

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Пермский национальный исследовательский
политехнический университет»

На правах рукописи



Уточкин Владимир Юрьевич

ХЕМОКОНВЕКЦИЯ В ЯЧЕЙКЕ ХЕЛЕ-ШОУ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ИНЕРЦИОННОМ ПОЛЕ

1.1.9 — Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Брацун Дмитрий Анатольевич

Пермь — 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ	11
1.1 Предмет физико-химической гидродинамики	11
1.2 Конвективная неустойчивость в двухслойных системах реагирующих жидкостей	18
1.3 Хемоконвекция в условиях вращения	25
1.4 Основные выводы по главе	31
ГЛАВА 2. ХЕМОКОНВЕКЦИЯ В ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ	34
2.1 Режимы неустойчивости в системе несмешивающихся растворов .	35
2.1.1 Математическая формулировка задачи	35
2.1.2 Динамика производства воды в зоне реакции	42
2.1.3 Метод численного решения	44
2.1.4 Основное состояние реакция – диффузия	48
2.1.5 Нелинейные режимы хемоконвекции	52
2.2 Спонтанное упорядочение конвективной структуры	57
2.2.1 Механизм формирования регулярной структуры	57
2.2.2 Влияние интенсивности производства воды	61
2.2.3 Динамика вблизи реакционного фронта	64
2.3 Сравнение с экспериментом	68
2.4 Основные выводы по главе	72
ГЛАВА 3. ХЕМОКОНВЕКЦИЯ В УСЛОВИЯХ ВРАЩЕНИЯ .	73
3.1 Система уравнений конвекции во вращающейся ячейке Хеле-Шоу	74
3.2 Эффект плавучести Кориолиса	79
3.2.1 Математическая формулировка задачи	79
3.2.2 Линейный анализ устойчивости равновесия	83
3.2.3 Ветвление решений вблизи порога конвекции	87
3.2.4 Результаты численного исследования	90
3.3 Хемоконвекция в центробежном поле	96

	Стр.
3.3.1 Математическая формулировка задачи	96
3.3.2 Основное состояние реакции – диффузии	100
3.3.3 Бифуркационная кривая $K_\rho = 1$	105
3.3.4 Результаты численного исследования	110
3.4 Основные выводы по главе	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	124

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

Исследование взаимосвязи химических реакций и конвективного движения жидкости мотивируется двумя глобальными причинами. Первой причиной служит бурное развитие представлений о структурообразовании в сложных нелинейных системах, начавшееся в середине прошлого столетия. В пространственно распределенных средах выше порога устойчивости, как правило, наблюдается нарушение симметрии основного состояния, сопровождающееся всё более сложным поведением. Хорошо известно, что в этой области существует несколько фундаментальных проблем: отбор волновых чисел, явление гистерезиса, поиск универсальных сценариев перехода к хаосу. Наглядным примером сложного пространственно-временного поведения сплошной среды служит конвективное движение жидкости. Стандартное описание конвективных явлений в рамках полевой теории требует рассмотрения взаимодействия двух полей: одно из них — скоростное (векторное), а второе — тепловое (скалярное). Как известно, поле температуры играет принципиальную роль в возникновении тепловой конвекции, так как именно его неоднородности приводят к вариациям плотности и развитию неустойчивости жидкости. Специфика хемоконвективных систем заключается в том, что дополнительные скалярные поля, описывающие концентрации растворенных веществ, вступающих в реакцию, принципиально отличаются от поля температуры. Неустойчивость, генерируемая теплом, как правило, имеет глобальный для данной системы характер. В классических задачах конвекции тепло поступает в систему либо при нагреве со стороны границ, либо в процессах тепловыделения/теплопоглощения в среде. В последнем случае постулируются универсальные правила для всей среды сразу, что также делает эффект глобальным для системы. Химические реакции подразумевают наличие сразу нескольких скалярных полей, которые непрерывно испытывают локальные превращения, что непосредственно влияет на локальное значение плотности. Важно отметить, что возмущения концентрационных полей являются долгоживущими на фоне вариаций теплового поля, так как типичное значение числа Льюиса для жидкостей $\sim 10^2$ (диффузия тепла происходит на два порядка быстрее диффузии вещества). Поэтому локальные тепловые возмущения, которые всегда сопровождают

экзо- и эндотермические реакции, не могут конкурировать с возмущениями концентраций. Все перечисленное указывает на то, что химические реакции открывают для исследуемой системы новые степени свободы, которые могут привести к еще неизвестным эффектам в теории конвективной устойчивости. Вторую важную мотивацию обеспечивают технологические приложения. Вопрос о возбуждении или подавлении движения жидкости в реагирующей среде в промышленных условиях представляет собой комплексную задачу исследования множества возникающих природных процессов. Например, химические реакции могут сопровождаться изменениями исходных физических свойств жидкости. Локально воздействуя на концентрационные и температурные поля, реакция способна инициировать макроскопическое движение и осложнять его динамику более тонкими эффектами, связанными с зависимостью диффузии компонентов от концентрации, вязкостью растворителя, вариациями коэффициента поверхностного натяжения. В свою очередь течение жидкости может существенно изменять скорость реакции за счет перемешивания реагентов. Область применения данных эффектов включает процессы хемосорбции при захвате CO_2 , нефтепереработку, сепарацию руд. В качестве отдельной перспективной отрасли выделяются химические микрореакторы проточного типа, где отыскание оптимального способа перемешивания реагирующих компонентов является ключевой проблемой.

Зачастую в таких устройствах используется квазидвумерная конфигурация Хеле-Шоу, что объясняется удобством регистрации тепловых и концентрационных полей интерферометрическими методами. Теоретическое описание течения также существенно упрощается в приближении Хеле-Шоу за счет исключения одной из пространственных координат. Однако даже в этом случае система в условиях протекания химических реакций может иметь обширный диапазон сценариев эволюции. При наличии макроскопического движения всегда существует характерный пространственный масштаб, который определяется вязкой диссипацией. В многокомпонентных средах образование пространственных структур происходит с участием механизма диффузии. Конечное расстояние, на которое молекулы могут диффундировать прежде чем вступят в реакцию, также навязывает системе характерный пространственный масштаб, который определяется кинетикой реакции. Различия соответствующих масштабов могут приводить к таким нетривиальным эффектам, как формирование зон с локально неустойчивой стратификацией по плотности. Та-

ким образом, дополнительный источник энергии в виде химической реакции расширяет спектр возможных типов поведения и увеличивает число управляющих параметров системы.

Многообразие наблюдаемых явлений зачастую не допускает описания в рамках единого подхода и требует разработки конкретных моделей в зависимости от типа реакции и условий ее протекания в жидкой среде. В исследованиях хемоконвективных течений Хеле-Шоу особую роль играют двухслойные системы, в которых процессы реакции-диффузии-конвекции сильно отличаются по характеру в случае смешивающихся и несмешивающихся растворов. Несмотря на то, что данная конфигурация широко освещена в литературе, классификация возможных типов неустойчивости не является исчерпывающей и до сих пор пополняется режимами, теоретическое объяснение которых опирается на свойства конкретных реагентов. Зачастую такое объяснение позволяет не только выявить особенности динамики рассматриваемого режима, но и расширить общие представления о структурообразовании в гидродинамических системах.

Наконец, стоит отметить, что значительное число работ по двухслойным системам реагирующих жидкостей посвящено рассмотрению неустойчивости в статическом поле тяжести. Это можно объяснить удобством проведения лабораторного эксперимента и простотой численного моделирования, однако с точки зрения приложений более перспективным является переменное инерционное поле. В частности, поле центробежной силы меняется с расстоянием до оси вращения и может непосредственно контролироваться величиной угловой скорости, что увеличивает число степеней свободы системы и позволяет эффективно управлять течением. К настоящему времени подобные исследования слабо представлены в литературе. С учетом наметившейся в химической промышленности тенденции к активному управлению, последнее обстоятельство также подчеркивает актуальность диссертационного исследования.

Целью работы является исследование конвективной неустойчивости, вызванной протеканием химической реакции в системе растворов, помещенных в ячейку Хеле-Шоу и находящихся под воздействием различных силовых полей. Для достижения цели были решены следующие **задачи**:

1. Исследована устойчивость, структура и эволюция конвективных движений в системе несмешивающихся реагирующих растворов, помещенных в вертикально-ориентированную ячейку Хеле-Шоу в поле тяжести.

2. Исследовано влияние силы Кориолиса на структуру и устойчивость течения в жидкости при протекании реакции нулевого порядка в ячейке Хеле-Шоу.
3. Исследована устойчивость, структура и эволюция конвективных движений, вызванных реакцией нейтрализации второго порядка в смеси, помещенной в ячейку Хеле-Шоу в поле центробежной силы.

Научная новизна:

1. В задаче о движении растворов с межфазной границей в поле тяжести применяется новый подход, основанный на учете производства растворителя в реакционной зоне.
2. В рамках данного подхода описан режим конвективной неустойчивости, демонстрирующий тенденцию к пространственной локализации последовательности вихревых структур с растущим аспектным отношением.
3. Показано, что корректный вывод уравнения движения в приближениях Хеле-Шоу и Буссинеска приводит к появлению слагаемого, отвечающего за плавучесть элемента среды, вызываемой силой Кориолиса.
4. В рамках изучения эффекта плавучести Кориолиса решена задача о конвективной устойчивости жидкости с внутренней генерацией компонента переноса во вращающейся ячейке Хеле-Шоу.
5. Исследованы режимы конвекции при центрифугировании реагирующих растворов с концентрационно-зависимыми законами диффузии; выявлены условия существования режимов в зависимости от начальных концентраций, величины перегрузки и расстояния от поверхности их контакта до оси вращения.

Теоретическая и практическая значимость работы. Часть полученных результатов имеет общетеоретический интерес, позволяя углубить представления об особенностях формирования течений в системах реагирующих жидкостей. К ним можно отнести модель производства растворителя, позволившую объяснить локализацию конвективной структуры в пространстве, а также эффект плавучести Кориолиса в двумерных течениях. С практической точки зрения результаты исследования режимов неустойчивости реагирующих жидкостей во вращающейся ячейке Хеле-Шоу могут быть использованы в технологиях центрифугирования растворов драгоценных металлов, а также в ряде биомедицинских устройств на основе вращающихся платформ, применяющих

ся в том числе для транспорта питательных веществ к клеточным культурам. В более широком смысле исследования тепло- и массообмена в течениях Хеле-Шоу актуальны для тех отраслей химической промышленности, где требуется тщательный контроль движения растворов на малых пространственных масштабах: в микросмесителях, реакторах проточного типа.

Методология и методы исследования. В условиях протекания реакции второго порядка основное состояние реакция-диффузия необратимо меняется во времени, что вызывает необходимость использования прямого численного моделирования. В указанном случае задача о движении жидкости решалась методом конечных разностей. Устойчивость и свойства инкрементов возмущений основного состояния системы в условиях генерации единственного компонента переноса исследовались методами линейного анализа. Ветвление решений вблизи первой бифуркации равновесия изучалось методом многих временных масштабов. Для обработки пространственных и временных характеристик течений применялось разложение Фурье. В задаче о конвекции в плоской кювете анализ эволюции течений проводился с использованием пространственно-временных диаграмм.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Установлен механизм динамической стабилизации хемоконвективной структуры в системе несмешивающихся реагирующих растворов кислоты и основания. Регулярность паттерна обеспечивается производством растворителя в ходе реакции. Получены уравнения, описывающие данный эффект. При определенных значениях управляющих параметров регулярная структура сменяется неупорядоченной конвекцией.
2. Установлена роль силы Кориолиса в квазидвумерных течениях вращающейся неоднородной жидкости в геометрии Хеле-Шоу. Получена система уравнений конвекции с эффектом плавучести Кориолиса, который срабатывает при наличии неоднородности плотности в среде. Под действием эффекта равновесие жидкости стабилизируется, а переход к хаотической конвекции осложняется бифуркациями тороидальных аттракторов.
3. Выявлены сценарии развития неустойчивости в системе смешивающихся реагирующих растворов во вращающейся ячейке Хеле-Шоу. Взаимодействие реакции и диффузии приводит к возникновению потенциальных ям в поле плотности среды. Под действием вращения в

них возбуждается неустойчивость в виде регулярной системы ячеек. При определенном соотношении концентраций реагентов ячеистая конвекция сменяется плотностной волной ударного типа.

Достоверность обеспечивается обоснованностью физических представлений, лежащих в основе предлагаемых моделей, использованием апробированных методов расчета и анализа результатов, сравнением с экспериментальными данными.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях: VI, VII, VIII, IX Всероссийские конференции «Пермские гидродинамические научные чтения» (Пермь, 2019, 2020, 2022, 2023); XXII, XXIII, XXIV Зимние школы по механике сплошных сред (Пермь, 2021, 2023, 2025), 12-ая, 13-ая, 14-ая Международные конференции «Волны и вихри в сложных средах» (Москва, 2021, 2022, 2023), XXIV, XXV Международные конференции «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность» (Звенигород, 2020, 2024), XI, XII, XIII Всероссийские конференции «Актуальные проблемы прикладной математики и механики» (п. Джанхот, Краснодарский край, 2022, 2023, 2024), Международный симпозиум «Неравновесные процессы в сплошных средах» (Пермь, 2024), Всероссийская конференция «Математическое моделирование в механике» (Красноярск, 2024), XXIX Всероссийская конференция «Математическое моделирование в естественных науках» (Пермь, 2020), VI Всероссийская конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика» (Севастополь, 2021), XIII Всероссийский съезд по теоретической и прикладной механике (Санкт-Петербург, 2023), Минисимпозиум «Задачи механики деформируемых сред с поверхностями раздела» (Красноярск, 2022).

Результаты были представлены на Пермском гидродинамическом семинаре им. Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкого и Д.В. Любимова (заседания №1578 (2023), №1597 (2025), Пермский государственный университет, рук. проф. Т.П. Любимова).

Часть исследований выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-11-00133) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSNM-2023-0003).

Личный вклад. Аналитические вычисления и численное моделирование выполнены автором самостоятельно. Постановка задач, обсуждение и

интерпретация результатов проведены совместно с научным руководителем и соавторами.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 29 работ, включая 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура работы, краткое содержание. Диссертация состоит из введения, 3 глав, и заключения. Полный объем диссертации составляет 140 страниц, включая 57 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 178 наименований.

ГЛАВА 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Предмет физико-химической гидродинамики

Одним из первых экспериментальных исследований процессов с участием движения жидкости и химических реакций является работа Квинке [1], в которой на поверхности раздела между масляным раствором лауриновой кислоты и водным раствором гидроксида натрия наблюдалась спонтанная эмульсификация. Однако несмотря на то, что отдельные примеры подобных процессов были известны еще с конца XIX века, проблема взаимосвязи между механикой жидкости и химическими превращениями долгое время оставалась вне поля зрения теоретиков. Появление физико-химической гидродинамики как отдельного направления науки, пожалуй, начинается с монографии Левича [2], опубликованной в середине прошлого столетия. В ней были изложены результаты многолетней работы по внедрению методов теоретической физики в анализ ряда физико-химических явлений, связанных с движением жидкости. После выхода монографии в свет внимание исследователей к совместному рассмотрению химических процессов в жидкой среде и ее механического движения резко повысилось. С одной стороны, это связано с появлением многочисленных технологических приложений в химической промышленности, где протекание реакций сопровождается такими осложняющими факторами, как интенсивное тепловыделение, возникновение естественной конвекции, фазовые переходы, образование пузырьков, капель и т. д. [3]. Поэтому особое внимание уделялось рассмотрению вопросов тепломассопереноса в каналах различной геометрии, жидких пленках, а также взаимодействия течений с дисперсной фазой. В настоящее время неполный перечень технологических приложений данной области включает нефтепереработку [4], сепарацию руд [5], связывание диоксида углерода CO_2 в атмосфере [6–8], синтез ценных веществ в условиях детонации [9; 10], процессы смешения в микрореакторах [11; 12]. С другой стороны, в последние два десятилетия многокомпонентные реагирующие жидкости стали предметом расширенных фундаментальных исследований [13]. Гидродинамическая неустойчивость приводит к макроскопическому движению жидкости, интенсифицирующему процессы реакции – диффузии. В свою очередь, химически

индуцированные изменения свойств жидкости, таких как плотность, вязкость, теплопроводность, поверхностное натяжение, могут привести к неустойчивости, проявляющей большое разнообразие режимов. С фундаментальной точки зрения в таких системах естественно ожидать образование упорядоченных структур, вызванных нетривиальными эффектами синергии между процессами реакции – диффузии и конвекции.

Исследование взаимного влияния химических и гидродинамических процессов началось с постановки задачи о движении жидкости в условиях так называемых гетерогенных превращений, которые происходят на границе раздела фаз. Сюда относятся каталитические реакции, процессы адсорбции-десорбции, растворение твердых тел, а также электрохимические реакции вблизи поверхности электрода, погруженного в раствор электролита. Левичем было получено решение ряда внешних и внутренних задач о конвективной диффузии в жидкости, обтекающей твердую поверхность гетерогенной каталитической реакции [14]. В том числе им была решена задача о вращающемся диске, впоследствии снискавшая популярность в электрохимических приложениях [15]. В указанных работах впервые было показано, что толщина диффузионного пограничного слоя зависит как от скорости течения, так и от сорта частиц, диффундирующих в растворе. Особенно отмечался тот факт, что в пределах пограничного слоя жидкость может иметь отличную от нуля скорость, благодаря чему получили объяснение некоторые явления вблизи каталитических поверхностей, не укладывающиеся в рамки качественных представлений Нернста о неподвижном диффузионном слое и пленочной теории Ленгмюра. В работе [16] изучалось влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на движение капли в жидкости при различных режимах поверхностной кинетики. Один из важных результатов состоял в том, что адсорбция на межфазную поверхность в большей степени сказывается на каплях достаточно малых радиусов, замедляя их движение вплоть до полного соответствия с движением твердых частиц. Это позволило объяснить несогласие экспериментальных результатов с расчетами на основе уравнения Адамара – Рыбчинского. Развитые методы исследования гетерогенных превращений в жидкостях активно используются и в настоящее время, о чем свидетельствует систематическое появление свежих работ. Так, теория вращающегося диска с химически активной поверхностью применялась в [17] для исследования экстракции с поверхности сорбционной фазы при различных скоростях вращения. Гетеро-

генный катализ в микрожидкостных устройствах рассматривался в [18; 19]. В работе [20] исследовалось влияние растворов ПАВ на движение и деформации пузырьков в условиях столкновений с различными поверхностями раздела. В работах [11; 12] Браун с соавторами экспериментально и теоретически изучали генерацию объемных конвективных течений осцилляциями поверхности пузырька, обусловленными адсорбцией ПАВ.

Наряду с исследованиями свойств течений в электрически нейтральных средах физико-химическая гидродинамика содержит внушительный пласт работ, ориентированных на рассмотрение электрохимических и коллоидно-химических процессов, протекающих в жидкости при участии движения заряженных частиц. В работах Коутецкого и Иванова [21; 22] исследовалось влияние механического перемешивания раствора бинарного электролита на процессы молекулярной диффузии ионов и их миграции, обусловленной разностью потенциалов на электродах. Конвективное движение жидкости способствовало ускорению переноса ионов к поверхности электрода, приводя к увеличению тока в ячейке. Было показано, что вычисление потоков вещества к поверхности может производиться аналогично случаю незаряженных частиц. Это объясняется качественной схожестью явлений, основанной на возможности преобразования уравнений конвективной диффузии ионов в электрическом поле к уравнениям нейтрального раствора путем введения эффективного коэффициента диффузии, зависящего от величины зарядов. Указанные результаты находились в согласии с экспериментальными исследованиями [23; 24], в которых проводились измерения диффузионного тока к поверхности вращающегося дискового электрода в различных электролитах. Наличие в электролите частиц диспергированной фазы приводит к электрогидродинамическим эффектам, связанным с возникновением двойного электрического слоя на границе раздела «раствор – частица». Основные положения теории движения дисперсной фазы под действием электрического поля (электрофореза) были сформулированы Гельмгольцем и Смолуховским [25; 26]. Ими была выдвинута теория строения тонкого двойного слоя вблизи поверхности диэлектрических частиц, а также рассчитана скорость их движения в электрическом поле. В более поздних работах электрофоретическое движение исследовалось с учетом конечной толщины двойного слоя и эффектов поверхностной проводимости [27]. Взаимодействие металлических частиц и связанные с этим гидродинамические особенности течений исследовались в работах [28; 29]. Современные исследования в этой области

фокусируются на рассмотрении движения частиц микро- и наномасштаба, размеры которых сопоставимы с толщиной двойного слоя [30]. Рассматривается также движение металлических частиц в сильных электрических полях [31], частиц с деформируемой межфазной границей [32], и другие осложняющие факторы, служащие источником нелинейности электрокинетических явлений.

Изучение явлений массопереноса в условиях гомогенных (объемных) превращений представляет собой математически более трудную задачу, для которой редко удается получить аналитическое решение. Задачи этого типа долгое время оставались за пределами рассмотрения физико-химической гидродинамики. В работах [33; 34] Полянин и соавторы использовали численные методы для решения уравнений конвективной диффузии, осложненных появлением реакционного слагаемого. Ими были получены решения задач о некоторых модельных течениях в условиях протекания реакций в объеме жидкости при различных значениях диффузионного числа Пекле, характеризующего отношение скоростей конвективного и молекулярного переноса вещества в жидкости: $Pe = \tau_d/\tau_c = vl/D$, где v — скорость течения. В [35; 36] исследовался процесс стационарной диффузии к капле, движущейся в ламинарном потоке с объемной реакцией. Соответствующий реакционный член в уравнении конвективной диффузии задавался произвольной функцией концентрации. Рассчитывалась зависимость безразмерного массопотока, определяемого числом Шервуда, от константы скорости реакции. В контексте приложений к химическим превращениям в дисперсных средах авторы [37; 38] рассматривали задачу о диффузии к сферической частице, обтекаемой однородным потоком при малых числах Пекле. Аналогичная задача для частицы произвольной формы была решена в [39] асимптотическими методами. Влияние просачивания жидкости на ход процессов реакции – диффузии в объеме пористых сред исследовалось в работе [40], обобщающей модель дисперсии Тейлора – Ариса на случай двумерных течений. Для разных типов течения авторы получили зависимости эффективной диффузии и скорости перемешивания раствора от числа Дамкёлера $Da = \tau_d/\tau_r$, где τ_d и τ_r — соответственно характерные времена диффузии и реакции.

Полученные в XX веке результаты нашли свое применение в технологиях и внесли важный вклад в общее понимание движения жидкостей в реакционных устройствах [41; 42]. Однако можно заметить, что в подавляющем большинстве теоретических исследований поле скорости играло пассивную роль, заключающуюся в подводе реагента и отводе продукта из реакционной зоны. Влияние

механического движения заключалось преимущественно в восстановлении градиентов концентрации и ускорению массопотока, связанного с молекулярной диффузией. С математической точки зрения это влияние оказывалось со стороны конвективной производной уравнения переноса, в котором скорость течения известна из решения соответствующей гидродинамической задачи (формулы Стокса или Адамара – Рыбчинского для обтекания сферических частиц, решение в пограничном слое у пластины и другие). При этом воздействию самой реакции на течение уделялось меньше внимания. Одним из примеров служит Пермская гидродинамическая школа, известная своими исследованиями в области конвективной устойчивости. Так, в работе [43] методами линейной теории исследовалось нарушение равновесия жидкости в пористой среде при протекании реакции нулевого порядка. На основе теории Франк-Каменецкого о потенциале срабатывания Колесников и Ерёмин [44; 45] рассмотрели задачу о конвекции в горизонтальном слое с экзотермической реакцией при наличии ряда осложняющих факторов. В [46; 47] исследовалось влияние конвективного массопереноса на структуру геля в процессе полимеризации. В указанных случаях постановка предполагала минимальное отличие от классической задачи тепловой конвекции. В свою очередь, исследователи Брюссельского свободного университета [48; 49], известного в сфере исследований процессов реакции – диффузии, напротив, долгое время игнорировали протекание реакций в условиях тепло- и массопереноса. Таким образом, обратная связь между двумя процессами и связанные с ней перекрестные явления долгое время оставались вне поля зрения обеих исследовательских групп. Вероятно, в вышеупомянутых случаях имел место понятийный барьер, вызванный изолированностью научных дисциплин друг от друга и ограничивающий попытки выйти за пределы парадигм своей школы.

Явления неустойчивости равновесия жидкости и формирования течений со сложной структурой, обусловленных протеканием реакции, выделяются в самостоятельный раздел физико-химической гидродинамики, который находится на стыке теории конвективной устойчивости и нелинейной химии. С этой точки зрения проблема взаимосвязи химических реакций и механики жидкости является фундаментальной, поскольку способствует переосмыслению понятий сложности и асимметрии неравновесных систем, имевшим место в научном сообществе до середины XX-го века. Среди примеров спонтанного нарушения симметрии, связанного с химическими реакциями, наиболее ши-

рокой известностью обладает класс реакций Белоусова – Жаботинского [50; 51], демонстрирующих разнообразные режимы динамического поведения от концентрических и спиральных волн окисления на поверхности реакционной смеси до пространственно-временного хаоса. В частности, именно в данной системе был экспериментально обнаружен первый в истории химической науки странный аттрактор [52]. Еще один пример – структуры Тьюринга, образующиеся в результате нелинейного взаимодействия процессов реакции и диффузии [53]. Конечное расстояние, на которое могут диффундировать молекулы прежде чем вступят в реакцию, определяет характерный пространственный масштаб (длину волны) и отвечает за образование упорядоченных структур в распределенных системах. Наиболее популярными теоретическими моделями пространственного упорядочения в системах реакция – диффузия являются брюсселятор Пригожина [48] и орегонатор Филда и Нойеса [54], устойчивость и бифуркационная структура которых детально исследованы во множестве работ [55–57].

Роль макроскопического движения жидкости в задачах физико-химической гидродинамики долгое время являлась пассивной. Похожая ситуация наблюдалась и в теории диссипативных структур: общее понимание механизмов структурообразования в химически активных средах в существенной мере упрощалось предположением об их механическом равновесии. Следующим естественным шагом науки о сложном было рассмотрение явлений, находящихся за рамками задач реакция – диффузия и происходящих в условиях гидродинамического движения. Задачи о хемоконвективной неустойчивости послужили почвой для проработки идей о возникновении порядка из хаоса в гидродинамических системах. Реагирующие жидкости отличаются способностью к формированию диссипативных структур, являющихся результатом изменений, вносимых химическими реакциями в исходные физические свойства жидкостей. Локально воздействуя на концентрационные и температурные поля, реакция способна не только инициировать макроскопическое движение, но и осложнять его динамику более тонкими эффектами, связанными с зависимостью диффузии компонентов от их концентрации, вязкостью растворителя, зависимостью поверхностного натяжения от температуры или концентрации и т. д. [58; 59]. В свою очередь течения жидкости способны существенно менять сценарий протекания реакции, замедлять или ускорять ее ход за счет структурной перестройки концентрационных полей.

Движение среды, генератором которого выступает химическая реакция, стало предметом множества теоретических и экспериментальных исследований [60–67]. Было показано, что реакция может оказывать воздействие как на свойства жидкости в объеме, так и на свойства поверхностей раздела несмешивающихся систем, приводя к возникновению движений, вызванных различными физическими механизмами. В первом случае механизм генерации течения связан с возникновением в жидкости объемных сил, обусловленных ее взаимодействием с внешними силовыми полями. Например, наличие плотностных неоднородностей может привести к неустойчивости равновесия жидкой среды в поле тяжести, что повлечет за собой естественную конвекцию [68]. Данный механизм является наиболее распространенным в природе, проявляясь в широком диапазоне пространственных масштабов от микро- и наноустройств [11] до небесных тел [69]. Здесь воздействие химических реакций проявляется в перераспределении температурных и концентрационных полей, от которых зависит плотность среды [66; 67]. Поскольку процесс происходит при участии механизма диффузии, способной, как выяснилось [70], оказывать и дестабилизирующее действие на систему, картина течения может существенно усложняться. Во втором случае, когда в системе присутствует граница раздела фаз, появляется дополнительный механизм неустойчивости, связанный с возникновением поверхностных сил при наличии градиентов поверхностного натяжения. Последние могут быть обусловлены неоднородностью температуры или концентрации ПАВ. Возникающие при этом касательные к поверхности силы приводят к движению, называемому неустойчивостью Марангони [58]. Химические реакции способны оказывать непосредственное влияние на движение поверхностей раздела, протекая с выделением тепла или меняя скорости процессов адсорбции-десорбции и диффузии ПАВ, а также опосредованное — путем формирования в жидкости объемных течений, вызывающих деформации ее поверхности [60–64].

Из всего вышесказанного очевидно, что спектр возможных воздействий на течение со стороны химических реакций является весьма широким в силу разнообразия как физических особенностей жидкости, так и реакционной кинетики. Поэтому для изучения базовых физических эффектов, таких как возникновение хемоконвективного движения, естественно рассматривать конкретную реакцию с простой и хорошо изученной кинетикой. В этой связи в ряду химических реакций выделяется реакция нейтрализации кислоты основанием.

Ее схема $A + B \rightarrow S$, где реагентами выступают кислота A и основание B , а продуктами реакции соль S и вода [62; 71], подразумевает простую и одновременно нелинейную кинетику, что обещает нетривиальность возможных эффектов [72]. Данная реакция является одной из самых быстрых, вследствие чего протекает фронтально и генерирует локальные плотностные неоднородности в жидкой среде. В ряде работ было показано, что реакция нейтрализации в растворе приводит к формированию неустойчивой стратификации реагирующей среды по плотности, что при наличии внешнего инерционного поля мгновенно провоцирует конвективную неустойчивость [13; 63].

1.2 Конвективная неустойчивость в двухслойных системах реагирующих жидкостей

Многочисленные экспериментальные работы по изучению вызванного реакцией нейтрализации конвективного движения проводятся на примере двухслойной конфигурации реагирующих растворов компонентов A и B , которые заполняют фиксированный объем и в начальный момент времени разделены по пространству [66; 67; 73—75]. Соприкосновение слоев инициирует реакцию с образованием компонента S вблизи контактной поверхности. Так как большая часть столкновений молекул кислоты и основания приходится на узкую область пространства вблизи этой поверхности, соответствующую реакцию принято называть фронтальной, а область наиболее интенсивных столкновений — реакционным фронтом [76; 77]. Описанный подход прежде всего связан с удобством проведения натурного эксперимента и возможностью прямого сравнения результатов с предсказаниями теоретических моделей. Как правило, ширина используемых в рамках данного подхода кювет невелика по сравнению с характерным вертикальным размером системы, что позволяет экспериментатору визуализировать течения с помощью оптических методов. В теоретическом отношении такой подход позволяет описывать процессы в рамках двумерных моделей движения жидкости.

Двухуровневая конфигурация взаимодействующих жидких слоев впервые была предложена в работе [70], где демонстрировался метод экспериментального исследования проблемы смешения жидкостей. Метод состоял в подготовке

системы из двух глубоких хорошо перемешанных слоев, изначально разделенных в пространстве, и последующем наблюдении ее пространственно-временной эволюции. Этот подход создает известные трудности для теоретиков, предпочитающих использовать модель неограниченного градиента. В последнем случае основное состояние системы не меняется со временем, и анализ роста возмущений в соответствии с линейной теорией устойчивости сравнительно прост. Но двухслойная постановка задачи в настоящее время считается более актуальной, поскольку позволяет проводить прямое сравнение с экспериментальными данными [78—82].

Характер течения жидкости и ход протекания реакции в двухслойных системах зависит от свойств жидкой фазы, используемой в качестве растворителя для реагентов. Сценарий неустойчивости, развивающейся вблизи фронта, существенно различается для смешивающихся и несмешивающихся жидкостей. В первом случае двухслойная система, находящаяся под действием силы тяжести, может привести к различным неустойчивостям, обусловленным плавучестью. Если жидкости смешиваются (например, оба раствора — водные), сразу после контакта между ними формируется тонкая переходная зона, в которой локализован реакционный фронт с образующимся продуктом. Чем выше скорость реакции, тем тоньше эта зона. Результаты экспериментальных работ разных авторов [63; 74; 83—85] показали, что в поле тяжести протекание реакции сопровождается возникновением конвективного движения, обусловленного разницей в скоростях диффузии реагирующих компонентов. Формирующееся конвективное движение представляет собой неупорядоченную пальчиковую структуру, распространяющуюся по обе стороны от переходной зоны. При этом вблизи фронта реакции массоперенос по-прежнему осуществляется за счет диффузии, благодаря чему реакция протекает медленно. В работе [75] сделана попытка классифицировать все возможные виды неустойчивости, наблюдающихся в двухслойных смешивающихся системах. Авторы нашли автомодельное решение уравнений реакции-диффузии в асимптотике большого времени эволюции. На основе данного решения были описаны основные сценарии неустойчивости двухслойной системы (Рис. 1.1). Если более плотный раствор изначально помещается над менее плотным, либо в процессе реакции образуется неустойчивое плотностное расслоение вблизи фронта реакции, то развивается неустойчивость Рэлея-Тейлора (РТ) [74; 83]. В ином случае основным механизмом нарушения равновесия является разница между скоростями диффузии веществ, приво-

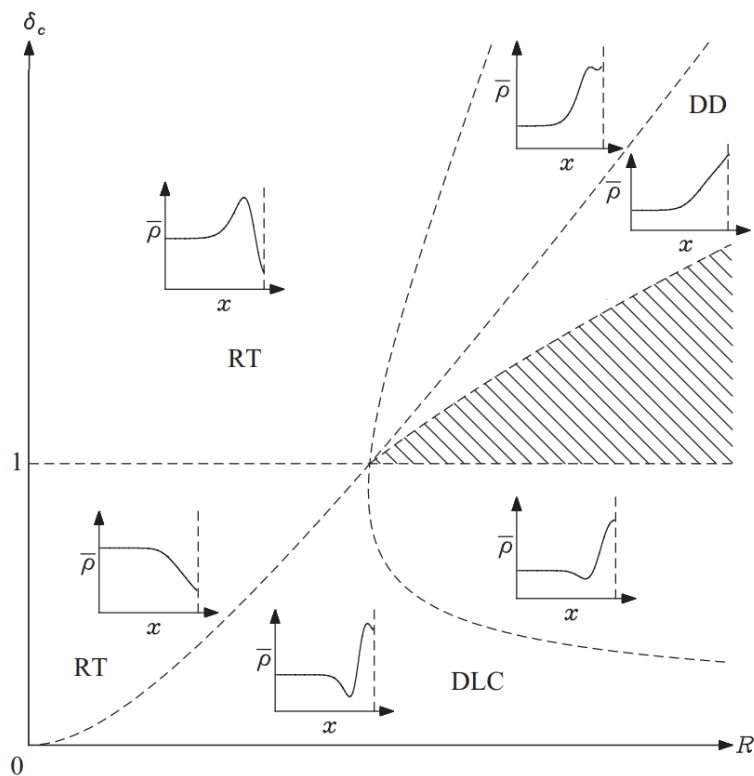


Рисунок 1.1 — Классификация движений на основе профилей плотности в основном состоянии реакция-диффузия: RT — неустойчивость Рэля – Тейлора, DD — двойной диффузии, DLC — диффузионного слоя [75].

дующая к неустойчивости двойной диффузии (DD) или диффузионного слоя (DLC) [74; 75; 86]. Во всех случаях (RT, DD и DLC) наблюдается композиция нерегулярных факелообразных структур выше зоны реакции и неупорядоченной системы пальчиковых структур в нижнем слое. Под влиянием реакции развитие возмущений становится асимметричным относительно линии контакта слоев [74]. Авторы работы [75] исходили из предположения, что процессы, которые совершаются выше и ниже фронта реакции, надежно разделены прослойкой выделяющейся соли, и их особенности должны быть рассмотрены в отдельности.

Позднее было показано, что классификация [75] не является полной, так как коэффициенты диффузии реагентов в водных растворах существенно зависят от концентрации [87–91]. Зачастую данный эффект является несущественным, но для некоторых веществ концентрационная зависимость свойств компонентов оказывает качественное воздействие на процессы структурообразования. Так, эффект был подтвержден экспериментально для гомологического ряда реагентов [90; 91], где было описано еще два режима неустойчивости, не наблюдавшихся ранее. Их наступление характеризовалось критерием подобия

K_ρ , который определяется как отношение плотности зоны реакции к плотности верхнего слоя [91]. Если выполняется условие $K_\rho < 1$, то в системе за счет эффекта концентрационно – зависимой диффузии (CDD) возникает статически устойчивая потенциальная яма в виде слоя, ориентированного перпендикулярно направлению силы тяжести. Так как стратификация плотности внутри слоя неустойчива, со временем в нем возбуждается периодическая последовательность хемоконвективных ячеек, напоминающая своей регулярностью ячейки Рэлея – Бенара (Рис. 1.2).

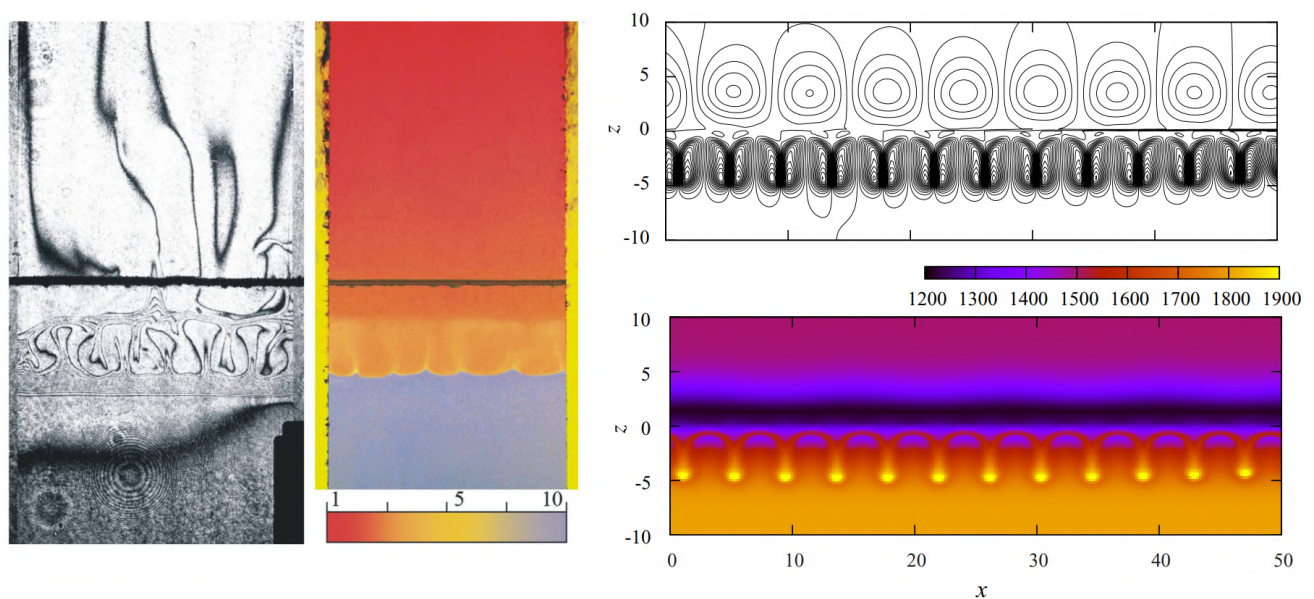


Рисунок 1.2 — Экспериментальное наблюдение и численное моделирование неустойчивости концентрационно-зависимой диффузии (CDD) в системе смешивающихся водных растворов азотной кислоты HNO_3 и гидроксида натрия NaOH . Отношение плотностей реакционной зоны и верхнего слоя $K_\rho = 1.05$ [87].

В противоположном случае $K_\rho > 1$ зона реакции оказывается легче верхнего слоя, вследствие чего начинает всплывать под действием силы Архимеда. Фактически система испытывает неустойчивость Рэлея – Тейлора, однако движение не охватывает весь объем кюветы, так как верхний и нижний слои разделены потенциальным барьером, который отделяет зону быстрого перемешивания от неподвижного массива жидкости. В результате потенциальный барьер становится фронтом волны плотности ударного типа, которая быстро (по отношению к характерным временам системы) распространяется в направлении силы тяжести (Рис. 1.3). В работе [91] проводится интересная аналогия между данным процессом и явлением гидравлического прыжка, вытекающая

из формального сходства уравнений Сен-Венана теории «мелкой воды» с системой реакции – диффузии – конвекции в поле тяжести. Так, роль критической скорости $\sqrt{gh}$, при превышении которой формируется резкий перепад уровня свободной поверхности, в безразмерной системе РДК играет величина $\sqrt{Sc}$, где $Sc = \nu/D$ представляет собой отношение диффузионного и вязкого времен и называется числом Шмидта. В жидкостях данный параметр имеет значение $Sc \sim 10^3$. Экспериментальные наблюдения [90] подтвердили, что смена режимов конвекции, происходящая при уменьшении параметра K_ρ до его бифуркационного значения $K_\rho = 1$, действительно сопровождается ростом скорости нисходящего движения реакционного фронта с последующим переходом через $\sqrt{Sc}$.

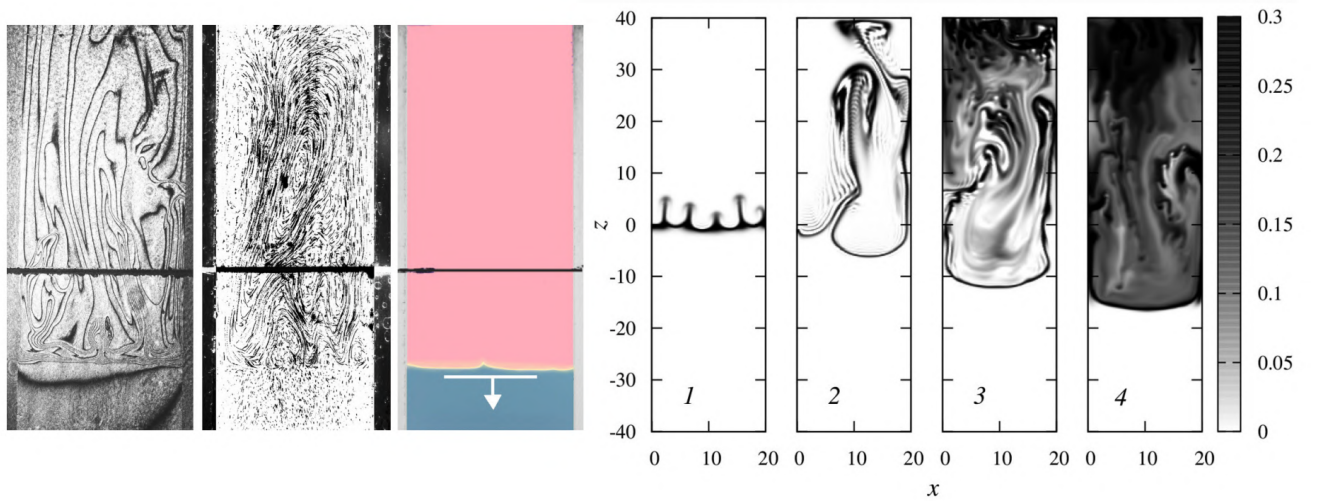


Рисунок 1.3 — Экспериментальное наблюдение и численное моделирование неустойчивости концентрационно-зависимой диффузии в системе смешивающихся водных растворов азотной кислоты HNO_3 и гидроксида натрия NaOH .

Отношение плотностей реакционной зоны и верхнего слоя $K_\rho = 0.997$ [90].

Полученные результаты были обобщены в работах [92; 93]. Авторы [93] пришли к выводу, что основным условием упорядочения структуры в смешивающихся двухслойных системах является способность кислотно-щелочной реакции создавать и поддерживать плотностные потенциальные ямы в течение длительного времени. Интересно, что найденные режимы неустойчивости были обусловлены формированием в среде плотностных потенциальных ям, проявляющих себя локально. Это подчеркивает, что реакция является локализованным механизмом преобразования плотности среды, что совершенно не свойственно классической тепловой конвекции, которая возникает под действием внешнего нагрева кюветы.

В экспериментах с несмешивающимися растворителями один из реагентов, как правило, не может проникнуть через границу раздела фаз. Вследствие этого реакция протекает только в одном из слоев, куда второй реагент попадает через межфазную поверхность за счет диффузии [62—64; 94—96]. В работе [62] исследовалась система, в которой раствор, содержащий органическую кислоту, находится в контакте с раствором неорганического основания. Было показано, что тепловые и концентрационные неоднородности, возникающие на границе раздела и в объеме жидкости, могут привести к конвективной неустойчивости. Структура течения в виде нерегулярных последовательностей восходящих плюмов и нисходящих пальчиковых структур (Рис. 1.4, *a*) считалась типичной для систем такого типа. В этой связи было неожиданным появление упорядоченной последовательности вихрей [63], объяснение которой не было представлено. Большие градиенты концентрации и температуры, вызванные реакцией вблизи границы раздела, могут привести к поверхностной неустойчивости из-за эффекта Марангони. В случае органических кислот [64; 94; 95] этот эффект может быть весьма значительным. При этом течения, генерируемые деформациями межфазной поверхности, также не отличаются упорядоченностью (Рис. 1.4, *в*).

