному гидродинамическому времени. Большое значение этого параметра означает быстрое затухание гидродинамических возмущений по сравнению с процессами диффузии реагента. Число Дамкёхлера характеризует отношение диффузионного времени к характерному времени протекания реакции.

**Основное состояние.** Так как мы предположили наличие постоянного притока кислоты через свободную поверхность, система уравнений с граничными условиями (4) допускает стационарное решение, которое

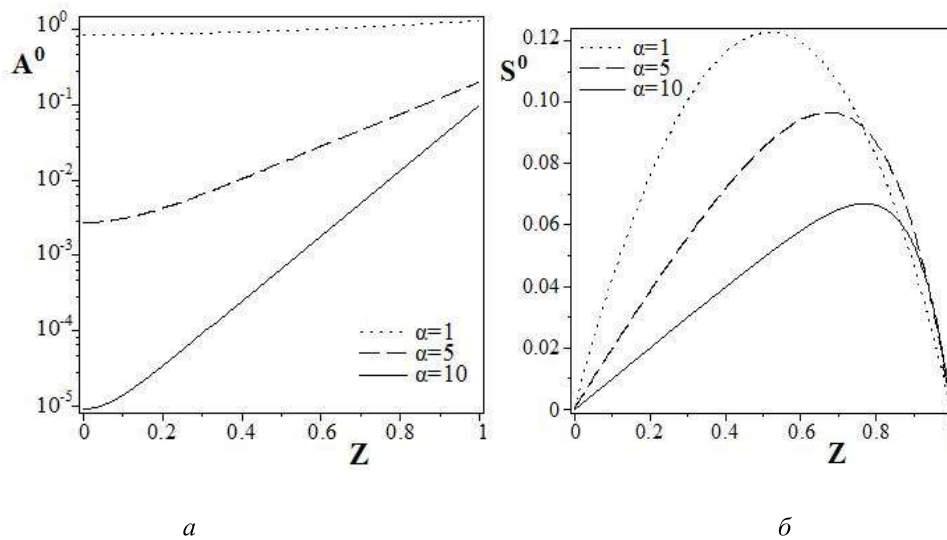


Рис.2. Профили концентрации реагента (а) и соли (б) при механическом равновесии жидкости в зависимости от скорости реакции  $\alpha$

соответствует процессам реакции-диффузии при одновременном механическом равновесии жидкости. Предполагая  $\partial/\partial t=0$ ,  $\partial/\partial x=0$ ,  $\mathbf{V}=0$ ,  $A^0 = A^0(z)$ ,  $S^0 = S^0(z)$ , получим следующую задачу:

$$\frac{\partial^2 A^0}{\partial z^2} - \alpha^2 A^0 = 0,$$

$$\frac{\partial^2 S^0}{\partial z^2} + \alpha^2 A^0 = 0, \tag{5}$$

$$z=0: \quad \frac{\partial A^0}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial S^0}{\partial z} = 0, \tag{6}$$

$$z=1: \quad \frac{\partial A^0}{\partial z} = 1, \quad \frac{\partial S^0}{\partial z} = 0. \quad (7)$$

Решая систему уравнений (5) с граничными условиями (6-7), получим:

$$A^0(z) = \frac{\text{ch}(\alpha z)}{\alpha \cdot \text{sh}(\alpha)}, \quad (8)$$

$$S^0(z) = \frac{1 + (\text{ch}(\alpha) - 1)z - \text{ch}(\alpha z)}{\alpha \cdot \text{sh}(\alpha)}. \quad (9)$$

Профили концентрации реагентов в основном состоянии (8–9) приведены на рис. 2 в зависимости от числа Дамкёхлера  $\alpha$ . Их вид указывает на то, что реагенты распределены по вертикали неоднородным образом, что может при определенных условиях привести к неустойчивости. Из графика видно, что скорость реакции оказывает существенное влияние на вид кривых: чем быстрее проходит реакция, тем ближе к поверхности находится основная масса кислоты (рис.2,*a*). Это объясняется тем, что в этом случае кислота в большей степени реагирует, чем продвигается внутрь слоя за счет диффузии.