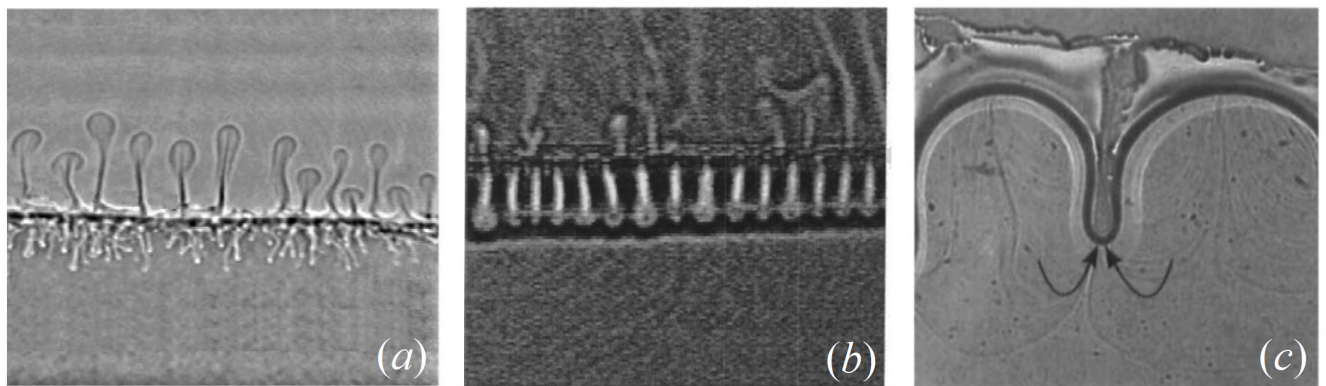


Рисунок 1.4 — (*a*) — раствор муравьиной кислоты в изобутаноле (верхний слой), водный раствор гидроксида натрия (нижний слой) [62]; (*b*) — раствор пропионовой кислоты в циклогексане (верхний слой), водный раствор гидроксида тетраметиламмония (нижний слой) [63]; (*с*) — раствор миристиновой кислоты в гексане (верхний слой), водный раствор гидроксида калия (нижний слой) [64].

В экспериментальных исследованиях, посвященных неорганическим кислотам [62; 96], неустойчивость Марангони либо не была обнаружена, либо наблюдалась только на самой ранней стадии и быстро затухала с течением времени. Подтверждающие этот вывод теоретические исследования [97; 98] показали, что формирование специфической структуры течения в виде струй и

пальцев объясняется взаимодействием между различными гравитационно-зависимыми и поверхностными гидродинамическими неустойчивостями. При замене неорганической основы на органическую [97] в той же системе наблюдалась регулярная структура в виде пальцев с растущим аспектным отношением, одна сторона которых контактирует с границей раздела, а другая распространяется в направлении от границы. Было показано, что основным двигателем формирования паттерна является неустойчивость Рэлея – Тейлора [98]. Известно, однако, что классической РТ-конвекции свойственно неупорядоченное движение тяжелых струй раствора в направлении поля тяжести. Таким образом, регулярность пальчиковой структуры не получила теоретического объяснения. Похожая модельная система рассматривалась в теоретических работах [99; 100], где авторами было принято однослойное приближение с фиксированной концентрацией реагента на верхней границе. При определенных значениях концентрации была получена схожая пальчиковая структура в объеме жидкой фазы. В данном случае эффект выравнивания объяснялось тем, что зона реакции вблизи границы раздела изначально легче нижнего слоя. В [101] была высказана идея о том, что выравнивание конвективной структуры определяется тепловыделением на фронте реакции в соответствии с механизмом Рэлея – Бенара. Тем не менее, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что эффект воспроизводится даже при интенсивном отводе тепла из зоны реакции.

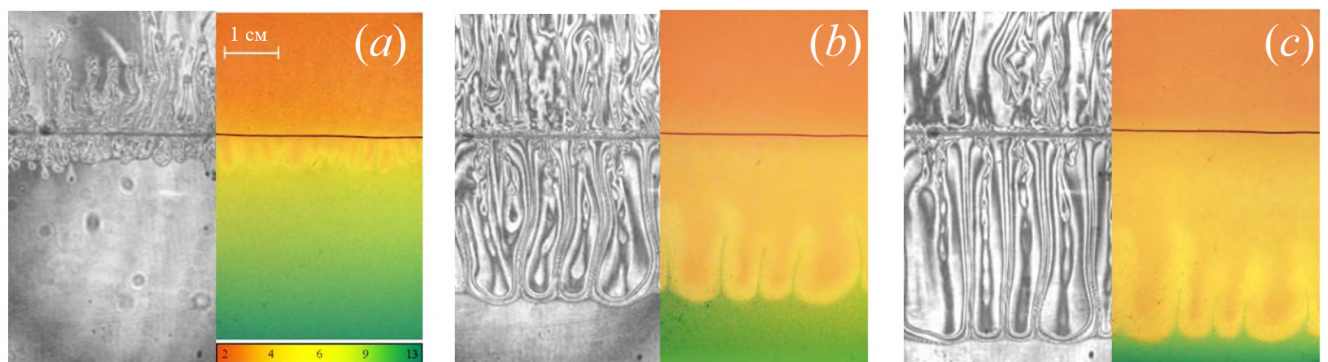


Рисунок 1.5 — Регулярная пальчиковая структура, наблюдавшаяся в [96], в последовательные моменты времени после приведения слоев в контакт: (a) – 70 с, (b) – 710 с, (c) – 1040 с.

Так, в недавней работе [96] изучалась двухслойная система в виде соляной кислоты HCl , растворенной в пентаноле, и водного раствора гидроксида натрия NaOH . В данной системе эффект Марангони и влияние тепловыделения на фронте реакции были исключены с самого начала. Для этого была использо-

вана не проявляющая поверхностной активности соляная кислота, растворимая как в водной, так и органической фазе. Кроме того, высокотеплопроводные стенки кюветы гарантировали быстрый отвод тепла из реакционной зоны. В эксперименте не наблюдалось типичного для таких систем неупорядоченного течения, вызываемого неустойчивостью RT , а также постепенно огрубления структуры со временем. Напротив, несмотря на использование неорганических реагентов, развитие пальчиковой структуры протекало регулярным образом, подобно тому, что наблюдалось в работе [63]. Таким образом, было окончательно подтверждено, что спонтанное упорядочение процесса пальцеобразования не связано напрямую с веществами, вступающими в реакцию. Вследствие этого необходимо было предположить существование в системе других неучтенных механизмов стабилизации, определяющихся кинетикой реакции. Данное явление нашло свое объяснение в рамках теоретической модели, в которой учитывалось производство растворителя.

1.3 Хемоконвекция в условиях вращения

В отличие от статического поля тяжести, инерционные поля могут контролироваться в эксперименте путем изменения управляющего параметра (скорости вращения, амплитуды и частоты вибрации), вследствие чего они служат мощным инструментом контроля за процессами тепло- и массопереноса в жидких средах [102–106]. При этом разные инерционные поля оказывают разное воздействие на среду. В то время как высокочастотные вибрации создают усредненную однородную силу в объеме среды, центрифугирование жидкости генерирует пространственно-неоднородное воздействие благодаря действию двух сил инерции: центробежной силы и силы Кориолиса [58]. Первая из них воздействует на элемент жидкости тем сильнее, чем дальше он располагается от оси вращения. Вторая сильнее влияет на те элементы объема среды, которые движутся с большей скоростью. Одним из критериев классификации задачи о вращении жидкости является число Россби $Ro = u/l\Omega$, где u и l — характерные скорость и пространственный масштаб, Ω — угловая скорость. Данный параметр представляет собой отношение инерционного слагаемого уравнений движения к силе Кориолиса [107; 108]. Авторы недавней работы [108], в

которой представлен широкий обзор исследований центрифугирования, справедливо отметили, что системы с большими значениями числа Россби получили недостаточное внимание. Это может быть объяснено большим интересом исследователей прежде всего к гео- и астрофизическим приложениям, в которых влияние силы Кориолиса, как правило, очень значительно [109–112].

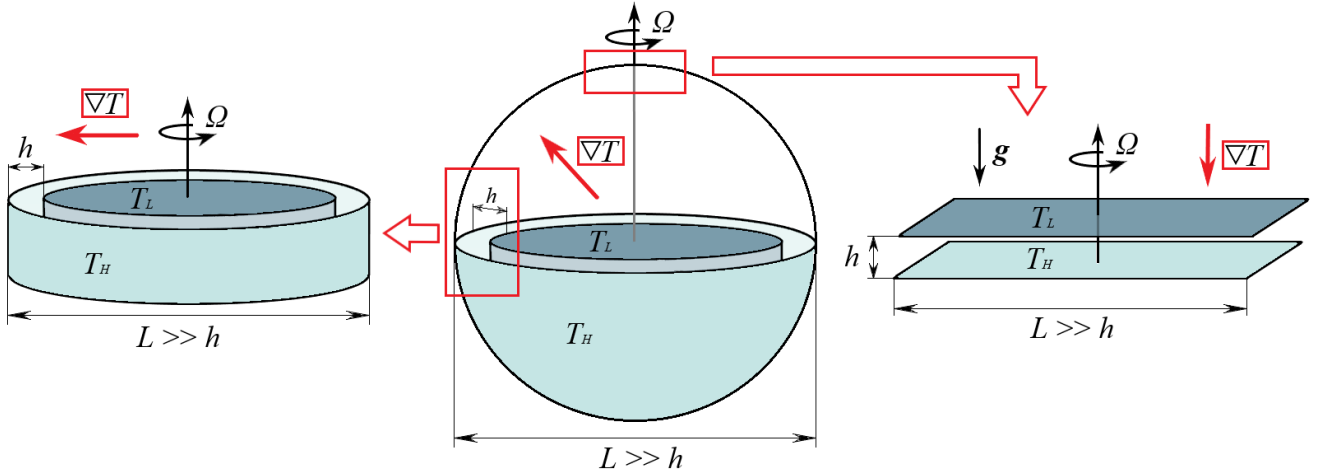


Рисунок 1.6 — Суммирование постановок задач о тепловой конвекции в условиях вращения жидкости.

Другим важным критерием классификации является взаимная ориентация оси вращения и градиента плотности [108] (Рис. 1.6). Если эти векторы коллинеарны, рассматривается задача о неустойчивости Рэлея — Бенара в тонком слое, вращающемся вокруг перпендикулярной оси [58; 113–123]. Этот случай соответствует малому числу Россби и существенному влиянию силы Кориолиса на течение. Данная формулировка встречается во многих работах, поскольку является хорошим приближением для моделирования приполярной области атмосферы [107; 108]. Основным стимулом для решения таких задач служит изучение влияния планетарного вращения на атмосферные явления [124; 125]. Чандрасекар [58; 113] и Веронис [114; 115; 126], вероятнее всего, были первыми, кто провел исследование влияния вращения на устойчивость слоя жидкости в задаче Рэлея — Бенара. В такой формулировке задачи важную роль в процессах переноса играет сила Кориолиса. На основе линейной теории гидродинамической устойчивости авторы показали, что вращение стабилизирует равновесие жидкости и повышает порог возникновения конвекции. Было обнаружено, что критическое волновое число возрастает с увеличением интенсивности вращения. Устойчивость адвективного движения во вращающемся горизонтальном слое была исследована в работах Аристова и Шварца [118;

[127—129](#)]. В монографиях [[130](#); [131](#)] освещается широкий класс вопросов, связанных с воздействием капиллярных сил, магнитного поля, вибраций и других осложняющих факторов на конвекцию во вращающемся слое.

В случае, когда ось вращения и градиент плотности перпендикулярны друг другу, формулируется задача о центробежной конвекции [[109](#); [111](#); [112](#); [121](#); [132—135](#)]. Если при этом центробежная сила действует поперек слоя жидкости (например, при вращении тонкого цилиндрического слоя вокруг оси симметрии), то задача фактически сводится к задаче Рэлея — Бенара. В случае малой толщины слоя пространственной неоднородностью центробежной силы можно пренебречь, и указанные задачи становятся полностью идентичными. Такая постановка также широко представлена в литературе и связана с изучением атмосферных явлений в экваториальных зонах планет [[124](#); [125](#)]. Центробежная конвекция изучалась как правило в приближении тонкого цилиндрического слоя [[108](#)]. Стоит отметить, что существующие установки для центрифугирования легко могут достигать значений скорости вращения, при которых центробежная сила на один-два порядка величины может превосходить ускорение свободного падения. Поэтому цилиндрический слой жидкости, вращающийся вокруг оси симметрии, является удобной модельной задачей, в рамках которой можно изучать как микрогравитацию, так и гипертяготение.

Промежуточный случай, когда угол между указанными векторами меняется по пространству, рассматривается на примере вращающегося сферического слоя [[124](#); [125](#)]. Интерес к конвективным течениям в сферической полости в значительной степени обусловлен желанием объяснить дифференциальное вращение конвективной зоны Солнца и жидкого ядра Земли, поскольку этот эффект играет большую роль в формировании тороидальной составляющей их магнитного поля [[136—140](#)]. Считается, что дифференциальное вращение является результатом взаимодействия турбулентных конвективных валов [[141](#); [142](#)]. В [[143](#)] численно и экспериментально исследовалась структура конвективного движения, вызванного плавучестью в быстро вращающемся сферическом слое с горячим твердым ядром. Было показано, что вблизи порога конвекции течение представляет собой периодическую по азимутальному углу последовательность вихревых структур, вытянутых параллельно оси вращения вдоль поверхности цилиндра, касательной к внутреннему ядру (т. н. столбика Тейлора — Праудмена). Характерное для силы Кориолиса воздействие проявлялось в формировании наклона конвективных ячеек против направления вращения,

а также в уменьшении масштаба течения по мере снижения числа Экмана $Ek = \nu/L^2\Omega$, где ν — кинематическая вязкость. Авторами отмечалось, что вблизи порога температурные возмущения оказываются менее восприимчивы к этому воздействию, нежели скоростные. С ростом числа Рэлея данное различие сглаживалось, и в режиме турбулентной конвекции спиральная структура отчетливо проявлялась в распределении изолиний как функции тока, так и температуры.

Совершенно другой тип задач возникает в ситуации, когда и силы инерции, и градиент плотности направлены вдоль тонкого слоя. Долгое время такая конфигурация не привлекала внимания исследователей, поскольку не имела прямых гео- и астрофизических приложений. Однако в последние годы она нашла свое применение в ряде новых научных направлений. К их числу относится задача о транспорте питательных веществ в биореакторе [144; 145], где плоская геометрия используется для управления процессом фотосинтеза с помощью однородного освещения клеточной массы через стенки кюветы [146]. В работе [147] рассматривался рост культуры клеток в скаффолде (матрице), подвергнутом воздействию просачивающегося питательного раствора. Некоторые варианты дизайна скаффолдов включают центрифугирования системы для управления процессами массопереноса в кювете. Задача о центрифугировании растворов драгоценных металлов с целью очистки рассматривалась в [148; 149]. Обзор разнообразных вращающихся платформ, используемых в технологиях биомедицины, приведен в [150; 151]. Влияние вращательной и кориолисовой сил инерции на смешение растворов в неравномерно вращающейся дискообразной камере исследовалось в работе [152] в контексте биохимических приложений. В [153] исследовались течения в U-образном микроканале, помещенном во вращающуюся полость. В указанных работах отмечается, что генерация вторичных вихревых структур под действием силы Кориолиса приводит к повышению эффективности смешения. В перечень новых научных исследований также входит разработка микрожидкостных устройств и микросмесителей непрерывного действия на основе геометрии Хеле-Шоу [11; 154]. Плоская геометрия кюветы позволяет использовать оптические методы наблюдений (например, интерферометрию Физо) для измерения и контроля концентрационных полей [155; 156]. Таким образом, задача о возбуждении конвекции при наличии вращения зачастую решается в приближении плоского слоя.

В приближении бесконечно тонкого слоя число Россби стремится к бесконечности, что позволяет, на первый взгляд, пренебречь силой Кориолиса в уравнении движения [157]. Однако, недавние экспериментальные результаты [158; 159] свидетельствуют о том, что в ячейке Хеле-Шоу эффект Кориолиса проявляет себя в полной мере. В работе [158] исследовалось хемоконвективное течение в двухслойной системе водных растворов соляной кислоты HCl и гидроксида натрия NaOH , помещенных в цилиндрическую ячейку Хеле-Шоу и вращающихся с постоянной угловой скоростью. При определенных начальных концентрациях в системе возникала характерная для упомянутой ранее неустойчивости CDD картина течения, изображенная на рисунке 1.7: периодическая последовательность вихрей в плотностной потенциальной яме (на периферии) и нерегулярное всплытие за счет неустойчивости диффузионного слоя (в центре). На рисунке можно наблюдать связанный с силой Кориолиса снос ячеек CDD по азимутальному углу. Авторы [158], однако, трактовали этот эффект как проявление вращательных колебаний (либраций), обусловленных модуляцией угловой скорости в эксперименте. Существование силы Кориолиса в квазидвумерном течении Хеле-Шоу отмечалось как невозможное, поскольку противоречило теоретической модели.



Рисунок 1.7 — Структура течения в системе смешивающихся реагирующих жидкостей во вращающейся ячейке Хеле-Шоу в последовательные моменты времени [158].

В следующей экспериментальной работе [159] рассматривалась та же пара реагентов, однако кислота в начальный момент времени была распределена в органическом растворителе — пентаноле. Авторы ожидали развития регулярной пальчиковой неустойчивости, аналогичной наблюдаемой в поле тяжести (рис. 1.5) и отличающейся только интенсивностью движения благодаря гипергравитационным перегрузкам за счет действия центробежной силы. Однако

вместо последовательности растущих в направлении инерционного поля пальчиковых структур в системе наблюдалось одновихревое течение, сформированное мощным азимутальным сносом пальцев к одной из стенок кюветы (рис. 1.8). Как и в предыдущем случае, жидкость двигалась вдоль межфазной границы против направления вращения, что можно было объяснить только действием силы Кориолиса.

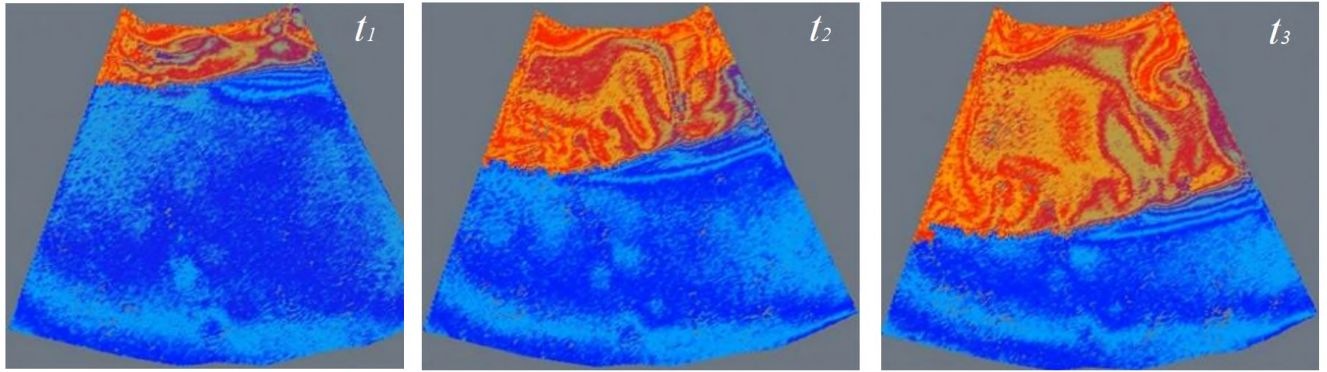


Рисунок 1.8 — Структура течения в системе несмешивающихся реагирующих жидкостей во вращающейся ячейке Хеле-Шоу в последовательные моменты времени [159].

Указанное противоречие разрешается с помощью учета плотностных неоднородностей, возникающих в жидкости. Если среда однородная, то вывод о незначительности силы Кориолиса справедлив. Однако, если среда неоднородна из-за действия тепловых и концентрационных полей и возмущения плотности достаточно велики, то ситуация требует более аккуратного вывода модельных уравнений. В этой связи следует упомянуть серию работ, в которых исследовалось влияние силы Кориолиса на поведение изотермической двухфазной жидкости [160—162]. Так как вариации плотности здесь были связаны только с формой межфазной поверхности, математическая модель фокусировала внимание на её деформациях. Существенные деформации поверхности вынудили автора работы [160] ввести эффект Кориолиса в систему уравнений эффективным образом. Позднее такой ход обсуждался в [161], где было показано, что центробежная сила приводит к вытягиванию центральной капли в разных направлениях, в результате чего развивается неустойчивость в виде пальцевидных отростков. Сила Кориолиса отвечала за азимутальный снос пальцев в направлении, противоположном направлению вращения.

Поскольку результаты экспериментов и численного моделирования несмешивающихся жидкостей во вращающейся ячейке Хеле-Шоу демонстрировали

определенные расхождения, в работах [163—165] впервые было предложено рассмотреть центрифугирование жидкостей, разделенных диффузионной поверхностью. Авторы позиционировали свою математическую модель как инструмент для улучшения понимания несмешивающихся систем [165]. Они обнаружили, что азимутальный угол сноса пальцев линейно зависит от величины силы Кориолиса [163; 164]. В [165] впервые удалось воспроизвести сложные перестройки топологии конвективной структуры: взаимное пересечение пальцев, распад на отдельные капли и т. д. В работе [166] подведен итог серии работ: полученная система была классифицирована как система уравнений конвекции в приближении Буссинеска. Однако процедура вывода уравнений в [163—166] не была представлена, и введение соответствующего слагаемого плавучести для силы Кориолиса обосновано не было. В недавней работе [167] была рассмотрена задача о тепловой конвекции двух смешивающихся жидкостей, которые помещались в равномерно вращающуюся ячейку Хеле-Шоу в форме тонкого кольца. Между внешней и внутренней границами кольца поддерживалась фиксированная разность температур. Анализ устойчивости основного состояния продемонстрировал, что в данных условиях существует два режима конвекции: колебательный одновихревой и стационарный двухвихревой. Авторы показали, что увеличение числа Экмана провоцирует переход к колебательному режиму. Последнее обстоятельство хорошо согласуется с тем фактом, что спектр неустойчивости Рэлея – Бенара в условиях вращения также обогащается колебательными возмущениями [58]. Рассмотренная в [167] задача впервые фокусирует внимание на влиянии температурного поля. Однако неодносвязная область не позволяет рассмотреть процессы в область примыкающей к оси вращения. Последняя интересна тем, что сила Кориолиса в ней может превалировать над центробежной силой. Кроме того, центральная область оказывается важной в упомянутых ранее технологических приложениях.

1.4 Основные выводы по главе

В настоящей главе приведен краткий обзор современного состояния исследований, проводимых на стыке химии и механики жидкости. В контексте задач о конвективном движении химические реакции проявляют себя в роли источни-

ка локальных изменений температурных и концентрационных полей, что может повлечь за собой изменение ряда физических свойств среды: плотности, поверхностного натяжения, скоростей диффузии и прочих. В свою очередь, обратное влияние макроскопического движения среды на ход реакционных процессов определяется тем, что механическое перемешивание ответственно за направление и интенсивность массопереноса. Движение среды приводит к изменению скорости протекания реакции и пространственного распределения ее очагов. Широкий спектр взаимодействий этих двух процессов обуславливает наличие множества сценариев развития хемоконвективной неустойчивости, стимулируя появление все большего числа исследований фундаментального и прикладного характера.

В ряду химических реакций выделяется реакция нейтрализации кислоты основанием, имеющая простую, но нелинейную кинетику. Данная реакция является одной из самых быстрых, вследствие чего имеет фронтальный характер. При исследовании конвективного движения в условиях протекания реакции нейтрализации используется геометрия Хеле-Шоу с двухслойной системой растворов, изначально разделенных в пространстве. Если растворы смешиваются, то неустойчивая стратификация по плотности приводит к движению в объеме жидкости. До недавнего времени считалось, что для смешивающейся конфигурации растворов можно провести полную классификацию хемоконвективных движений на основе профилей плотности в основном состоянии реакции – диффузии. В недавних экспериментах были обнаружены режимы неустойчивости, которые не укладывались в существующую классификацию и требовали построения новых моделей с учетом движения среды. В результате исследований несмешивающихся систем было сформировано представление о типичной картине движения как о неупорядоченной последовательности пальчиковых структур в объемной фазе или нерегулярных деформациях границы раздела. Однако недавние эксперименты с двухслойной системой растворов демонстрировали формирование упорядоченной последовательности вихрей, локализованных между границей раздела и плотностным потенциальным барьером. Природа этого барьера долгое время оставалась неясной, и ответственный за его появление механизм также требует детального изучения.

Большая часть исследований хемоконвекции как в смешивающихся, так и в несмешивающихся системах растворов проводилась в условиях действия статического поля тяжести. С точки зрения приложений более перспективной

видится вращающаяся конфигурация, где инерционное поле может контролироваться по величине. Как известно, внушительный пласт задач о конвекции решался в связи с динамикой атмосферы. Предпочтительная для ряда приложений геометрия Хеле-Шоу с системой растворов формально не сводится ни к одной из этих задач, поэтому здесь, наряду с исследованиями реакционных процессов, существует необходимость формулировки исходных гидродинамических уравнений. В приближении Хеле-Шоу поле скорости двумерно и всюду ортогонально скорости вращения, вследствие чего уравнения не содержат силу Кориолиса. Данный математический результат находится в противоречии с экспериментальными свидетельствами азимутального сноса хемоконвективной структуры против направления вращения, указывающими на существенное влияние этой силы инерции. Таким образом, требуется более тщательный анализ исходной модели Хеле-Шоу для случая вращения.

ГЛАВА 2. ХЕМОКОНВЕКЦИЯ В ПОЛЕ ТЯЖЕСТИ

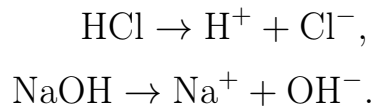
В разделе 1.2 было показано, что при определенных условиях в системе двух несмешивающихся реагирующих растворов в поле тяжести наблюдается движение с необычной структурой, которая характеризуется высокой степенью регулярности (Рис. 1.5). Для объяснения явления выдвигались предположения об интенсивном тепловыделении в реакционной зоне и влиянии ПАВ на границе раздела. Данные гипотезы были опровергнуты экспериментами, где оба фактора были предварительно устранены. Таким образом, вопрос о механизме спонтанного выравнивания хемоконвективной структуры, изначально развивающейся по сценарию Рэлея – Тейлора, оставался открытым.

Целью настоящей главы является построение теоретической модели, которая корректно описывает режимы конвективной неустойчивости в системе реагирующих жидкостей в вертикальной ячейке Хеле-Шоу. В разделе 2.1 разработана модель массопереноса, вызванного силой плавучести в слое с водным раствором основания и фиксированным значением концентрации кислоты на верхней свободной границе. Новизна предлагаемого подхода состоит в учете динамического производства растворителя (воды) в ходе протекания реакции. С помощью численного моделирования воспроизводятся режимы движения жидкости, наблюдавшиеся в экспериментах. Раздел 2.2 посвящен формальному исследованию поведения системы при изменении безразмерного параметра, ответственного за интенсивность производства воды. Исследуется вторичная неустойчивость реакционного фронта на нижней границе пальчиковой структуры. Наконец, в разделе 2.3 кратко представлено описание эксперимента и проведено сравнение с результатами численного исследования. Основные выводы по главе суммированы в разделе 2.4.

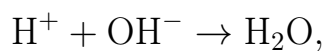
2.1 Режимы неустойчивости в системе несмешивающихся растворов

2.1.1 Математическая формулировка задачи

Рассмотрим двухслойную систему несмешивающихся растворов, заполняющих зазор ширины h между двумя параллельными вертикальными пластинами. Предполагается, что течение жидкости в зазоре подчиняется приближению Хеле-Шоу, что обеспечивается условием малости h по сравнению с размерами пластин. В начале процесса верхний слой заполняется раствором соляной кислоты в пентаноле, нижний — водным раствором гидроксида натрия. Оба раствора изначально однородны. Кислота растворима как в водной, так и органической фазе (в последнем случае растворимость частичная [96]). Поэтому её молекулы могут преодолевать межфазную границу и диффундировать в нижний слой. Встречный поток щелочи отсутствует, так как она не растворяется в органике. Таким образом, реакция нейтрализации протекает только в водной фазе, где оба реагента диссоциируют на ионы:



Диссоциация в растворителе считается полной, что соответствует случаю сильной кислоты и сильного основания. Реакция в нижнем слое сопровождается образованием молекул воды



при значительном тепловыделении (стандартная энтальпия реакции составляет -57.30 кДж/моль). Ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- по окончании реакции образуют соль NaCl , растворенную в воде. Итоговая схема реакции может быть упрощенно представлена в виде



где A , B и S — концентрации кислоты, основания и соли, Q — тепловыделение. Скорость протекания реакции характеризуется константой K .

Будем считать, что кислота не обладает поверхностной активностью. Это позволяет с самого начала исключить процессы, связанные с поверхностным натяжением. Экспериментальные наблюдения на примере соляной кислоты подтверждают правильность этого допущения [96]. Кроме того, несмотря на экзотермический характер реакции, в рассматриваемых условиях данным эффектом можно пренебречь, поскольку в эксперименте широкие пластины ячейки Хеле-Шоу обладают высокой теплопроводностью и обеспечивают быстрый теплоотвод из реакционной зоны. В этой связи будем далее считать процесс изотермическим. В верхнем слое вследствие постепенной потери кислоты возникает направленный вверх градиент концентрации, вследствие чего возникает концентрационная конвекция Рэлея – Бенара. Однако на протяжении всего времени наблюдения за двухслойной системой межфазная граница остается недеформированной. Численное моделирование в работе [168] также показало, что конвективная неустойчивость в верхнем слое слабо влияет на процессы в нижнем слое. Следовательно, верхний слой выполняет роль резервуара свежей кислоты, что вполне может быть учтено в рамках однослойной модели с соответствующим граничным условием для концентрации. Таким образом, рассмотрение сводится к ячейке Хеле-Шоу, однородно заполненной раствором основания с начальной концентрацией B_0 . Верхняя граница предполагается свободной, и на ней задается фиксированное значение A_0 концентрации кислоты (Рис. 2.1).

Свяжем с этой системой декартовы ортогональные координаты x , y , z так, чтобы ускорение силы тяжести $\mathbf{g} = -g\mathbf{n}$ было ориентировано против оси y . Систему уравнений движения запишем в следующем виде:

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{g}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (2.3)$$

где $\mathbf{v} = \{v_x, v_y, v_z\}$ — скорость, p — давление, η — динамическая вязкость растворителя, ρ — плотность. Для замыкания системы следует добавить к (2.2)–(2.3) уравнение состояния, связывающее плотность ρ жидкости с другими термодинамическими параметрами. Поскольку процесс считается изотермическим, плотность является функцией давления и концентраций компонентов раствора:

$$\rho = \rho(C_i, p). \quad (2.4)$$

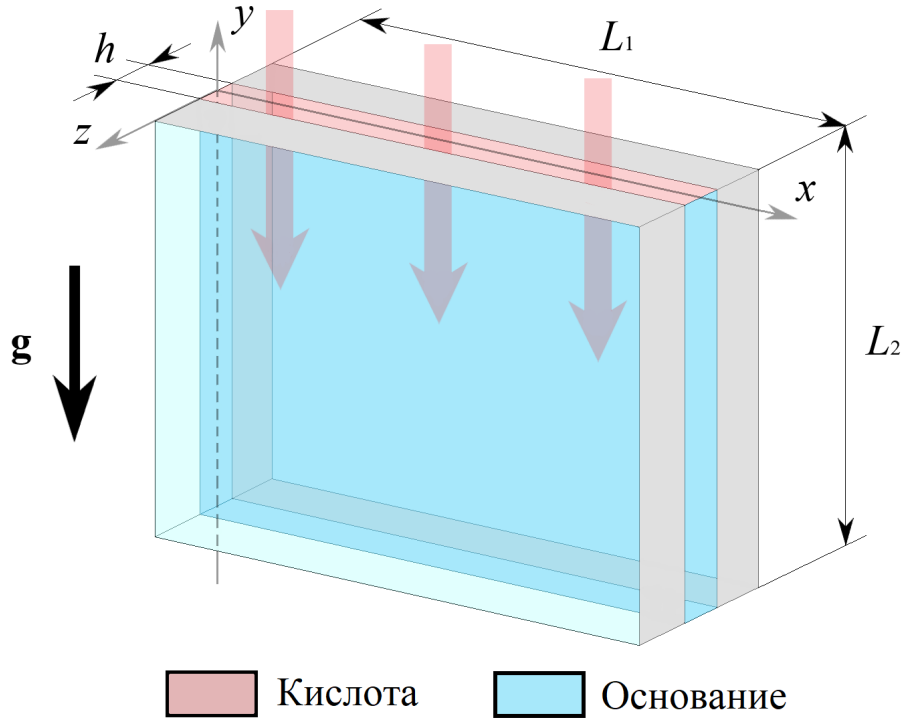


Рисунок 2.1 — Геометрическая конфигурация системы реагирующих жидкостей в ячейке Хеле-Шоу в декартовых координатах.

В данном уравнении величина C_i пробегает значения концентраций A , B , S , которые подчиняются стандартной системе уравнений реакции – диффузии

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A = D_A \nabla^2 A - KAB, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla B = D_B \nabla^2 B - KAB, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla S = D_S \nabla^2 S + KAB, \quad (2.7)$$

где D_A , D_B , D_S — коэффициенты диффузии соответствующих компонентов.

Следуя методу, развитому в теории тепловой конвекции, будем считать справедливым приближение Буссинеска и предположим, что изменениями плотности за счет перепада давления можно пренебречь по сравнению с изменениями, вызванными неоднородностью концентрационных полей. Считая концентрации C_i малыми, разложим (2.4) в ряд, оставляя члены первого порядка:

$$\rho = \rho_0 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial A} \right)_{B,S} A + \left(\frac{\partial \rho}{\partial B} \right)_{A,S} B + W(t) \left(\frac{\partial \rho}{\partial S} \right)_{A,B} S. \quad (2.8)$$

где зависящая от времени функция $W(t)$ описывает динамику производства воды и будет определена ниже. Коэффициенты $\partial \rho / \rho_0 \partial C_i \equiv \beta_i$ играют роль

коэффициентов объемного расширения для i -го компонента, а ρ_0 представляет собой плотность растворителя. Подставив (2.8) в (2.2) и переопределив поле давления как

$$p = p' - \rho_0 g y,$$

получим

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \rho_0 g (\beta_A A + \beta_B B + \beta_S W(t) S) \mathbf{n}, \quad (2.9)$$

где ν — кинематическая вязкость растворителя.

В условиях приближения Хеле-Шоу предполагается отсутствие z -компоненты скорости у течения. Будем считать, что зависимость продольных компонент скорости v_x и v_y координаты z имеет квадратичный характер (профиль Пуазейля), а поперечная компонента равна нулю:

$$v_x(x, y) = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{4z^2}{h^2} \right) u_x(x, y), \quad (2.10)$$

$$v_y(x, y) = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{4z^2}{h^2} \right) u_y(x, y), \quad (2.11)$$

$$v_z = 0, \quad (2.12)$$

где $\mathbf{u} = \{u_x, u_y\}$ — двумерное поле скорости в плоскости ячейки Хеле-Шоу. Усредним все поля поперек слоя ячейки с помощью операции

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{h} \int_{-h/2}^{h/2} \dots dz,$$

и подставим (2.10)–(2.12) в уравнение (2.9). Получим

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{6}{5} \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{12\nu}{h^2} \mathbf{u} - \rho_0 g (\beta_A A + \beta_B B + \beta_S W S) \mathbf{n} \quad (2.13)$$

Уравнение (2.13) отличается от уравнения Навье-Стокса поправочным коэффициентом $6/5$ при адвективном слагаемом, а также дополнительным членом, пропорциональный скорости. Последний можно интерпретировать как сопротивление границ ячейки Хеле-Шоу. Как и диффузия импульса, этот член содержит вязкость, но имеет при этом другой знак. Таким образом, в системе существуют два процесса вязкой диссипации.

Поскольку течение является двумерным, удобно ввести двухполевое описание в переменных завихренности $\Phi(x, y)$ и функции тока $\Psi(x, y)$, таких что

$$\Phi(x, y) = -\nabla^2 \Psi(x, z) \text{ и}$$

$$u_x = \frac{\partial \Psi}{\partial y}, \quad u_y = -\frac{\partial \Psi}{\partial x}.$$

В этих переменных уравнение непрерывности удовлетворяется тождественно, а (2.13) принимает вид

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5} \frac{\partial(\Phi, \Psi)}{\partial(x, y)} = \nu \nabla^2 \Phi - \frac{12\nu}{h^2} \Phi - \rho_0 g \left(\beta_A \frac{\partial A}{\partial x} + \beta_B \frac{\partial B}{\partial x} + \beta_S W \frac{\partial S}{\partial x} \right), \quad (2.14)$$

где якобиан определяется в виде

$$\frac{\partial(a, b)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial a}{\partial x} \frac{\partial b}{\partial y} - \frac{\partial a}{\partial y} \frac{\partial b}{\partial x}.$$

Приведем систему к безразмерному виду, выбрав следующие характерные масштабы величин:

$$x^*, y^* \sim h, \quad t^* \sim \frac{h^2}{D_A}, \quad u^* \sim \frac{D_A}{h}, \quad p^* \sim \frac{\rho_0 \nu D_A}{h^2}, \quad A^*, B^*, S^* \sim A_0.$$

В безразмерной форме система уравнений реакции – диффузии – конвекции в приближениях Буссинеска и Хеле-Шоу примет вид:

$$\nabla^2 \Psi + \Phi = 0, \quad (2.15)$$

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5} \frac{\partial(\Phi, \Psi)}{\partial(x, y)} \right) = \nabla^2 \Phi - 12\Phi - R_A \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial x}, \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{\partial(A, \Psi)}{\partial(x, y)} = \nabla^2 A - DaAB, \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{\partial(B, \Psi)}{\partial(x, y)} = \tilde{D}_B \nabla^2 B - DaAB, \quad (2.18)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial(S, \Psi)}{\partial(x, y)} = \tilde{D}_S \nabla^2 S + DaAB, \quad (2.19)$$

$$\hat{\rho} = A + R_B B + R_S W(t) S, \quad (2.20)$$

где для безразмерных величин используются те же обозначения, что и для размерных.

В начальный момент времени слой жидкости неподвижен и заполнен однородным раствором основания. Это соответствует начальным условиям

$$t = 0 : \quad \Psi = 0, \quad A = 0, \quad B = \gamma, \quad S = 0, \quad (2.21)$$

Таблица 1 — Список безразмерных параметров. Оценки приведены для пары реагентов соляная кислота HCl – гидроксид натрия NaOH , растворенных в воде.

Параметр	Определение	Численное значение
Sc	ν/D_A	299
R_A	$g\beta_A A_0 h^3/\nu D_A$	5.39×10^4
R_B	β_B/β_A	2.44
R_S	β_S/β_A	2.28
Da	$KB_0 h^2/D_A$	10^3
$\tilde{D}_B$	D_B/D_A	0.64
$\tilde{D}_S$	D_S/D_A	0.48
γ	B_0/A_0	—
L	L_1/h	30/40
H	L_2/h	30/90/40
G	$A_0 \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\mu_S}{\rho_S} \right)$	—

где $\gamma = B_0/A_0$ — отношение начальных концентраций растворов. На верхней границе зададим постоянное значение концентрации кислоты. Данную границу будем считать свободной, поэтому касательные напряжения и нормальная компонента скорости должны обращаться в нуль. Кроме того, граница является непроницаемой для молекул соли и основания, поэтому соответствующие потоки при $y = 0$ также должны быть равны нулю:

$$\Psi = 0, \quad \Phi = 0, \quad A = 1, \quad \frac{\partial B}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial y} = 0. \quad (2.22)$$

На твердых границах $x = 0, L$ и $y = -H$ исчезает как скорость жидкости, так и потоки всех растворенных веществ:

$$\Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial \mathbf{n}} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial \mathbf{n}} = 0. \quad (2.23)$$

Переход к безразмерным уравнениям приводит к появлению ряда безразмерных параметров, перечисленных в таблице 1. Число Шмидта Sc определено через кинематическую вязкость воды и коэффициент диффузии кислоты HCl . Число Рэлея R_A зависит от концентрации кислоты A_0 . Последняя не варьируется в численных экспериментах, поэтому параметр R_A фиксирован (в таблице

указано значение параметра, рассчитанное для концентрации $A_0 = 1$ моль/л). Числа R_B и R_S однозначно определяются выбором реагентов.

Число Дамкелера Da представляет собой отношение времени диффузии вещества к характерному времени протекания реакции. Последнее представляет собой время, за которое в единице объема среды образуется 1 моль продукта реакции. Как было сказано ранее, нейтрализация является одной из самых быстрых реакций. Вследствие этого ни один из реагентов не успевает проникнуть вглубь раствора другого прежде, чем вступит с ним в реакцию и образует продукт. Поэтому реакция протекает в узкой зоне, называемой реакционным фронтом. Теоретическое значение кинетической константы скорости реакции составляет $k \approx 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что для рассматриваемой системы дает чрезвычайно большое значение числа Дамкелера $Da \approx 10^{14}$. Однако необходимо отметить, что указанное значение k рассчитано в идеализированных условиях полного диффузионного перемешивания. На практике скорость реакционного процесса определяется скоростями переноса вещества в зоне реакции. Например, если перенос осуществляется только за счет механизма диффузии, вероятность встречи ионов оказывается настолько малой, что реакция способна протекать сутками. Напротив, при интенсивном механическом движении среды скорость реакции увеличивается в десятки раз. Все это создает большие трудности для определения величины кинетической константы в произвольных условиях. Тем не менее, можно с уверенностью утверждать, что характерное время диффузии вещества на несколько порядков больше времени реакции нейтрализации. Для системы жидкостей это означает возможность образования плотностных барьеров, которые размываются настолько медленно, что в потенциальных ямах с неустойчивой стратификацией может возникнуть конвекция. В работе [169] была сделана попытка оценить скорость реакции нейтрализации в бездиффузионном приближении. Авторы получили широкий интервал значений числа Дамкелера — от 10^2 до 10^5 . В рассматриваемой задаче примем значение $Da = 10^3$, которое согласуется с интервалом [169], не создавая при этом трудностей для интегрирования уравнений.

Таким образом, полная математическая постановка задачи включает систему уравнений (2.15)–(2.20) с начальными (2.21) и граничными (2.22)–(2.23) условиями. Единственным управляющим параметром задачи является отношение γ . Этот параметр однозначно определяет сценарий развития неустойчивости.

2.1.2 Динамика производства воды в зоне реакции

Основным результатом реакции нейтрализации является образование воды. Появление ее новых молекул приводит к тому, что растворы всех веществ в зоне реакции становятся разбавленными, а объем данной зоны увеличивается. Этот эффект обычно считается незначительным. Действительно, оценки показывают, что в 1 литре воды содержится около 55,56 моль растворителя. При этом дополнительные 1–2 моля, появляющиеся в результате реакции нейтрализации за единицу времени в разбавленном растворе (менее 1 моль/л), составляют всего 1–2% от всего объема воды. Тем не менее, важно заметить, что новые молекулы появляются не равномерно по всей среде, а в узкой зоне фронта реакции, где влияние данного процесса на движение жидкости может быть значительным.

Для оценки влияния производства воды введем в рассмотрение зависящий от времени объем $V_{rz}(t)$ зоны реакции, который определяется как

$$V_{rz}(t) = hL_1\omega(t), \quad (2.24)$$

где $\omega(t)$ — ширина реакционного фронта. Последняя величина хорошо известна из кинетической теории реакции нейтрализации (см., например, статью [170]). Для неограниченной одномерной системы $-\infty \leq \zeta \leq \infty$ с начальным контактом реагентов при $\zeta = 0$ она определяется в виде

$$\omega_{un}(t) = \sqrt{\frac{\int_{-\infty}^{\infty} \zeta^2 K A(t, \zeta) B(t, \zeta) d\zeta}{\int_{-\infty}^{\infty} K A(t, \zeta) B(t, \zeta) d\zeta}}. \quad (2.25)$$

Если реакция протекает в конечной двумерной области $0 \leq x \leq L_1$, $-L_2 \leq y \leq 0$ и начальная контактная поверхность реагентов совпадает с границей $y = 0$, то ширину зоны реакции можно вычислить с помощью аналогичного

усреднения в двух измерениях

$$\omega(t) = \frac{\int_0^{L_1} \int_{-L_2}^0 x^2 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy}{\int_0^{L_1} \int_{-L_2}^0 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy} \frac{\int_0^{L_1} \int_{-L_2}^0 y^2 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy}{\int_0^{L_1} \int_{-L_2}^0 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy}. \quad (2.26)$$

Формулы (2.24), (2.26) не учитывают дополнительное расширение зоны ΔV за счет эффекта образования воды. Согласно кинетике реакции нейтрализации, каждая молекула воды появляется вместе с молекулой соли. Поэтому добавку к объему зоны реакции можно оценить как

$$\Delta V(t) = h \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{\mu_S}{\rho_S} \right) \int_0^{L_1} \int_{-L_2}^0 S(x, y, t) dx dy, \quad (2.27)$$

где μ_i и ρ_i — молярная масса и плотность соответствующих веществ. Можно сделать вывод, что концентрация соли в зоне реакции уменьшается как отношение величин (2.27) и (2.24). Таким образом, окончательный вид поправки для слагаемого Буссинеска, записанный в безразмерной форме, имеет вид

$$W(t) = \frac{1}{1 + \frac{\Delta V(t)}{V_{rz}(t)}}, \quad (2.28)$$

где

$$\frac{\Delta V(t)}{V_{rz}(t)} = G \frac{\int_0^L \int_{-H}^0 S(x, y, t) dx dy}{\sqrt{\frac{\int_0^L \int_{-H}^0 x^2 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy}{\int_0^L \int_{-H}^0 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy} \frac{\int_0^L \int_{-H}^0 y^2 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy}{\int_0^L \int_{-H}^0 A(x, y, t) B(x, y, t) dx dy}}}, \quad (2.29)$$

и G — упомянутый ранее безразмерный параметр (см. Таблицу 1).

Завершая математическую формулировку, кратко подчеркнем основную идею разработанной модели: реакция нейтрализации протекает в узкой фронтальной зоне между растворами кислоты и основания. Поэтому в зоне реакции практически нет кислоты и основания. Это означает, что производство воды может влиять только на концентрацию соли в зоне реакции. Единственное место в уравнениях (2.15)–(2.20), где концентрация соли влияет на динамику системы —

слагаемое Буссинеска в уравнении движения (2.20). Данный член модифицируется путем изменения плавучести раствора соли интегральной функцией (2.28). Эффект концентрационной зависимости диффузии (CDD) соляной кислоты и ее соли в модели не рассматривается, поскольку для данной пары реагентов он является достаточно слабым и не может формировать плотностную потенциальную яму, которая отчетливо наблюдалась в эксперименте. В [87] было указано, что эффект CDD хлорида натрия HCl не только в несколько раз слабее, но и имеет противоположный знак по сравнению с аналогичным эффектом, например, у нитрата натрия HNO_3 , для которого проводился расчет модели CDD. Вследствие этого плотностная потенциальная яма, обеспечивающая пространственную локализацию конвективного движения, не формируется. По этой причине настоящая модель фокусируется на динамике производства воды.

2.1.3 Метод численного решения

Система уравнений (2.15)–(2.23) решалась численно с использованием метода конечных разностей в расчетной области $0 \leq x \leq L$, $-H \leq y \leq 0$. В большинстве реализаций рассматривалась квадратная область $L = 40$, $H = 40$, размер которой примерно соответствует размеру нижнего слоя в экспериментах [96; 168]. Ряд режимов моделировался в областях $L = 30$, $H = 30$ и $L = 30$, $H = 90$. Пространственные дифференциальные операторы аппроксимировались центральными разностями на равномерной сетке. Использовался ряд сеток с различным разрешением: 101×101 , 121×121 , 141×141 , 161×161 , 181×181 , 201×201 и 221×221 . В ходе исследования сходимости численных результатов при постепенном сгущении сетки было обнаружено, что сетка 181×181 дает наилучший результат с точки зрения точности и затраченного машинного времени (Рис. 2.2). Соответственно, представленные далее численные результаты были получены на сетке 181×181 .

Опишем численную схему более подробно. Дискретный аналог функции $f(t, x, y)$ задается величиной $f_{i,k}^m$ в точке сетки i, k ($x_i = i\Delta x$, $y_k = k\Delta y$) и в момент времени $t = \sum_m \Delta t_m$. Тогда конечно-разностные аналоги уравне-

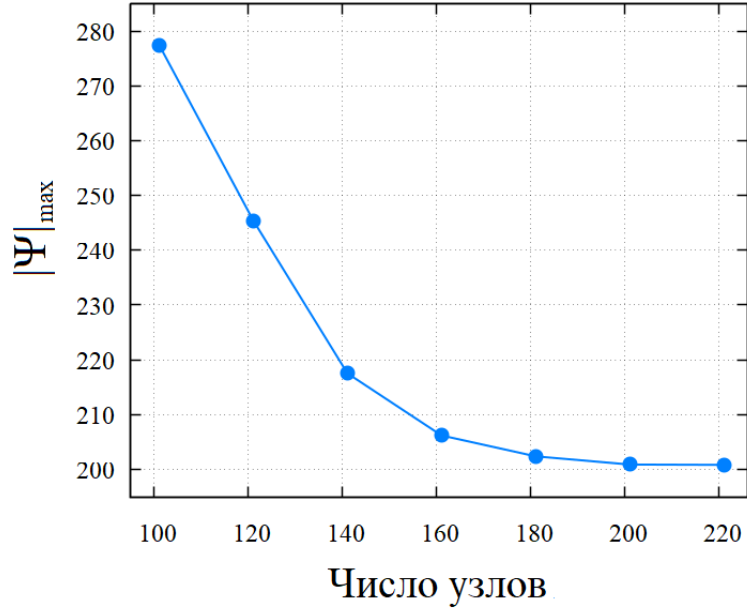


Рисунок 2.2 — Среднее значение максимума функции тока в зависимости от числа узлов сетки в квадратной области 40×40 .

ний (2.15)–(2.20) имеют вид:

$$-\nabla^2 \Psi_{i,k}^{m+1} = \Phi_{i,k}^{m+1}, \quad (2.30)$$

$$\Phi_{i,k}^{m+1} = \Phi_{i,k}^m + Sc \Delta t_m \left[\nabla^2 \Phi_{i,k}^m - 12 \Phi_{i,k}^m + \frac{6}{5Sc} \frac{\partial(\Phi_{i,k}^m, \Psi_{i,k}^m)}{\partial(y, x)} - Ra_A \frac{\partial \hat{\rho}_{i,k}^m}{\partial x} \right], \quad (2.31)$$

$$A_{i,k}^{m+1} = A_{i,k}^m + \Delta t_m \left[\nabla^2 A_{i,k}^m + \frac{\partial(A_{i,k}^m, \Psi_{i,k}^{m+1})}{\partial(y, x)} - Da A_{i,k}^m B_{i,k}^m \right], \quad (2.32)$$

$$B_{i,k}^{m+1} = B_{i,k}^m + \Delta t_m \left[D_B \nabla^2 B_{i,k}^m + \frac{\partial(B_{i,k}^m, \Psi_{i,k}^{m+1})}{\partial(y, x)} - Da A_{i,k}^m B_{i,k}^m \right], \quad (2.33)$$

$$S_{i,k}^{m+1} = S_{i,k}^m + \Delta t_m \left[D_S \nabla^2 S_{i,k}^m + \frac{\partial(S_{i,k}^m, \Psi_{i,k}^{m+1})}{\partial(y, x)} + Da A_{i,k}^m B_{i,k}^m \right], \quad (2.34)$$

$$\hat{\rho}_{i,k}^m = A_{i,k}^m + R_B B_{i,k}^m + R_S W(t) S_{i,k}^m. \quad (2.35)$$

Пусть в момент t известны все поля: $\Phi_{i,k}^m$, $\Psi_{i,k}^m$, $A_{i,k}^m$, $B_{i,k}^m$ и $S_{i,k}^m$. Расчет начинается с уравнения (2.31), которое позволяет вычислить новые значения завихренности $\Phi_{i,k}^{m+1}$ в момент времени $t + \Delta t_m$. Следующий шаг состоит в решении уравнения Пуассона (2.30) с использованием итерационного метода последовательной верхней релаксации Либмана. Точность решения фиксирована значением 10^{-4} . Результатом итерационного процесса является определение

функции тока $\Psi_{i,k}^{m+1}$. Затем из решения (2.32)–(2.34) вычисляются новые значения концентраций $A_{i,k}^{m+1}$, $B_{i,k}^{m+1}$, $S_{i,k}^{m+1}$. Описанная процедура повторяется для следующего временного шага. Для обеспечения устойчивости явной численной схемы при расчете очередного шага по времени используется формула Куранта:

$$\Delta t_m = \frac{\Delta x^2}{2(2 + \max(|\Psi|, |\Phi|))}. \quad (2.36)$$

В качестве начального условия для функции тока задается зашумленное поле Ψ с амплитудой менее 10^{-3} . Вычисление интеграла $W(t)$ производится по формуле трапеций второго порядка точности относительно шага Δx :

$$I = \Delta x^2 \sum_{i=0}^N \sum_{k=0}^N p_{ij} f_{i,k}^m,$$

где

$$p_{ik} = \begin{cases} 1/4, & \text{при } i = 0, N; \quad k = 0, N; \\ 1/2, & \text{при } \begin{cases} i = 0 \text{ и } i = N, & k = 1, \dots, N-1, \\ k = 0 \text{ и } k = N, & i = 1, \dots, N-1; \end{cases} \\ 1, & \text{при } i = 1, \dots, N-1, \quad k = 1, \dots, N-1. \end{cases}$$

Для вычисления завихренности на твердых границах используются формулы Кусковой – Чудова второго порядка точности [171]:

$$\Phi(x, -H) = \frac{1}{2\Delta x^2} (\Psi(x, -H + 2\Delta x) - 8\Psi(x, -H + \Delta x)). \quad (2.37)$$

Кратко перечислим ряд используемых далее величин, количественно характеризующих нелинейное взаимодействие конвекции и химических реакций. В последовательные моменты времени двумерные поля концентрации $A(t, x, y)$, $B(t, x, y)$, $S(t, x, y)$ и поле плотности $\hat{\rho}(t, x, y)$ усредняются вдоль поперечной координаты x (формулы приведены только для плотности)

$$\langle \hat{\rho} \rangle_x(t, y) = \frac{1}{L} \int_0^L \hat{\rho}(t, x, y) dx, \quad (2.38)$$

и продольной координаты y

$$\langle \hat{\rho} \rangle_y(t, x) = \frac{1}{H} \int_{-H}^0 \hat{\rho}(t, x, y) dy, \quad (2.39)$$

для получения одномерных усредненных профилей. Поперечный усредненный профиль (2.38) дает представление о скорости и интенсивности проникновения

фронта реакции и конвективных потоков вглубь неподвижного слоя с основанием. Далее он используется для определения линии огибающей пальчиковой структуры, определяемой как место вдоль оси y , перед которым усредненная концентрация $A_x(t, y)$ меньше 10^{-3} . Продольный профиль (2.39) используется для отслеживания взаимодействия между отдельными вихревыми структурами в реакционной зоне.

Для оценки влияния конвективного перемешивания на скорость реакции вычисляется величина $R(t)$, определяемая через объем прореагировавшей зоны:

$$R(t) = \frac{1}{HL} \int_0^L \int_{-H}^0 \zeta dx dy, \quad (2.40)$$

где

$$\zeta(t, x, y) = \zeta(S(t, x, y) - S^*) = \begin{cases} 0, & S < S^*, \\ 1, & S \geq S^*. \end{cases}$$

Здесь ζ обозначает функцию Хевисайда с аргументом в виде разности между текущей концентрацией соли в заданном элементе объема и ее пороговым значением $S^* = 10^{-3}$. Интеграл (2.40) нормируется объемом расчетной области.

Нижняя граница реакционной зоны находится методом наименьших квадратов. Набор координат концов пальчиковых структур аппроксимируется линейной функцией, после чего для количественной оценки отклонения линии реакционного фронта от прямой вычисляется оценка дисперсии

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \langle y \rangle)^2, \quad (2.41)$$

где n — количество пальчиковых структур, y_i — координаты их концов, а $\langle y \rangle$ — положение линии реакционного фронта.

Поскольку хемоконвекция в своем основном масштабе имеет ярко выраженную пространственно-периодическую структуру, продольный усредненный профиль $\langle \hat{\rho} \rangle_y(t, x)$, определяемый выражением (2.39), можно воспринимать как пространственный сигнал. Для его анализа используется разложение в ряд Фурье, что дает удобную количественную меру динамического изменения длины волны структуры с течением времени.

2.1.4 Основное состояние реакция – диффузия

Как видно из рисунка 2.1, вектор силы тяжести ориентирован перпендикулярно границе раздела и начальному положению фронта реакции. Подобная конфигурация гарантирует существование у задачи (2.15)–(2.23) решения, описывающего процессы реакции – диффузии при отсутствии макроскопического движения жидкости. Такое состояние механического равновесия системы будем называть основным. Если положить скорость жидкости равной нулю, то все поля концентраций в основном состоянии можно представить как функции только времени и вертикальной координаты: $A^0(t, y)$, $B^0(t, y)$, $S^0(t, y)$. Изменение этих полей со временем определяется следующим набором уравнений реакции – диффузии:

$$\frac{\partial A^0}{\partial t} = \nabla^2 A^0 - Da A^0 B^0, \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial B^0}{\partial t} = \tilde{D}_B \nabla^2 B^0 - Da A^0 B^0, \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial S^0}{\partial t} = \tilde{D}_S \nabla^2 S^0 + Da A^0 B^0, \quad (2.44)$$

Система (2.42)–(2.44) должна быть дополнена теми же начальными и граничными условиями, что и исходная (2.15)–(2.23).

Решение уравнений в основном состоянии хорошо зарекомендовало себя при исследовании основных бифуркаций в системе смешивающихся растворов [93]. Данный подход работает для неустойчивости типа Рэлея – Тейлора, возникающей при помещении слоя более плотной жидкости над слоем менее плотной. Однако, если развивается неустойчивость диффузионного типа, то порог роста возмущений не может быть определен в рамках подхода основного состояния. Как известно, неустойчивости типа DD и DLC могут развиваться в системе с изначально устойчивой стратификацией по плотности [70]. Очевидно, что динамическое производство воды в ходе реакции нейтрализации также относится к неявным механизмам, потенциал которых раскрывается только при рассмотрении полной нелинейной задачи (2.15)–(2.23). Тем не менее, решение в основном состоянии позволяет провести качественный анализ режимов, наблюдаемых в эксперименте.

В рамках данной задачи будем варьировать соотношение начальных концентраций основания и кислоты γ . На рисунке 2.3 представлена бифуркаци-

онная диаграмма, иллюстрирующая изменение профиля плотности с ростом параметра γ . На диаграмме можно выделить четыре диапазона изменений управляющего параметра, которые соответствуют четырем различным сценариям структурообразования в системе.

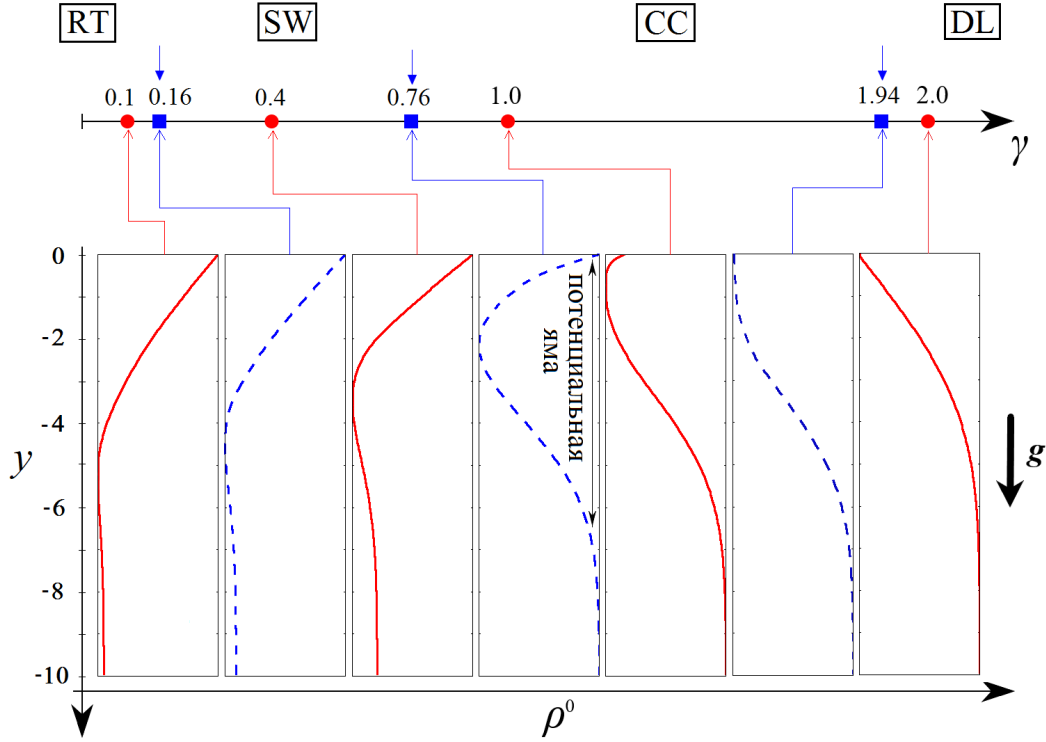


Рисунок 2.3 — Бифуркационная диаграмма, иллюстрирующая изменение профиля плотности основного состояния $\rho^0(t, y)$ в зависимости от отношения γ начальных концентраций растворов. Синие квадраты соответствуют бифуркационным значениям управляющего параметра, красные круги — промежуточным значениям параметра. Все профили показаны в одно и то же время $t = 2$.

Рассмотрим два предельных случая. При $\gamma \rightarrow 0$ концентрация кислоты, поступающей в реакционную зону, значительно превышает начальную концентрацию водного раствора основания. Это означает, что вблизи границы раздела фаз возникает область плотной жидкости, расположенная над ее менее плотными слоями, что приведет к возникновению неустойчивости Рэлея – Тейлора. В противоположном предельном случае $\gamma \rightarrow \infty$ число молекул кислоты, поступающих в реактор, пренебрежимо мало по сравнению с числом молекул основания. Стратификация по плотности является устойчивой, и в зоне реакции формируется устойчивый диффузионный слой. Такое состояние не гарантирует

возникновение неустойчивости диффузионного типа (например, DD), но интенсивность процессов массопереноса ожидается заметно меньшей.

При сопоставимых друг другом начальных концентрациях реагентов ($\gamma \approx 1$) между диффузией и реакцией устанавливается равновесие, что приводит к установлению квазистационарных процессов переноса. Можно видеть (Рис. 2.3), что профиль плотности в этом случае имеет потенциальную яму, состоящую из двух частей: нижняя часть имеет устойчивую стратификацию, верхняя — неустойчивую. Условие развития локализованной конвекции в поле тяжести состоит в том, что плотность в нижней части потенциальной ямы превышает плотность в верхней. Равенство двух значений плотности определяет точку бифуркации, разделяющую локализованную ячеистую конвекцию (СС) и глобальную неустойчивость системы (RT). В экспериментальных исследованиях [96] эти режимы были названы соответственно диффузионно-управляемым и конвективно-управляемым, согласно тому, какой из двух механизмов переноса определяет перемешивание реагентов. Из расчетов в основном состоянии следует, что переход между этими режимами осуществляется при $\gamma_2 = 0.76$. При дальнейшем увеличении γ глубина и ширина потенциальной ямы уменьшаются. Еще одна бифуркация происходит при $\gamma_3 = 1.94$, когда минимум профиля плотности совпадает с координатой свободной поверхности, и возмущения Рэлея – Тейлора больше не могут развиваться.

Профили плотности в диапазоне $0.16 < \gamma < 0.76$, на первый взгляд, выглядят типичными для неустойчивости Рэлея – Тейлора. Однако дальнейшее исследование нелинейных свойств системы показывает, что в этом диапазоне развивается специфическая хемоконвективная структура. Пользуясь устоявшейся терминологией для смешивающихся систем, будем называть ее структурой SW (shock wave), поскольку неустойчивость этого типа также развивается при промежуточных значениях управляющего параметра между глобальной неустойчивостью Рэлея – Тейлора и локализованной ячеистой конвекцией. В данном режиме масштаб течения также быстро увеличивается за счет продвижения реакционного фронта в направлении поля тяжести. Как и в упомянутом ранее случае смешивающихся систем [93], скорость движения фронта велика лишь в сравнении с характерной диффузионной скоростью D_A/h , и в действительности весьма мала даже по отношению к скорости движения жидкости в режиме RT. Поэтому аналогия с реальными ударными волнами является условной. Бифуркация, разделяющая сценарии RT и SW, происходит

при $\gamma_1 = 0.16$. Особенности течения при данном значении параметра обсуждаются далее в контексте влияния производства воды на выравнивание линии реакционного фронта.

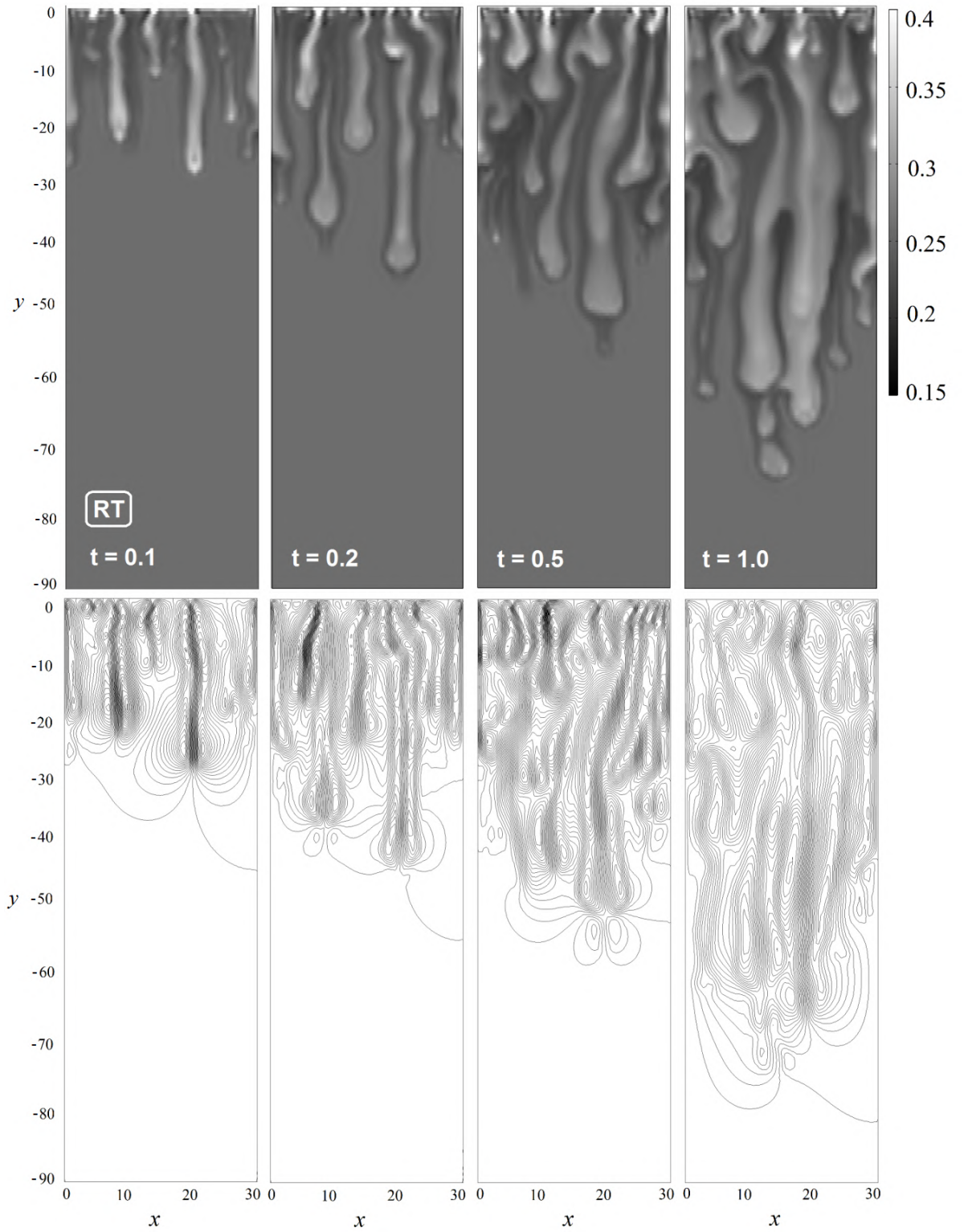


Рисунок 2.4 — Эволюция поля плотности $\hat{\rho}$ (вверху) и функции тока Ψ (внизу) в режиме неустойчивости Рэля – Тейлора при $\gamma = 0.1$. Кадры слева направо соответствуют моментам времени 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0.

2.1.5 Нелинейные режимы хемоконвекции

Обсудим результаты прямого численного решения нелинейной задачи (2.15)–(2.23). Будем двигаться по диаграмме, представленной на рисунке 2.3, слева направо. На рисунках 2.4–2.7 показано развитие хемоконвективных течений по мере постепенного увеличения отношения начальных концентраций растворов γ . В размерном выражении этот процесс соответствует уменьшению концентрации кислоты A_0 на свободной границе при фиксированной концентрации B_0 раствора основания.

Диапазон $0 < \gamma < 0.16$ на рисунке 2.3 отвечает области неустойчивости Рэлея – Тейлора. Последняя развивается вблизи свободной поверхности благодаря высокой концентрации кислоты. На рисунке 2.4 показана эволюция во времени полей плотности $\hat{\rho}(t, x, y)$ и функции тока $\Psi(t, x, y)$ для значения параметра $\gamma = 0.1$, взятого из указанного выше диапазона. Ввиду быстрого развития неустойчивости, охватывающей все пространство кюветы, численный расчет проводился в области $0 \leq x \leq 30$, $-90 \leq y \leq 0$, вытянутой по вертикали. Из рисунка видно, что конвективное движение имеет нерегулярную пальцеобразную структуру. Число молекул кислоты, поступающее в реактор, значительно превышает число молекул основания, с которыми кислота может прореагировать, образуя воду и соль. Поэтому более плотная жидкость с кислотой быстро проникает в объем менее плотного раствора основания, вступая с ним в реакцию в процессе движения. Интенсивная конвекция Рэлея – Тейлора характеризуется высокими значениями максимума функции тока (Рис. 2.8, а) и интенсивным ростом пространственной скорости реакции (Рис. 2.8, б).

Полное перемешивание в системе достигается уже к моменту времени $t = 1$ (следует отметить, что результаты, представленные на рисунке 2.8, получены для области $0 \leq x \leq 30$, $-30 \leq y \leq 0$). В дальнейшем максимальное значение функции тока начинает постепенно уменьшаться по мере достижения нисходящими пальчиковыми структурами нижней границы области. Влияние производства воды в рассматриваемом диапазоне параметров незначительно, поскольку при существенной разнице концентраций реагентов воздействие реакции нейтрализации на процессы переноса пренебрежимо мало. Поэтому данный режим можно рассматривать как классическую неустойчивость Рэлея – Тейлора, вызванную разницей плотностей растворов в поле тяжести.

С ростом отношения γ влияние реакционных процессов на формирование конвективной структуры в системе усиливается. Увеличение числа молекул, участвующих в реакции, приводит к более интенсивному образованию воды и соли на реакционном фронте. Уже в режиме Рэлея – Тейлора (Рис. 2.4) можно заметить, что палец представляет собой неоднородное образование: плотности его частей существенно различаются. В то время как центральная часть пальца по отношению к слою с раствором основания является более плотной, узкая область зоны реакции имеет меньшую плотность. Таким образом, часть пальчиковой структуры в поле тяжести движется вниз, другая часть — вверх. Суммируя вклады различных эффектов, можно сделать вывод, что палец как целое по-прежнему плотнее раствора основания, вследствие чего движется вниз по направлению силы тяжести. Но с ростом γ это условие в конечном счете должно нарушиться. Для того чтобы проследить переход системы к новой структуре, рассмотрим результаты моделирования при бифуркационном значении $\gamma_1 = 0.16$.

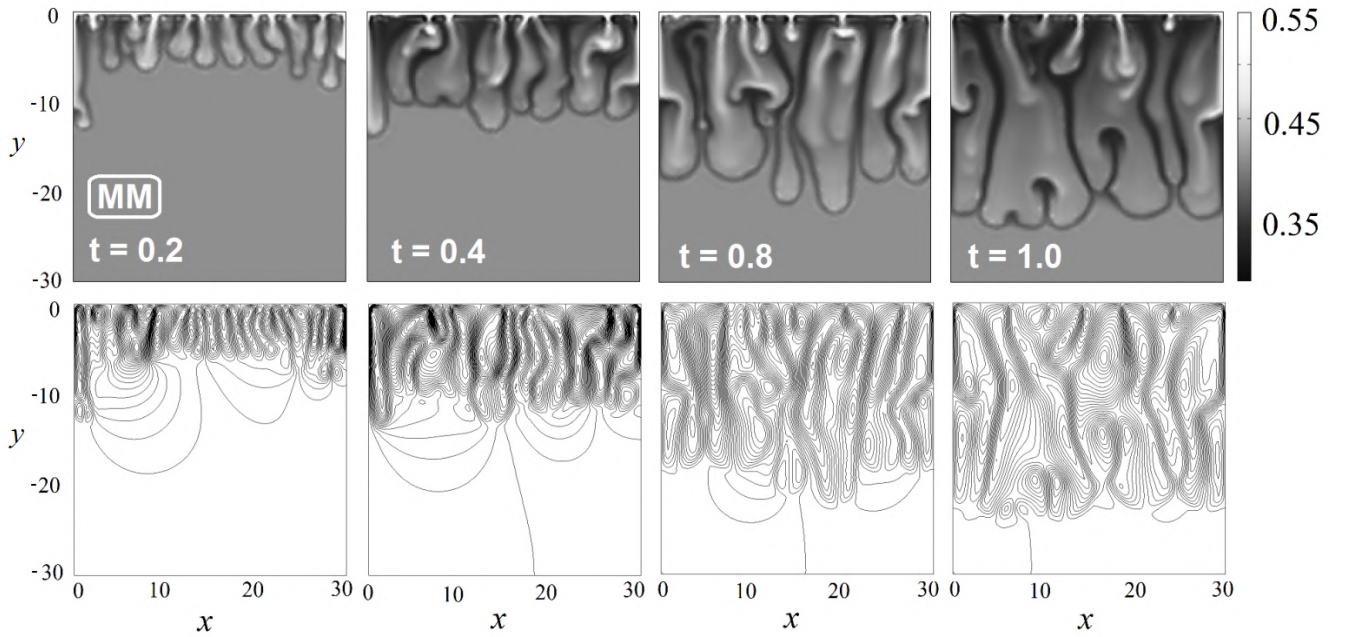


Рисунок 2.5 — Эволюция поля плотности $\hat{\rho}$ (вверху) и функции тока Ψ (внизу) в промежуточном (смешанном) режиме неустойчивости при бифуркационном значении $\gamma = 0.16$. Кадры слева направо соответствуют моментам времени 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0.

Рисунок 2.5 демонстрирует конвективное движение в переходном состоянии системы. Здесь можно наблюдать начало вторичной неустойчивости

реакционного фронта, плотность которого существенно уменьшается в сравнении с плотностью ядра пальчиковых структур, насыщенных кислотой. Это происходит благодаря разбавлению раствора за счет образования воды. Одним из следствий этого процесса является спонтанное возникновение восходящих концентрационных факелов (плюмов), формирующихся на фронте реакции (Рис. 2.5, $t = 1$). В дополнение к этой локальной неустойчивости, рисунок 2.5 иллюстрирует и глобальное изменение структуры движения жидкости. За счет уменьшения плотности фронта кончики пальцев постепенно выравниваются по горизонтали. Их плавучесть становится нейтральной, поэтому данное состояние можно охарактеризовать как своеобразную «левитацию». Тем не менее, поток кислоты продолжает генерировать неустойчивость в области, близкой к свободной поверхности (см. профиль плотности при $\gamma = 0.16$ на рисунке 2.3). Неустойчивость в верхней части пальцев и нейтральная плавучесть их нижней части приводят к тому, что пальцы становятся шире, образуя структуру из тесно прилегающих друг другу конвективных ячеек. Этот режим демонстрирует смешанное состояние системы (mixed-mode, MM), являющееся переходным между режимами RT и SW. На рисунке 2.8 можно видеть, что интенсивность течения и скорость реакции в режиме MM значительно уменьшаются по сравнению с RT-конвекцией.

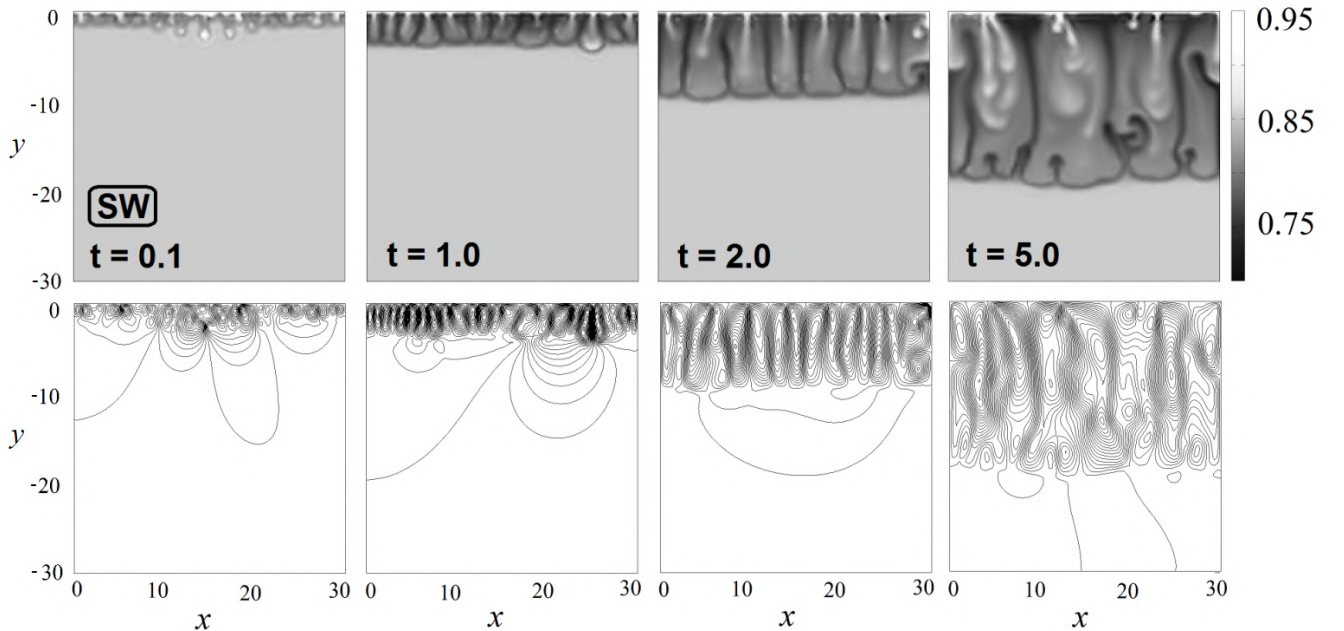


Рисунок 2.6 — Эволюция поля плотности $\hat{\rho}$ (вверху) и функции тока Ψ (внизу) в режиме неустойчивости SW при $\gamma = 0.4$. Кадры слева направо соответствуют моментам времени 0.1, 1.0, 2.0 и 5.0.

На рисунке 2.6 изображена эволюция полей плотности и функции тока при значении $\gamma = 0.4$. Можно видеть характерную хемоконвективную структуру в виде периодической последовательности плотно прижатых друг к другу пальцев, кончики которых образуют единый фронт. Этот фронт относительно быстро движется вниз, оставаясь при этом плоским. Данный сценарий развития неустойчивости напоминает структуру, которая наблюдалась в эксперименте с двухслойной системой органических реагентов, растворенных в воде и циклогексане [63] (см. Рис. 1.4, б). Недавние эксперименты [96] с неорганическими реагентами также продемонстрировали схожую картину течения. Кроме того, режим неустойчивости, изображенной на рисунке 2.6, похож на ударно-волновой режим конвекции, обнаруженный в смешивающихся системах [90; 92; 93]. В последнем случае конвективное движение также было ограничено плотностным потенциальным барьером, который формировался за счет механизма концентрационно-зависимой диффузии. В настоящей же задаче основным механизмом поддержания барьера и стабилизации возмущений Рэлея – Тейлора является облегчение зоны реакции за счет образования воды.

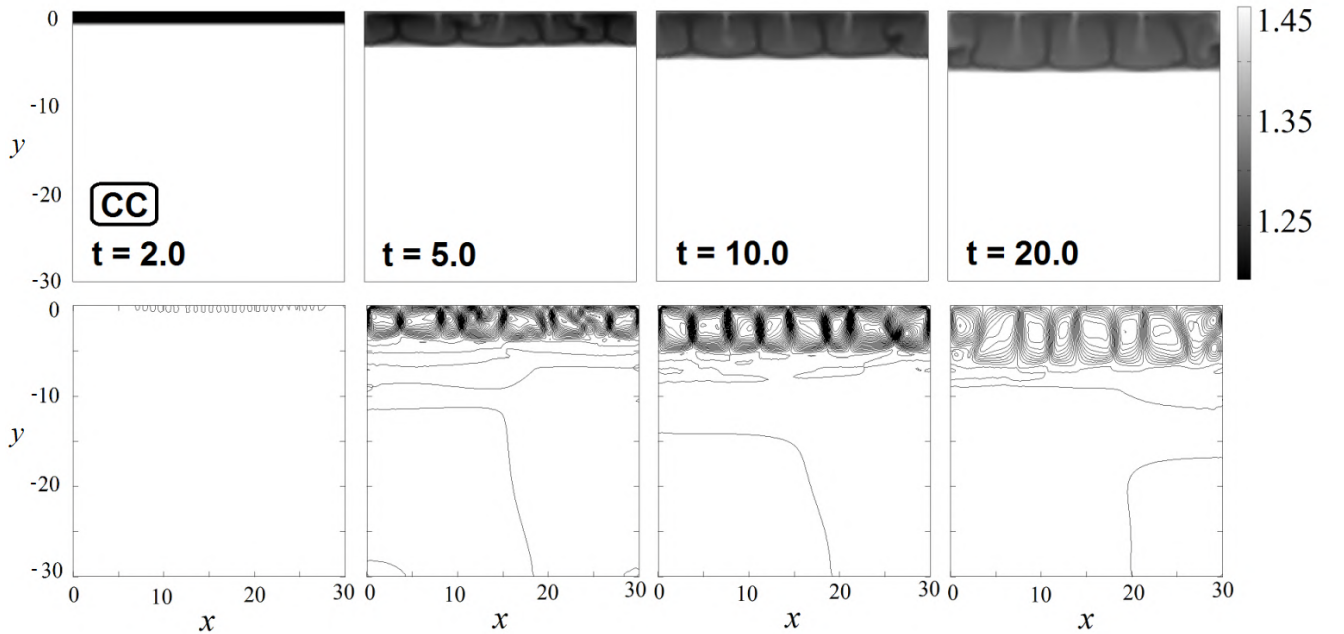


Рисунок 2.7 — Эволюция поля плотности $\hat{\rho}$ (вверху) и функции тока Ψ (внизу) в режиме квазистационарной ячеистой конвекции CC при $\gamma = 1.0$. Кадры слева направо соответствуют моментам времени 2.0, 5.0, 10.0 и 20.0.

При дальнейшем увеличении γ возмущения Рэлея – Тейлора становятся локальными. Бифуркация системы в это состояние происходит при условии равенства плотностей на краях потенциальной ямы. Расчет профилей плотности

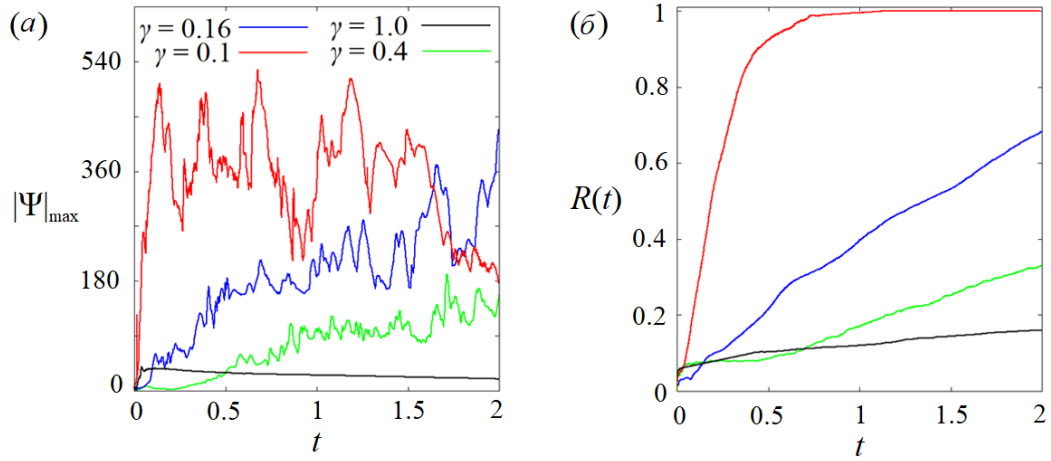


Рисунок 2.8 — Эволюция (а) максимума абсолютной величины функции тока $|\Psi|_{\max}$ и (б) пространственной скорости реакции $R(t)$ для значений управляющего параметра $\gamma = 0.1$, $\gamma = 0.16$, $\gamma = 0.4$ и $\gamma = 1.0$.

в основном состоянии (Рис. 2.3) показывает, что это происходит при $\gamma = 0,76$. Таким образом, в диапазоне $0,76 < \gamma < 1,94$ можно наблюдать развитие неустойчивости, которая локализована внутри потенциальной ямы. На рисунке 2.7 показан типичный характер эволюции полей плотности и функции тока при $\gamma = 1$, лежащем в указанном диапазоне. Можно видеть, что в ограниченном сверху и снизу плотностными барьерами пространстве формируется периодическая последовательность хемоконвективных вихрей. Профиль основного состояния при $\gamma = 1$ указывает на то, что поток кислоты под границей раздела формирует градиент концентрации, направленный вверх. Следовательно, движение жидкости внутри потенциальной ямы представляет собой типичную конвекцию Рэлея – Бенара в слое со свободной верхней границей. Отметим, что аналогичная структура движения ранее наблюдалась в системе смешивающихся водных растворов [87; 92; 93]. Данное обстоятельство свидетельствует в пользу того, что межфазная граница не является причиной строгой пространственной периодичности конвективных ячеек. Рисунок 2.7 также иллюстрирует, что ширина потенциальной ямы со временем растет. Это расширение происходит преимущественно за счет диффузионных процессов, поэтому является более медленным, нежели в режиме неустойчивости SW. Вслед за шириной потенциальной ямы растет длина волны конвективной структуры. Перенос реагентов происходит практически стационарным образом, и система может оставаться в рассматриваемом состоянии достаточно долго ввиду их медленного расхода (Рис. 2.8).

2.2 Спонтанное упорядочение конвективной структуры

2.2.1 Механизм формирования регулярной структуры

Динамика рассматриваемой системы с использованием конкретных растворов уникальным образом определяется значением параметра $\gamma = B_0/A_0$. Это единственный безразмерный параметр задачи, который может варьироваться в эксперименте с заданной парой реагентов. Изменение γ приводит к последовательности бифуркаций, вследствие которых в системе реализуются различные сценарии развития неустойчивости (Рис. 2.3). Характерные пространственно-временные структуры, реализующиеся в каждом случае, отличаются друг от друга масштабом и степенью регулярности. В частности, наблюдается эффект спонтанного упорядочения пальчиковой структуры в диапазоне значений $0.16 < \gamma < 1.94$, в котором пространственное развитие неустойчивости ограничивается снизу потенциальным барьером (Рис. 2.6). Этот барьер движется вниз от межфазной поверхности, расширяя область локализации хемоконвективного движения. Спонтанное упорядочение структуры объясняется вкладом интегрального соотношения (2.28), которое описывает производство растворителя в зоне реакции. Традиционный сценарий развития неупорядоченного движения подразумевает дестабилизацию системы, когда в начале процесса более плотный слой жидкости находится выше менее плотных слоев. Действительно, если концентрация кислоты достаточно велика, система следует именно этому сценарию (Рис. 2.4).

Механизм, ответственный за специфику наблюдавшейся структуры течения, схематично представлен на рисунке 2.9. Изначально более плотный поток свежей кислоты под действием силы тяжести направлен вниз. При встрече с основанием кислота вступает в реакцию, которая имеет фронтальный характер. На фронте реакции молекула кислоты замещается молекулой соли, что должно приводить к еще большей дестабилизации системы, поскольку $R_S > 1$. Если в математической модели игнорируется эффект производства воды, то численное моделирование всегда предсказывают развитие неустойчивости Рэлея – Тейлора, приводящей к нерегулярной структуре течения (Рис. 2.9, а). Однако данный вывод не согласуется с экспериментальными наблюдениями [96; 168].

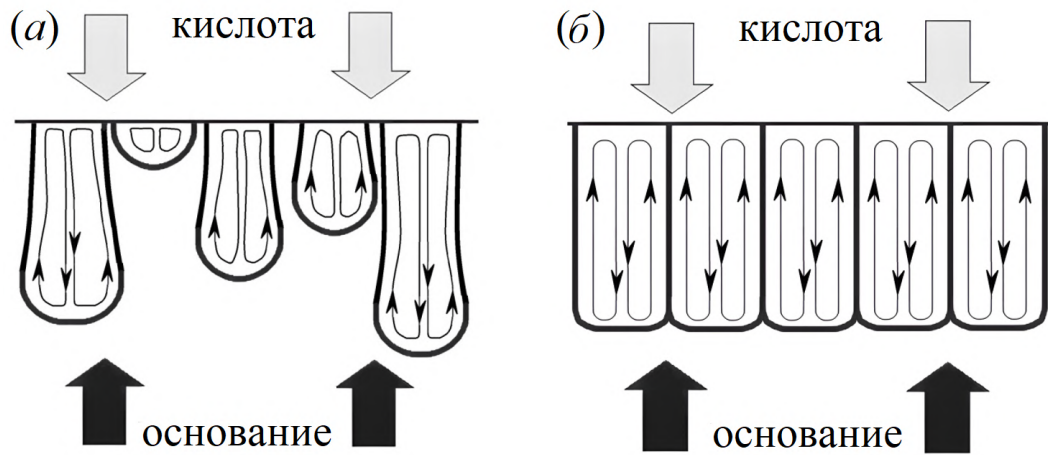


Рисунок 2.9 — Схематическое изображение хемоконвективных течений, возникающих в рассматриваемой системе: (а) нерегулярная структура конвекции Рэлея – Тейлора; (б) регулярная ячеистая конвекция.