**Задача устойчивости.** Рассмотрим задачу об устойчивости основного состояния реакции-диффузии (8–9) по отношению к бесконечно малым возмущениям. Исключая из системы уравнений (4) компоненты скорости  $V_x$ ,  $V_y$  и давление и проектируя уравнения на ось  $z$ , получим уравнения возмущений равновесия для компоненты скорости  $V_z$ :

$$\frac{1}{Sc} \frac{\partial \Delta V_z}{\partial t} = \Delta^2 V_z + (R_A \Delta_1 A + R_S \Delta_1 S) \eta \sin \Omega t,$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \Delta A - V_z \frac{\partial A^0}{\partial z} - \alpha^2 A, \quad (10)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \Delta S - V_z \frac{\partial S^0}{\partial z} + \alpha^2 A,$$

где  $\Delta_1 = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$  – плоский оператор Лапласа.

Будем рассматривать нормальные возмущения, периодические в плоскости слоя

$$\begin{bmatrix} V_z \\ A \\ S \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v(z,t) \\ a(z,t) \\ s(z,t) \end{bmatrix} e^{i(k_1 x + k_2 y)}, \quad (11)$$

где  $v(z,t)$ ,  $a(z,t)$ ,  $s(z,t)$  – амплитуды, а  $k_1$  и  $k_2$  – волновые числа вдоль осей  $x$  и  $y$ . Подставляя (11) в (10), получим систему амплитудных уравнений

$$\frac{1}{Sc} \frac{\partial}{\partial t} (v'' - k^2 v) = v^{IV} - 2k^2 v'' + k^4 v - \eta k^2 (R_A A + R_S S) \sin \Omega t,$$



$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k^2 a + a'' - \nu \frac{\partial A^0}{\partial z} - \alpha^2 a, \quad (12)$$

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -k^2 s + s'' - \nu \frac{\partial S^0}{\partial z} + \alpha^2 a,$$

где  $k^2 = k_1^2 + k_2^2$ . Штрих обозначает производную по координате  $z$ .

Уравнения (12) должны быть дополнены граничными условиями:

$$\begin{aligned} z=0: \quad & \nu=0, \quad \nu''=0, \quad a'=0, \quad s'=0, \\ z=1: \quad & \nu=0, \quad \nu''=0, \quad a'=0, \quad s'=0. \end{aligned} \quad (13)$$

Простое разделение переменных в задаче (12–13) невозможно. В этом случае для сведения задачи к системе обыкновенных дифференциальных уравнений можно использовать приближенный метод Галеркина–Канторовича [9]. Для этого представим амплитуды скорости, концентраций в виде разложений:

$$\nu(z,t) = \sum_i q_i(t) F_i(z), \quad a(z,t) = \sum_i b_i(t) \Phi_i(z), \quad s(z,t) = \sum_i c_i(t) U_i(z), \quad (14)$$

где  $F_i(z)$ ,  $\Phi_i(z)$  и  $U_i(z)$  – системы базисных координатных функций, удовлетворяющих граничным условиям (13). Подставляя (14) в уравнения (12) и проектируя их на пространство функций, получим систему дифференциальных уравнений первого порядка с периодическими коэффициентами для амплитуд  $q_i(t)$ ,  $b_i(t)$ ,  $c_i(t)$ . Если ограничиться наиболее простой аппроксимацией по одной базисной функции для каждой переменной

$$\nu(z,t) = z^2(1-z)^2 q(t), \quad a(z,t) = z^2(3-2z)b(t), \quad s(z,t) = z^2(3-2z)c(t), \quad (15)$$

то получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Sc} \frac{dq}{dt} &= H_1 q - \eta H_2 (R_A b + R_S c) \sin \Omega t, \\ \frac{db}{dt} &= (H_3 - \alpha^2) b - H_4 q, \\ \frac{dc}{dt} &= H_3 c - H_5 q + \alpha^2 b, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $H_i$  – коэффициенты разложений Галеркина (15), которые имеют вид:

$$\begin{aligned} H_1 &= \frac{1008 + 48k^2 + 24k^4}{-24 - 14k^2}, \\ H_2 &= \frac{21k^2}{-24 - 14k^2}, \end{aligned}$$



$$H_3 = -k^2 - \frac{42}{13}, \quad (17)$$

$$H_4 = \frac{35(5040(e^{2\alpha} - \alpha e^\alpha - 1) + (-2520\alpha - 24\alpha^3)(e^{2\alpha} + 1) + \alpha^5 - 72\alpha^3 e^\alpha)e^{-\alpha}}{13\alpha^8 \operatorname{sh}(\alpha)} +$$

$$+ \frac{35(480\alpha^2 - 6\alpha^4)(e^{2\alpha} - 1)e^{-\alpha}}{13\alpha^8 \operatorname{sh}(\alpha)},$$

$$H_5 = \frac{35(20160e^\alpha + 15120\alpha^2 e^\alpha - 26\alpha^6 e^\alpha (1 - \operatorname{ch}(\alpha)) + (e^{2\alpha} - 1)(5040\alpha - 840\alpha^3))e^{-\alpha}}{910\alpha^7 \operatorname{sh}(\alpha)} +$$

$$+ \frac{35(1 + e^{2\alpha})(420\alpha^4 - 35\alpha^6 - 7560\alpha^2 - 10080)e^{-\alpha}}{910\alpha^7 \operatorname{sh}(\alpha)}.$$