Если производство воды учитывается, наблюдается другой сценарий развития неустойчивости, который хорошо согласуется с экспериментом (Рис. 2.9, б). Данный эффект проявляется по мере того, как в реакционной зоне протекает одновременно несколько процессов. Во-первых, при объединении ионов H^+ и OH^- в молекулу воды, объем последней существенно увеличивается при той же молекулярной массе [74], что обеспечивается неравенством $R_S < 1 + R_B$ (см. таблицу 1). Во-вторых, производство воды в узкой области зоны реакции приводит к разбавлению раствора соли. Можно указать и третий эффект, который здесь не учитывается: так как реакция нейтрализации является экзотермической, то реакционная зона разогревается прежде, чем часть тепла диффундирует в другие части системы. Как результат, все указанные эффекты ведут к облегчению реакционной зоны по отношению как к раствору основания, так и к раствору кислоты.

В итоге сценарий развития неустойчивости выглядит следующим образом. На начальном этапе происходит нерегулярное движение тяжелых пальцев вниз (Рис. 2.9, а). По мере их продвижения узкая зона реакции, разделяющая пальцы и раствор основания, становится легче. При этом каждая пальчиковая структура состоит из плотного ядра с кислотой и оболочки, плотность которой постепенно снижается. Это приводит к торможению пальцев и постепенному выравниванию их кончиков вдоль горизонтальной линии (Рис. 2.9, б). Данный эффект можно интерпретировать как спонтанное возникновение потенциального барьера, который препятствует проникновению хемоконвективного течения

в область, лежащую ниже определенной линии. В результате пальцы образуют квазирегулярную структуру вихрей.

В этой связи интересна еще одна аналогия с распространением волн. В теории мелкой воды параллельность набегающих волн и береговой линии объясняется тем, что скорость распространения волн пропорциональна квадратному корню из глубины водоема: $v = \sqrt{gh}$. Таким образом, если какая-либо часть волнового фронта оказывается ближе к берегу, ее скорость уменьшится по сравнению с отстающими частями, в результате чего фронт будет выравниваться по мере уменьшения глубины. В случае неустойчивости SW, схематически представленной на рисунке 2.9, аналогичный процесс происходит с отдельными пальцами, которые способны пересечь линию фронта при достаточно высокой плотности ядра с кислотой. Однако в этом случае насыщенный кислотой кончик пальца оказывается погружен в щелочной раствор, вследствие чего повышается интенсивность реакции с образованием воды. В результате плотность кончика пальца и скорость его движения уменьшаются до тех пор, пока не установится равновесная структура, ограниченная плоским потенциальным барьером (Рис. 2.9, б). Отметим, что с течением времени зона реакции становится настолько легкой, что в системе возникает вторичная неустойчивость реакционного фронта. Это явление более подробно обсуждается ниже.

До сих пор рассмотрение велось для конкретной пары реагентов HCl – NaOH . Параметр, ответственный за интенсивность производства воды, имеет фиксированное постоянное значение $G = 0.045$, которое определяется молярными массами и плотностями растворенных веществ и растворителя (см. таблицу 1). Описанный выше режим хемоконвекции SW существует в диапазоне $0.16 < \gamma < 0.76$. Нижний предел этого диапазона отвечает настолько низкой плотности раствора основания, что производства воды оказывается недостаточным для достижения эффекта «левитации» кончиков пальцев. Если параметр γ становится ниже бифуркационного $\gamma^* = 0.16$, то реализуется переходный режим (ММ), где вихревые структуры не выравниваются вдоль одной линии, хотя отдельные характерные черты (например, плотный ряд пальцев) и значения характеристик (длина волны) сохраняются. Режим ММ является переходным между регулярной структурой и неупорядоченной системой пальцев без фиксированной области локализации. Такая перестройка течения при изменении управляющего параметра γ , очевидно, должна зависеть от количества воды, произведенного в зоне реакции. Последнее напрямую зависит от

значения параметра G , поскольку в конечном счете именно он ответственен за пространственное упорядочение конвективной структуры.

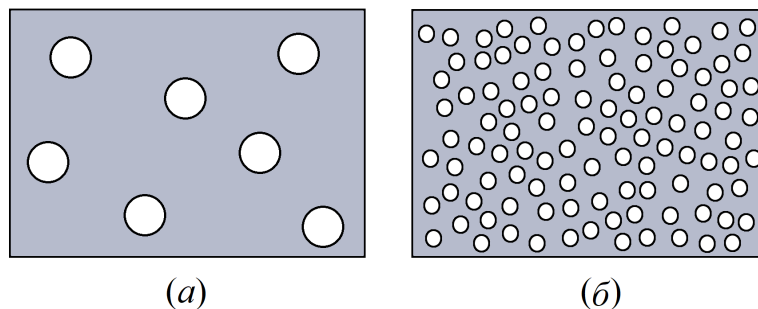


Рисунок 2.10 — Схематическое изображение молекулярной упаковки двух гипотетических веществ, соответствующих двум асимптотическим значениям параметра G : (a) $G \gg 1$; (б) $G \ll 1$. Более крупные круги изображают молекулы, имеющие большую молярную массу.

Таблица 2 — Параметр G , рассчитанный для гомологического ряда солей щелочных металлов при $A_0 = 1$ моль/л.

Вещество	μ_i [г/моль]	ρ_i [г/см ³]	G_i
LiCl	42.39	2.07	0.038
NaCl	58.44	2.16	0.045
KCl	74.55	1.98	0.055
CsCl	168.36	3.99	0.06
RbCl	120.92	2.80	0.061

Обсудим влияние параметра G на структуру течения, не конкретизируя реагенты. Поскольку варьирование данного параметра в эксперименте затруднительно, такое исследование носит в значительной степени формальный теоретический характер. Как известно, имеется весьма небольшой перечень неорганических кислот, которые могут растворяться в органической фазе. Из общих соображений понятно, что большие значения параметра G отвечают веществам, молекулы которых имеют большую молярную массу, но разреженную упаковку (сравнительно низкая плотность). Как видно из уравнений (2.20) и (2.28), плотность зоны реакции в этом случае стремится к плотности растворителя. Обратная асимптотика $G \rightarrow 0$ соответствует веществам, которые имеют

плотную упаковку при небольшой молярной массе молекул. В этом случае эффектом «левитации» пальчиковых структур можно пренебречь. Рисунок 2.10 схематически иллюстрирует два вида упаковки гипотетических веществ, отвечающим двум описанным предельным случаям. В таблице 2 приведены значения параметра G , рассчитанные для гомологического ряда солей щелочных металлов. Из таблицы видно, что значение G постепенно увеличивается от лития к рубидию. Далее будем рассматривать влияние изменения G на динамику, считая его управляющим параметром задачи и фиксируя отношение начальных концентраций реагентов на значении $\gamma = 0.16$.

2.2.2 Влияние интенсивности производства воды

Важно отметить, что вклад производства воды в эволюцию является кумулятивным и существенно зависит от времени рассмотрения процесса. Из выражения (2.28) видно, что величина вклада зависит от концентрационных полей A , B и S . Изменения последних определяются как реакционно-диффузионными процессами, так и хемоконвекцией. При интенсивном движении жидкости зависимость интеграла (2.28) от макроскопического движения растворов становится доминирующей. Поскольку изучение системы в основном состоянии реакции-диффузии исключает это движение, такой анализ не имеет особого смысла. Поэтому рассмотрим динамические свойства полной нелинейной задачи, включающей хемоконвекцию.

На рисунке 2.11 показано, как изменяется структура течения при изменении параметра G . Верхний и нижний ряды кадров соответствуют более раннему и более позднему времени. Распределения плотности слева направо соответствуют значениям $G = 0, 0.015, 0.05, 0.07$. Как видно из рисунка, система эволюционирует от неупорядоченной конвекции Рэлея – Тейлора к более регулярной структуре в режиме SW. Рассмотрим этот переход подробнее. Случай $G = 0$, показанный на рисунке 2.11 а, д, соответствует классической конвекции Рэлея – Тейлора. Изначально неустойчивая стратификация по плотности сохраняется на протяжении всего времени эволюции, поскольку производство воды оказывает пренебрежимо малое влияние на плотность реакционной зоны. С увеличением G это влияние увеличивается. Каждый палец становится все лег-

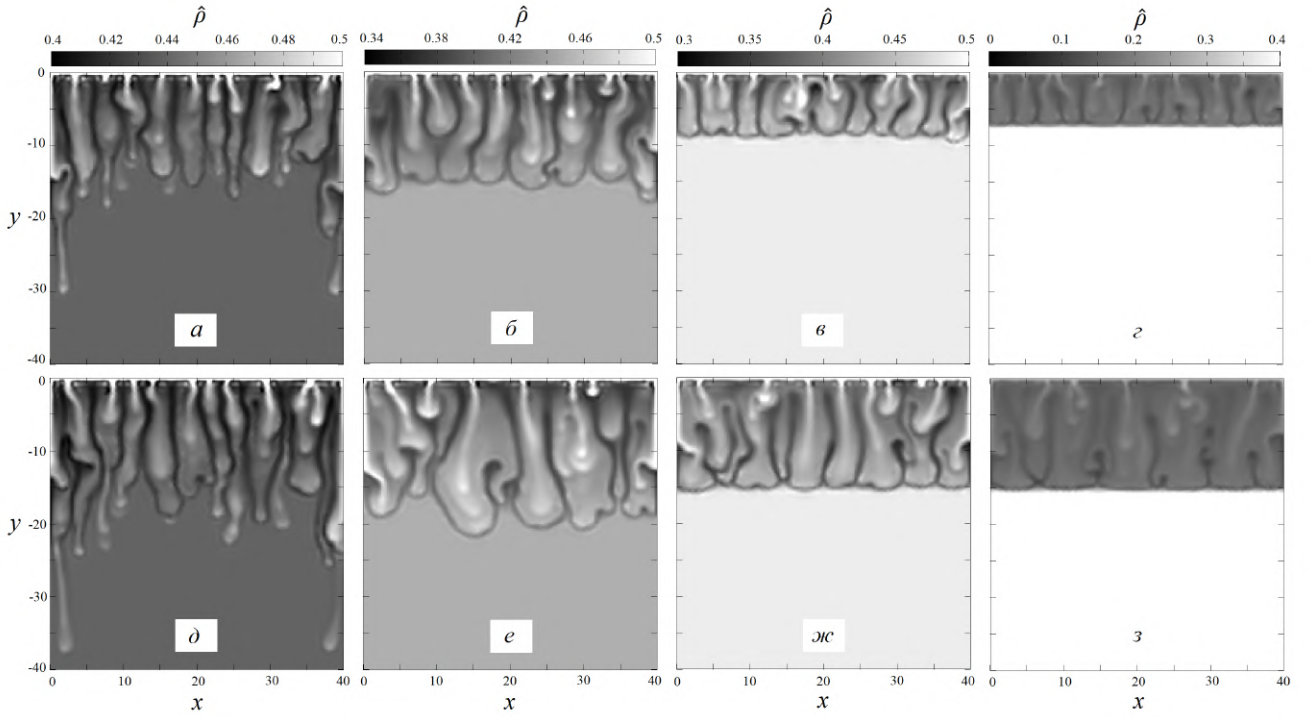


Рисунок 2.11 — Эволюция полей плотности $\hat{\rho}(x, y, t)$, демонстрирующая нелинейное развитие течения при значениях параметра $G = 0$ ($a, д$), 0.015 ($б, е$), 0.05 ($в, жс$) и 0.07 ($г, з$). Кадры слева направо и сверху вниз относятся к временам $t = 0.7$ (a), 1.0 ($б$), 1.2 ($в$), 1.7 ($г$), 1.0 ($д$), 1.8 ($е$), 2.2 ($жс$) и 3.9 ($з$).

че относительно нижнего слоя, что приводит к возникновению более высокого потенциального барьера, ограничивающего конвективное движение. Видно, что в ходе этого процесса кончики пальцев постепенно выравниваются, и структура становится более регулярной. При малом значении G этот процесс занимает некоторое время: на рисунках 2.11 б, е, показаны поля плотности в моменты времени 1 и 1.8 для значения управляющего параметра $G = 0.015$. При больших G процесс выравнивания происходит уже на ранней стадии эволюции, как это показано на том же рисунке при $G > 0.015$.

Пусть имеется набор точек (x_i, y_i) в 2D-пространстве, который соответствует координатам кончиков пальцев. Этот набор может с течением времени меняться, поскольку в ходе эволюции пальчиковые структуры спонтанно появляются и исчезают. Вычислим дисперсию σ^2 , характеризующую меру разброса точек относительно прямой линии, определенную в соответствии с (2.41). Величина дисперсии служит естественным индикатором перехода между режимами неустойчивости RT и SW. Ее обращение в нуль для некоторого G означает, что все точки строго лежат на одной прямой. На рисунке 2.12 изображена диаграмма перехода $RT \rightarrow SW$. Черная линия на вставке представляет со-

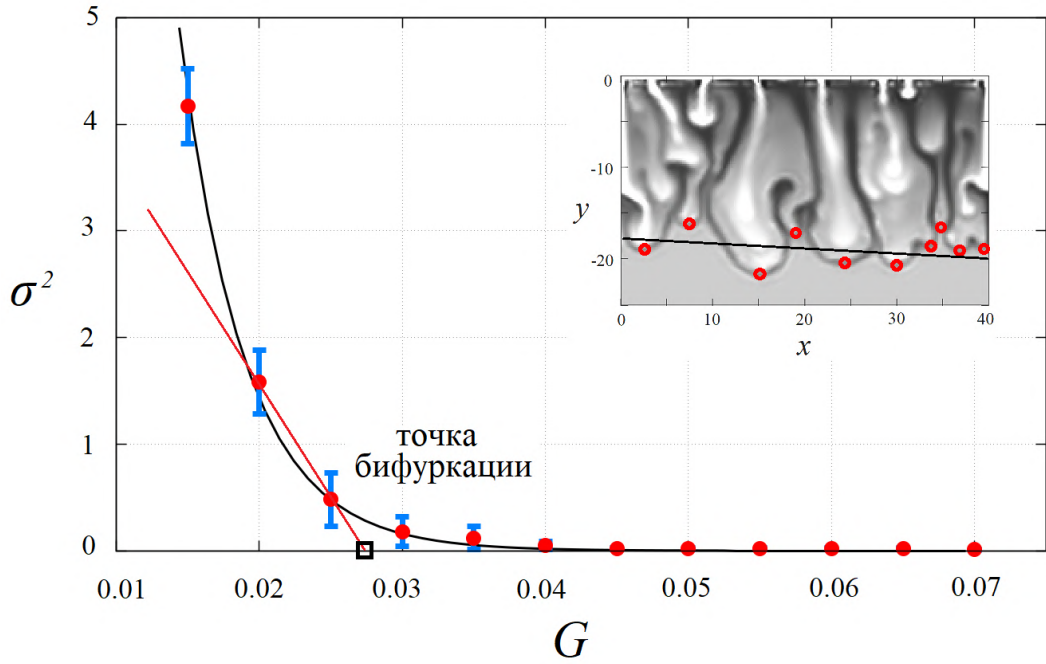


Рисунок 2.12 — Бифуркационная диаграмма, иллюстрирующая выравнивание кончиков пальцев вдоль линии фронта при изменении параметра G .

бой приближенный «фронт» конвективной структуры и определяется путем минимизации суммы квадратов отклонений y -координат пальцев от среднего значения. Точки на диаграмме представляют собой значение дисперсии, усредненное по времени, начиная с момента, когда структура считается достаточно развитой для определения координат кончиков пальцев. Из представленной диаграммы можно заключить, что переход от режима RT к режиму SW конвекции происходит при значении управляющего параметра $G^* \approx 0.028$ (Рис. 2.12).

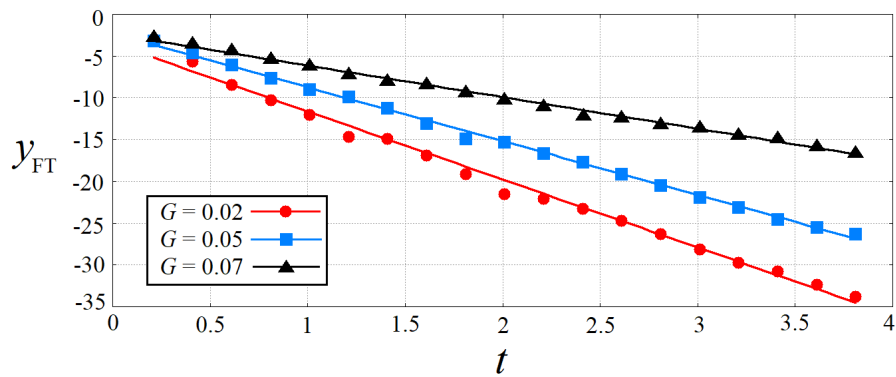


Рисунок 2.13 — Изменение со временем положения линии огибающей y_{FT} для трех значений параметра $G = 0.02$ (круги), 0.05 (квадраты) и 0.07 (треугольники). В каждом случае данные аппроксимированы линейной зависимостью.

2.2.3 Динамика вблизи реакционного фронта

Рассмотрим динамику нижней границы хемоконвективной структуры в окрестности бифуркационного значения G^* . Рисунок 2.13 иллюстрирует изменение положения потенциального барьера с течением времени для трех значений параметра G выше точки бифуркации. Видно, что по мере стремления G к бифуркационному значению G^* , положение нижней границы вихревой структуры испытывает заметные осцилляции. Это связано с тем, что вблизи точки $G \sim G^*$ огибающая кончиков пальцев испытывает большие деформации. В результате скорость изменения ее среднего положения также меняется со временем. При более высоких значениях G движение линии огибающей является практически стационарным, причем ее скорость с ростом G уменьшается. Эти наблюдения хорошо согласуются с поведением пространственной скорости реакции $R(t)$, представленным на рисунке 2.14. Как и в случае огибающей, движение жидкости в ядре пальчиковой структуры приближается к стационарному с ростом G (Рис. 2.15). Скорость движения плотной кислоты в пальце более чем на порядок превосходит скорость движения фронта. Это свидетельствует о том, что замедление жидкости в основном происходит в непосредственной близости к слою с раствором основания, где реакция протекает наиболее интенсивно.

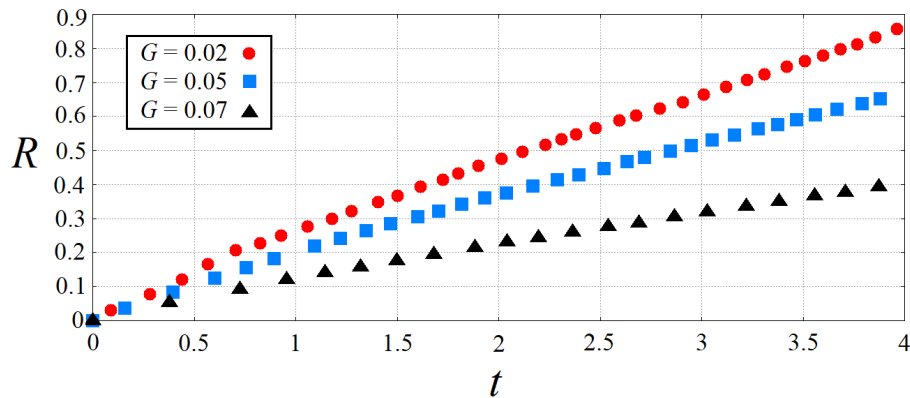


Рисунок 2.14 — Эволюция пространственной скорости реакции $R(t)$ для трех значений параметра $G = 0.02$ (круги), 0.05 (квадраты) и 0.07 (треугольники).

Обсудим теперь вторичную неустойчивость реакционного фронта, наблюдавшуюся ранее при численном моделировании. Удобнее всего проиллюстрировать данное явление с помощью пространственно-временных диаграмм. Поскольку восходящие плюмы имеют тенденцию возникать на

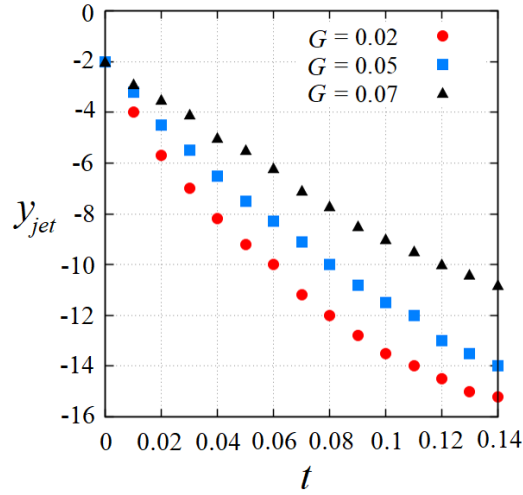


Рисунок 2.15 — Изменение со временем координаты y_{jet} максимума плотности в струе с кислотой внутри пальчиковой структуры для трех значений параметра $G = 0.02$ (круги), 0.05 (квадраты) и 0.07 (треугольники).

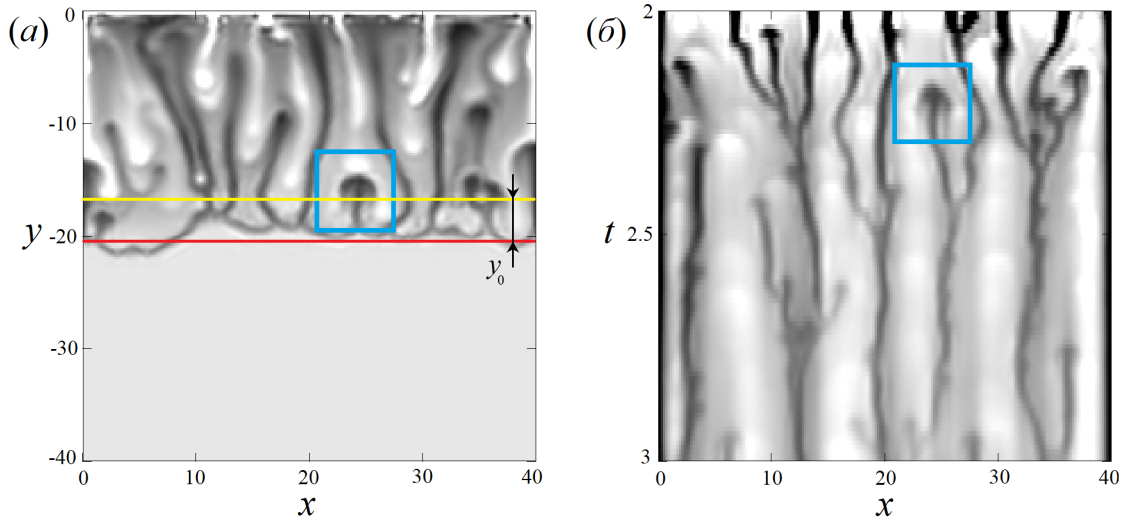


Рисунок 2.16 — Методика построения пространственно-временной диаграммы: (а) Мгновенное поле плотности при $G = 0,02$ в момент времени $t = 2.2$; (б) Пространственно-временная диаграмма в сечении поля плотности $y_{FT}(t)$, движущемся вслед за огибающей кончиков пальцев.

кончиках пальцев, будем строить пространственно-временную диаграмму в поперечном сечении вблизи нижней границы хемоконвективной структуры. Равномерное движение потенциального барьера, ограничивающего пальцы в режиме SW ($G > G^*$), позволяет построить диаграмму в сечении, которое движется вниз с той же скоростью, что и барьер (Рис. 2.16). Представленная на рисунке линия, отмечающая среднее положение кончиков пальцев (красная линия), движется вниз по закону $y_{FT}(t) = Vt$, где $V = -4$ — скорость нижней

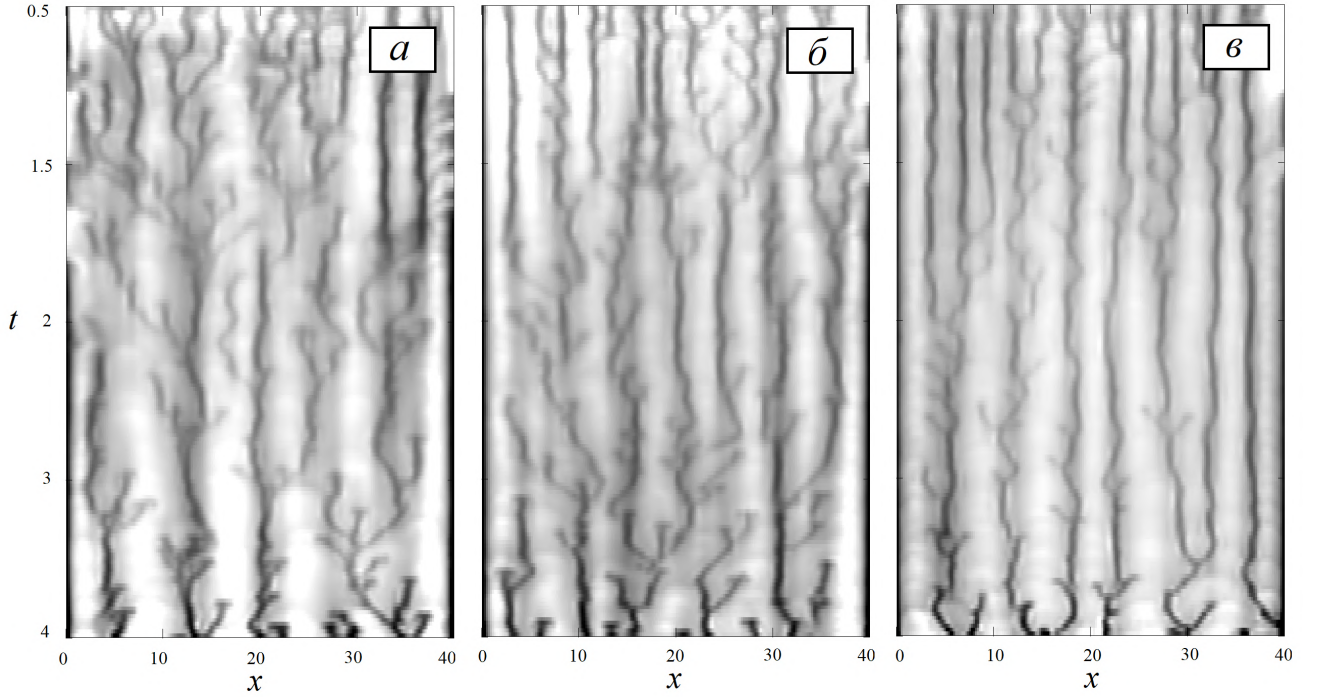


Рисунок 2.17 — Пространственно-временные диаграммы, построенные для поперечного сечения $y_{CS}(t)$ при $t \in [0.5; 4]$ для трех значений параметра $G = 0.02$ (а), 0.05 (б) и 0.07 (в). Интервал $t \in [0; 0.5]$ игнорируется, поскольку он соответствует переходной динамике, и расчет положения поперечного сечения затруднен.

границы вихревых структур (см. Рис. 2.13). Сечение, для которого строится диаграмма (желтая линия), располагается выше и движется по аналогичному закону $y_{CS}(t) = Vt + y_0$, где $y_0 = 4$ — расстояние между сечением и нижней границей. На рисунке демонстрируется одно и то же явление, наблюдаемое в координатах (x, y) в фиксированный момент времени (Рис. 2.16, а), и в координатах (x, t) при фиксированной координате y (Рис. 2.16, б). В синюю рамку обведен плюм, зарождающийся на нижней границе пальца. Хотя процесс на обоих кадрах выглядит схожим, первый график показывает мгновенную картину развития неустойчивости во всей кювете за время $t = 2.2$, в то время как диаграмма отображает все промежуточные фазы структурообразования на реакционном фронте за интервал $t \in [2, 3]$. В частности, на диаграмме наблюдается всплытие плюма до момента $t \approx 2.4$, когда он достигает правой границы пальца и «разрезает» его. Момент рождения плюма в результате вторичной неустойчивости реакционного фронта выглядит на (x, t) -диаграмме как типичная дислокация, а слияние темных линий следует интерпретировать

как уничтожение пальцев с наименьшей длиной волны путем их выталкивания вверх из плотного ряда вихревых структур.

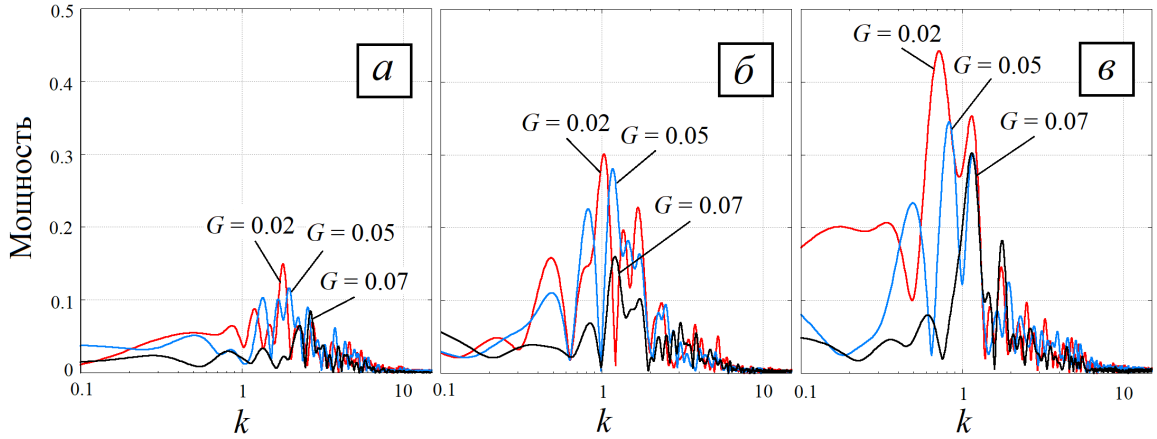


Рисунок 2.18 — Спектр мощности сигнала $\langle \rho \rangle_y(t, x)$ в последовательные моменты времени $t = 0.8$ (а), 2.0 (б) и 3.0 (в) для значений параметра $G = 0.02$ (красная линия), 0.05 (синяя линия) и 0.07 (черная линия).

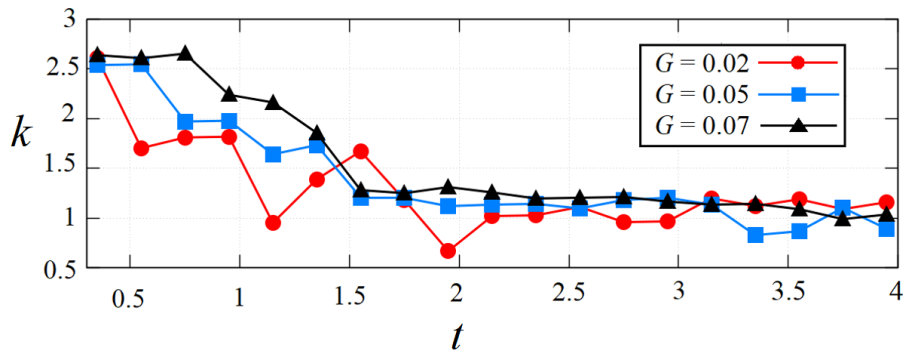


Рисунок 2.19 — Эволюция во времени ведущего волнового числа k для значений параметра $G = 0.02$ (красные круги), 0.05 (синие квадраты) и 0.07 (черные треугольники).

На рисунке 2.17 показаны (x, t) -диаграммы для трех значений параметра G . Из рисунка ясно, что динамика вторичной неустойчивости реакционного фронта включает спонтанные процессы рождения и уничтожения пальчиковых структур и их нерегулярные движения вдоль оси x . Количество дислокаций в распределении $\hat{\rho}(x, t)$ демонстрирует интенсивность процесса образования плюмов. Рассмотрение диаграмм приводит к выводу, что устойчивость вихревой структуры по отношению к возмущениям реакционного фронта повышается с ростом параметра G : для этого стоит сравнить случаи $G = 0.02$ (Рис. 2.17, а) и $G = 0.07$ (Рис. 2.17, в). Вторичная неустойчивость приводит к следующему

интересному эффекту. Как правило, рождение плюма происходит вблизи кончика пальцев, достигающих определенной (достаточно большой) длины волны. В процессе движения вверх по течению плюм делит палец на две части, что приводит к локальному уменьшению длины волны структуры. Это резко контрастирует с присущим конвективной неустойчивости огрублением структуры (непрерывным увеличением длины волны со временем). Учитывая, что граница конвективной зоны движется вниз с постоянной скоростью, процесс деления приводит к увеличению аспектного отношения вихрей.

На рисунке 2.18 приведен спектр Фурье усредненной по вертикали функции $\langle \rho \rangle_y$ в последовательные моменты времени $t = 0.8, 2, 3, 4$. Поскольку ширина пространства кюветы и, как следствие, длина получаемого сигнала существенно ограничена, в спектре наблюдается паразитная длинноволновая составляющая (левые части спектров). Также в спектре отчетливо видна хаотическая динамика, являющаяся результатом спонтанного образования плюмов (правые части спектров). Тем не менее, в каждом случае можно приблизительно выделить характерное волновое число k_1 , соответствующее основной гармонике сигнала $\langle \rho \rangle_y$. Из рисунка видно, что в начале эволюции наблюдается медленное увеличение длины волны крупномасштабной конвективной структуры. Этот факт обусловлен постепенным расширением потенциальной ямы с течением времени, в результате чего масштаб движения также увеличивается. На первый взгляд, рассматриваемая система следует стандартному сценарию огрубления структуры. На рисунке 2.19 показана временная эволюция ведущего волнового числа k_1 , для трех характерных значений параметра G . Вопреки ожидаемой тенденции к огрублению, ведущее волновое число вихревой структуры постепенно приближается к асимптотическому значению $k_1 \approx 1$. Основной причиной, по которой длина волны сохраняется приблизительно постоянной, служит рассмотренная выше вторичная неустойчивость реакционного фронта.

2.3 Сравнение с экспериментом

Вкратце изложим методику эксперимента, проведенного авторами работ [96; 168] в рассматриваемой системе реагирующих жидкостей. Кювета представляла собой вертикально ориентированную ячейку Хеле-Шоу, образо-

ванную двумя стеклянными пластинами, разделенными тонкой стеклянной прокладкой толщиной $h = 0.12$ см. Ширина полости составляла $b = 5$ см, высота $a = 10$ см. Перед каждым экспериментом в полости формировалась двухслойная система несмешивающихся жидкостей. Плотность верхнего слоя

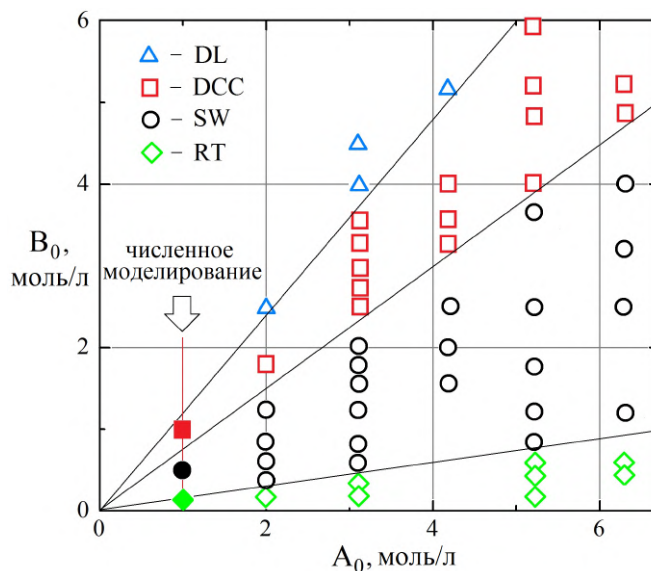


Рисунок 2.20 — Карта устойчивости на плоскости начальных концентраций растворов (A_0, B_0) . Закрашенные символы соответствуют результатам численного моделирования.

всегда была меньше плотности нижнего, чтобы исключить развитие неустойчивости Рэля – Тейлора границы раздела. Нижний слой формировался из водного раствора гидроксида натрия NaOH, концентрация которого B_0 варьировалась в диапазоне от 0.1 до 6.0 моль. Верхний слой представлял собой раствор соляной кислоты HCl в 1-пентаноле, ее концентрация A_0 варьировалась в диапазоне от 0.1 до 3.0 моль. Поскольку из-за разной растворимости концентрация кислоты в воде отличается от концентрации в органическом слое, для определенности в тексте везде указывается ее значение в воде. Неоднородности показателя преломления, вызванные вариациями концентрации реагентов и продукта реакции, визуализировались с помощью интерферометра Физо. Кроме того, поскольку характерное диффузионное время более чем на два порядка превосходит вязкое (для данной системы $Sc = 299$), изолинии концентрации оказываются замороженными в жидкость, что позволяет использовать интерференционные полосы для визуализации картины течения. Добавление в каждый слой небольшого количества универсального кислотно-основного индикатора, способного изменять цвет раствора в широком диапазоне значений pH, позволяло визуализировать пространственное распределение реагентов. Изменения

интерференционной картины и распределения pH регистрировались с помощью видеокамеры с высоким пространственно-временным разрешением. Все эксперименты проводились при комнатной температуре (23 ± 1) °C.

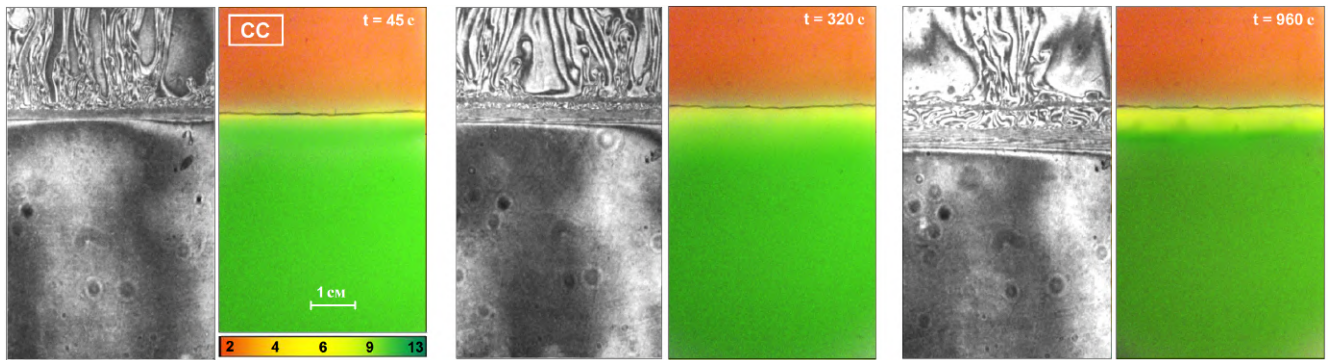


Рисунок 2.21 — Эволюция хемоконвективного движения в режиме CC при $\gamma = 0.95$. Для каждого времени представлена интерферограмма (слева) и поле pH (справа).

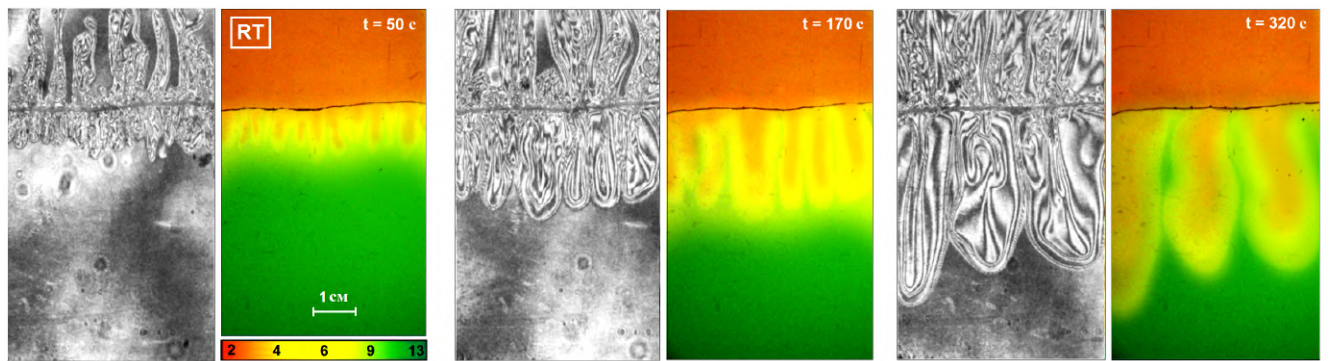


Рисунок 2.22 — Эволюция хемоконвективного движения в режиме RT при $\gamma = 0.15$. Для каждого времени представлена интерферограмма (слева) и поле pH (справа).

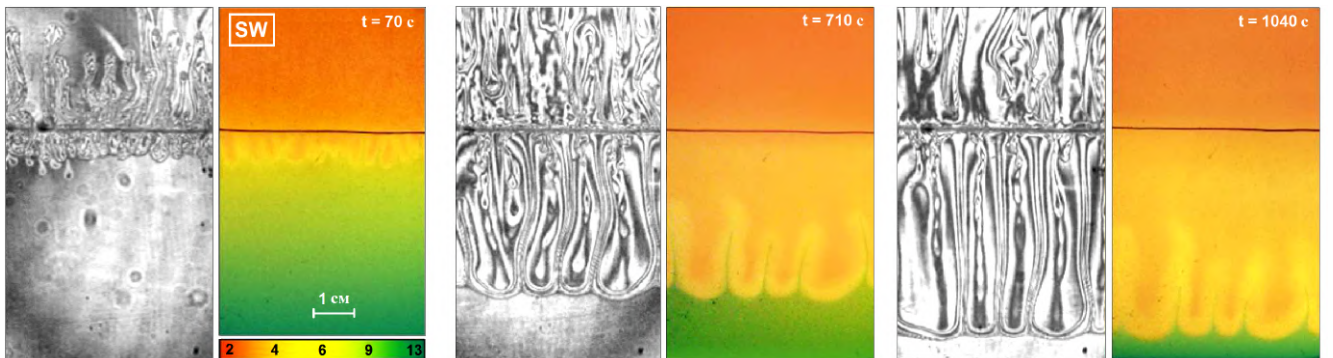


Рисунок 2.23 — Эволюция хемоконвективного движения в режиме SW при $\gamma = 0.4$. Для каждого времени представлена интерферограмма (слева) и поле pH (справа).

В подтверждение результатов численного моделирования, экспериментально наблюдаемые картины течения также позволяют выделить четыре режима развития процессов реакции – диффузии – конвекции, возникающих в нижнем слое. Области устойчивости режимов на плоскости начальных концентраций A_0 и B_0 представлены на рисунке 2.20.

Когда значение γ достаточно велико, единственным механизмом транспорта реагентов к реакционному фронту является диффузия. В этом случае в системе формируется устойчивый диффузионный слой (DL). Поскольку вещества диффундируют навстречу друг другу и скорости их диффузии различаются, по прошествии длительного времени под слоем развивается неустойчивость двойной диффузии в виде пальцев, распространяющихся вниз. Данный режим имеет целиком диффузионную природу и не рассматривается здесь подробно. При уменьшении управляющего параметра было обнаружено, что в диапазоне $0.76 < \gamma < 1.2$ часть диффузионной зоны, расположенная под межфазной поверхностью, сразу становится неустойчивой. В результате появляется ряд хемоконвективных ячеек, локализованных в пределах потенциальной ямы (Рис. 2.21). С течением времени вертикальный размер диффузионной зоны и ячеистой структуры увеличивается, что приводит к увеличению размера ячейки. Сравнивая эти наблюдения с результатом численного моделирования при $\gamma = 1$, показанным на рисунке 2.7, можно констатировать хорошее качественное и количественное согласие с экспериментом.

Дальнейшее уменьшение γ приводит к качественным изменениям в динамике системы, поскольку плотностная стратификация в системе становится глобально неустойчивой. В этом случае доминирующим механизмом переноса реагентов становится конвекция, вследствие чего скорость реакционных процессов резко возрастает. При $\gamma < 0.15$ в системе наблюдается неустойчивость Рэлея – Тейлора. Плотные пальчиковые структуры относительно быстро достигают дна кюветы, обеспечивая высокую скорость реакции (Рис. 2.22).

В диапазоне $0.15 < \gamma < 0.76$ сценарий неустойчивости меняется. Процесс также начинается с нерегулярного движения пальцев по сценарию RT, однако на некотором расстоянии от межфазной поверхности происходит их спонтанное выравнивание. На рисунке 2.23 можно наблюдать горизонтальный ряд вихревых образований, выровненных вдоль прямой линии фронта. Фронт конвективной структуры смещается вниз, что приводит к росту аспектного от-

ношения вихрей. Сравнение с результатом численного моделирования при том же γ (Рис. 2.6) также демонстрирует хорошее согласие с экспериментом.

2.4 Основные выводы по главе

В данной главе проведено теоретическое исследование хемоконвективной неустойчивости, возникающей в системе двух реагирующих растворов, помещенных в вертикальную ячейку Хеле-Шоу в поле тяжести. Разработана математическая модель явления, включающая систему уравнений реакции – диффузии – конвекции с дополнительным множителем в слагаемом Буссинеска уравнения движения. Действие данного множителя заключается в учете производства воды в зоне реакции. На основе модели предложено объяснение механизма спонтанного упорядочения конвективного движения в системе, которое наблюдалось экспериментально в работе [96]. Анализ динамики в основном состоянии реакции – диффузии позволил выделить четыре различных профиля плотности, которые отвечают четырем сценариям эволюции системы. Образование воды вблизи фронта реакции уменьшает концентрацию растворов, что приводит к формированию плотностной потенциальной ямы, локализующей движение жидкости. Структура и эволюция хемоконвективных течений исследованы при различных значениях управляющего параметра — отношения начальных концентраций растворов. Проведено параметрическое исследование системы в зависимости от величины интенсивности производства растворителя. Построена бифуркационная диаграмма, демонстрирующая явление перехода от нерегулярной пальчиковой структуры Рэлея – Тейлора к упорядоченной последовательности вихрей с растущим аспектным отношением. Для гомологического ряда солей щелочных металлов рассчитаны значения параметра, отвечающего за интенсивность производства воды. С помощью пространственно-временных диаграмм исследованы сложные перестройки фронта реакции, включающие процессы рождения плюмов, их горизонтального движения и слияния с соседними структурами. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями.

ГЛАВА 3. ХЕМОКОНВЕКЦИЯ В УСЛОВИЯХ ВРАЩЕНИЯ

В разделе 1.3 был приведен ряд недавних работ [158; 159], посвященных экспериментальному изучению хемоконвективных движений во вращающейся ячейке Хеле-Шоу. Как в смешивающихся, так и в несмешивающихся системах были обнаружены режимы, характеризующиеся пространственной локализацией вихревого движения. Наиболее интересной особенностью полученных структур является наличие азимутального сноса течения, вызванного действием силы Кориолиса. Классическая модель конвекции во вращающейся ячейке Хеле-Шоу не предсказывает этот эффект, поскольку сила Кориолиса в двумерном течении всегда оказывается равной нулю. Для разрешения этого противоречия требуется построить новую модель, которая должна непротиворечивым образом включать как соответствующие силы инерции, так и особенности геометрии Хеле-Шоу.

Для получения новых уравнений движения вращающейся жидкости в приближениях Буссинеска и Хеле-Шоу можно воспользоваться теорией возмущений, как это было сделано Обербеком для уравнений в поле тяжести [172]. Вывод соответствующих уравнений, включающих слагаемое плавучести Кориолиса, осуществляется в разделе 3.1. В разделе 3.2 проводится исследование влияния слагаемого плавучести на динамику и структуру движения жидкости в условиях реакции нулевого порядка. Выполняется последовательный анализ на основе линейной и слабонелинейной теории, а также прямого численного моделирования. В разделе 3.3 исследуется вклад центробежного поля в динамику хемоконвективных движений в системе смешивающихся растворов, реагирующих по схеме второго порядка (2.1). Вслед за авторами работ [87; 91–93; 173], посвященных исследованию данной системы в статическом и переменном поле тяжести, определяются условия устойчивости характерных режимов, структура и эволюция движений в пространственно-неоднородном инерционном поле. Основные выводы по главе представлены в разделе 3.4.

3.1 Система уравнений конвекции во вращающейся ячейке Хеле-Шоу

Приближение Буссинеска часто используется в теории конвекции для описания течений, вызванных плавучестью. Этот подход воплощает две основные идеи. Во-первых, жидкость считается несжимаемой в том смысле, что изменения ее плотности малы и могут быть вызваны только тепловым или концентрационным расширением, но не перепадом давления. Вторая идея заключается в том, что всеми изменениями свойств жидкости, за исключением плотности, можно пренебречь. Кроме того, приближение игнорирует вариации плотности всюду, за исключением слагаемых подъемной силы в уравнениях движения. Возникающие в таких условиях градиенты скорости считаются достаточно малыми, чтобы пренебречь переходом механической работы в тепло. С этой точки зрения подход Буссинеска оправдан только для задач о «слабой» конвекции, происходящей в полостях лабораторного масштаба [68]. Однако на практике это оказывается не так, поскольку масштаб задач, в которых успешно применяется подход Буссинеска, простирается от микроскопического [11] до планетарного и даже звездного [125]. Правильность используемых уравнений подтверждается колоссальным набором экспериментальных наблюдений, проведенных в XX веке. Поэтому принято считать, что, пока вариации плотности остаются малыми по сравнению с равновесным значением, приближение Буссинеска можно использовать в любой задаче, включая случаи высоких надкритичностей и даже турбулентной конвекции. Первым указанный подход предложил Обербек [172], чьи работы, по-видимому, были не знакомы Буссинеску, который сформулировал уравнения термогравитационной конвекции на основе постулатов. Работа Обербека была более фундаментальной, поскольку в ней уравнения получены в основном порядке разложения в рамках теории возмущений. Далее, следуя той же методике, получим уравнения конвекции в условиях равномерного вращения.

Сначала рассмотрим полость произвольной трехмерной формы, заполненную несжимаемой жидкостью и вращающуюся с постоянной угловой скоростью ω вокруг неподвижной оси z . Будем считать, что система вращается достаточно быстро, чтобы влияние гравитации было незначительным. Пусть жидкость характеризуется динамической вязкостью η и плотностью ρ , а полость имеет ха-

раактерный размер R . Уравнения сохранения массы и импульса для единичного объема среды будут иметь следующий вид:

$$\frac{d\rho}{dt} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.1)$$

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + 2\rho \mathbf{v} \times \boldsymbol{\omega} - \rho \boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}), \quad (3.2)$$

где $\mathbf{v}$ — скорость жидкости, p — давление. Производные по времени для удобства записаны в форме Лагранжа. Будем предполагать, что плотность жидкости меняется вблизи постоянного табличного значения ρ_0 :

$$\rho = \rho_0 + \rho', \quad (3.3)$$

где $\rho' \ll \rho_0$. Плотность может меняться по разным причинам, в числе которых неравномерный нагрев и появление в жидкости молекул другого вещества. Следуя [172], введем порядок малости:

$$\rho = \rho_0(1 + \varepsilon^3 \theta), \quad (3.4)$$

где физический смысл параметра ε раскрывается при рассмотрении конкретной задачи тепловой или концентрационной конвекции, что будет продемонстрировано в разделе 3.2. Пока же ограничимся формальным определением, чтобы сократить вычисления и не учитывать уравнения баланса для поля θ . Чтобы сформулировать задачу в безразмерной форме, введем следующие масштабы: R — длина, R/U — время, U — скорость, ρ_0 — плотность и $\rho_0 \boldsymbol{\omega} R^2$ — давление. Характерную скорость жидкости определим как

$$U = \varepsilon^{3/2} \boldsymbol{\omega} R. \quad (3.5)$$

Масштаб (3.5) означает, что энергия вращения неравномерно стратифицированной жидкости преобразуется в кинетическую, и перенос массы в основном определяется центробежной силой. Аналогичное выражение $U = \varepsilon^{3/2} \sqrt{gR}$ использовалось в оригинальной работе Обербека о конвекции в поле тяжести [172]. Уравнение (3.1) в безразмерных единицах имеет тот же вид, а (3.2) преобразуется к виду

$$Ro^2 \rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla p + \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{Gr_\omega}} \nabla^2 \mathbf{v} + 2Ro \rho \mathbf{v} \times \mathbf{e}_z - \rho \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}). \quad (3.6)$$

Безразмерные параметры в уравнении (3.6) определяются как

$$Gr_\omega = \frac{\varepsilon^3 \omega^2 R^4}{\nu^2}, \quad Ro = \frac{U}{\omega R},$$

и представляют собой вращательное число Грасгофа и число Россби.

Сначала рассмотрим трехмерные течения, для которых эффект Кориолиса существен и число Россби мало. Представим данный параметр как

$$Ro = \varepsilon^3 Ro_3 + O(\varepsilon^4). \quad (3.7)$$

Идея выбора ведущего порядка разложения в (3.7) заключается в том, чтобы получить замкнутое уравнение движения в порядке $O(\varepsilon^3)$. Также необходимо выбрать соответствующую шкалу времени для динамических процессов («быстрое» время): $\tau \equiv \varepsilon^{-3}t$. Тогда получим:

$$\frac{d\rho}{d\tau} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.8)$$

$$\varepsilon^3 Ro_3^2 \rho \frac{d\mathbf{v}}{d\tau} = -\nabla p + \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{Gr_\omega}} \nabla^2 \mathbf{v} + 2\varepsilon^3 Ro_3 \rho \mathbf{v} \times \mathbf{e}_z - \rho \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}). \quad (3.9)$$

Разложим переменные $\mathbf{v}$, p и θ в степенной ряд относительно параметра возмущения ε :

$$\mathbf{v} = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{v}_n \varepsilon^n, \quad p = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \varepsilon^n, \quad \theta = \sum_{n=0}^{\infty} \theta_n \varepsilon^n. \quad (3.10)$$

Подставляя разложения в уравнения (3.8), (3.9) и собирая члены одного порядка величины, получаем для уравнения непрерывности в ведущем порядке $O(\varepsilon^0)$:

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_0 = 0. \quad (3.11)$$

Уравнение в таком виде широко используется при моделировании естественной конвекции несжимаемой жидкости, и его дальнейшее уточнение в рамках приближения Буссинеска не требуется. Напротив, сохранение импульса (3.9) требует более подробного анализа. Запишем результат для первых трех порядков:

$$O(\varepsilon^0): \quad 0 = -\nabla p_0 - \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}), \quad (3.12)$$

$$O(\varepsilon^1): \quad 0 = -\nabla p_1, \quad (3.13)$$

$$O(\varepsilon^2): \quad 0 = -\nabla p_2. \quad (3.14)$$

Уравнение (3.12) позволяет определить гидростатическое давление p_0 , образованное центробежным полем. Последний член в уравнении является градиентом, поэтому его можно исключить из уравнения движения, соответствующим образом переопределив давление. В следующих двух порядках (3.13), (3.14) необходимо предположить $p_1 = 0$, $p_2 = 0$. Наконец, получаем

$$O(\varepsilon^3) : \quad Ro_3^2 \frac{d\mathbf{v}_0}{dt} = -\nabla p_3 + \frac{1}{\sqrt{Gr_\omega}} \nabla^2 \mathbf{v}_0 + 2Ro_3 \mathbf{v}_0 \times \mathbf{e}_z - \theta_0 \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}). \quad (3.15)$$

Уравнение движения (3.15) в сочетании с уравнением непрерывности (3.11) описывает трехмерную конвекцию при значительном влиянии силы Кориолиса и пренебрежимо малом влиянии силы тяжести. Важно отметить, что ведущее слагаемое в разложении центробежной силы является градиентом, и ее вклад в итоге определяется слагаемым буссинесковского типа, отвечающим за центробежную плавучесть. Сила Кориолиса, напротив, представлена своим основным порядком.

Рассмотрим теперь движение жидкости в цилиндрической ячейке Хеле-Шоу радиуса R и толщины h , вращающейся с постоянной угловой скоростью $\boldsymbol{\omega} = \omega \mathbf{e}_z$ (Рис. 3.1). Как и ранее в главе 2, зазор между пластинами ячейки предполагается малым: $h \ll R$. Учитывая геометрию ячейки, разложим поле $\mathbf{v}_0$

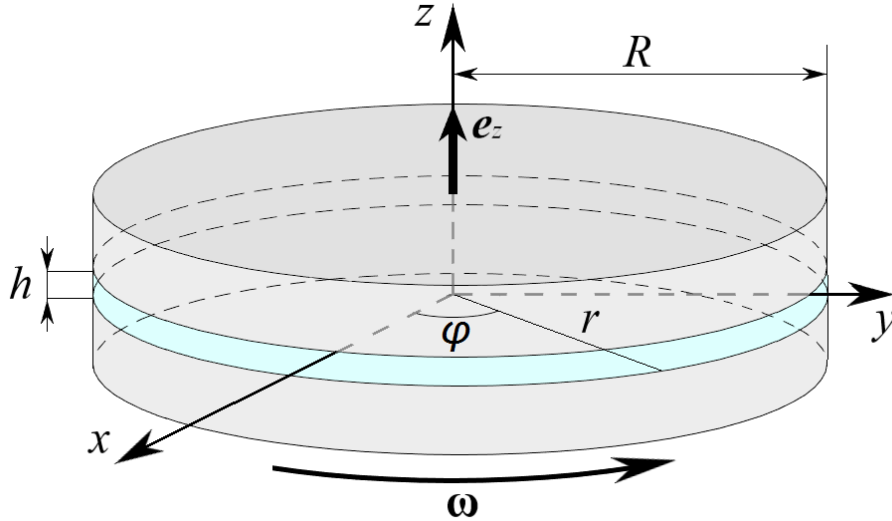


Рисунок 3.1 — Схематическое изображение вращающейся ячейки Хеле-Шоу в цилиндрических координатах.

на двухкомпонентную скорость $\mathbf{v}_{||} = (v_r, v_\phi)$, действующую в плоскости слоя,

и ортогональную составляющую v_z . В этом случае уравнения (3.11), (3.15) имеют следующий вид:

$$\nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{v}_{\parallel} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0, \quad (3.16)$$

$$Ro_3^2 \frac{d\mathbf{v}_{\parallel}}{d\tau} = -\nabla_{\parallel} p_3 + \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \nabla_{\parallel}^2 \mathbf{v}_{\parallel} + \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \frac{\partial^2 \mathbf{v}_{\parallel}}{\partial z^2} + 2Ro_3 \mathbf{v}_{\parallel} \times \mathbf{e}_z - \theta_0 \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}), \quad (3.17)$$

$$Ro_3^2 \frac{dv_z}{d\tau} = -\frac{\partial p_3}{\partial z} + \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \nabla_{\parallel}^2 v_z + \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}, \quad (3.18)$$

где $\nabla_{\parallel} \equiv (\partial/\partial r, \partial/r\partial\varphi)$. Взяв ротор (3.17), получаем следующие уравнения:

$$\nabla^2 \Psi + \Phi = 0, \quad (3.19)$$

$$Ro_3^2 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\Phi, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} \right) = \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \nabla_{\parallel}^2 \Phi + \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} - 2Ro_3 \nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{v}_{\parallel} - \frac{\partial \theta_0}{\partial \varphi}, \quad (3.20)$$

где, как и ранее, $\Phi \equiv (\nabla_{\parallel} \times \mathbf{v}_{\parallel})_z = -\nabla^2 \Psi$ — завихренность, Ψ — функция тока.

Из уравнений (3.19), (3.20) видно, что в пределе двумерной конвекции $h/R \rightarrow 0$ главный член в разложении силы Кориолиса стремится к нулю, поскольку

$$\lim_{h/R \rightarrow 0} \nabla_{\parallel} \cdot \mathbf{v}_{\parallel} = 0.$$

Отсюда следует, что уравнение движения для случая двумерных течений должно быть модифицировано. Поскольку сила Кориолиса в полостях, подобных показанной на рисунке 3.1, действует слабее, потребуем, чтобы число Россби было конечным:

$$Ro = Ro_0 + O(\varepsilon), \quad (3.21)$$

откуда в ведущем порядке $O(\varepsilon^0)$ получим

$$O(\varepsilon^0): \quad 0 = -\nabla p_0 + 2Ro_0 \mathbf{v}_0 \times \mathbf{e}_z - \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}), \quad (3.22)$$

где, в отличие от (3.12), можно исключить ведущие члены разложения обеих сил инерции, поскольку в случае двумерного течения оба члена являются градиентами. Тогда в порядке $O(\varepsilon^3)$ имеем

$$O(\varepsilon^3): \quad Ro_0^2 \frac{d\mathbf{v}_0}{d\tau_1} = -\nabla p_3 + \frac{1}{\sqrt{Gr_{\omega}}} \nabla^2 \mathbf{v}_0 + 2Ro_0 \theta_0 \mathbf{v}_0 \times \mathbf{e}_z - \theta_0 \mathbf{e}_z \times (\mathbf{e}_z \times \mathbf{r}), \quad (3.23)$$

где τ_1 обозначает «медленное» время $\varepsilon^3 t$. Итоговое уравнение (3.23) интересно тем, что в нем обе инерционные силы представлены следующими членами разложения, ответственными за эффекты плавучести. Для центробежной силы это выглядит естественно, но плавучесть, возникающая из-за силы Кориолиса, требует детального изучения.

3.2 Эффект плавучести Кориолиса

3.2.1 Математическая формулировка задачи

Чтобы подробно изучить эффект кориолисовой плавучести, появившийся в соответствующем порядке разложения уравнений движения, исследуем наиболее простую модельную ситуацию без привязки к конкретным экспериментальным исследованиям хемоконвективных течений. Для этого будем рассматривать вращающуюся ячейку Хеле-Шоу радиуса R и толщины h , представленную на рисунке 3.1. Введем для ячейки цилиндрические координаты $\{r, \varphi, z\}$. В размерной форме нелинейные уравнения, описывающие трехмерные течения вязкой несжимаемой жидкости, выглядят следующим образом (влияние гравитации не учитывается):

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0, \quad (3.24)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right) = -\nabla \hat{p} + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + 2\omega \rho \mathbf{v} \times \mathbf{e}_z + \rho \omega^2 \mathbf{r}, \quad (3.25)$$

где $\hat{p}$ — давление, $\mathbf{v} = (v_r, v_\varphi, v_z)$ — скорость.

Пусть неоднородность среды по плотности характеризуется присутствием скалярного поля A , уравнение переноса для которого имеет вид:

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A = D \nabla^2 A + Q, \quad (3.26)$$

где D — коэффициент диффузии. Поле A может являться температурой среды, либо концентрацией некоторого вещества, растворенного в жидкости. В дальнейшем для определенности будем называть A концентрацией. Тогда величина

Q определяет плотность источников вещества, генерируемого в химической реакции. Будем предполагать Q постоянной, имея в виду простейшую реакцию нулевого порядка. Граничные условия для скорости и концентрации имеют вид

$$z = \pm \frac{h}{2} : \quad \mathbf{v} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad (3.27)$$

$$r = R : \quad \mathbf{v} = 0, \quad A = 0. \quad (3.28)$$

Для замыкания системы (3.24)–(3.28) к ней необходимо добавить уравнение состояния. Учитывая несжимаемость растворителя (3.24), можно пренебречь зависимостью плотности от давления и считать, что она зависит только от концентрации. Если эта зависимость слабая, то справедливо приближение Буссинеска

$$\rho(A) = \rho_0(1 + \beta A), \quad (3.29)$$

где ρ_0 — плотность растворителя, β — коэффициент объемного расширения для компонента A . Подставляя соотношение (3.29) в уравнение движения (3.25) получаем

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p^* + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + 2\omega(1 + \beta A) \mathbf{v} \times \mathbf{e}_z + \beta A \omega^2 \mathbf{r}, \quad (3.30)$$

где ν — кинематическая вязкость растворителя, и

$$\nabla p^* = \nabla \hat{p} - \rho_0 \omega^2 \mathbf{r}.$$

С учетом результатов раздела 3.1, полученных в рамках теории возмущений, в уравнении (3.30) были сохранены оба члена разложения плотности в слагаемом Кориолиса.

Далее, исходя из предположения малости ширины зазора h , будем считать движение жидкости двумерным и примем приближение Хеле-Шоу. Как это было сделано в главе 2, воспользуемся соотношениями (2.10)–(2.12) и для скорости $\mathbf{v}_{\parallel} = \{v_r, v_{\varphi}\}$ введем квадратичную зависимость от координаты z . Ортогональную слою компоненту v_z будем считать равной нулю. Подстановка аппроксимации скорости с последующим усреднением уравнений движения по координате z сводит геометрию системы к двумерной области в полярных координатах $\{r, \varphi\}$, где уравнения принимают вид:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{6}{5}(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} - 12 \frac{\nu}{h^2} \mathbf{u} + 2\omega \beta C \mathbf{u} \times \mathbf{e}_z + \beta C \omega^2 \mathbf{r}, \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla C = D \nabla^2 C + Q. \quad (3.33)$$

Здесь $\mathbf{u} = u_r(r, \varphi), u_\varphi(r, \varphi)$, и принято обозначение $\nabla \equiv \nabla_{||}$. Кроме того, в данной формулировке ведущий член разложения силы Кориолиса внесен под знак градиента:

$$\nabla p = \nabla p^* + 2\rho_0 \omega \mathbf{u} \times \mathbf{e}_z.$$

Уравнение (3.32) имеет важное значение, поскольку оно одновременно включает два эффекта плавучести, вызванных центробежной и кориолисовой силами. В остальном оно полностью аналогично уравнению Хеле-Шоу (2.13), описывающему двумерное течение в поле тяжести. Здесь также удобно воспользоваться двухполевой записью основных уравнений (3.31)–(3.33). Условие несжимаемости (3.31) автоматически удовлетворяется функцией тока Ψ такой, что

$$u_r = \frac{1}{r} \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi}, \quad u_\varphi = -\frac{\partial \Psi}{\partial r}. \quad (3.34)$$

Для обезразмеривания уравнений примем R в качестве масштаба длины, R^2/D — времени, D/R — скорости, $12\rho_0 \nu D/h^2$ — давления и $\Theta = \sqrt{6\nu Q/\beta h^2 \omega^2}$ — концентрации. Тогда система уравнений реакции – диффузии – конвекции в приближениях Буссинеска и Хеле-Шоу примет вид:

$$\Phi + \nabla^2 \Psi = 0, \quad (3.35)$$

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5r} J(\Phi, \Psi) \right) = \nabla^2 \Phi - \frac{1}{\delta^2} \Phi + \frac{\hat{R}_\omega \hat{E} k}{Sc} \frac{1}{r} J(\Psi, C) - \hat{R}_\omega \frac{\partial C}{\partial \varphi}, \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{r} J(C, \Psi) = \nabla^2 C + 2\delta^2 \hat{R}_\omega, \quad (3.37)$$

с граничными условиями

$$r = 1 : \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0, \quad C = 0. \quad (3.38)$$

В полученную систему также вошли безразмерные параметры

$$Sc = \frac{\nu}{D}, \quad \delta = \frac{h}{2\sqrt{3}R}, \quad \hat{E}k = \frac{4\nu}{\omega R^2}, \quad \hat{R}_\omega = \frac{\beta \Theta \omega^2 R^4}{\nu D},$$

— соответственно число Шмидта, аспектное отношение ячейки Хеле-Шоу, число Экмана и центробежное число Рэлея.

Система (3.35)–(3.38) описывает нелинейную динамику двумерных течений жидкости во вращающейся ячейке Хеле-Шоу в случае, когда инерцией жидкости пренебречь нельзя. Сделаем еще одно упрощение и перейдем к пределу $\delta \rightarrow 0$ ($h/R \rightarrow 0$), в котором приближение Хеле-Шоу сводит уравнение движения к закону Дарси для фильтрации жидкости через пористую среду. Итоговая система уравнений примет вид

$$\begin{aligned} R_\omega Ek \frac{1}{r} J(C, \Psi) &= \nabla^2 \Psi - R_\omega \frac{\partial C}{\partial \varphi}, \\ \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1}{r} J(C, \Psi) &= \nabla^2 C + 2R_\omega, \\ r = 1 : \quad \Psi &= 0, \quad C = 0, \end{aligned} \quad (3.39)$$

где

$$Ek \equiv \hat{E}k/Sc, \quad R_\omega \equiv \delta^2 \hat{R}_\omega.$$

Интересно отметить, что плавучесть Кориолиса в уравнении движения по форме совпадает с адвективным членом в уравнении переноса поля C . Как известно, типичное значение отношения интенсивностей диффузии импульса и диффузии вещества для жидкости составляет $Sc \sim 10^3$, то есть движение молекул растворенного вещества определяется движением растворителя, а не диффузией. В случае процессов переноса тепла этот эффект не столь выражен, но остается сильным, что определяется типичными значениями числа Прандтля для жидкостей ($Pr \sim 10$). Таким образом, нелинейный член в уравнении переноса вещества или тепла играет ключевую роль, поскольку во многом именно он определяет динамику этих полей. Тот факт, что кориолисова плавучесть в уравнении движения имеет такую же нелинейную структуру, свидетельствует об усилении влияния описанного эффекта в течениях Хеле-Шоу. Новое слагаемое также сохраняет основное свойство эффекта Кориолиса, включаясь только тогда, когда жидкость приходит в движение.

Модель Дарси (3.39) для описания течения жидкости в пористых средах справедлива при условии, что средняя скорость медленно меняется в пространстве. Однако во многих случаях это условие не выполняется. Например, это может быть связано с резким изменением свойств жидкости при наличии поверхности раздела в системе, что требует правильной формулировки граничных условий для скорости. Самый простой способ исправить эту неадекватность

модели — добавить член, предложенный Бринкманом [174]. Более сложная коррекция заключается в добавлении конкретной формы инерционного члена в уравнение движения, как предложено в [97; 175; 176]. Строго говоря, при выборе модели необходимо сравнивать ширину зазора h ячейки Хеле-Шоу с характерным размером неустойчивости H , которая развивается в ячейке. Модель Дарси справедлива, когда зазор ячейки мал по сравнению с этой характерной длиной ($h/H \ll 1$). Случай полностью трехмерных течений, которые описываются уравнением Навье-Стокса, получается в противоположном пределе ($h/H \gg 1$). Использование уравнения (3.36) позволяет охватить оба предела и дать хорошее приближение в промежуточном диапазоне толщин [175]. В настоящем разделе будет рассматриваться неустойчивость с длиной волны, сравнимой со всей ячейкой Хеле-Шоу $H \approx R$. В этом случае использование уравнения (3.36) излишне, и можно воспользоваться моделью Дарси (3.39).

3.2.2 Линейный анализ устойчивости равновесия

Задача (3.39) допускает стационарное решение, при котором жидкость находится в состоянии механического равновесия. Будем называть это состояние основным. Полагая в уравнениях $\Psi = 0$, можно видеть, что поле концентрации осесимметрично $C_0 = C_0(r)$ и удовлетворяет уравнению

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dC_0}{dr} \right) = -2R_\omega,$$

с граничным условием $C_0 = 0$ при $r = 1$. Его решением служит функция

$$C_0(r) = \frac{1}{2} R_\omega (1 - r^2). \quad (3.40)$$

Рассмотрим задачу о возмущениях равновесия (3.40). Представим поля функции тока и концентрации в виде

$$\begin{Bmatrix} \Psi(r, \varphi, t) \\ C(r, \varphi, t) \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} 0 \\ C_0(r) \end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix} \psi(r, \varphi, t) \\ c(r, \varphi, t) \end{Bmatrix}, \quad (3.41)$$

где ψ , c — в общем случае конечные возмущения. Подставляя (3.41) в (3.39), получим задачу для возмущений функции тока и концентрации:

$$R_\omega Ek \frac{1}{r} J(c, \psi) = \nabla^2 \psi - R_\omega \frac{\partial c}{\partial \varphi} + R_\omega^2 Ek \frac{\partial \psi}{\partial \varphi},$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1}{r} J(c, \psi) = \nabla^2 c + R_\omega \frac{\partial \psi}{\partial \varphi}, \quad (3.42)$$

$$r = 1 : \quad \psi = 0, \quad c = 0.$$

В соответствии с линейной теорией устойчивости, в настоящем разделе будем считать возмущения малыми и линеаризуем уравнения (3.42) вблизи основного состояния (3.40). Полагая в рамках данного приближения $\{\psi, c\} \sim e^{\lambda t}$, получим

$$\begin{aligned} \nabla^2 \hat{\psi} - R_\omega \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} + R_\omega^2 Ek \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} &= 0, \\ \nabla^2 \hat{c} + R_\omega \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} - \lambda \hat{c} &= 0, \end{aligned} \quad (3.43)$$

$$r = 1 : \quad \psi = 0, \quad c = 0.$$

Задача (3.43) определяет дискретный спектр нормальных мод, возникающих в круговой области. Нахождение спектра для конкретной области предполагает решение краевой задачи. Тем не менее, некоторые универсальные его свойства, не зависящие от геометрии задачи, можно установить, анализируя только структуру определяющих уравнений [68]. С этой целью наряду с решением $\{\psi, c\}$ введем комплексно сопряженное решение $\{\psi^*, c^*\}$ и определим скалярное произведение в виде

$$\langle f, g \rangle = \int f(r, \varphi) g(r, \varphi) r dr d\varphi,$$

где интегрирование выполняется по двумерной области в полярных координатах. Умножим уравнения (3.43) на ψ^* и c^* соответственно. С учетом граничных условий можно записать

$$\langle \hat{\psi}^*, \nabla^2 \hat{\psi} \rangle = - \langle |\nabla \hat{\psi}|^2 \rangle, \quad \langle \hat{c}^*, \nabla^2 \hat{c} \rangle = - \langle |\nabla \hat{c}|^2 \rangle,$$

после чего получим

$$- \langle |\nabla \hat{\psi}|^2 \rangle - R_\omega \left\langle \hat{\psi}^*, \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} \right\rangle + R_\omega^2 Ek \left\langle \hat{\psi}^*, \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} \right\rangle = 0, \quad (3.44)$$

$$- \langle |\nabla \hat{c}|^2 \rangle + R_\omega \left\langle \hat{c}^*, \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} \right\rangle - \lambda \langle \hat{c}^2 \rangle = 0. \quad (3.45)$$

Вычитая из этих равенств комплексно сопряженные, найдем соотношение

$$\lambda - \lambda^* = \frac{R_\omega^2 Ek \left\langle \hat{\psi}^*, \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} \right\rangle}{\langle |\hat{c}|^2 \rangle}, \quad (3.46)$$

из которого при условии $Ek = 0$ следует действительность инкремента λ и, соответственно, монотонность возмущений. Таким образом, присутствие силы Кориолиса наполняет спектр колебательными возмущениями. Складывая (3.44) и (3.45) с комплексно сопряженными, получим

$$\frac{\lambda + \lambda^*}{2} \equiv \lambda_r = -\frac{\langle |\nabla \hat{c}|^2 \rangle}{\langle |\hat{c}|^2 \rangle} + R_\omega \frac{\left\langle \hat{c}^*, \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} \right\rangle + \left\langle \hat{c}, \frac{\partial \hat{\psi}^*}{\partial \varphi} \right\rangle}{2 \langle |\hat{c}|^2 \rangle}. \quad (3.47)$$

Левая часть этого равенства представляет собой действительную часть инкремента λ_r , которая определяет скорость роста возмущений. Если полость не вращается ($R_\omega = 0$), то система абсолютно устойчива $\lambda_r < 0$. С ростом скорости вращения система пороговым образом теряет устойчивость при критическом значении числа Рэлея, которое определяется из условия равенства нулю правой части уравнения (3.47).

Теперь рассмотрим свойства спектра нейтральных монотонных возмущений ($\lambda = 0$) для конкретного случая круговой области. Для простоты будем считать, что эффект Кориолиса в данном приближении не проявляется $Ek = 0$. Тогда задача (3.43) примет вид

$$\begin{aligned} \nabla^2 \hat{\psi} - R_\omega \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} &= 0, \\ \nabla^2 \hat{c} + R_\omega \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} &= 0, \end{aligned} \quad (3.48)$$

$$r = 1 : \quad \psi = 0, \quad c = 0.$$

Симметрия уравнений (3.48) позволяет сделать важное заключение относительно их решения: если данной системе удовлетворяет пара функций $\{\psi, c\}$, то пара $\{c, -\psi\}$ также будет ей удовлетворять. Кроме того, исходная нелинейная задача (3.42) инвариантна относительно непрерывной группы вращений $SO(2)$. Эта симметрия приводит к однопараметрическому семейству решений, каждое из которых получается из другого поворотом системы вокруг оси z . Этот вывод справедлив как для стационарных, так и для нестационарных решений (3.42).

Таким образом, критические движения и соответствующие им значения числа Рэлея R_ω оказываются вырождены двукратно.

Систему (3.48) можно привести к более компактному виду путем введения комплексной функции

$$\xi(r, \varphi) = \hat{\psi}(r, \varphi) + i\hat{c}(r, \varphi),$$

что сводит задачу о критических движениях к отысканию собственных значений оператора

$$\nabla^2 \xi + iR_\omega \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} = 0, \quad \xi(1, \varphi) = 0. \quad (3.49)$$

Решением данной задачи, не обращающимся в бесконечность при $r = 0$, служит

$$\xi(r, \varphi) = \alpha J_n \left(r \sqrt{n R_\omega} \right) e^{-in\varphi}, \quad (3.50)$$

где n — азимутальное волновое число, $J_n(f)$ — функция Бесселя порядка n , и α — некоторая константа. Спектр собственных значений вычисляется из условия разрешимости

$$J_n \left(r \sqrt{n R_\omega^{(n,l)}} \right) = 0.$$

где индекс l обозначает радиальное волновое число, а $R_\omega^{(n,l)}$ — критическое число Рэлея моды (n, l) .

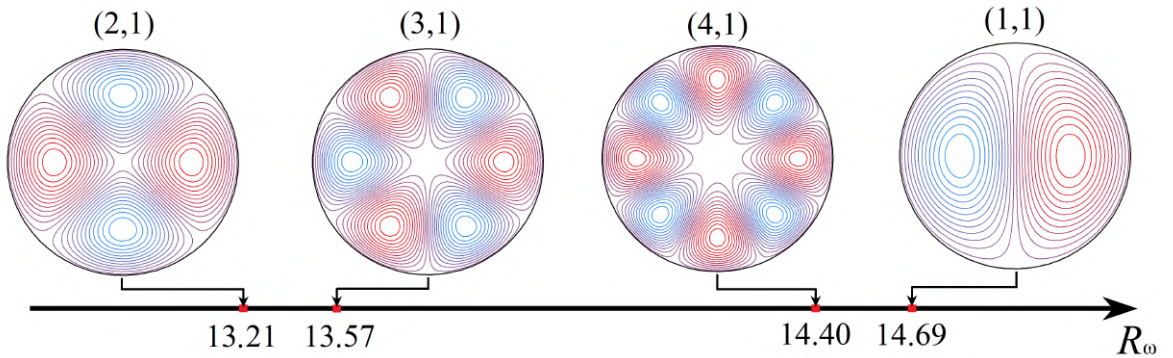


Рисунок 3.2 — Нейтральные возмущения функции тока для наиболее опасных конвективных мод без учета эффекта Кориолиса ($Ek = 0$).

Исследуя нули функции Бесселя, видим, что наиболее «опасной» является мода $(2, 1)$, которая сменяет равновесие при наименьшем значении числа Рэлея $R_\omega = 13.21$. По мере увеличения числа Рэлея следующей возбуждается мода $(3, 1)$, за ней следует мода $(4, 1)$ и т. д. На рисунке 3.2 показаны критические возмущения функции тока и концентрации для четырех наиболее опасных мод. Стоит

отметить, что мода $(0, 1)$ абсолютно устойчива при любом числе Рэлея. Этот вывод справедлив для всех конвективных мод вида $(0, n)$. Рост азимутального числа n критического возмущения с ростом числа Рэлея происходит гораздо быстрее, чем рост радиального числа l . Для сравнения можно привести данные об устойчивости мод с волновым числом $l = 2$. Мода $(3, 2)$ теряет устойчивость при $R_\omega = 31.75$; мода $(2, 2)$ нейтральна при $R_\omega = 35.45$; за ней следует мода $(1, 2)$, теряющая устойчивость при $R_\omega = 49.22$. Таким образом, в достаточно широком диапазоне R_ω от 13.21 до 31.75 сосуществуют только моды $(n, 1)$.

3.2.3 Ветвление решений вблизи порога конвекции

Рассмотрим вопрос о ветвлении решений вблизи точки первой бифуркации $R_\omega \approx R_{\omega 0}$, где механическое равновесие жидкости сменяется конвективным движением. Для анализа слабонелинейных решений воспользуемся методом многих временных масштабов. Этот метод позволяет находить определяющие уравнения на медленном многообразии, которое всегда возникает в окрестности бифуркации. Следуя идее метода, будем искать решение задачи (3.42) в виде разложений по малым отклонениям от основного состояния:

$$\psi = \varepsilon \psi_1 + \varepsilon^2 \psi_2 + O(\varepsilon^3),$$

$$c = \varepsilon c_1 + \varepsilon^2 c_2 + O(\varepsilon^3),$$

$$R_\omega = R_{\omega 0} + \varepsilon R_{\omega 1} + \varepsilon^2 R_{\omega 2} + O(\varepsilon^3), \quad (3.51)$$

$$Ek = \varepsilon Ek_1 + \varepsilon^2 Ek_2 + O(\varepsilon^3),$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t_1} + \varepsilon^2 \frac{\partial}{\partial t_2} + O(\varepsilon^3),$$

где $t_n \equiv \varepsilon^n t$ обозначает иерархию медленных времен, а малый параметр ε характеризует степень надкритичности

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{R - R_{\omega 0}}{R_{\omega 2}}}.$$

Подставляя (3.51) в (3.42) и собирая слагаемые одного порядка, получим в порядке $O(\varepsilon)$ краевую задачу:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \psi_1 - R_{\omega 0} \frac{\partial c_1}{\partial \varphi} &= 0, \\ \nabla^2 c_1 + R_{\omega 0} \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} &= 0,\end{aligned}\tag{3.52}$$

$$r = 1 : \quad \psi_1 = 0, \quad c_1 = 0,$$

совпадающую с задачей о критических возмущениях (3.48). В следующем порядке $O(\varepsilon^2)$ имеем:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \psi_2 - R_{\omega 0} \frac{\partial c_2}{\partial \varphi} &= R_{\omega 1} \frac{\partial c_1}{\partial \varphi} - R_{\omega 0}^2 E k_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}, \\ \nabla^2 c_2 + R_{\omega 0} \frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} &= \frac{\partial c_1}{\partial t_1} - R_{\omega 1} \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} + \frac{1}{r} J(c_1, \psi_1),\end{aligned}\tag{3.53}$$

$$r = 1 : \quad \psi_2 = 0, \quad c_2 = 0.$$

И, наконец, в порядке $O(\varepsilon^3)$:

$$\begin{aligned}\nabla^2 \psi_3 - R_{\omega 0} \frac{\partial c_3}{\partial \varphi} &= R_{\omega 2} \frac{\partial c_1}{\partial \varphi} - R_{\omega 0} E k_2 \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi}, \\ \nabla^2 c_3 + R_{\omega 0} \frac{\partial \psi_3}{\partial \varphi} &= \frac{\partial c_1}{\partial t_2} + \frac{\partial c_2}{\partial t_1} - R_{\omega 2} \frac{\partial \psi_1}{\partial \varphi} - R_{\omega 1} \frac{\partial \psi_2}{\partial \varphi} + \frac{1}{r} J(c_1, \psi_2) + \frac{1}{r} J(c_2, \psi_1),\end{aligned}\tag{3.54}$$

$$r = 1 : \quad \psi_3 = 0, \quad c_3 = 0.$$

С учетом симметрии линейной системы (3.52), ее решение можно искать в виде

$$\psi_1(t, r, \varphi) = a(t) \hat{\psi}(r, \varphi) + b(t) \hat{c}(r, \varphi),$$

$$c_1(t, r, \varphi) = a(t) \hat{c}(r, \varphi) - b(t) \hat{\psi}(r, \varphi),$$

где a и b — амплитуды, зависящие от медленных времен, а ψ и c определяются выражением (3.50). В правых частях уравнений высших порядков появляются слагаемые, возмущающие линейную задачу. Зададим скалярное произведение двух произвольных векторных функций в следующем виде:

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \sum_i \langle A_i, B_i \rangle.$$

Легко показать, что оператор (3.52) является самосопряженным [177]. Поэтому условие разрешимости задач (3.53) и (3.54) можно сформулировать в виде ортогональности их правых частей решениям линейной задачи в смысле введенного скалярного произведения. Применительно к (3.53) это приводит к системе

$$\begin{aligned}\langle \hat{c}^2 \rangle \frac{da}{dt_1} &= -2R_{\omega 1} \left\langle \hat{\psi}, \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} \right\rangle a + R_{\omega 0}^2 Ek_1 \left\langle \hat{\psi}, \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} \right\rangle b, \\ \langle \hat{\psi}^2 \rangle \frac{db}{dt_1} &= -2R_{\omega 1} \left\langle \hat{\psi}, \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} \right\rangle b - R_{\omega 0}^2 Ek_1 \left\langle \hat{\psi}, \frac{\partial \hat{c}}{\partial \varphi} \right\rangle a,\end{aligned}$$

которая оказывается линейной. Полагая $R_{\omega 1} = 0$, $Ek_1 = 0$, $d/dt_1 = 0$, представим ее решение в виде

$$\psi_2 = (a^2 + b^2)\theta, \quad c_2 = (a^2 + b^2)\sigma.$$

Повторяя процедуру для системы (3.54) в третьем порядке, получим нелинейные амплитудные уравнения

$$\frac{da}{d\tau} = (R_{\omega}^* - a^2 - b^2)a - Ek^*b, \quad (3.55)$$

$$\frac{db}{d\tau} = (R_{\omega}^* - a^2 - b^2)b + Ek^*a, \quad (3.56)$$

где

$$\begin{aligned}R_{\omega}^* &\equiv 2R_{\omega 2} \left\langle \hat{c}, \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} \right\rangle, \quad Ek^* \equiv Ek_2 R_{\omega 0} \left\langle \hat{c}, \frac{\partial \hat{\psi}}{\partial \varphi} \right\rangle, \\ \tau &\equiv \frac{t_2}{\langle \hat{c}^2 \rangle}, \quad \left\langle \frac{1}{r} \hat{\psi}, J(\theta, \sigma) \right\rangle = -1.\end{aligned}$$

Опишем нетривиальные решения амплитудных уравнений (3.55), (3.56). Если пренебречь эффектом Кориолиса, то из центральной неподвижной точки $(0, 0)$ с двукратно вырожденным простым собственным значением ответвляется однопараметрическое семейство устойчивых аттракторов, задаваемых уравнением

$$a^2 + b^2 = R_{\omega}^*,$$

как показано на рисунке 3.3, а. Появление цикла равновесий обусловлено наличием симметрии $SO(2)$. Каждая неподвижная точка в семействе соответствует конвективному движению, слегка смещенному вдоль направления вращения. Поэтому все члены семейства обладают идентичными свойствами устойчивости. Цикл равновесий ответвляется пороговым образом при $R_{\omega}^* = 0$ ($R_{\omega} =$

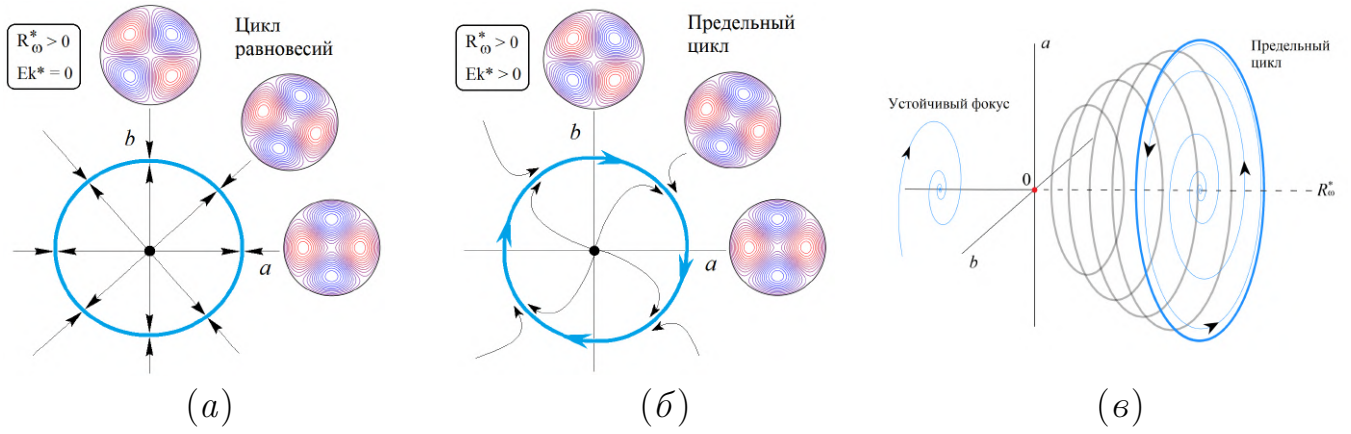


Рисунок 3.3 — Динамика слабонелинейных решений в окрестности первой точки бифуркации: (а) Ветвь однопараметрического семейства устойчивых стационарных состояний при $R_\omega > R_{\omega 0}$, $Ek = 0$; (б) Устойчивый предельный цикл при $R_\omega > R_{\omega 0}$, $Ek \neq 0$; (в) Диаграмма сверхкритической бифуркации Хопфа.

$R_{\omega 0}$). Если учесть эффект Кориолиса, то цикл равновесий переходит в устойчивый предельный цикл при сколь угодно малом значении числа Экмана (Рис. 3.3, б). Знак этого числа определяет направление вращения конвективной структуры вокруг оси как целого. При этом изменение знака угловой скорости не влияет на число Рэлея, так как оно возводится в квадрат. Постепенное увеличение R_ω^* при фиксированном значении Ek^* приводит к сверхкритической бифуркации Хопфа (Рис. 3.3, в).

3.2.4 Результаты численного исследования

Для решения задачи (3.42) использовался метод конечных разностей, основная идея которого описана в разделе 2.1 предыдущей главы. Единственное отличие состоит в том, что теперь пространственные операторы аппроксимируются центральными разностями на равномерной сетке в полярных координатах. Особенность в начале координат устраняется путем усреднения уравнений по углу. Как и ранее, в ходе решения использовался ряд сеток с различным разрешением. Представленные ниже численные результаты получены на сетке 61×361 , которая дает результат в пределах 3% относительной погрешности значения, к которому сходится функция тока при дальнейшем сгущении.