Полученные уравнения (16) составляют систему обыкновенных дифференциальных уравнений с периодическими коэффициентами. Неустойчивость в таких системах может возбуждаться параметрически – за счет изменения параметров системы. Особый интерес представляют значения параметров системы, при которых решение нейтрально, т.е. реализуется периодический режим движения. Тогда эти значения параметров определяют границы устойчивости.

Для отыскания границ устойчивости применим теорию Флоке [4]. Запишем (16) в виде нормальной формы:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{G}(t)\mathbf{X}, \quad (18)$$

где  $\mathbf{G}(t)$  –  $T$ -периодическая комплексная матрица размером  $3 \times 3$ . Основной результат теоремы Флоке в применении к нашей задаче заключается в следующем утверждении. Система (18) с непрерывной  $T$ -периодической матрицей  $\mathbf{G}(t+T) = \mathbf{G}(t)$  имеет нормированную при  $t=0$  фундаментальную матрицу решений:

$$\mathbf{W}(t) = [\mathbf{X}_1(t), \mathbf{X}_2(t), \mathbf{X}_3(t)] = \Gamma(t) \exp(\Lambda t), \quad (19)$$

где  $\Gamma(t)$  – непрерывная  $T$ -периодическая неособенная матрица, причем  $\Gamma(0) = I$ ;  $\Lambda$  – постоянная матрица,  $I$  – единичная матрица. Фундаментальная матрица  $\mathbf{W}(t)$  составлена из линейно независимых решений системы с начальными условиями, соответствующими условию её нормирования к единичной матрице  $I$  при  $t=0$ . Она называется матрицей монодромии. Матрица монодромии определяет устойчивость системы (18). Собственные значения  $\lambda$  матрицы монодромии  $\mathbf{W}(T)$  называются мультипликаторами. Для асимптотической устойчивости периодической системы необходимо и достаточно, чтобы все ее мультипликаторы находились внутри единичного круга на плоскости  $(\operatorname{Re}(\lambda), \operatorname{Im}(\lambda)) : |\lambda|^2 < 1$ .



Если мультипликатор выходит через точку  $\text{Re}(\lambda)=1, \text{Im}(\lambda)=0$ , то наиболее опасными являются синхронные возмущения (в отечественной литературе получившие название «целых»). При этом частота осцилляций вторичного режима совпадает с частотой внешнего воздействия. Если же мультипликатор выходит через точку  $\text{Re}(\lambda)=-1, \text{Im}(\lambda)=0$ , то наиболее опасными являются субгармонические возмущения («полуцелые»). В этом случае частота осцилляций вторичного режима в два раза меньше частоты внешнего воздействия. Когда мультипликатор выходит через любую точку, для которой  $\text{Im}(\lambda) \neq 0$ , то возмущения называются квазипериодического типа, т.е. возникает двумерный тор.

Построение матрицы монодромии в нашем случае включает в себя интегрирование системы (18) для трех линейно независимых начальных условий на отрезке от  $t=0$  до  $t=2\pi/\Omega$ . Вычисления производились при фиксированных значениях параметров:  $Sc=1$ ,  $R_A=1200$ ,  $R_S=1500$ ,  $\alpha=1$ ,  $k=1$ .