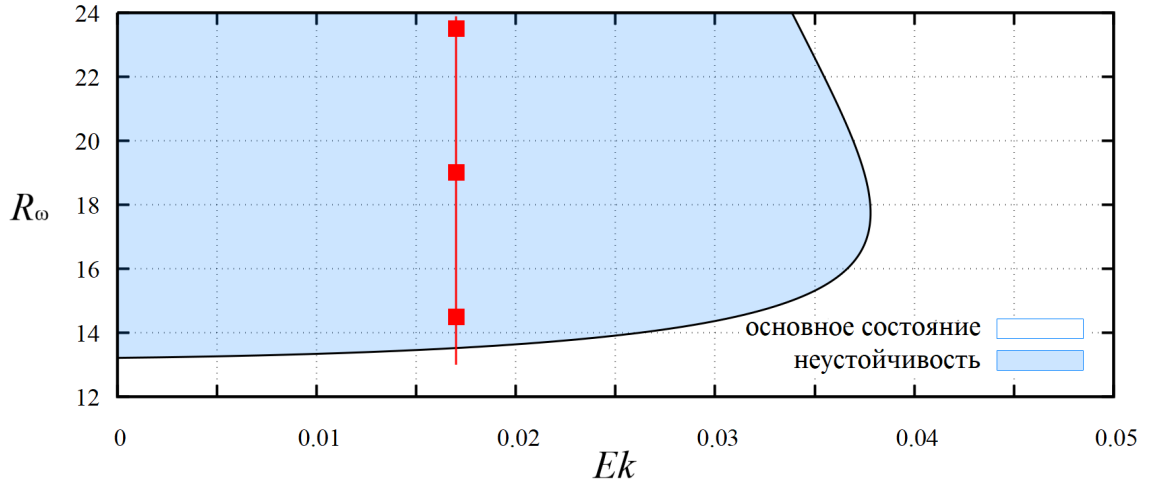


Рисунок 3.4 — Нейтральная кривая для бифуркации Хопфа в плоскости параметров (R_ω, Ek) .

Рассмотрим некоторые результаты численных экспериментов, иллюстрирующие нелинейную динамику рассматриваемой системы. На рисунке 3.4 показана область неустойчивости в плоскости параметров R_ω и Ek . Можно видеть, что эффект Кориолиса существенно стабилизирует состояние механического равновесия. Область неустойчивости имеет форму мешка, ограниченного нейтральной кривой бифуркации Хопфа. Минимальное значение числа Рэлея, при котором начинается конвекция, равно $R_\omega = 13.21$ ($Ek = 0$). Если $Ek > 0.038$, то основное состояние системы абсолютно устойчиво, поскольку все возмущения затухают. Для исследования нелинейной динамики системы в области неустойчивости, закрашенной на рисунке 3.4, сделано несколько горизонтальных и вертикальных сечений этой области. Рассмотрим характерное вертикальное сечение области неустойчивости линией $Ek = 0.017$.

На рисунке 3.5 приводится спектр мощности и фазовый портрет конвективного режима, полученный при значении числа Рэлея $R_\omega = 14.5$ (нижняя точка на рисунке 3.4). При пересечении нейтральной кривой возникает 1-Т предельный цикл. В нижней точке рисунка 3.4 конвективный режим является периодическим. Таким образом, численное моделирование подтверждает вывод слабонелинейного анализа о возникновении колебательной конвекции при произвольно малом значении числа Экмана. Предельный цикл включает динамическую смену состояний однопараметрического семейства. Справа на рисунке 3.5 приводятся поля возмущений концентрации в последовательные моменты времени. Рисунок 3.6 демонстрирует соответствующие им поля

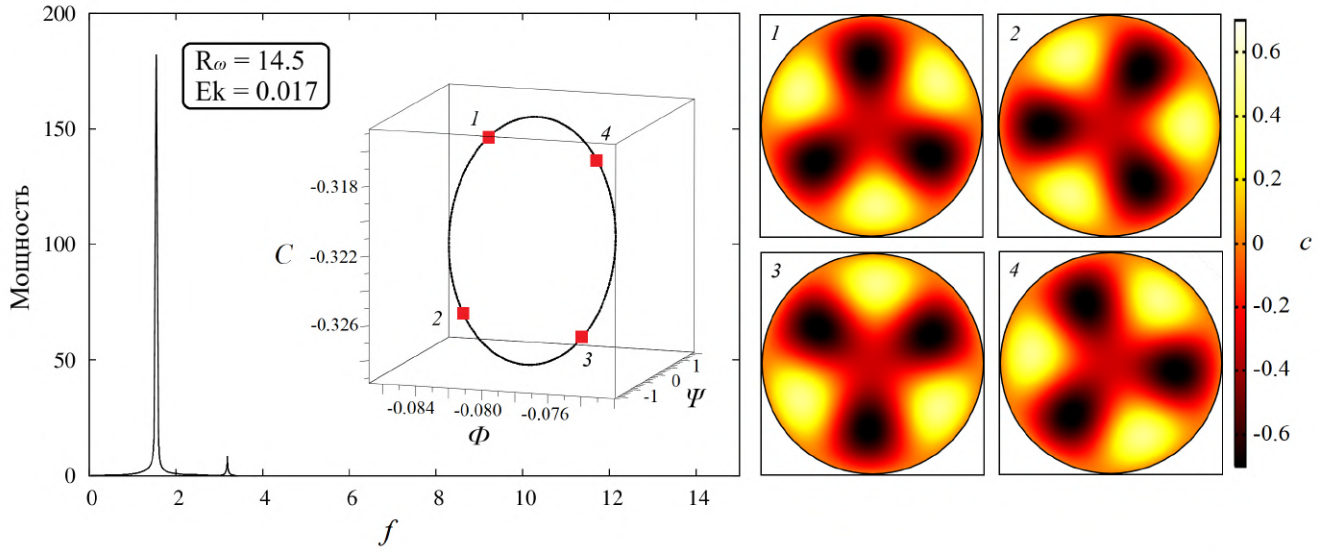


Рисунок 3.5 — Спектр мощности и фазовый портрет системы для значений параметров $Ek = 0.017$, $R_\omega = 14.5$.

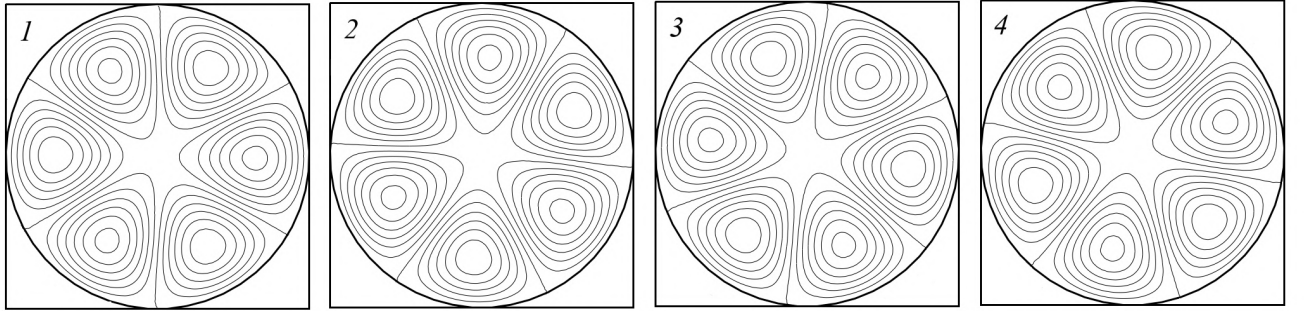


Рисунок 3.6 — Поля возмущений функции тока для значений параметров $Ek = 0.017$, $R_\omega = 14.5$ в последовательные моменты времени, соответствующие точкам 1 – 4 аттрактора (Рис. 3.5).

возмущений функции тока. Полость вращается против часовой стрелки в соответствии с правилом правого винта, которое применяется к схеме на рисунке 3.1.

С ростом угловой скорости по мере увеличения R_ω в системе происходит вторая бифуркация Хопфа, вследствие чего от предельного цикла ответвляется двухчастотный тор. На рисунке 3.7 можно видеть появление резонансного 7-Т цикла на торе и соответствующую структуру течения, изображаемую полями возмущения концентрации. На рисунке 3.8 приводятся поля возмущений функции тока в данном периодическом режиме. Отметим, что количество наблюдаемых вихрей как в режиме 1-Т цикла, так и в режиме 7-Т цикла совпадает с количеством вихрей моды $(3, 1)$. Согласно результатам линейного анализа, проведенного без учета силы Кориолиса, данная мода наблюдается вплоть до

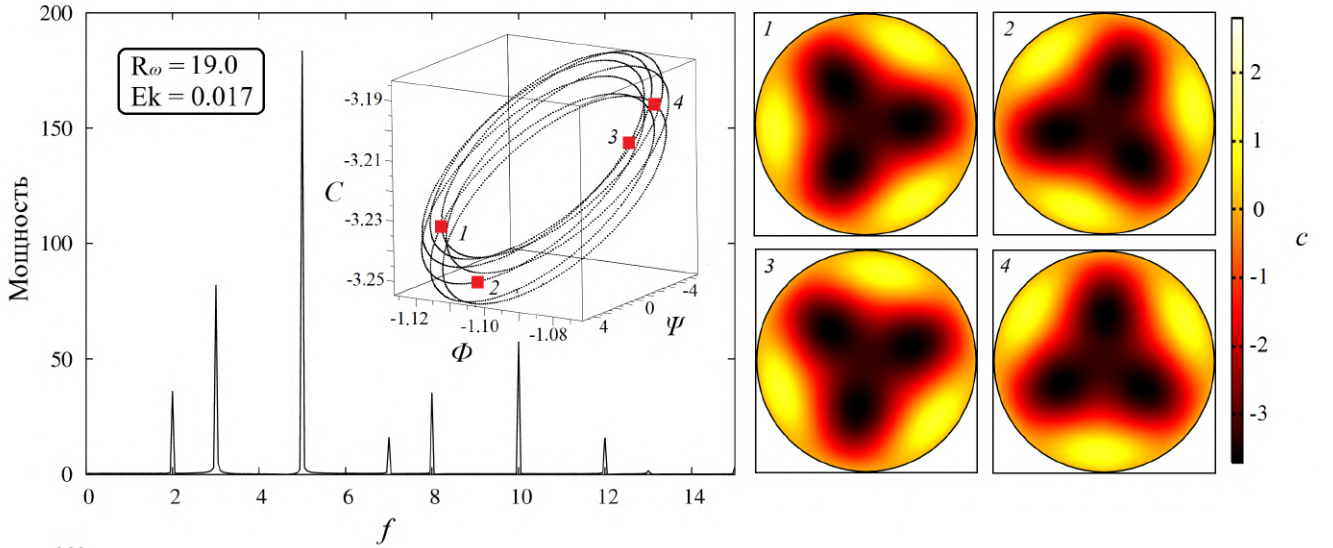


Рисунок 3.7 — Спектр мощности и фазовый портрет системы для значений параметров $Ek = 0.017$, $R_\omega = 19.0$.

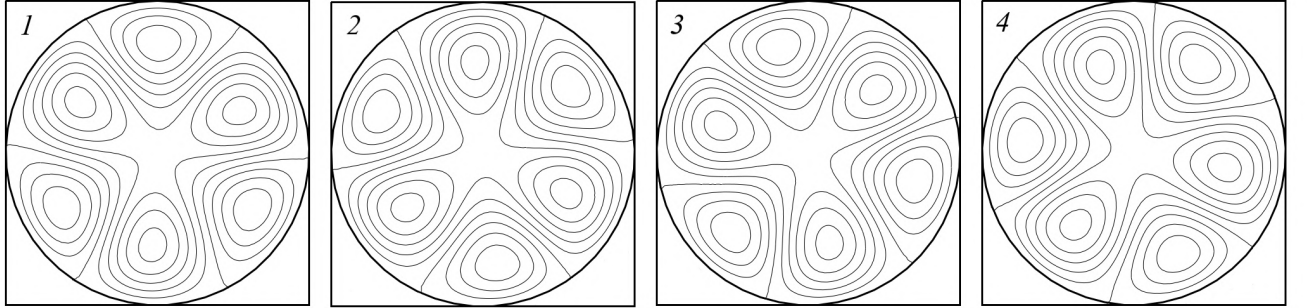


Рисунок 3.8 — Поля возмущений функции тока для значений параметров $Ek = 0.017$, $R_\omega = 19.0$ в последовательные моменты времени, соответствующие точкам 1 – 4 аттрактора (Рис. 3.7).

$R_\omega = 14.4$ (Рис. 3.2). Это обстоятельство также свидетельствует в пользу эффекта стабилизации при $Ek \neq 0$.

При дальнейшем увеличении числа Рэлея наблюдается переход к хаотической конвекции через сложную последовательность бифуркаций тора. Например, на рисунке 3.9 приведен фазовый портрет и спектр мощности хаотического аттрактора тороидального типа и соответствующие ему поля возмущений концентрации при значениях управляющих параметров $R_\omega = 23.7$, $Ek = 0.017$. Рисунок 3.10 иллюстрирует поля возмущений функции тока в данном режиме. На рисунке можно видеть, что хаотичность течения главным образом проявляется в самопроизвольном рождении и исчезновении вихрей: мода $(3,1)$ конкурирует с модой $(2,1)$.

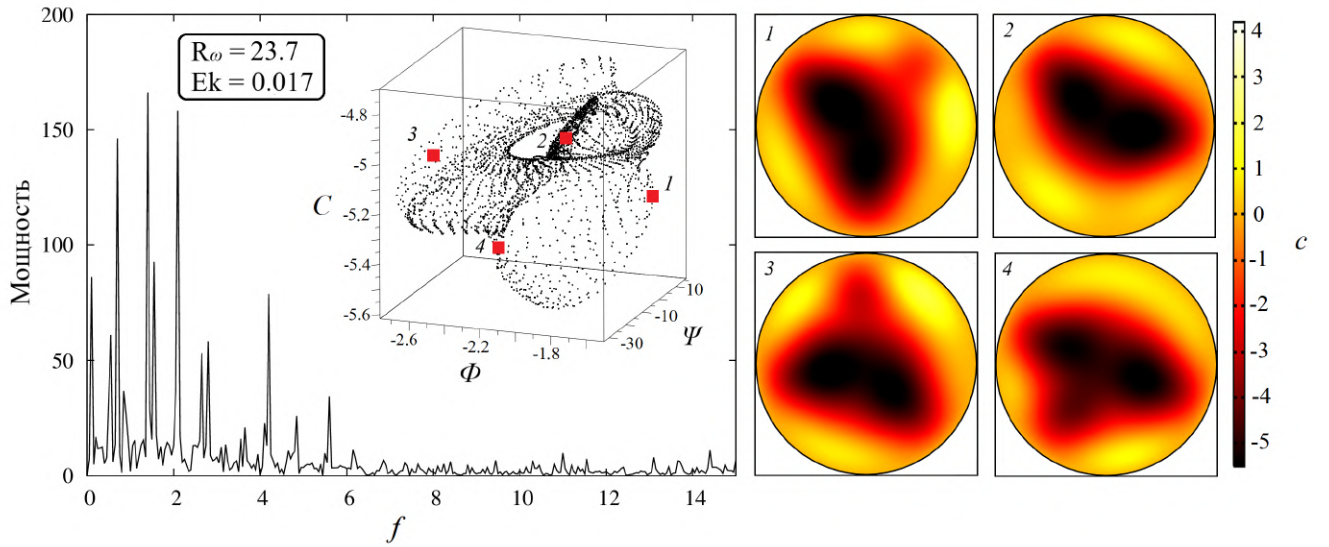


Рисунок 3.9 — Спектр мощности и фазовый портрет системы для значений параметров $Ek = 0.017$, $R_\omega = 23.7$.

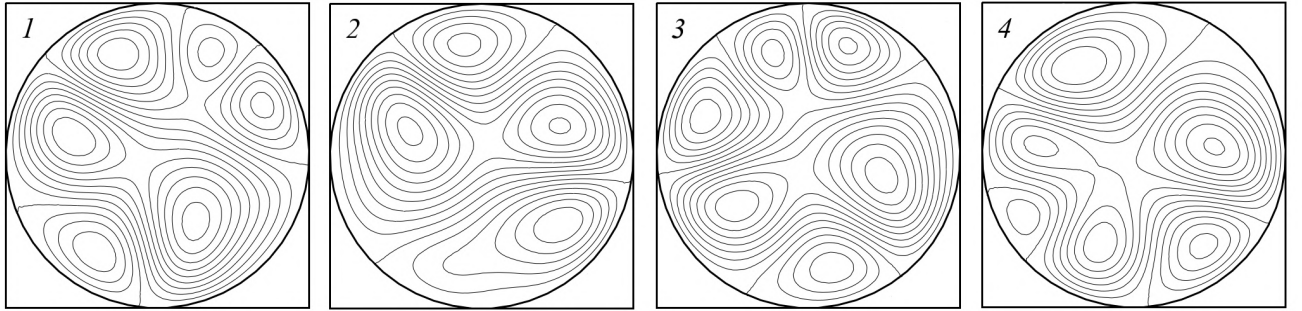


Рисунок 3.10 — Поля возмущений функции тока для значений параметров $Ek = 0.017$, $R_\omega = 23.7$ в последовательные моменты времени, соответствующие точкам 1 – 4 аттрактора (Рис. 3.9).

При достаточно больших числах Экмана можно наблюдать появление сдвиговых неоднородностей в структуре вихрей, связанной с ростом влияния силы Кориолиса при движении жидкости к периферии кюветы. Данный эффект демонстрируется на рисунке 3.11, где приведена эволюция полей возмущений концентрации и функции тока для значений управляющих параметров $Ek = 0.025$ и $R_\omega = 20$, соответствующих достаточно высокой надкритичности. Растущее влияние кориолисовой плавучести обусловлено как скоростью радиального движения, так и перепадом плотностей. При управлении течением неоднородной жидкости в условиях геометрии Хеле-Шоу этот эффект может быть важен, поскольку именно в ней он проявляется в полной мере.

Интересно отметить одну особенность рассматриваемой задачи, отличающую ее от большинства классических задач о вращении жидкости. Управ-

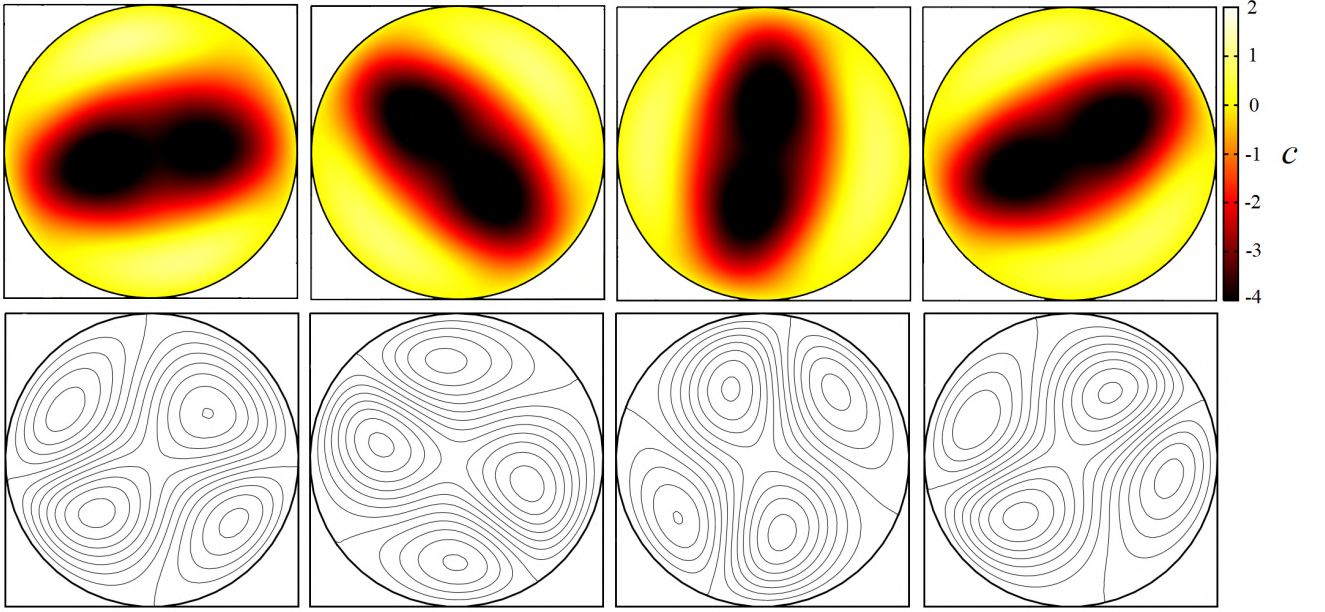


Рисунок 3.11 — Поля возмущений концентрации и функции тока для значений параметров $Ek = 0.025$, $R_\omega = 20$ в последовательные моменты времени.

ляющий параметр Ek представляет собой отношение силы вязкого трения (в данном случае — скорости диффузии) к силе Кориолиса и, следовательно, увеличение Ek должно приводить к уменьшению данной силы. Вышеприведенные расчеты демонстрируют обратный эффект. В этой связи следует заметить, что в уравнении (3.39) слагаемое Кориолиса представлено не самим числом Экмана, а безразмерным комплексом $R_\omega Ek$, который можно раскрыть в виде

$$R_\omega Ek = \hat{E} Sc^{-1} \hat{R}_\omega \delta^2 = \frac{4\nu}{\omega R^2} \frac{D}{\nu} \frac{\beta \Theta \omega^2 R^4}{\nu D} \frac{h^2}{6R^2} = \frac{4\beta \Theta \omega h^2}{\nu} = (\beta \Theta) \sqrt{Ta},$$

где число Тейлора имеет стандартный вид и отвечает за соотношение между эффектами вращения и вязкости. По смыслу этот параметр как раз представляет собой обратное число Экмана. При умножении числа Тейлора на величину $\beta \Theta$ получается параметр, который отражает центральную идею настоящего раздела: эффект плавучести Кориолиса. Центробежная плавучесть намеренно вычленяется в отдельную комбинацию R_ω для удобства вычислений и минимизации числа управляющих параметров. В рамках данного подхода за энергетическую накачку системы, связанную с ее вращением, отвечает именно число Рэлея. Параметр Ek выполняет свою функцию только при ненулевом R_ω и не является независимым индикатором величины силы Кориолиса. Чтобы это продемонстрировать, приведем следующее грубое рассуждение. Увеличение Ek при фиксированном R_ω с необходимостью приводит к росту слагаемого Кориолиса, причем рост будет обусловлен вкладом плавучести среды, а не ее

вращения. Действительно, чтобы выполнялось условие $R_\omega = \text{const}$ при увеличении угловой скорости ω , комбинация $\beta\Theta$ должна расти как ω^2 . С другой стороны, случай $Ek \rightarrow 0$ при $R_\omega = \text{const}$ означает, что $\beta\Theta$ также будет стремиться к нулю вместе с ω^2 . Итак, хотя принятое здесь определение числа Экмана и совпадает с классическим, в рассматриваемой задаче оно играет обратную роль, обусловленную связью эффектов вращения и плавучести.

3.3 Хемоконвекция в центробежном поле

3.3.1 Математическая формулировка задачи

Рассмотрим теперь двухслойную систему смешивающихся реагирующих растворов, помещенных во вращающуюся ячейку Хеле-Шоу. В качестве реагентов возьмем конкретную пару азотная кислота HNO_3 и гидроксид натрия NaOH , растворенных в воде. На примере данной пары в теоретических работах [87; 90; 91; 93; 178] исследовалась хемоконвективная неустойчивость в поле тяжести. Пусть радиус ячейки равен r_0 , а толщина зазора h , причем $h \ll r_0$. В начальный момент времени жидкости однородно заполняют два коаксиальных слоя в пространстве между пластинами и разделяются между собой бесконечно тонкой контактной поверхностью, находящейся на расстоянии l_0 от оси вращения. Конфигурация растворов схематично иллюстрируется на рисунке 3.12.

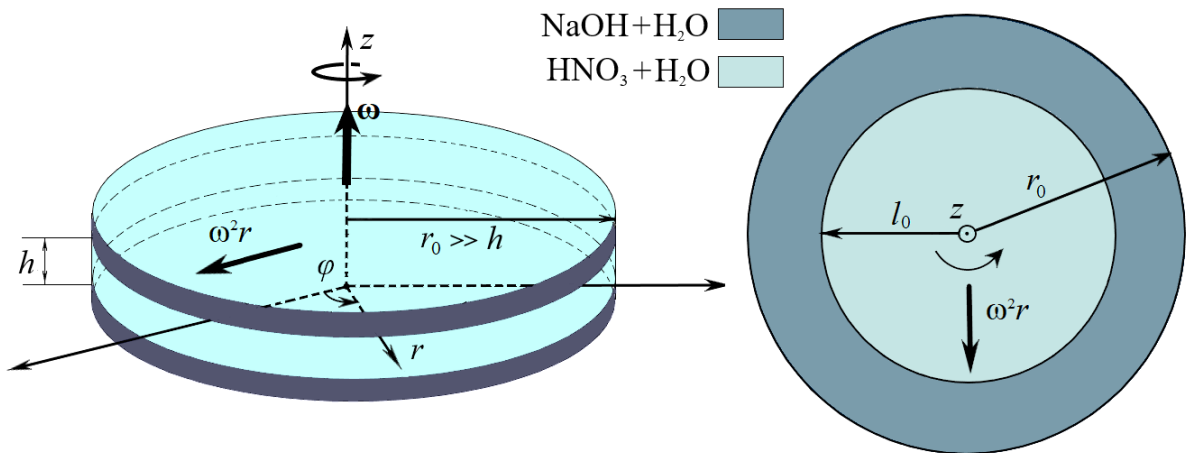


Рисунок 3.12 — Схематическое изображение двухслойной системы растворов, заполняющих цилиндрическую ячейку Хеле-Шоу.

Концентрацию раствора кислоты, расположенного в центральной части ячейки, обозначим A , раствора основания на периферии — B . Приведение жидкостей в контакт инициирует в системе реакцию нейтрализации второго порядка, в ходе которой образуется соль S , вода, и выделяется тепло Q . Данная реакция полностью аналогична рассмотренной в главе 2, и ее схема определяется выражением (2.1). Как и ранее, будем считать, что выделением тепла можно пренебречь, поскольку значительная его часть быстро выходит из объема смеси сквозь высокотеплопроводные пластины ячейки Хеле-Шоу. В работе [92] для схожих условий была произведена оценка вклада двух типов воздействия на плавучесть среды — теплового и концентрационного. Авторы пришли к выводу, что тепловое число Рэлея для рассматриваемых условий на два порядка меньше концентрационного, поэтому далее предполагается $Q = 0$. Кроме того, в целях упрощения задачи в данном разделе будем пренебрегать также производством воды на реакционном фронте. Механизм возникновения рассматриваемых здесь неустойчивостей основан на том, что система в первую очередь чувствительна к изменению баланса концентраций реагентов по отношению друг к другу и скоростей их диффузии [92; 93]. Напротив, выделение воды является вторичным фактором, не вносящим качественных изменений в распределение плотности жидкости. По этой причине использование модели (2.1) без учета производства воды считается оправданным, и схема реакции принимает более простой вид



где K — константа скорости реакции.

С учетом сказанного, уравнение состояния будет связывать плотность только с концентрациями растворов. Принимая приближение Буссинеска, получим

$$\rho = \rho_0(1 + \beta_A A + \beta_B B + \beta_S S), \quad (3.58)$$

где ρ_0 — табличное значение плотности растворителя, $\beta_{A,B,S} > 0$ — коэффициенты концентрационного расширения кислоты, основания и соли соответственно.

Для описания влияния вращения на процессы массопереноса в ячейке Хеле-Шоу примем в качестве исходных уравнения (3.31), (3.32), где силы плавучести должны быть переопределены с учетом уравнения состояния (3.58). В рамках данной задачи для простоты будем игнорировать кориолисову плавучесть и сфокусируемся на изучении влияния центробежной силы, поскольку

она представляет ведущий эффект, являясь единственным генератором неустойчивости в системе. Таким образом, система уравнений реакции – диффузии – конвекции в приближениях Буссинеска и Хеле-Шоу принимает вид

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3.59)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{6}{5}(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{12\nu}{h^2}\mathbf{u} + \omega^2(\beta_A A + \beta_B B + \beta_C C)\mathbf{r}, \quad (3.60)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla A = \nabla \cdot (D_A(A)\nabla A) - KAB, \quad (3.61)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla B = \nabla \cdot (D_B(B)\nabla B) - KAB, \quad (3.62)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla S = \nabla \cdot (D_S(S)\nabla S) + KAB, \quad (3.63)$$

где D_A , D_B и D_S — коэффициенты диффузии, зависящие от концентрации растворов. Граничные условия для замкнутой полости с твердыми границами формулируются стандартным образом:

$$r = r_0 : \quad \mathbf{u} = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial r} = 0, \quad (3.64)$$

а начальные условия имеют вид:

$$t = 0, \quad 0 \leq r \leq l_0 : \quad \mathbf{u} = 0, \quad A = A_0, \quad B = 0, \quad S = 0, \quad (3.65)$$

$$t = 0, \quad l_0 < r \leq r_0 : \quad \mathbf{u} = 0, \quad A = 0, \quad B = B_0, \quad S = 0, \quad (3.66)$$

где A_0 , B_0 — начальные концентрации растворов кислоты и основания.

Для обезразмеривания уравнений выберем следующие характерные масштабы:

$$x^*, y^* \sim h, \quad t^* \sim \frac{h^2}{D_{A0}}, \quad u^* \sim \frac{D_{A0}}{h},$$

$$p^* \sim \frac{\rho_0 \nu D_{A0}}{h^2}, \quad A^*, B^*, S^* \sim A_{lim}.$$

Здесь A_{lim} — верхняя граница диапазона концентраций кислоты, в котором коэффициенты диффузии компонентов линейно зависят от их концентраций [87; 92; 93]. D_{A0} — табличное значение коэффициента диффузии азотной кислоты. При оценке безразмерных параметров используются значения $A_{lim} = 3$ моль/л и $D_{A0} = 3.15 \times 10^{-5}$ см²/с. Далее для безразмерных величин используются те же обозначения, что и для размерных.

Воспользуемся симметрией задачи и введем полярную систему координат $\{r, \varphi\}$. Действуя на уравнение (3.60) операцией взятия ротора и вводя завихренность $\Psi(r, \varphi)$ и функцию тока $\Phi(r, \varphi)$, определяемые выражениями (3.34), (3.35), получим

$$\nabla^2 \Psi + \Phi = 0, \quad (3.67)$$

$$\frac{1}{Sc} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \frac{6}{5r} \frac{\partial(\Phi, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} \right) = \nabla^2 \Phi - 12\Phi - R_A \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \varphi}, \quad (3.68)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(A, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \nabla \cdot (D_A(A) \nabla A) - DaAB, \quad (3.69)$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(B, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \nabla \cdot (D_B(B) \nabla B) - DaAB, \quad (3.70)$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(S, \Psi)}{\partial(r, \varphi)} = \nabla \cdot (D_S(S) \nabla S) + DaAB, \quad (3.71)$$

$$\hat{\rho} = A + R_B B + R_S S, \quad (3.72)$$

где безразмерная плотность $\hat{\rho}(t, \rho, \varphi)$ представляет собой добавку к плотности растворителя за счет концентраций растворенных компонентов.

Законы концентрационно-зависимой диффузии основаны на линейной аппроксимации результатов экспериментальных измерений и справедливы в диапазоне концентраций от 0.1 до 3.0 моль/л. Эти законы были впервые сформулированы в безразмерной форме в работе [87]

$$D_A(A) = 0.881 + 0.158A,$$

$$D_B(B) = 0.594 - 0.087B, \quad (3.73)$$

$$D_S(S) = 0.487 - 0.284S.$$

Данные соотношения не описывают диффузию растворов в условиях низких концентраций, когда преобладают нелинейные эффекты. Однако протекание реакции нейтрализации происходит достаточно интенсивно. В этом случае реагенты быстро выгорают и нелинейными вкладами в (3.73) можно пренебречь. Кроме того, несущественными считаются также эффекты перекрестной диффузии.

Граничные и начальные условия для системы (3.67)–(3.72) в безразмерном виде записываются как:

$$r = \tilde{R} : \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial A}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial B}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial r} = 0, \quad (3.74)$$

Таблица 3 — Список безразмерных параметров. Оценки приведены для пары реагентов азотная кислота HNO_3 – гидроксид натрия NaOH , растворенных в воде.

Параметр	Определение	Численное значение
Sc	ν/D_{A0}	317
R_A	$g\beta_A A_{lim} h^3/\nu D_{A0}$	—
R_B	β_B/β_A	1.2
R_S	β_S/β_A	1.6
Da	$KA_{lim} h^2/D_{A0}$	10^3
γ_A	A_0/A_{lim}	—
γ_B	B_0/A_{lim}	—
$\tilde{L}$	l_0/h	—
$\tilde{R}$	r_0/h	20

$$t = 0 : \quad 0 \leq r \leq \tilde{L} : \quad \Psi = 0, \quad A = \gamma_A, \quad B = 0, \quad (3.75)$$

$$t = 0 : \quad \tilde{L} < r \leq \tilde{R} : \quad \Psi = 0, \quad A = 0, \quad B = \gamma_B. \quad (3.76)$$

Полный набор безразмерных параметров задачи представлен в таблице 3.

Таким образом, окончательная математическая формулировка включает в себя уравнения (3.67)–(3.72), законы концентрационно-зависимой диффузии (3.73), а также граничные и начальные условия (3.74)–(3.76). Управляющими параметрами задачи являются центробежное число Рэлея R_A , контролирующее скорость вращения, начальные концентрации реагентов γ_A и γ_B , а также безразмерное положение $\tilde{L}/\tilde{R}$ начальной поверхности контакта, которое определяет относительный объем растворов в ячейке и величину центробежной перегрузки в зоне реакции.

3.3.2 Основное состояние реакции – диффузии

Задача (3.67)–(3.76) не является автономной в том смысле, что процессы реакции – диффузии – конвекции протекают необратимым образом в закрытой кювете. Тем не менее, существует класс нестационарных решений, которые описывают динамику реакции – диффузии в условиях механического равновесия.

Положив всюду в уравнениях (3.67)–(3.72) скорость жидкости равной нулю, получим систему нелинейных уравнений, описывающих основное состояние реакции – диффузии:

$$\frac{\partial A^0}{\partial t} = D_A(A^0) \frac{\partial^2 A^0}{\partial r^2} + \frac{D_A(A^0)}{r} \frac{\partial A^0}{\partial r} + \frac{dD_A(A^0)}{dA^0} \left(\frac{\partial A^0}{\partial r} \right)^2 - Da A^0 B^0, \quad (3.77)$$

$$\frac{\partial B^0}{\partial t} = D_B(B^0) \frac{\partial^2 B^0}{\partial r^2} + \frac{D_B(B^0)}{r} \frac{\partial B^0}{\partial r} + \frac{dD_B(B^0)}{dB^0} \left(\frac{\partial B^0}{\partial r} \right)^2 - Da A^0 B^0, \quad (3.78)$$

$$\frac{\partial S^0}{\partial t} = D_S(S^0) \frac{\partial^2 S^0}{\partial r^2} + \frac{D_S(S^0)}{r} \frac{\partial S^0}{\partial r} + \frac{dD_S(S^0)}{dS^0} \left(\frac{\partial S^0}{\partial r} \right)^2 + Da A^0 B^0. \quad (3.79)$$

В рассматриваемых условиях поля концентраций $A^0(t, r)$, $B^0(t, r)$, $C^0(t, r)$ осесимметричны. Верхний индекс «0» введен для обозначения переменных основного состояния. Система (3.77)–(3.79) дополняется начальными

$$t = 0, \quad 0 \leq r \leq \tilde{L} : \quad A^0 = \gamma_A, \quad B^0 = 0, \quad (3.80)$$

$$t = 0, \quad \tilde{L} < r \leq \tilde{R} : \quad A^0 = 0, \quad B^0 = \gamma_B, \quad (3.81)$$

и граничными условиями

$$r = \tilde{R} : \quad \frac{\partial A^0}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial B^0}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial C^0}{\partial r} = 0, \quad (3.82)$$

аналогичными условиями (3.74)–(3.76).

В общем случае задача (3.77)–(3.82) не имеет аналитического решения и может быть решена только численно. Следует отметить, что задача реакции – диффузии с цилиндрической формой начальной контактной поверхности отличается от похожей задачи с плоским фронтом, изучавшейся ранее в поле тяжести [92; 93]. Отличие состоит в том, что в уравнениях (3.77)–(3.79) присутствует дополнительное диффузионное слагаемое, пропорциональный $1/r$. Его влияние тем сильнее, чем ближе к оси вращения располагается фронт реакции ($r \rightarrow 0$). В другом предельном случае ($r \rightarrow \infty$) его воздействие на систему становится незначительным, и указанные задачи совпадают.

После приведения растворов HNO_3 и NaOH в контакт в момент $t = 0$ процессы реакции – диффузии начинают изменять поле плотности, задаваемое соотношением (3.72). Это может привести к созданию благоприятных условий для развития неустойчивости системы в поле центробежной силы. Ответ на вопрос о том, какой тип движения реализуется при заданном наборе параметров,

дает анализ устойчивости и прямое численное моделирование. Тем не менее, общую структуру карты устойчивости можно выявить путем анализа основного состояния [75].

Полученная таким способом карта устойчивости на плоскости (γ_A, γ_B) представлена на рисунке 3.13. Аббревиатуры DLC, SW, CDD и RT обозначают соответственно неустойчивость диффузионного слоя, ударной волны, концентрационно – зависимой диффузии и Рэля – Тейлора. Рисунок 3.14 иллюстрирует распределения плотности в основном состоянии при различных начальных концентрациях, соответствующих вертикальному срезу на рисунке 3.13. На карте устойчивости существует четыре области, отвечающие качественно различным профилям плотности. Эти области разделены тремя бифуркационными кривыми. Основная бифуркационная кривая задается со-

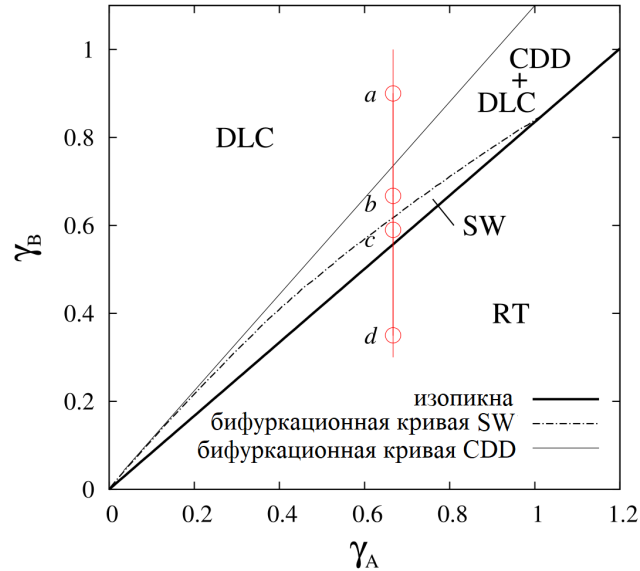


Рисунок 3.13 — Карта устойчивости на плоскости (γ_A, γ_B) для $\tilde{L}/\tilde{R} = \sqrt{2}/2$. Точки a, b, c, d на срезе $\gamma_A = 0.667$ соответствуют начальным концентрациям основания $\gamma_B = 0.9, 0.667, 0.57, 0.35$.

отношением

$$\gamma_B = \frac{\beta_A}{\beta_B} \gamma_A = \frac{\gamma_A}{R_B}, \quad (3.83)$$

которое представляет собой уравнение линии равных плотностей центрального и периферийного слоев — изопикны (жирная сплошная линия на рисунке 3.13). Соотношение (3.83) подразумевает, что вес элемента объема жидкости зависит как от молекулярной структуры растворенного вещества, так и от его количества. В области параметров выше изопикны раствор основания плотнее

раствора кислоты. В силу начальных условий (3.80), (3.81) это означает, что система в момент $t = 0$ устойчива в поле центробежной силы. Ниже изопикны наблюдается обратная ситуация: более плотная жидкость находится в центральной области кюветы, что приводит к развитию неустойчивости Рэлея – Тейлора независимо от протекающих процессов реакции – диффузии.

Ранее в работах [87; 90–93] было показано, что реакция нейтрализации в сочетании с механизмами концентрационно – зависимой диффузии может привести к возникновению плотностной потенциальной ямы и поддерживать ее в квазистационарном состоянии в течение длительного времени. В смысле формирования локальных минимумов плотности этот эффект выполняет функцию, схожую с производством воды. Однако стоит отметить, что производство воды — эффект существенно динамический, и в полной мере проявляет себя при уже развитом конвективном движении. Напротив, концентрационно – зависимая диффузия изначально формирует в равновесной системе условия для неустойчивости, поддерживая их в процессе дальнейшей эволюции.

Находясь под действием внешнего инерционного поля, система с особенностью в распределении плотности может демонстрировать ряд новых сценариев структурообразования. Условие появления локального минимума в поле плотности определяется точкой перегиба в радиальном профиле плотности, рассчитанном в основном состоянии:

$$\frac{\partial^2 \hat{\rho}^0(t, r)}{\partial r^2} = 0. \quad (3.84)$$

Эта бифуркационная кривая изображена на рисунке 3.13 тонкой сплошной линией. Из уравнения (3.84) ясно, что положение кривой зависит от времени. Однако по прошествии стадии быстрых изменений поля плотности ($t < 0.1$) система переходит в квазистационарный режим, в котором поля концентраций и плотности изменяются сравнительно медленно.

Дальнейшее продвижение вниз по вертикальному срезу на рисунке 3.13 приводит к пересечению еще одной бифуркационной кривой, обозначенной штрихпунктирной линией. Данная кривая определяет условие равенства плотностей реакционной зоны и центрального слоя:

$$\hat{\rho}^0(t, 0) = \hat{\rho}^0(t, r_{max}), \quad (3.85)$$

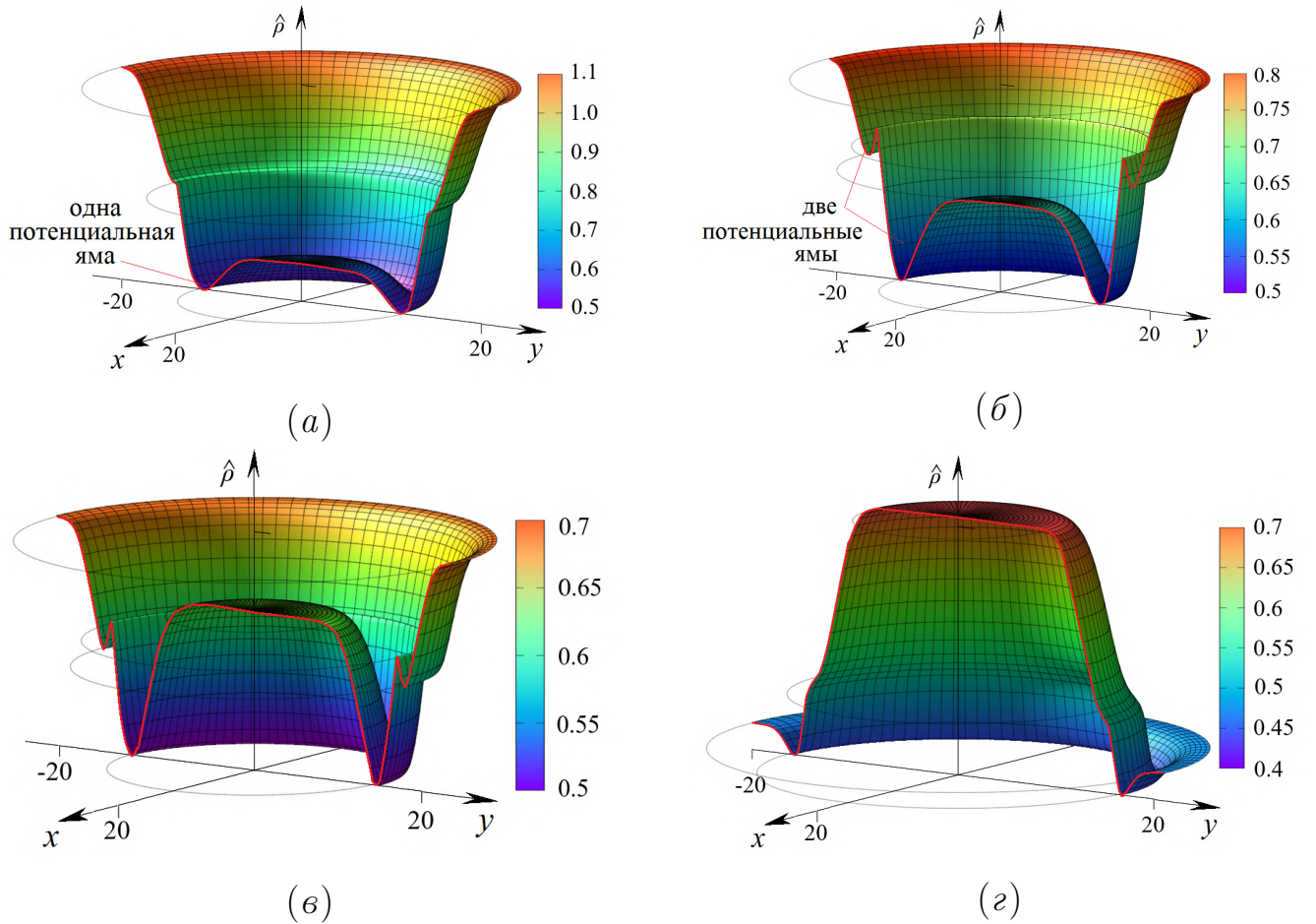


Рисунок 3.14 — Мгновенные поля плотности $\hat{\rho}^0(t, r)$ основного состояния реакции-диффузии, рассчитанные для фиксированного значения начальной концентрации кислоты $\gamma_A = 0.667$ и четырех значений концентрации основания γ_B (Рис. 3.13). Положение начальной контактной поверхности $\tilde{L}/\tilde{R} = \sqrt{2}/2$. Все поля показаны в момент $t = 2$.