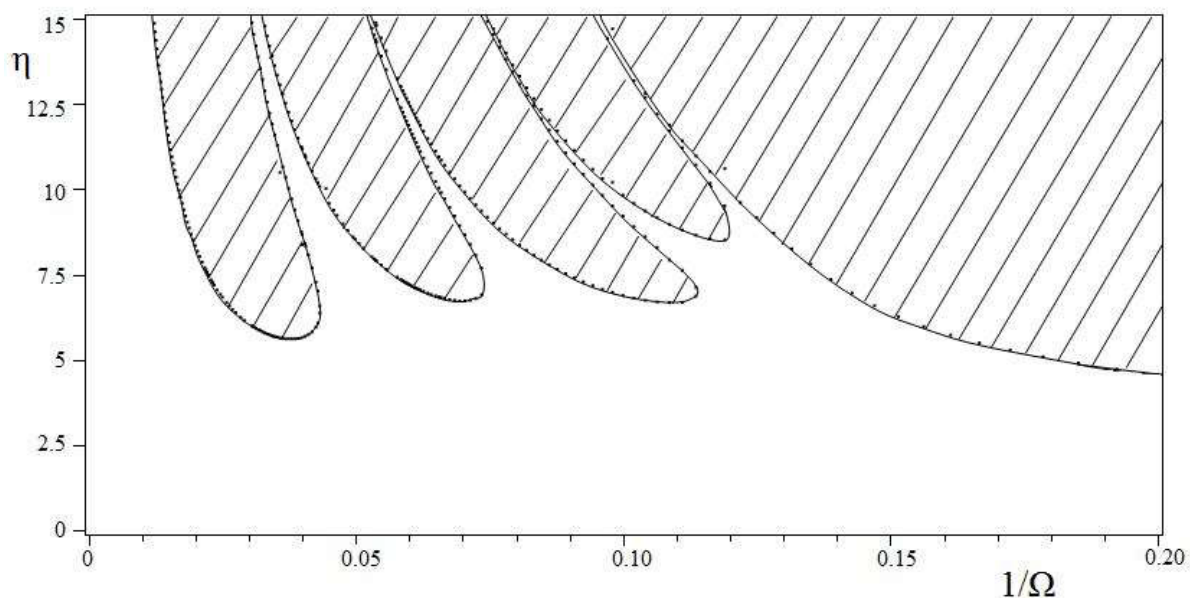


Рис.3. Карта устойчивости на плоскости  $(\eta, 1/\Omega)$  при  $Sc=1$ ,  $R_A=1200$ ,  $R_S=1500$ ,  $\alpha=1$ ,  $k=1$

На рис.3 представлена карта устойчивости на плоскости перегрузка  $\eta$  – обратная частота  $1/\Omega$ . Область неустойчивости на рисунке заштрихована. При росте перегрузки  $\eta$  возникают резонансные области неустойчивости, которые отвечают синхронным и субгармоническим возмущениям. Например, крайняя левая резонансная область соответствует субгармоническим возмущениям. Далее области неустойчивости чередуются между синхронными и субгармоническими.

**Выводы.** В работе рассмотрена простая модельная задача о параметрическом возбуждении хемоконвекции в плоском слое реагирующей жидкости, совершающей поперечные вибрации конечной частоты. Получено численное решение задачи устойчивости в рамках теории Флоке.

## Список литературы

1. Брацун Д.А., Де Вит А. Об управлении хемоконвективными структурами в плоском реакторе // ЖТФ. – 2008. – Вып. 2, т. 78. – С. 6–13.
2. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. О параметрическом возбуждении конвективной неустойчивости // Прикл. математика и механика. – 1963. – Т. 27, № 5. – С. 779 – 783.
3. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная неустойчивость несжимаемой жидкости. – М.: Наука, 1972. – 392 с.
4. Йосс Ж., Джозеф Д. Элементарная теория устойчивости и бифуркаций. – М: Мир, 1983. – 301 с.
5. Eckert K., Acker M., Shi Y. Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. Part I: Mechanism and basic features // Phys. of Fluids. – 2004. – Vol. 16 – P. 385–399.
6. Bratsun D.A., De Wit A. On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems // Phys. of Fluids. – 2004. – Vol. 16. – No. 4. – P. 1082–1096.
7. Shi Y., Eckert K. Orientation-dependent Hydrodynamic Instabilities from Chemo-Marangoni Cells to Large Scale Interfacial Deformations // Chinese J. of Chem. Eng. – 2007. – Vol. 15. – No. 5. – P. 748–753.
8. Bratsun D.A., De Wit A. Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems // Chem. Eng. Sci. – 2011. – Vol. 66, no. 22. – P. 5723–5734.
9. L.A. Riolfo, J. Carballido-Landeira, C.O. Bounds, J.A. Pojman, S. Kalliadasis, A. De Wit. Experimental reaction-driven liquid film fingering instability // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 534 – P. 13–18.
10. G.F. Putin, M.P. Zavarykin, S.V. Zorin, A.V. Zyuzgin. Heat and mass transfer in the variable inertia field // Proc. of the 8th Europ. symp. on materials and uid sciences in microgravity, Brussels, Belgium, 12-16 Apr. 1992. – L.: ESA Publ. Division, 1992. – P. 99–102.