где r_{max} обозначает положение локального максимума плотности. Максимум формируется за счет продуцирования на фронте реакции тяжелой соли, коэффициент диффузии которой уменьшается с ростом ее концентрации (см. уравнения (3.73)). Следовательно, чем больше соли образуется в результате реакции, тем менее подвижной она становится и с тем меньшей интенсивностью диффундирует из области вблизи реакционного фронта, накапливаясь там и образуя локальный максимум в поле плотности.

На рисунке 3.15 представлена еще одна карта устойчивости, построенная в плоскости параметров $(\gamma_B, \tilde{L}/\tilde{R})$ при фиксированном значении $\gamma_A = 0.667$. Карта рассчитывается в момент времени $t = 2$. Вертикальный срез карты при $\tilde{L}/\tilde{R} = \sqrt{2}/2$, обозначенный сплошной красной линией, проходит через те же точки, что и на рисунке 3.13. При таком положении начального фронта объемы

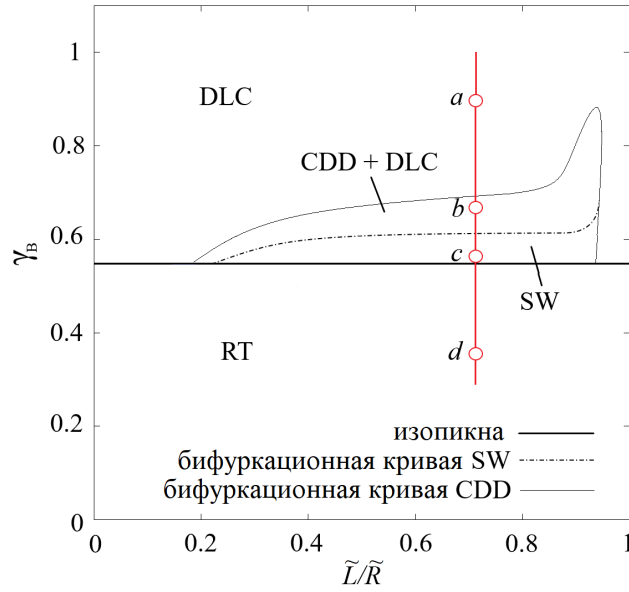


Рисунок 3.15 — Карта устойчивости на плоскости $(\gamma_B, L/R)$ для $R = 20$. Точки a, b, c, d на срезе $L/R = 1/\sqrt{2}$ соответствуют начальным концентрациям основания $\gamma_B = 0.9, 0.667, 0.57, 0.35$.

двух смесей с реагентами равны. Когда контактная поверхность смещается в ту или иную сторону, количество одного из реагентов в закрытом реакторе начинает преобладать. Смещение контактной поверхности к оси вращения приводит к сужению одной из потенциальных ям вплоть до полного ее исчезновения во всем диапазоне γ_B над изопикной (Рис. 3.15). Анализ основного состояния показывает, что если начальный фронт располагается на расстоянии от оси меньшем, чем $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.2$, конвекция развиваться не будет. По мере удаления контактной поверхности от оси вращения область существования двух потенциальных ям постепенно расширяется. Если поверхность находится вблизи твердой границы ячейки Хеле-Шоу, потенциальная яма снова исчезает. Однако следует иметь в виду, что из-за небольшого запаса основания процессы реакции-диффузии здесь протекают намного быстрее, и потенциальная яма в действительности успевает появиться, но исчезает на более ранних этапах эволюции ($t < 2$).

3.3.3 Бифуркационная кривая $K_p = 1$

Неустойчивости CDD и SW не вошли в классификацию [75] (Рис. 1.1), поскольку ответственные за их формирование механизмы еще не были известны.

Но классификацию можно дополнить, пользуясь тем же методом, что и авторы [75]. Наступление неустойчивости ударно-волнового типа характеризуется критерием подобия, введенным в [90]:

$$K_\rho = \frac{1 + \beta_S S + \beta_{\text{res}} C_{\text{res}}}{1 + \beta_a A}, \quad (3.86)$$

где β_{res} и C_{res} — соответственно коэффициент концентрационного расширения остатка и его концентрация, которые необходимо принимать во внимание, когда начальные концентрации реагентов не равны друг другу и избыточное вещество прореагирует не до конца. Критерий (3.86) представляет собой отношение плотностей реакционной зоны и центрального слоя вдали от фронта реакции. Условие $K_\rho = 1$ означает равенство плотностей (Рис. 3.16, красная линия). Если $K_\rho > 1$, то зона реакции более плотная, и конфигурация системы является глобально устойчивой. При этом в системе может развиваться локальное конвективное движение, обусловленное формированием в поле плотности потенциальной ямы (неустойчивость CDD). Другая ситуация наблюдается в том случае, когда реакционная зона становится менее плотной, чем центральный слой ($K_\rho < 1$), поскольку в этом случае вся центральная часть системы приходит в движение по направлению инерционного поля (неустойчивость SW).

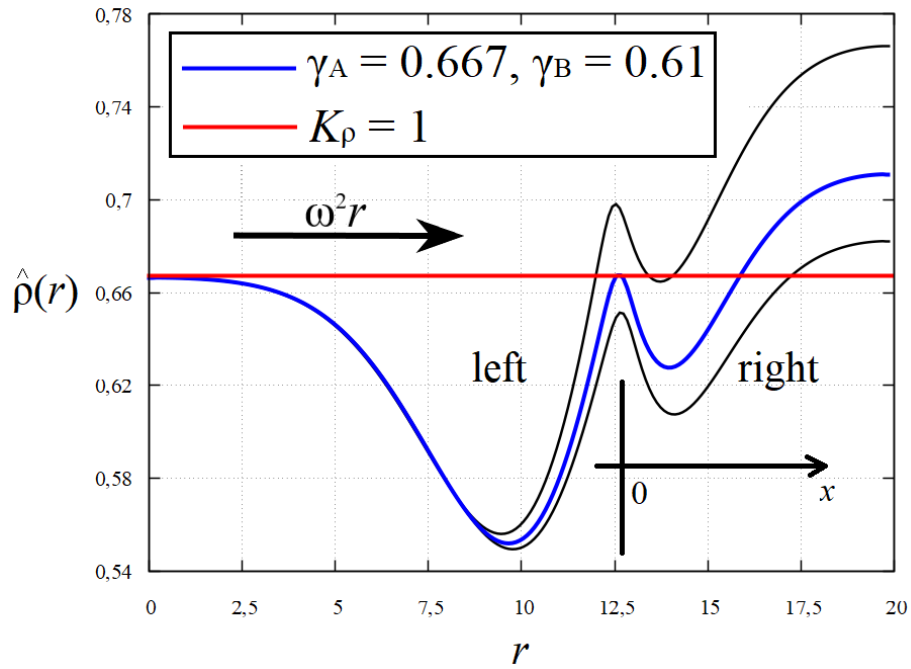


Рисунок 3.16 — Профили плотности для фиксированного $\gamma_A = 0.667$ при последовательном уменьшении γ_B , демонстрирующие переход к ударно-волновому режиму неустойчивости.

При некоторых допущениях бифуркационная кривая $K_p = 1$, разделяющая два режима, может быть проведена на плоскости тех же параметров, которые использовались авторами [75] для классификации неустойчивостей в смешивающихся системах. Для этого воспользуемся системой уравнений основного состояния (3.77)–(3.79) с начальными условиями (3.80)–(3.81). Предположим, что слой жидкости имеет бесконечную протяженность по горизонтали. При таком допущении цилиндрическая геометрия не будет играть роли, и можно считать, что профиль безразмерной плотности $\rho^0(x, t)$ определяется обычными уравнениями реакции – диффузии в декартовой системе координат. Введем ось x , связанную с начальной контактной поверхностью между двумя растворами так, чтобы в момент $t = 0$ кислота располагалась в области $x < 0$, а основание — в области $x > 0$ (Рис. 3.16). Точка $x = 0$ будет соответствовать точке $r = \tilde{L}$ в прежних обозначениях. Вслед за авторами [75] будем считать, что коэффициенты диффузии всех реагентов постоянны. При таких допущениях система имеет автомодельное аналитическое решение, игнорирующее быструю начальную стадию реакционного процесса ($t \rightarrow \infty$).

Поскольку неустойчивость SW локализуется в «центральной» (левой) части кюветы с раствором кислоты, при анализе профиля плотности будем рассматривать только область слева от фронта реакции ($x < 0$). Слой с раствором основания можно не рассматривать, поскольку в данном режиме он не вовлекается в конвективное движение. Решение при $t \rightarrow \infty$ можно записать в виде

$$\hat{\rho}_{\text{left}}^0 = A_{\text{left}}^0 + \frac{\beta_S}{\beta_A} S_{\text{left}}^0, \quad (3.87)$$

где нижний индекс «left» введен для обозначения левой части профиля. Функции A_{left}^0 и S_{left}^0 имеют вид [77]:

$$\begin{aligned} A_{\text{left}}^0 &= \gamma_A \left[1 - \frac{\text{erfc}(-x/2\sqrt{t})}{\text{erfc}(-\alpha)} \right], \\ S_{\text{left}}^0 &= \beta \frac{\text{erfc}\left(-x/2\sqrt{tD_S/D_A}\right)}{\text{erfc}\left(-\alpha/\sqrt{D_S/D_A}\right)}, \\ \beta &\equiv \frac{\text{erfc}(\alpha/\sqrt{D_B/D_A})\text{erfc}(-\alpha/\sqrt{D_B/D_A})}{2\sqrt{D_B/D_A}\text{erfc}(-\alpha)e^{\alpha^2(1-D_A/D_B)}}, \end{aligned}$$

где D_A , D_B и D_S — постоянные коэффициенты диффузии, а функция $\operatorname{erfc}(x)$ определяется как

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\tau^2} d\tau.$$

Коэффициент α , определяющий скорость и направление движения реакционного фронта, является решением уравнения

$$e^{\alpha^2(D_A/D_B-1)} \operatorname{erfc}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{D_B/D_A}}\right) = \gamma_B \sqrt{\frac{D_B}{D_A}} \operatorname{erfc}(-\alpha).$$

Его величина и знак определяются коэффициентами диффузии и начальными концентрациями кислоты и основания. Для рассматриваемого случая $\alpha \approx 0.3$, и фронт с течением времени сдвигается вправо.

Соотношение (3.87) позволяет определить кривую $K_\rho = 1$ из условия равенства плотностей в левой части профиля и в реакционной зоне. Из определения (3.86), в котором следует положить $C_{\text{res}} = 0$ (значения начальных концентраций близки), получим данное условие в виде

$$\rho_{\text{left}}^0(x_{\text{max}}) \equiv A_{\text{left}}^0(x_{\text{max}}) + \frac{\beta_S}{\beta_A} S_{\text{left}}^0(x_{\text{max}}) = \gamma_A,$$

где предполагается, что вдали от реакционного фронта плотность не испытывает серьезных возмущений и остается равной начальному значению γ_A , а значение плотности реакционной зоны берется в точке локального максимума профиля (Рис. 3.16). Последняя определяется из условия

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \eta}\right)_{\eta=\eta_{\text{max}}} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{-\eta_{\text{max}}^2}}{\operatorname{erfc}(-\alpha)} + \frac{2\beta_S\beta}{\beta_A \sqrt{\pi D_S/D_A}} \frac{e^{-\eta_{\text{max}}^2 D_A/D_S}}{\operatorname{erfc}(-\alpha/\sqrt{D_S/D_A})} = 0,$$

где для сокращения записи использована автомодельная переменная $\eta_{\text{max}} = x_{\text{max}}/2\sqrt{t}$. Таким образом, условие $K_\rho = 1$ принимает вид

$$\gamma_A \left[1 - \frac{\operatorname{erfc}(-x_{\text{max}}/2\sqrt{t})}{\operatorname{erfc}(-\alpha)}\right] + \beta \frac{\beta_S}{\beta_A} \frac{\operatorname{erfc}(-x_{\text{max}}/2\sqrt{t D_S/D_A})}{\operatorname{erfc}(-\alpha/2\sqrt{t D_S/D_A})} = \gamma_A. \quad (3.88)$$

Трансцендентное уравнение (3.88) позволяет определить на плоскости $(D_S/D_A, \beta_S/\beta_A)$ точки, удовлетворяющие соотношению $K_\rho = 1$.

Искомая бифуркационная кривая выделена красным цветом на рисунке 3.17, который полезно сравнить с исходным (Рис. 1.1), где $\delta_c = D_S/D_A$ и

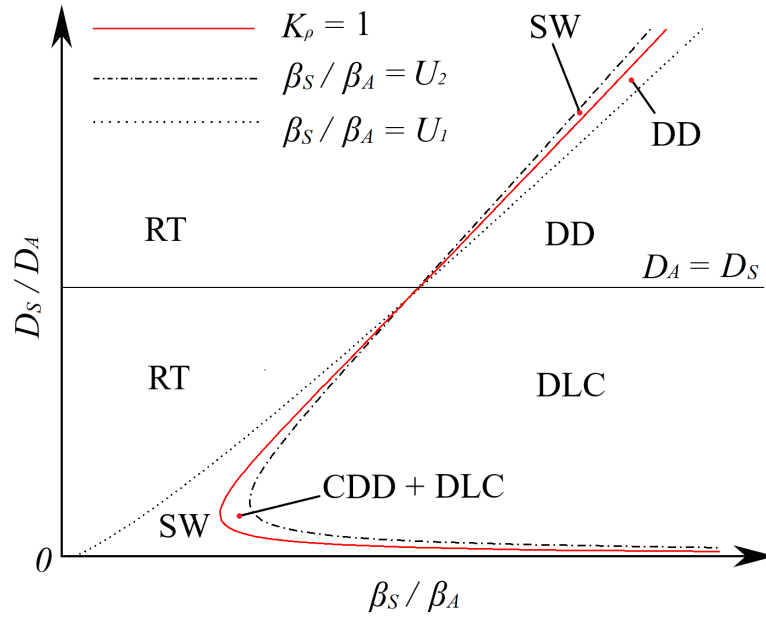


Рисунок 3.17 — Бифуркационная кривая $K_\rho = 1$, построенная методом анализа профилей плотности основного состояния в асимптотике $t \rightarrow \infty$. Область между черными кривыми, найденными в [75], соответствует двум экстремумам в профилях плотности.

$R_c = \beta_S/\beta_A$. Все аббревиатуры сохраняют прежние значения; аббревиатура DD обозначает неустойчивость двойной диффузии, развивающуюся при $D_S > D_A$. Кривые $\beta_S/\beta_A = U_1$ и $\beta_S/\beta_A = U_2$ на рисунке 3.17 ограничивают область, где у профиля плотности наблюдается два экстремума (минимум и максимум). Кривые на рисунке вычислены для параметров пары HNO_3 и NaOH . Отметим, что в работе [93] похожая кривая была получена из качественных соображений. Действительно, развитие обеих неустойчивостей, разделяемых кривой $K_\rho = 1$, наблюдается при наличии двух экстремумов в левой части профиля плотности — максимума, сформированного солью в зоне реакции, и минимума в слое с кислотой. Небольшие изменения K_ρ вблизи единицы меняют высоту максимума, никак не влияя на число экстремумов (Рис. 3.16). Таким образом, получение точной формы кривой из уравнения (3.88) подтверждает эти выводы.

Важно еще раз отметить, что используемый подход ограничен использованием постоянных коэффициентов диффузии и предположением о неограниченности пространства кюветы. Вследствие этого из поля зрения выходят эффекты, связанные с концентрационно-зависимой диффузией и кривизной геометрии ячейки Хеле-Шоу. Тем не менее, в аналогичном приближении бы-

ла построена и исходная классификация [75]. Представленный анализ вносит в нее критерий (3.86), определяющий два новых режима неустойчивости.

3.3.4 Результаты численного исследования

Сфокусируемся на той части карты устойчивости (Рис. 3.13), где предположительно имеет место ячеистая конвекция. Неустойчивость концентрационно – зависимой диффузии ранее подробно изучалась в работах [87; 90; 92; 93], где было показано, что для возникновения периодической системы хемоконвективных ячеек необходимо наличие потенциальной ямы в поле плотности. Данное условие выполняется, если зона реакции плотнее центрального слоя ($K_p > 1$). Специфика рассматриваемой здесь проблемы состоит в том, что инерционное поле действует радиально, а полость имеет цилиндрическую форму. Важным следствием этого является форма потенциальной ямы, позволяющая неустойчивости развиваться практически сразу, так как в радиальном профиле плотности появляется точка перегиба. Это происходит из-за дополнительного члена в уравнениях реакции – диффузии (3.77)–(3.79), появляющегося в задаче с цилиндрической симметрией. Еще одной особенностью центробежного поля является его зависимость от расстояния до оси вращения. Поэтому важно также изучить влияние на конвекцию параметра $\tilde{L}/\tilde{R}$.

На рисунке 3.18 демонстрируется временная эволюция полей безразмерной плотности и функции тока при начальных концентрациях реагентов $\gamma_A = \gamma_B = 0.667$ (Рис. 3.13, б). Центробежное число Рэлея составляет $R_A = 5 \times 10^4$, что приблизительно соответствует значению перегрузки $\sim 0.5g$ на краю кюветы. Положение начального фронта выбирается на середине расстояния между осью и внешней стенкой: $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.5$. Из рисунка видно, что в начале эволюции существует только одна потенциальная яма (Рис. 3.18, $t = 0.05$). Вторая потенциальная яма развивается дольше и становится заметной только в момент $t = 0.2$. Данный результат согласуется с результатом решения задачи реакции – диффузии в основном состоянии (Рис. 3.14, б). Наконец, к моменту $t = 0.5$ можно отчетливо наблюдать развитое конвективное движение.

Неустойчивость DLC развивается в потенциальной яме, примыкающей к оси вращения. Крупномасштабное вихревое движение образует радиальные

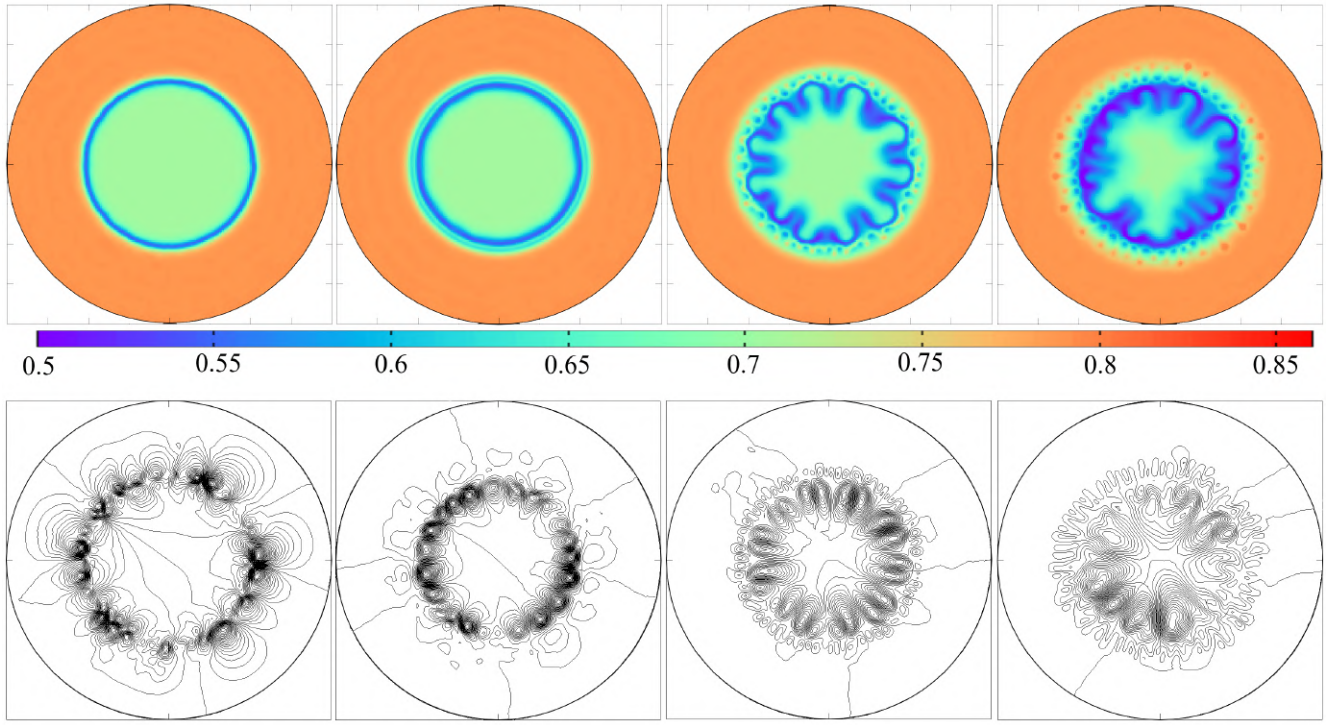


Рисунок 3.18 — Распределение полей безразмерной плотности $\hat{\rho}(t, r, \varphi)$ и функции тока $\Psi(t, r, \varphi)$ в моменты времени t : 0.05; 0.2; 0.5; 2.0, демонстрирующее формирование ячеек CDD при $R_A = 5 \times 10^4$, $L/R = 0.5$. Начальные концентрации: $\gamma_A = 0.667$, $\gamma_B = 0.667$.

направления для транспорта кислоты из центра к реакционной зоне. Данная неустойчивость ассиметрична, поскольку ее распространение в радиальном направлении ограничено. Эта особенность отличает неустойчивость DLC на рисунке 3.18 от ее классического вида в поле тяжести. Еще одной особенностью системы в поле центробежной силы является существование области вблизи оси вращения, которая находится в состоянии, близком к невесомости. В этой области жидкость перемещается медленнее, чем вблизи фронта реакции, причем ее движение происходит в основном благодаря наличию потоков жидкости из тех областей, где центробежная сила действует более интенсивно.

По другую сторону потенциального барьера при $r \approx \tilde{L}$, механическое равновесие жидкости также теряет устойчивость. Вторая потенциальная яма, расположенная дальше от оси вращения, создает замкнутый кольцевой слой, в котором локализуется последовательность хемоконвективных ячеек CDD. Вторая потенциальная яма существует в устойчивой форме только благодаря эффекту концентрационно – зависимой диффузии реагентов, что и послужило причиной соответствующего названия неустойчивости [87]. Длина волны возмущений CDD и DLC зависит от ширины потенциальной ямы, которая, в свою

очередь, определяется взаимодействием нелинейной реакции с диффузией, зависящей от концентрации. Из рисунка 3.14, б, видно, что ширина центральной потенциальной ямы превышает ширину периферийной, следствием чего вихри DLC неустойчивости являются более крупными. Две неустойчивости, разделенные потенциальным барьером вблизи $r \approx \tilde{L}$, взаимодействуют друг с другом путем обмена диффузионными сигналами. Подробно этот процесс изучался в работе [178] в рамках линейной теории устойчивости для системы в статическом гравитационном поле. Было показано, что диффузия быстрой кислоты к зоне реакции оказывает влияние на неустойчивость CDD, увеличивая длину волны конвективной структуры. Обратное влияние на длину волны DLC при этом отсутствует вследствие малости коэффициента диффузии основания NaOH. Было также показано, что с течением времени периодическая последовательность ячеек CDD сменяется квазипериодической, а затем и хаотической. В случае цилиндрической системы в центробежном поле периодичность структуры нарушается практически сразу, поскольку она взаимодействует с центральным слоем не только посредством диффузии, но и механически. Действительно, на рисунке 3.18 можно видеть, что конкурирующие в ограниченном пространстве крупные вихри DLC деформируют потенциальную яму, изначально имеющую форму кольца.

На рисунке 3.19 изображена карта устойчивости в плоскости параметров R_A и $\tilde{L}/\tilde{R}$. Можно видеть, что на карте существует область, где значение центробежной силы настолько мало, что жидкость во всем пространстве кюветы находится в механическом равновесии. Этот случай иллюстрируется соответствующими полями плотности, рассчитанными для отмеченных на карте точек d и e . Данная область характеризуется либо относительно небольшой скоростью вращения, либо малым расстоянием от контактной поверхности до оси. В обоих предельных случаях наблюдаются процессы реакции – диффузии с появлением одной или двух потенциальных ям, протекающие в равновесном режиме. Интересной особенностью рассматриваемой системы является диапазон параметров, при котором наблюдается только неустойчивость CDD (Рис. 3.19, точка b). Эффект достигается путем изменения положения контактной поверхности при фиксированной скорости вращения. Как видно из карты устойчивости, разделение мод происходит, когда начальный фронт расположен настолько близко к оси вращения, насколько это необходимо для того, чтобы все возмущения DLC затухали. Порог возбуждения обоих режимов чувствителен по отношению к

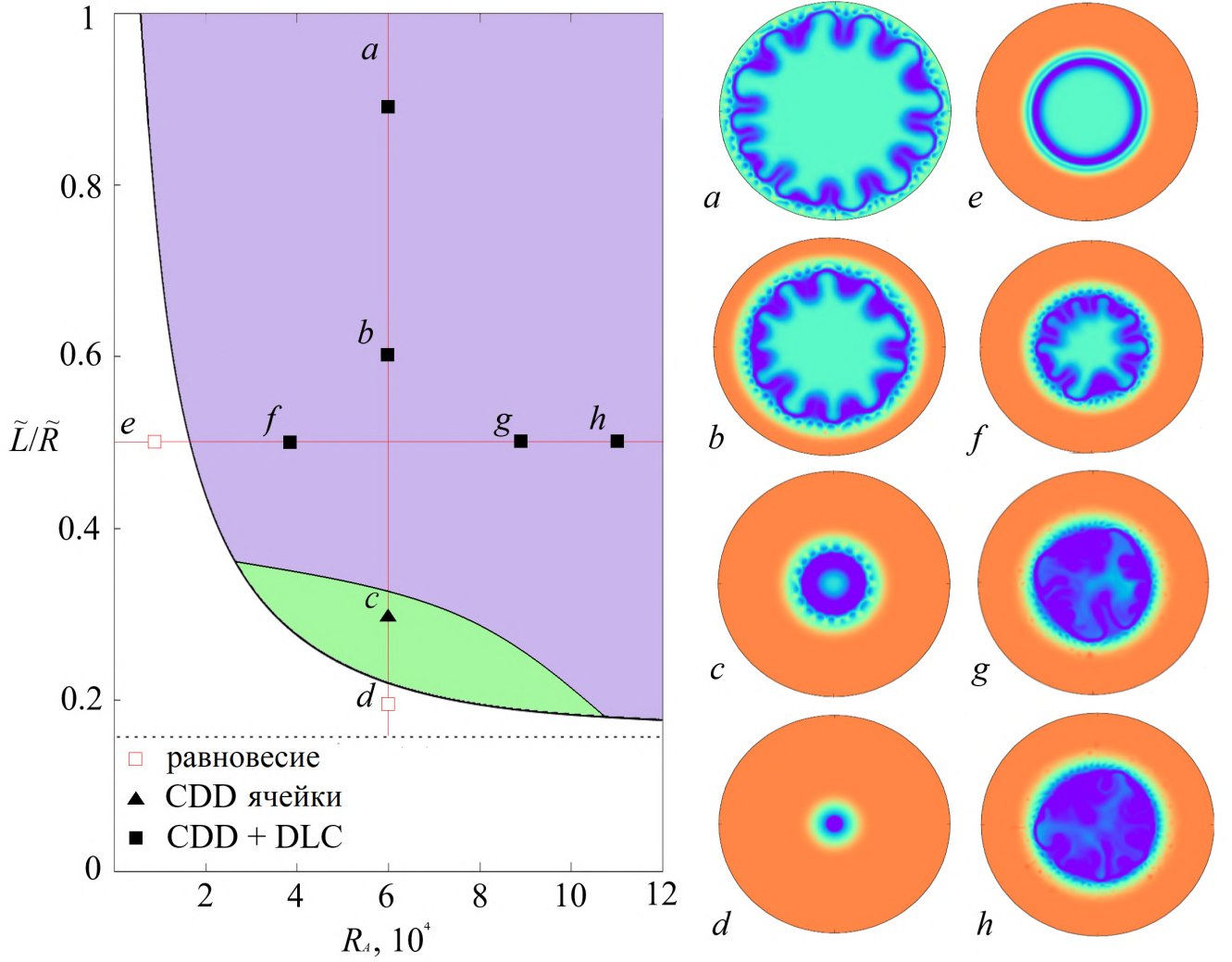


Рисунок 3.19 — Карта устойчивости в плоскости параметров R_A и $\tilde{L}/\tilde{R}$. Вертикальный срез $a-d$ соответствует $R_A = 6 \times 10^4$ и $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.9, 0.6, 0.3, 0.2$. Горизонтальный срез $e-h$ соответствует $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.5$ и $R_A = 10^4, 4 \times 10^4, 9 \times 10^4, 1.1 \times 10^5$. Во всех расчетах использовались значения параметров $\gamma_A = 0.667$, $\gamma_B = 0.667$.

изменениям параметра $\tilde{L}/\tilde{R}$, однако возмущения DLC развиваются в центральной потенциальной яме. Равновесие в периферийной потенциальной яме теряет устойчивость при меньших значениях параметра вращения R_A , поэтому оказывается возможным данный сценарий, заведомо исключенный в однородном поле тяжести.

В случае гипергравитационных перегрузок неустойчивость DLC в центральной потенциальной яме имеет нерегулярную структуру с самого начала эволюции, что существенным образом сказывается на форме области, в которой локализуется ячеистая конвекция (Рис. 3.19). Интенсивный поток кислоты из центра к зоне реакции приводит к резкому увеличению концентрации со-

ли. При этом глубина потенциальной ямы на периферии изначально невелика (Рис. 3.14, б), вследствие чего подобные скачки плотности могут привести к локальному прорыву потенциального барьера. В этом случае ячейка CDD, насыщенная тяжелой солью, под действием центробежной силы может покинуть области локализации основного движения.

Рисунок 3.20 иллюстрирует эволюцию пространственной скорости реакции $R(t)$, определяемой выражением (2.40), для точек карты устойчивости (Рис. 3.19). Скорость перемешивания жидкостей увеличивается как с удалением начальной контактной поверхности от оси вращения, так и с ростом центробежного числа Рэлея. Постепенный перенос начального фронта реакции $\tilde{L}/\tilde{R}$ к периферии расширяет пространство центральной зоны, доступное для крупномасштабной конвекции DLC, вследствие чего с ростом данного параметра интенсивность перемешивания увеличивается наиболее заметно. Перераспределение плотности под действием центробежной силы приводит к столкновению вихрей DLC вблизи центра кюветы. Конкуренция этих вихрей между собой в процессе движения к оси объясняет нестационарный характер эволюции максимума функции тока (Рис. 3.21) при больших перегрузках.

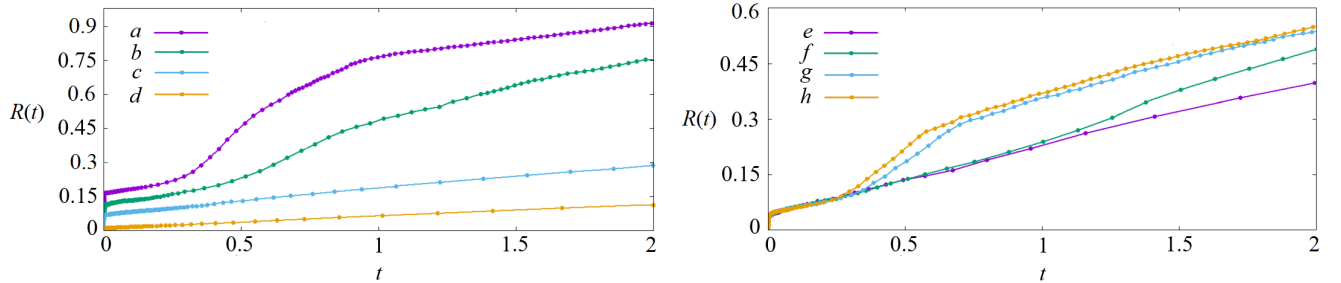


Рисунок 3.20 — Эволюция пространственной скорости реакции $R(t)$ для точек а – d (слева) и е – h (справа) на карте устойчивости, представленной на рисунке 3.19.

Далее рассмотрим сценарий формирования неустойчивости ударно-волнового типа. Зафиксируем начальные концентрации растворов на значениях $\gamma_A = 0.667$ и $\gamma_B = 0.57$ (Рис. 3.13, в). В данном случае поле плотности в основном состоянии также имеет две потенциальные ямы. Однако плотность раствора кислоты теперь превышает плотность реакционной зоны ($K_p < 1$), оставаясь меньше плотности раствора основания на периферии кюветы. Таким образом, вся центральная часть системы оказывается неустойчивой в поле центробежной силы. На рисунке 3.22 представлена эволюция полей безразмерной

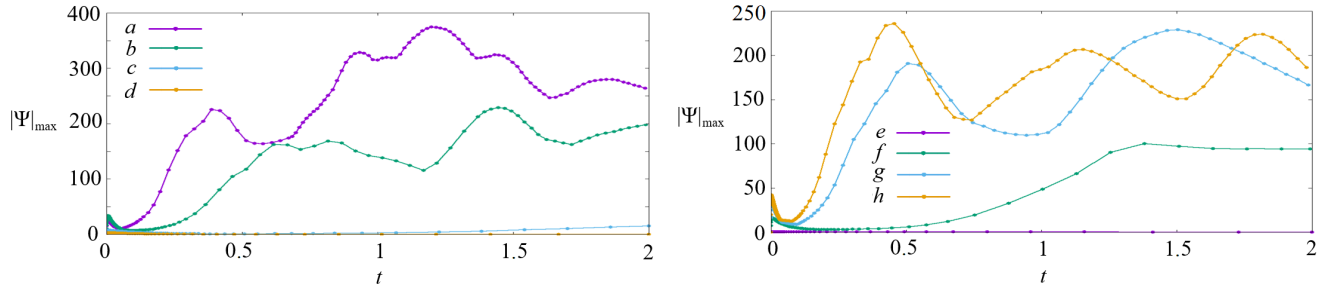


Рисунок 3.21 — Эволюция абсолютной величины максимума функции тока для точек а – d (слева) и е – h (справа) на карте устойчивости, представленной на рисунке 3.19.

плотности и функции тока при фиксированном значении центробежного числа Рэлея R_A . Значение $R_A = 10^5$ приблизительно соответствует перегрузке 1g

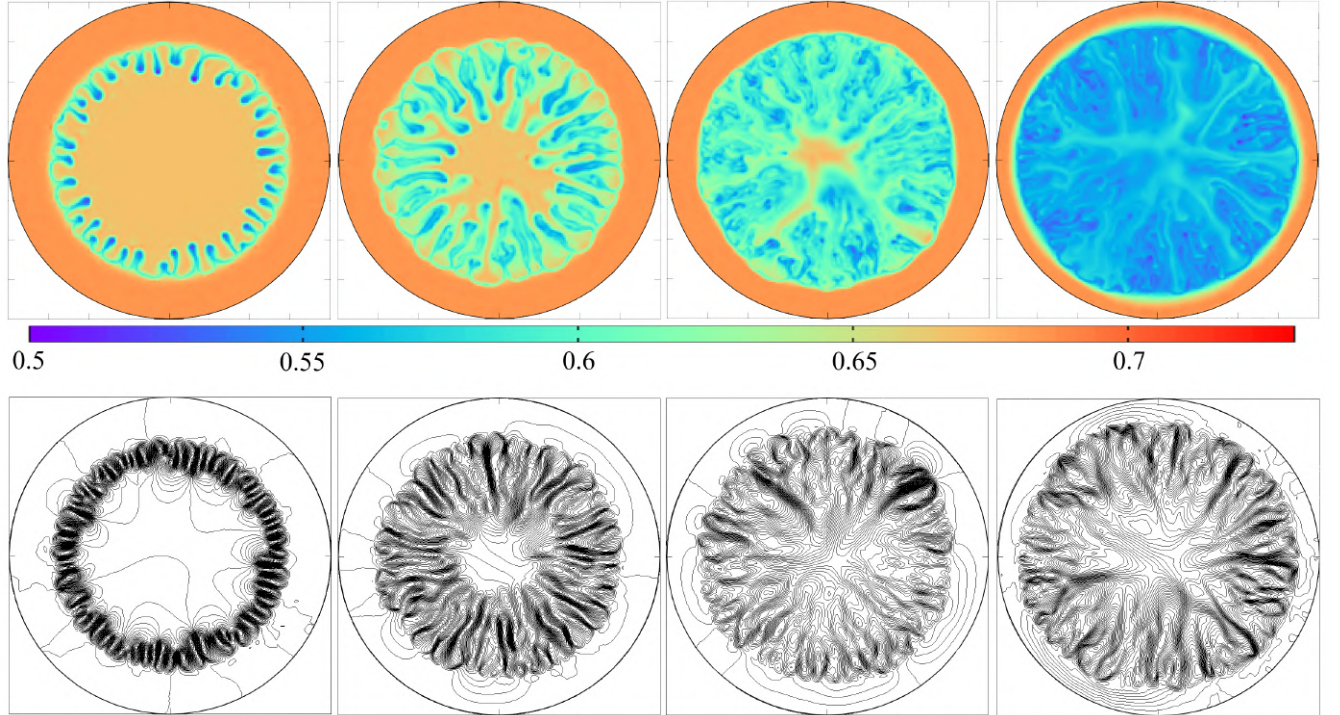


Рисунок 3.22 — Распределение полей безразмерной плотности $\hat{\rho}(t, r, \varphi)$ и функции тока $\Psi(t, r, \varphi)$ в моменты времени t : 0.05; 0.2; 0.5; 2.0, демонстрирующее формирование волны плотности при $R_A = 10^5$, $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.7$. Начальные концентрации: $\gamma_A = 0.667$, $\gamma_B = 0.57$.

вблизи фронта реакции. Величина параметра $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.7$ обеспечивает приблизительное равенство объемов, занимаемых растворами при $t = 0$. Это условие гарантирует максимальное время протекания реакции, на протяжении которого оба компонента должны прореагировать полностью.

Поскольку плотность сформированного солью потенциального барьера оказывается меньше, чем плотность центральной зоны, вся зона реакции на-

чинает резко всплывать к оси вращения (Рис. 3.22, $t = 0.05$). При этом слой с раствором плотного основания остается устойчивым, поскольку глобальная неустойчивость Рэлея – Тейлора была исключена выбором начальных концентраций реагентов. Тем не менее, центральная зона оказывается целиком вовлечена в конвективное движение высокой интенсивности, что приводит к быстрому перемешиванию растворов. Распределение плотности приобретает очертания ступенчатой функции с резким скачком вблизи раствора основания (Рис. 3.22, $t = 0.5$). Структура течения позади скачка плотности неоднородна: в центральном слое появляется разветвленная система потоков повышенной плотности, доставляющих кислоту к фронту реакции (Рис. 3.22, $t = 2$). За счет интенсивного радиального переноса кислоты к реакционному фронту, данный режим характеризуется чрезвычайно быстрым выгоранием обоих реагентов, вследствие чего скачок плотности быстро распространяется в направлении от оси вращения. Наблюдение этого процесса в поле тяжести привело авторов [90] к аналогии с ударными волнами. Было показано, что следствия теоретического описания данного режима, основанного на уравнениях «мелкой воды», хорошо согласуются с экспериментом. Если скорость волны плотности превышает $\sqrt{Sc}$, то в системе наблюдается аналог гидравлического прыжка. Таким образом, безразмерная величина $\sqrt{Sc}$ играет для данной среды такую же роль, как и величина $v = \sqrt{gh}$ в теории «мелкой воды». Для рассматриваемой двухслойной системы оценки дают $\sqrt{Sc} \approx 17.8$, что в размерных единицах составляет 0.056 мм/с. Как только скорость плотностной волны падает ниже этого значения, скачок плотности останавливается и режим ударно-волновой конвекции прекращается.

Границы устойчивости режима ударной волны на плоскости параметров R_A и $\tilde{L}/\tilde{R}$ показаны на рисунке 3.23. Можно видеть, что механизм образования волны срабатывает и в условиях микрогравитации. Например, при начальном расположении фронта $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.5$ ударно-волновой процесс будет запущен уже при значении числа Рэлея $R_A = 2 \times 10^3 \approx 0.02g$ (Рис. 3.23, точки e и f). Аналогичный переход происходит при фиксированной скорости вращения и изменении расстояния до контактной поверхности (Рис. 3.23, c и d). Также было обнаружено, что спонтанная остановка волны в случае системы с цилиндрической симметрией более выражена. В ходе распространения волны ее фронт постепенно удлиняется, а пространство, занимаемое раствором кислоты, расширяется по как r_{wave}^2 , где r_{wave} определяет положение фронта в данный момент

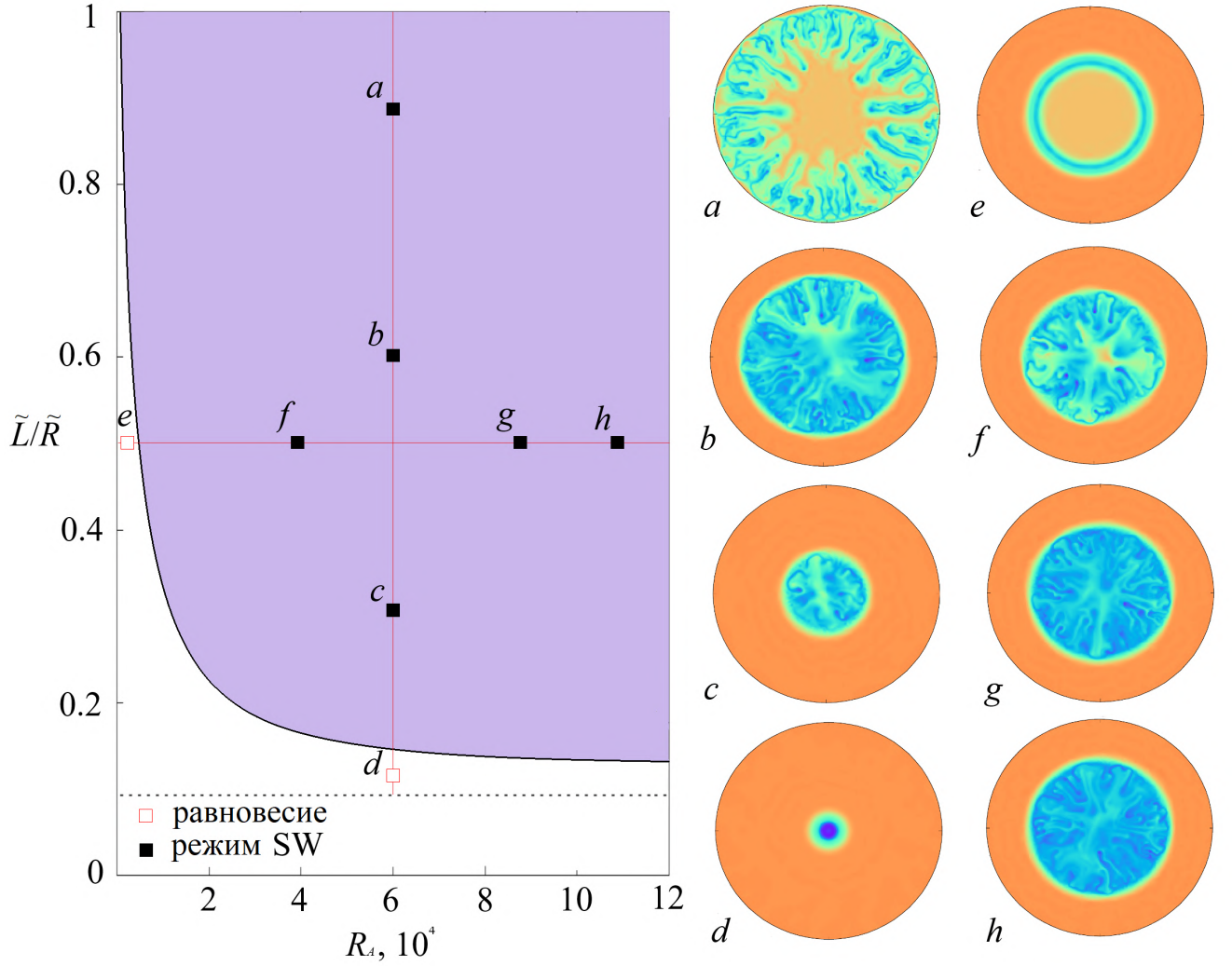


Рисунок 3.23 — Карта устойчивости в плоскости параметров R_A и L/R . Вертикальный срез а – d соответствует $R_A = 6 \times 10^4$ и $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.9, 0.6, 0.3, 0.1$. Горизонтальный срез е – h соответствует $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.5$ и $R_A = 10^3, 4 \times 10^4, 9 \times 10^4, 1.1 \times 10^5$. Во всех расчетах использовались значения параметров $\gamma_A = 0.667$, $\gamma_B = 0.57$, $R = 20$.

времени. Это приводит к тому, что концентрация кислоты в центральной области $0 < r < r_{\text{wave}}$ быстро уменьшается, тогда как концентрация раствора основания на периферии $r_{\text{wave}} < r < R$ остается прежней, поскольку условия механического равновесия на периферии не нарушаются. Со временем соотношение концентраций γ_A/γ_B меняется в пользу основания, и система выходит из диапазона параметров, благоприятного для существования данного режима (Рис. 3.13).

На рисунке 3.24 показано изменение во времени интегральной характеристики $R(t)$ для всех точек, отмеченных на карте устойчивости ударно-волнового режима. Для данного режима характерно быстрое наступление развитой кон-

векции с иерархической структурой, вследствие чего скорость перемешивания реагентов оказывается в разы выше по сравнению с режимом CDD. Видно, что в начальный момент времени функция $R(t)$ претерпевает «взрыв», в котором значительная часть жидкости в области пространства $0 < r_{\text{wave}} < r$ интенсивно перемешивается в результате всплытия зоны реакции к центру. Например, система с начальной контактной поверхностью на расстоянии $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.5$ (горизонтальный срез e – h рисунка 3.23) демонстрирует следующие уровни перемешивания $R(t)$ к моменту $t = 0.5$: 0.35 (h), 0.3 (g), 0.2 (f), 0.05 (e). Точки g и h соответствуют случаям почти полного перемешивания в области $r < r_{\text{wave}}$. По истечении времени $t = 0.5$ перемешивание осуществляется только за счет расширения центральной области в ходе движения волны. К этому моменту движение жидкости структурируется в систему крупномасштабных вихрей, которые образуют разветвленную сеть в распределении плотности. Такое распределение служит эффективным механизмом для поддержания процесса реакции, поскольку позволяет вихрям отводить соль к центру кюветы и подавать свежую кислоту к реакционному фронту.

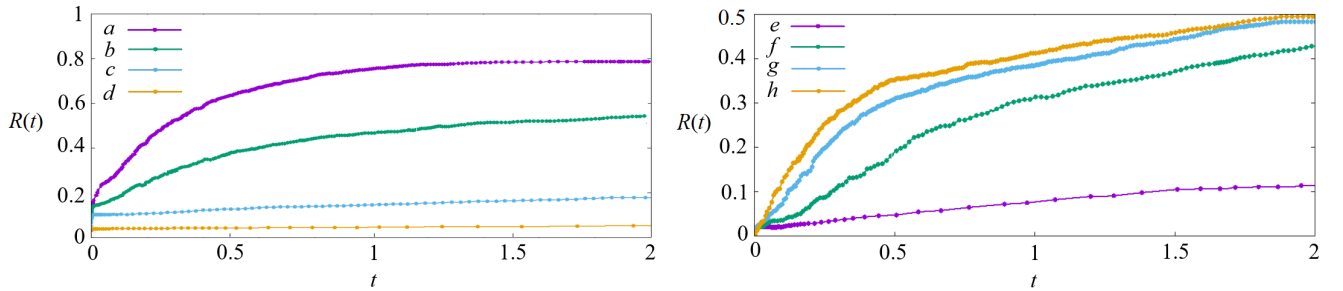


Рисунок 3.24 — Эволюция пространственной скорости реакции $R(t)$ для точек a – d (слева) и e – h (справа) на карте устойчивости, представленной на рисунке 3.23.

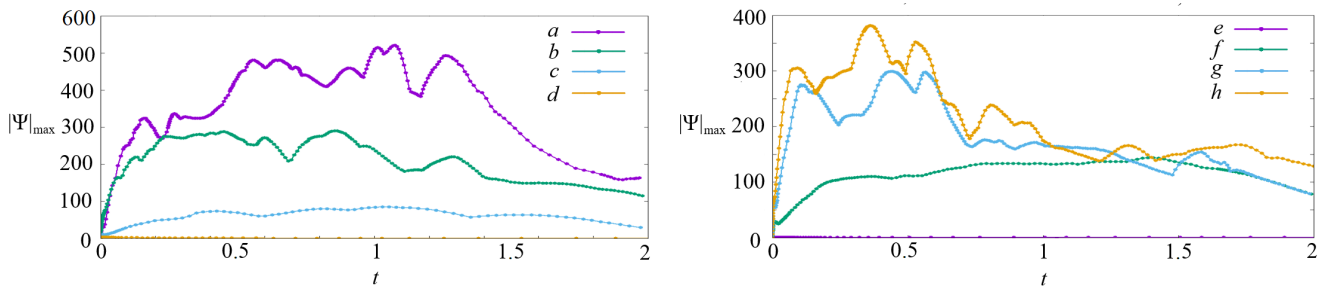


Рисунок 3.25 — Эволюция абсолютной величины максимума функции тока для точек a – d (слева) и e – h (справа) на карте устойчивости, представленной на рисунке 3.23.

Существенно нестационарный характер вихревого движения в центральной области естественным образом влечет за собой осцилляции максимума функции тока (Рис. 3.25). Скорость движения волнового фронта увеличивается с ростом параметра вращения R_A . Остановка волны происходит только в момент полного выгорания реагентов. В предельных случаях небольшого объема, занятого кислотой (Рис. 3.23, точка с) или основанием (Рис. 3.23, точка а) выгорание соответствующего реагента происходит достаточно быстро. Если же начальные условия задаются с тем, чтобы обеспечить равенство объемов, занимаемых растворами (Рис. 3.22), реакция будет продолжаться вплоть до исчезновения обоих реагентов. В таких условиях фронт ударной волны способен достичь края кюветы, и в системе осуществится полное перемешивание реагентов за счет естественной конвекции.

Наконец, обсудим кратко развитие неустойчивости Рэлея – Тейлора. Область этой неустойчивости расположена ниже линии изопикны, где начальная плотность раствора кислоты превышает плотность раствора основания. Зафиксируем значения начальных концентраций на значениях $\gamma_A = 0.667$ и $\gamma_B = 0.35$ (Рис. 3.13, точка d). На рисунке 3.26 показаны распределения полей плотности и функции тока в последовательные моменты времени. Движение жидкости в указанной области параметров возникает при сколь угодно малой величине инерционного поля, поскольку стратификация по плотности в данном случае будет изначально неустойчива. Потенциальный барьер, формируемый за счет выделяющейся в реакции соли, не способен сдерживать жидкость вблизи линии контакта реагентов. Неустойчивость развивается в виде крупных пальчиковых структур, распространяющихся радиально по направлению к краю кюветы (Рис. 3.26, $t = 0.2$). К моменту $t = 0.5$ пальцы, ускоряясь с удалением от оси, достигают краев кюветы, и реакция охватывает весь ее объем. Интенсивность перемешивания в этом случае существенно выше по сравнению с рассмотренными ранее случаями. К моменту $t = 2$ процессы реакции – диффузии – конвекции прекращаются, поскольку система становится однородной по плотности.

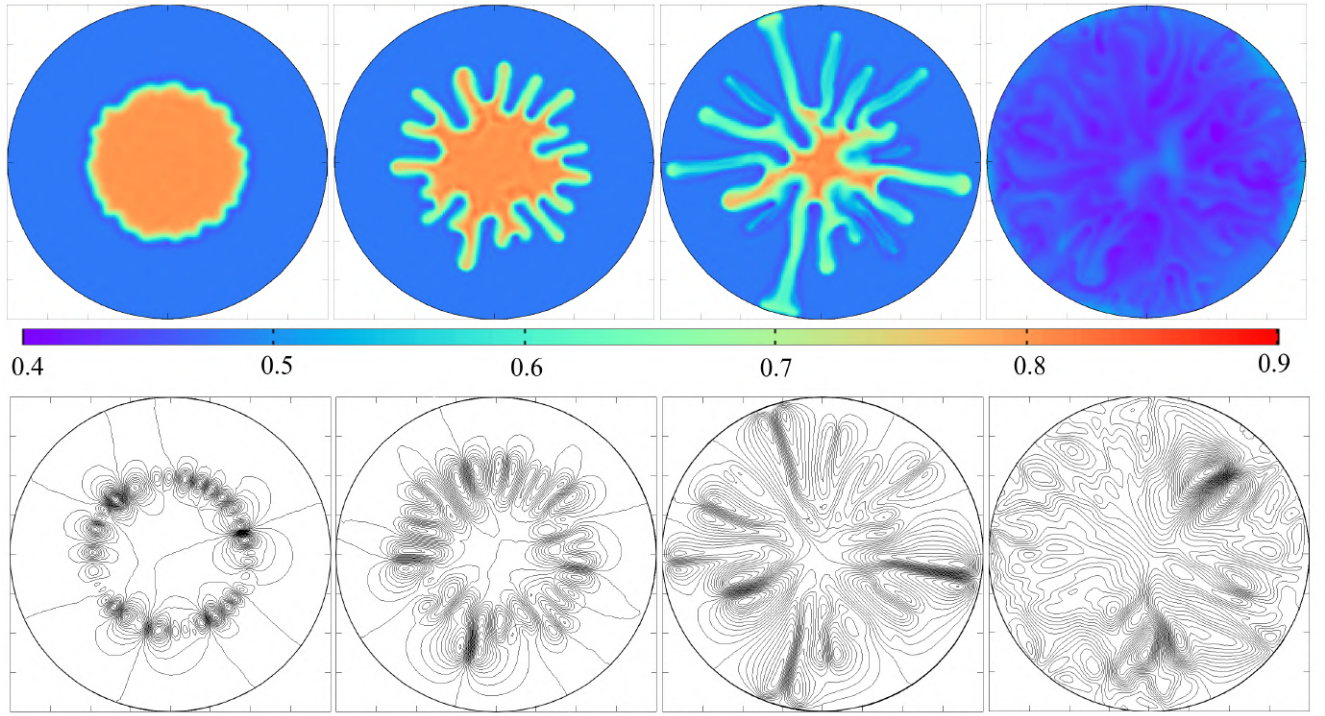


Рисунок 3.26 — Распределение полей безразмерной плотности $\hat{\rho}(t, r, \varphi)$ и функции тока $\Psi(t, r, \varphi)$ в моменты времени t : 0.05; 0.2; 0.5; 2.0 в режиме неустойчивости Рэлея-Тейлора при $R_A = 6 \times 10^5$, $\tilde{L}/\tilde{R} = 0.5$. Начальные концентрации: $\gamma_A = 0.667$, $\gamma_B = 0.35$.

3.4 Основные выводы по главе

В настоящей главе проведено теоретическое исследование хемоконвективной неустойчивости во вращающейся ячейке Хеле-Шоу. Представлено уравнение движения несжимаемой жидкости, ключевой особенностью которого является слагаемое Кориолиса, не исчезающее в пределе двумерного течения. Вывод определяющих уравнений приводит к появлению в уравнении движения эффекта плавучести, связанного с силой Кориолиса. В рамках исследования данного эффекта рассмотрена задача о конвективной устойчивости жидкости с внутренней генерацией компонента переноса. Найдено основное состояние системы, проведен линейный анализ его устойчивости и исследованы общие свойства спектра возмущений. Показано, что при отличном от нуля числе Экмана Ek спектр обогащается колебательными возмущениями. Слабонелинейный анализ подтверждает этот вывод. При достижении центробежным числом Рэлея критического значения стационарное равновесие жидкости сменяется колебательной конвекцией. Исследование полной нелинейной динамики показало, что сила Ко-

риолиса оказывает стабилизирующее влияние на основное состояние системы. Динамика режимов конвекции при высоких надкритичностях демонстрирует усложнение сценария перехода к хаотической конвекции по сравнению со случаем, когда плавучесть Кориолиса не учитывается. Переход сопровождается серией бифуркаций предельных циклов и торов, появлением странных аттракторов тороидального типа. Построена карта устойчивости на плоскости параметров число Рэлея R_ω – число Экмана Ek . Показано, что течения в ячейке Хеле-Шоу демонстрируют характерное для силы Кориолиса азимутальное отклонение элемента жидкости в зависимости от скорости его движения. Кроме того, уравнение описывает зависимость такого отклонения от изменений плотности.

Влияние центробежного поля на конвективную неустойчивость исследовано на примере двухслойной системы смешивающихся жидкостей, реагирующих по схеме нейтрализации второго порядка. В ходе исследования основного состояния реакции – диффузии показано, что в зависимости от начальных концентраций в системе можно выделить тот же ряд сценариев развития конвекции, что наблюдался ранее в поле тяжести. Построена карта режимов неустойчивости в плоскости начальных концентраций реагентов (γ_A, γ_B) . Показано, что зависимость коэффициентов диффузии от концентрации приводит к появлению потенциальной ямы в профиле плотности основного состояния. Внутри потенциальной ямы под действием инерционного поля конвективное движение может развиваться в виде периодической последовательности вихрей (неустойчивость CDD). Периодичность структуры может нарушаться с ростом угловой скорости (центробежного числа Рэлея R_A) и расстояния от центра до начальной контактной поверхности (безразмерное отношение $\tilde{L}/\tilde{R}$). Изменение начальных концентраций приводит к смене данной неустойчивости режимом ударной волны плотности (SW), быстро распространяющейся в направлении инерционного поля. Квазианалитическим методом на основе упрощенной системы уравнений реакции – диффузии определен бифуркационный критерий, разделяющий эти два сценария. Эволюция и структура режимов, а также границы устойчивости в плоскости параметров $(R_A, \tilde{L}/\tilde{R})$ найдены с помощью прямого численного моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. В диссертации проведено теоретическое исследование конвективной неустойчивости в системе реагирующих жидкостей в ячейке Хеле-Шоу в условиях действия различных силовых полей. Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Установлен механизм динамической стабилизации хемоконвективной структуры в системе несмешивающихся реагирующих растворов сильной кислоты и основания. Показано, что регулярность паттерна обеспечивается производством воды в ходе реакции. Данный эффект описывается интегральной поправкой в слагаемом плавучести уравнений движения. Определены значения начальных концентраций растворов и интенсивности производства воды, при которых регулярная структура вихрей сменяется неустойчивостью Рэлея – Тейлора.
2. Установлена роль силы Кориолиса в квазидвумерных течениях вращающейся неоднородной жидкости в геометрии Хеле-Шоу. В рамках теории возмущений получены уравнения конвекции, включающие силу плавучести Кориолиса. Показано, что равновесие вращающейся жидкости с внутренней генерацией компонента переноса сменяется колебательной конвекцией. Под влиянием эффекта плавучести равновесие стабилизируется, а переход к хаотической конвекции осложняется бифуркациями тороидальных аттракторов.
3. Выявлены сценарии развития неустойчивости в системе смешивающихся реагирующих растворов во вращающейся ячейке Хеле-Шоу. Показано, что нелинейное взаимодействие реакции и диффузии приводит к возникновению потенциальных ям в поле плотности среды. Под действием центробежной силы в них возбуждается неустойчивость в виде регулярной последовательности хемоконвективных ячеек. При определенном соотношении начальных концентраций реагентов ячейчатая конвекция сменяется плотностной волной ударного типа. Получено аналитическое выражение для бифуркационной кривой этих режимов. Определены границы существования режимов в пространстве управляющих параметров.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы. Полученные результаты позволяют рекомендовать использование пространственно-неоднородного центробежного поля для управления тепло- и массопереносом в ряде технологических процессов химической промышленности. В особенности это актуально для разработок на основе микрожидкостных реакторов, где существует проблема интенсификации перемешивания растворов ввиду существенно ламинарного течения жидкости на малых масштабах. Одним из перспективных направлений дальнейшего исследования является разработка модели, учитывающей влияние неравномерного вращения на устойчивость двухслойной системы реагирующих жидкостей. В частности, сюда относится случай периодической модуляции угловой скорости, служащей источником либрационного воздействия на жидкость. Еще один вопрос, оставшийся вне рамок диссертационной работы, касается влияния кориолисовой плавучести на движение растворов с межфазной границей. Модель динамического производства растворителя также может уточняться в направлении учета поправочного множителя для концентрации всех веществ, находящихся вблизи реакционной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Quincke, G.* Ueber periodische Ausbreitung an Flüssigkeitsoberflächen und dadurch hervorgerufene Bewegungserscheinungen / G. Quincke // Ann. Phys. — 1888. — Vol. 271, no. 12. — P. 580—642.
2. *Левич, В. Г.* Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. — М. : Физматгиз, 1959. — 700 с.
3. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. / А. М. Кутепов [и др.]. — М. : Квантум, 1996. — 336 с.
4. *Dupeyrat, M.* Direct conversion of chemical energy into mechanical energy at an oil water interface / M. Dupeyrat, E. Nakache // Bioelectrochem. Bioenerg. — 2006. — Vol. 5, no. 1. — P. 134—141.
5. *Thomson, P. J.* Interfacial activity in two phase systems $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Pu}(\text{NO}_3)_4/\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{TBP}/\text{OK}$ / P. J. Thomson, W. Batey, R. J. Watson // Proc. of the Extraction 84. — 1984. — Vol. 88. — P. 231—244.
6. *Karlov, S. P.* The time evolution of chemo-gravitational convection on a brim meniscus of wetting / S. P. Karlov, D. A. Kazenin, A. V. Vyazmin // Physica A. — 2002. — Vol. 315. — P. 307—313.
7. Межфазные эффекты и макрокинетика хемосорбционных процессов при поглощении CO_2 водными растворами щелочей и аминов / С. П. Карлов [и др.] // Журн. физ. химии. — 2007. — Т. 81, № 5. — С. 775—791.
8. Experimental study of linear and nonlinear regimes of density-driven instabilities induced by CO_2 dissolution in water / R. Outeda [et al.] // Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science. — 2014. — Vol. 24, no. 1. — P. 013135.
9. Where and when are nanodiamonds formed under explosion? / V. M. Titov [et al.] // Diamond and related materials. — 2007. — Vol. 16, no. 12. — P. 2009—2013.
10. Physical-chemical model of processes at detonation synthesis of nanodiamonds / B. P. Tolochko [et al.] // Diamond and related materials. — 2007. — Vol. 16, no. 12. — P. 2014—2017.

11. Adaptive Micromixer Based on the Solutocapillary Marangoni Effect in a Continuous-Flow Microreactor / D. Bratsun [et al.] // *Micromachines*. — 2018. — Vol. 9, no. 11.
12. Gravity-Independent Relaxation Oscillations Enhancing Mixing Performance in a Continuous-Flow Microchannel / E. Krasnyakova [et al.] // *Microgravity Sci. Technol.* — 2024. — Vol. 36, no. 67.
13. *De Wit, A.* Chemo-Hydrodynamic Patterns and Instabilities / A. De Wit // *Annu. Rev. Fluid Mech.* — 2020. — Vol. 52. — P. 531—555.
14. *Левич, В. Г.* Теория диффузионной кинетики гетерогенных химических процессов. I. Реакции, протекающие на границе раздела твердое тело – жидкость / В. Г. Левич // *Журн. физ. химии*. — 1948. — Т. 22. — С. 575—585.
15. *Hessami, S.* In-situ measurement of interfacial pH using a rotating ring-disk electrode / S. Hessami, C. W. Tobias // *AIChE journal*. — 1993. — Vol. 39, no. 1. — P. 149—162.
16. *Фрумкин, А. Н.* Влияние поверхностно-активных веществ на движение на границе жидких сред / А. Н. Фрумкин, В. Г. Левич // *Журн. Физ. Химии*. — 1947. — Т. 21. — С. 1183—1204.
17. *Jachero, L.* Rotating-disk sorptive extraction: effect of the rotation mode of the extraction device on mass transfer efficiency / L. Jachero, I. Ahumada, P. Richter // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. — 2014. — Vol. 406. — P. 2987—2992.
18. *Olivon, K.* Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow millifluidic device / K. Olivon, F. Sarrazin // *Chemical Engineering Journal*. — 2013. — Vol. 227. — P. 97—102.
19. A Microfluidic Approach to the Rapid Screening of Palladium-Catalysed Aminocarbonylation Reactions / P. W. Miller [et al.] // *Advanced Synthesis and Catalysis*. — 2009. — Vol. 351, no. 18. — P. 3260—3268.
20. *Malysa, K.* Influence of surface active substances on bubble motion and collision with various interfaces / K. Malysa, M. Krasowska, M. Krzan // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2005. — Vol. 114/115. — P. 205—225.

21. *Коутецкий, Я. А.* Применение вращающегося дискового электрода к изучению электрохимической кинетики и электролитических процессов / Я. А. Коутецкий, В. Г. Левич // Журн. Физ. Химии. — 1958. — Т. 32. — С. 1565—1575.
22. *Иванов, Ю. Б.* Изучение нестойких промежуточных продуктов электродных реакций с помощью вращающегося дискового электрода / Ю. Б. Иванов, В. Г. Левич // Докл. АН СССР. — 1959. — Т. 26. — С. 1029—1032.
23. *Айказян, Э. А.* Определение коэффициента диффузии водорода электрохимическим методом / Э. А. Айказян, А. И. Федорова // Докл. АН СССР. — 1952. — Т. 86, № 6. — С. 1137—1140.
24. *Hogge, E. A.* The Limiting Current on a Rotating Disc Electrode in Potassium Iodide-Potassium Triiodide Solutions. Journal of the American Chemical Society / E. A. Hogge, M. B. Kraichman // Journal of the American Chemical Society. — 1954. — Vol. 76, no. 5. — P. 1431—1433.
25. *Helmholtz, H.* Studien über electrische Grenzschichten / H. Helmholtz // Annalen der Physik und Chemie. — 1879. — Vol. 243, no. 7. — P. 337—382.
26. *Smoluchowski, M.* Contribution à la théorie de l'éndosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs / M. Smoluchowski // J. Phys. Theor. Appl. — 1904. — Vol. 3, no. 1. — P. 912.
27. *Van Der Put, A. G.* Electrical conductivity of dilute and concentrated aqueous dispersions of monodisperse polystyrene particles. Influence of surface conductance and double-layer polarization / A. G. Van Der Put, B. H. Bijsterbosch // Journal of Colloid and Interface Science. — 1980. — Vol. 75, no. 2. — P. 512—524.
28. *Gamayunov, N.* Pair interaction of particles in electric field. 1. Features of hydrodynamic interaction of polarized particles / N. Gamayunov, V. A. Murtsovkin, A. S. Dukhin // Colloid J. USSR (Engl. Transl.). — 1986. — Vol. 48, no. 2. — P. 197—203.
29. *Gamayunov, N. I.* Study of flows induced in the vicinity of conducting particles by an external electric field / N. I. Gamayunov, G. I. Mantrov, V. A. Murtsovkin // Colloid J. USSR (Engl. Transl.). — 1986. — Vol. 54. — P. 20—23.

30. *Yariv, E.* An asymptotic derivation of the thin-Debye-layer limit for electrokinetic phenomena / E. Yariv // Chemical Engineering Communications. — 2009. — Vol. 197, no. 1. — P. 3—17.
31. *Barinova, N. O.* Electroosmosis at spherical and cylindrical metal surfaces / N. O. Barinova, N. A. Mishchuk, T. A. Nesmeyanova // Colloid Journal. — 2008. — Vol. 70, no. 6. — P. 695—702.
32. *Mishchuk, N. A.* Theoretical and experimental study of nonlinear electrophoresis / N. A. Mishchuk, N. O. Barinova // Colloid Journal. — 2011. — Vol. 73, no. 1. — P. 88—96.
33. *Polyanin, A. D.* New methods of the mass and heat transfer theory. 1. The method of asymptotic correction and the method of model equations and analogies / A. D. Polyanin, V. V. Dilman // Int. J. Heat Mass Transfer. — 1985. — Vol. 28, no. 1. — P. 25—43.
34. *Polyanin, A. D.* New methods of the mass and heat transfer theory. 2. New methods of asymptotic interpolation and extrapolation / A. D. Polyanin, V. V. Dilman // Int. J. Heat Mass Transfer. — 1985. — Vol. 28, no. 1. — P. 45—58.
35. *Polyanin, A. D.* The method of asymptotic analogies in the mass and heat transfer theory and chemical engineering science / A. D. Polyanin, V. V. Dilman // Int. J. Heat Mass Transfer. — 1990. — Vol. 33, no. 6. — P. 1057—1072.
36. *Полянин, А. Д.* Массообмен капель и частиц с потоком при наличии объемной химической реакции / А. Д. Полянин, В. М. Шевцова // Изв. АН СССР, Мех. жид. и газа. — 1987. — № 6. — С. 109—113.
37. *Acrivos, A.* Heat and mass transfer from single sphere in Stokes flow / A. Acrivos, T. D. Taylor // Phys. Fluids. — 1962. — Vol. 5, no. 4. — P. 387—394.
38. *Rimmer, P. L.* Heat transfer from a sphere in a stream of small Reynolds number / P. L. Rimmer // J. Fluid Mech. — 1968. — Vol. 32, no. 1. — P. 1—7.
39. *Brenner, H.* Forced convection heat and mass transfer at small Peclet numbers from particle of arbitrary shape / H. Brenner // Chem. Eng. Sci. — 1963. — Vol. 18, no. 2. — P. 109—122.

40. *Shapiro, M.* Taylor dispersion of chemically reactive species: Irreversible first-order reactions in bulk and on boundaries / M. Shapiro, H. Brenner // Chem. Eng. Sci. — 1986. — Vol. 41, no. 6. — P. 1417—1433.
41. *Касаткин, А. Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии / А. Г. Касаткин. — М. : Химия, 1973. — 754 с.
42. *Рамм, В. М.* Абсорбция газов / В. М. Рамм. — М. : Химия, 1976. — 656 с.
43. *Kolesnikov, A. K.* Concentration-dependent convection in a horizontal porous bed containing a chemically active liquid / A. K. Kolesnikov // Journal of engineering physics. — 1979. — Vol. 36, no. 1. — P. 97—101.
44. *Eremin, E. A.* Stability of steady plane-parallel convective motion of a chemically active medium / E. A. Eremin // Fluid Dynamics. — 1983. — Vol. 18, no. 3. — P. 438—441.
45. *Kolesnikov, A. K.* Convective stability of the horizontal reacting liquid layer in the presence of various complicating factors / A. K. Kolesnikov // International journal of heat and mass transfer. — 1992. — Vol. 35, no. 5. — P. 1091—1102.
46. *Briskman, V. A.* Gel Polymerization at High Gravity / V. A. Briskman, K. G. Kostarev, T. P. Lyubimova. — 1994.
47. *Kostarev, K. G.* Polymer Synthesis in Centrifugal Field / K. G. Kostarev, A. V. Shmyrov // Processing by Centrifugation. Kluwer Academic / Plenum Publishers. — NY, USA, 2001. — P. 121—125.
48. *Гленсдорф, П.* Теормодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. — М. : Мир, 1973. — 280 с.
49. *Николис, Г.* Познание сложного / Г. Николис, И. Пригожин. — М. : Мир, 1999. — 344 с.
50. *Белоусов, Б. П.* Периодически действующая реакция и её механизм. Сб.: Автоволновые процессы в системах с диффузией / Б. П. Белоусов. — Горький : ГГУ, 1951. — 76 с.
51. *Zaikin, A. N.* Concentration wave propagation in twodimensional liquid-phase self-oscillating system / A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky // Nature. — 1970. — Vol. 225. — P. 535—537.

52. *Берже, П.* Порядок в хаосе. О Детерминистском подходе к турбулентности: Пер. с франц. / П. Берже, И. Помо, К. Видаль. — М. : Мир, 1991. — 368 с.
53. *Turing, A.* The chemical basis of morphogenesis / A. Turing // Phil. Trans. Roy. Soc. — 1952. — Vol. 237, no. 641.
54. *Field, R. J.* Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction / R. J. Field, R. M. Noyes // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 60, no. 5. — P. 1877—1884.
55. *Mazzotti, M.* Bifurcation analysis of the Oregonator model in the 3-D space bromate/malonic acid/stoichiometric coefficient / M. Mazzotti, M. Morbidelli, G. Serravalle // The Journal of Physical Chemistry. — 1995. — Vol. 99, no. 13. — P. 4501—4511.
56. *Yu, P.* Bifurcation and stability analyses for a coupled Brusselator model / P. Yu, A. B. Gumel // Journal of Sound and vibration. — 2001. — Vol. 244, no. 5. — P. 795—820.
57. *Anguelov, R.* Stationary and oscillatory patterns in a coupled Brusselator model / R. Anguelov, S. M. Stoltz // Mathematics and computers in simulation. — 2017. — Vol. 133. — P. 39—46.
58. *Chandrasekhar, S.* Hydrodynamic and hydromagnetic stability / S. Chandrasekhar. — Oxford University Press, 1961. — 656 p.
59. *Drazin, P. J.* Hydromagnetic stability / P. J. Drazin, W. H. Reid. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2004. — 607 p.
60. *Buyevich, Y. A.* Chemo-Marangoni Convection: I. Linear Analysis and Criteria of Instability / Y. A. Buyevich, L. M. Rabinovich, A. V. Vyazmin // Journal of Colloid and Interface Science. — 1993. — Vol. 157, no. 1. — P. 202—210.
61. *Buyevich, Y. A.* Chemo-Marangoni Convection: II. Nonlinear Stability Analysis / Y. A. Buyevich, L. M. Rabinovich, A. V. Vyazmin // Journal of Colloid and Interface Science. — 1993. — Vol. 157, no. 1. — P. 211—218.
62. *Eckert, K.* Plume and finger regimes driven by an exothermic interfacial reaction / K. Eckert, A. Grahn // Phys. Rev. Lett. — 1999. — Vol. 82. — P. 4436—4439.

63. *Eckert, K.* Chemical pattern formation driven by a neutralization reaction. I. Mechanism and basic features / K. Eckert, M. Acker, Y. Shi // *Phys. Fluid.* — 2004. — Vol. 16, no. 2. — P. 385—399.
64. *Shi, Y.* Orientation-dependent hydrodynamic instabilities from chemo-Marangoni cells to large scale interfacial deformations / Y. Shi, K. Eckert // *Chin. J. Chem. Eng.* — 2007. — Vol. 15. — P. 748—753.
65. Flow waves of hierarchical pattern formation induced by chemical waves: The birth, growth and death of hydrodynamic structures / H. Miike [et al.] // *Physica D: Nonlinear Phenomena.* — 2010. — Vol. 239, no. 11. — P. 808—818.
66. Asymmetric Rayleigh – Taylor and double-diffusive fingers in reactive systems / L. Lemaigre [et al.] // *Phys. Fluids.* — 2013. — Vol. 25, no. 1. — P. 014103.
67. Mixed-mode instability of a miscible interface due to coupling between Rayleigh – Taylor and double-diffusive convective modes / J. Carballido Landeira [et al.] // *Phys. Fluids.* — 2013. — Vol. 25, no. 2. — P. 024107.
68. *Гершуни, Г. З.* Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости / Г. З. Гершуни, Е. М. Жуховицкий. — М. : Наука, 1972. — 392 с.
69. *Kupka, F.* Modelling of stellar convection / F. Kupka, H. J. Muthsam // *Living Reviews in Computational Astrophysics.* — 2017. — Vol. 3. — P. 1—159.
70. *Stern, M. E.* Salt fingers and convecting layers / M. E. Stern, J. S. Turner // *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* — 1969. — Vol. 16. — P. 497—511.
71. *Sherwood, T. S.* Interfacial phenomena in liquid extraction / T. S. Sherwood, J. C. Wei // *Ind. Eng. Chem.* — 1957. — Vol. 49. — P. 1030—1034.
72. *De Wit, A.* Chemo-hydrodynamic patterns in porous media / A. De Wit // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* — 2016. — Vol. 374, no. 2078.
73. Chemically-driven hydrodynamic instabilities / C. Almarcha [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104. — P. 044501.
74. Convective mixing induced by acid-base reactions / C. Almarcha [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115, no. 32. — P. 9739—9744.

75. *Trevelyan, P. M. J.* Buoyancy-driven instabilities around miscible $A + B \rightarrow C$ reaction fronts: A general classification / P. M. J. Trevelyan, C. Almarcha, D. A. // *Phys. Rev. E.* — 2015. — Vol. 91, no. 2.
76. *Gálfi, L.* Properties of the reaction front in an $A + B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process / L. Gálfi, Z. Rácz // *Phys. Rev. A.* — 1998. — Vol. 38. — P. 3151—3154.
77. *Koza, Z.* Motion of the reaction front in the $A + B \rightarrow C$ reaction-diffusion system / Z. Koza, H. Taitelbaum // *Phys. Rev. E.* — 1996. — Vol. 54. — 1040R.
78. *Radko, T.* Double-Diffusive Convection / T. Radko. — Cambridge, UK : Cambridge University Press, 2013. — 342 p.
79. *Nepomnyashchy, A.* Interfacial Convection in Multilayer Systems / A. Nepomnyashchy, I. Simanovskii, J. C. Legros. — New York, USA : Springer, 2012. — 498 p.
80. *Bekezhanova, V. B.* Impact of Gravity on the Flow Pattern in a Locally Heated Two-Layer System / V. B. Bekezhanova, O. N. Goncharova // *Microgravity Sci. Technol.* — 2020. — Vol. 32. — P. 229—243.
81. *Bekezhanova, V. B.* Surface tension effects in the evaporative two-layer flows / V. B. Bekezhanova, O. N. Goncharova // *Interfacial Phenom. Heat Transf.* — 2021. — Vol. 9, no. 1. — P. 1—29.
82. The effect of concentration-dependent diffusion on double-diffusive instability / D. A. Bratsun [et al.] // *Phys. Fluids.* — 2022. — Vol. 34. — P. 034112.
83. Pattern formation driven by an acid-base neutralization reaction in aqueous media in a gravitational field / A. Zalts [et al.] // *Phys. Rev. E.* — 2008. — Vol. 77.
84. Hydrodynamic Instabilities Driven by Acid-base Neutralization Reaction in Immiscible System / A. Asad [et al.] // *Chin. J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 23, no. 5. — P. 513—520.
85. Active role of a color indicator in buoyancy-driven instabilities of chemical fronts / C. Almarcha [et al.] // *J. Phys. Chem. Lett.* — 2010. — Vol. 1, no. 4. — P. 752—757.

86. *Kim, M. C.* Effect of the irreversible $A + B \rightarrow C$ reaction on the onset and the growth of the buoyancy-driven instability in a porous medium / M. C. Kim // Chem. Eng. Sci. — 2014. — Vol. 112. — P. 56—71.
87. Concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids / D. Bratsun [et al.] // Phys. Rev. E. — 2015. — Vol. 92, no. 1.
88. Конвективная неустойчивость в двухслойной системе реагирующих жидкостей с диффузией, зависящей от концентрации компонентов / Е. В. Аитова [и др.] // Вычисл. Мех. Сплош. Сред. — 2015. — Т. 8, № 4. — С. 345—358.
89. Development of concentration-dependent diffusion instability in reactive miscible fluids under influence of constant or variable inertia / D. A. Bratsun [et al.] // Microgravity Sci. Technol. — 2016. — Vol. 28, no. 6. — P. 575—585.
90. Shock-wave-like structures induced by an exothermic neutralization reaction in miscible fluids / D. Bratsun [et al.] // Phys. Rev. E. — 2017. — Vol. 96, no. 5.
91. Брацун, Д. А. Особенности формирования волн плотности в двухслойной системе смешивающихся реагирующих жидкостей / Д. А. Брацун, Е. А. Мошева // Вычисл. мех. сплош. сред. — 2018. — Т. 11, № 3. — С. 302—322.
92. *Mizev, A.* Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. part 1. experimental study / A. Mizev, E. Mosheva, D. Bratsun // J. Fluid Mech. — 2021. — Vol. 916. — P. 22.
93. *Bratsun, D.* Extended classification of the buoyancy-driven flows induced by a neutralization reaction in miscible fluids. part 2. theoretical study / D. Bratsun, A. Mizev, E. Mosheva // J. Fluid Mech. — 2021. — Vol. 916. — P. 23.
94. Chemo-Marangoni convection driven by an interfacial reaction: Pattern formation and kinetics / K. Eckert [et al.] // Chaos. — 2012. — Vol. 22. — P. 037112.

95. *Denisova, M. O.* Diffusion of a reagent from a slowly rising droplet with accompanying surface chemical reaction / M. O. Denisova, K. G. Kostarev // J. Phys.: Conf. Ser. — 2021. — Vol. 1809. — P. 012005.
96. *Mizev, A.* Buoyancy-driven instabilities induced by a neutralization reaction in immiscible fluids / A. Mizev, A. Shmyrova // J. Phys.: Conf. Ser. — 2021. — Vol. 1809. — P. 012030.
97. *Bratsun, D. A.* On Marangoni convective patterns driven by an exothermic chemical reaction in two-layer systems / D. A. Bratsun, A. De Wit // Phys. Fluids. — 2004. — Vol. 16. — P. 1082—1096.
98. *Bratsun, D. A.* Buoyancy-driven pattern formation in reactive immiscible two-layer systems / D. A. Bratsun, A. De Wit // Chem. Eng. Sci. — 2011. — Vol. 66. — P. 5723—5734.
99. Enhanced steady-state dissolution flux in reactive convective dissolution / V. Loodts [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2017. — Vol. 19. — P. 18565—18579.
100. *Jotkar, M.* Reactive convective dissolution with differential diffusivities: Non-linear simulations of onset times and asymptotic fluxes / M. Jotkar, L. Rongy, A. De Wit // Phys. Rev. Fluids. — 2020. — Vol. 5. — P. 104502.
101. *Bratsun, D. A.* On Rayleigh – Bénard Mechanism of Alignment of Salt Fingers in Reactive Immiscible Two-Layer Systems / D. A. Bratsun // Microgravity Sci. Technol. — 2014. — Vol. 26. — P. 293—303.
102. *Gershuni, G. Z.* Thermal Vibrational Convection / G. Z. Gershuni, D. V. Lyubimov. — New York : Wiley & Sons, 1998. — 358 p.
103. *Kozlov, V. G.* Thermal vibrational convection in rotating cavities / V. G. Kozlov // Fluid Dynamics. — 2004. — Vol. 39, no. 1. — P. 3—11.
104. Thermal vibrational convection in near-critical fluids. Part I: Non-uniform heating / D. Lyubimov [et al.] // J. Fluid Mech. — 2006. — Vol. 564. — P. 159—183.
105. *Kozlov, V.* Instabilities of Steady Flow in a Rotating Spherical Cavity Excited by Inner Core Oscillation / V. Kozlov, S. Subbotin, M. Shiryaeva // Microgravity Sci. Technol. — 2019.

106. *Subbotin, S. V.* Effect of Differential Rotation of Oscillating Inner Core on Steady Flow Instability in a Rotating Sphere / S. V. Subbotin, V. G. Kozlov // Microgravity Sci. Technol. — 2020.
107. *Utochkin, V. Y.* Pattern Formation in Miscible Rotating Hele-Shaw Flows Induced by a Neutralization Reaction / V. Y. Utochkin, R. R. Siraev, D. A. Bratsun // Microgravity Science and Technology. — 2021. — Vol. 33, no. 6.
108. Coriolis effect on centrifugal buoyancy-driven convection in a thin cylindrical shell / A. Rouhi [et al.] // J. Fluid Mech. — 2021. — Vol. 910.
109. *Busse, F. H.* Convection induced by centrifugal buoyancy / F. H. Busse, C. R. Carrigan // J. Fluid Mech. — 1974. — Vol. 62, no. 3. — P. 579—592.
110. *Stevens, R.* Heat transport and flow structure in rotating Rayleigh – Bénard convection / R. Stevens, H. Clercx, D. Lohse // European Journal of Mechanics B / Fluids. — 2013. — Vol. 40. — P. 41—49.
111. Direct numerical simulation of transitions towards structural vacillation in an air-filled, rotating, baroclinic annulus / P. L. Read [et al.] // Phys. Fluids. — 2008. — Vol. 20, no. 4.
112. Instabilities and small-scale waves within the Stewartson layers of a thermally driven rotating annulus / T. Von Larcher [et al.] // J. Fluid Mech. — 2018. — Vol. 841. — P. 380—407.
113. *Chandrasekhar, S.* The Instability of a Layer of Fluid Heated below and Subject to Coriolis Forces / S. Chandrasekhar // Proc. Math. Phys. Eng. Sci. — 1953. — Vol. 217, no. 1130.
114. *Veronis, G.* Cellular convection with finite amplitude in a rotating fluid / G. Veronis // J. Fluid Mech. — 1959. — Vol. 5, no. 3. — P. 401—435.
115. *Veronis, G.* Large-amplitude Bénard convection in a rotating fluid / G. Veronis // J. Fluid Mech. — 1968. — Vol. 31. — P. 113—139.
116. *Shaidurov, G. F.* Convective instability of a rotating fluid / G. F. Shaidurov, M. I. Shliomis, G. V. Yastrebov // Fluid Dyn. — 1969. — Vol. 4. — P. 55—58.

117. Hard turbulence in rotating Rayleigh – Bénard convection / K. Julien [et al.] // American Physical Society. — 1969. — Vol. 53, no. 6. — R5557—R5560.
118. *Shvarts, K. G.* Effect of rotation on the stability of advective flow in a horizontal fluid Layer at a small Prandtl number / K. G. Shvarts // Fluid Dyn. — 2005. — Vol. 40, no. 2. — P. 193—201.
119. Boundary layer control of rotating convection systems / E. M. King [et al.] // Nature. — 2009. — Vol. 457. — P. 301—304.
120. Transition to geostrophic convection: the role of the boundary conditions / R. P. Kunnen [et al.] // J. Fluid Mech. — 2016. — Vol. 799. — P. 413—432.
121. Rapidly rotating Rayleigh – Bénard convection with a tilted axis / L. Novi [et al.] // Phys. Rev. E. — 2019. — Vol. 99. — P. 053116.
122. Turbulent rotating convection confined in a slender cylinder: the sidewall circulation / X. M. De Wit [et al.] // Phys. Rev. Fluids. — 2020. — Vol. 5. — P. 023502.
123. Boundary zonal flow in rotating turbulent Rayleigh – Bénard convection / X. Zhang [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2020. — Vol. 124. — P. 084505.
124. *Cordero, S.* Experiments on convection in rotating hemispherical shells: Transition to a quasi-periodic state / S. Cordero, F. H. Busse // Geophysical Research Letters. — 1992. — Vol. 19, no. 8. — P. 733—736.
125. Experiments on thermal convection in rotating systems motivated by planetary problems / F. H. Busse [et al.] // Dyn. Atmos. Oceans. — 1997. — Vol. 27, no. 1. — P. 161—174.
126. *Veronis, G.* Motions at subcritical values of the Rayleigh number in a rotating fluid / G. Veronis // J. Fluid Mech. — 1966. — Vol. 24, no. 3. — P. 545—554.
127. *Aristov, S. N.* Advective flow in a rotating liquid film / S. N. Aristov, K. G. Shvarts // J. Appl. Mech. Tech. Phys. — 2016. — Vol. 57, no. 1. — P. 188—194.

128. *Чикулаев, Д. Г.* Влияние вращения на монотонную моду неустойчивости адвективного течения в горизонтальном слое несжимаемой жидкости с твёрдыми границами для случая спиральных нормальных возмущений / Д. Г. Чикулаев, К. Г. Шварц // Вычисл. Мех. Сплош. Сред. — 2016. — Т. 9, № 1. — С. 27—37.
129. *Кнутова, Н. С.* Численное моделирование конечно – амплитудных пространственных возмущений адвективного термокапиллярного течения в слабо вращающемся слое жидкости в условиях микрогравитации / Н. С. Кнутова, К. Г. Шварц // Вычисл. Мех. Сплош. Сред. — 2018. — Т. 11, № 3. — С. 263—274.
130. *Аристов, С. Н.* Вихревые течения адвективной природы во вращающемся слое жидкости / С. Н. Аристов, К. Г. Шварц. — Пермь: Перм. ун-т, 2006. — 155 с.
131. *Аристов, С. Н.* Вихревые течения в тонких слоях жидкости / С. Н. Аристов, К. Г. Шварц. — Киров: ВятГУ, 2011. — 207 с.
132. *Fowles, W. W.* Thermal convection in a rotating annulus of liquid: effect of viscosity on the transition between axisymmetric and non-axisymmetric flow regimes / W. W. Fowles, R. Hide // J. Atmos. Sci. — 1965. — Vol. 22, no. 5. — P. 541—558.
133. *Hide, R.* Baroclinic waves in a rotating fluid subject to internal heating / R. Hide, P. J. Mason // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. — 1970. — Vol. 268, no. 1186.
134. Generation of Large-Scale Winds in Horizontally Anisotropic Convection / J. Von Hardenberg [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Vol. 115. — P. 134501.
135. *Vjatin, A.* Theoretical and experimental study of thermal convection in rotating horizontal annulus / A. Vjatin, R. Siraev, V. Kozlov // Microgravity Sci. Technol. — 2020. — Vol. 32. — P. 1133—1145.
136. *Busse, F. H.* Differential rotation in stellar convection zones. II. / F. H. Busse // Astronomy and Astrophysics. — 1973. — Vol. 28. — P. 27.
137. *Gilman, P. A.* Nonlinear dynamics of Boussinesq convection in a deep rotating spherical shell – I / P. A. Gilman // Geophysical and Astrophysical Fluid Dynamics. — 1977. — Vol. 8, no. 1. — P. 93—135.

138. *Hart, J. E.* Space-laboratory and numerical simulations of thermal convection in a rotating hemispherical shell with radial gravity / J. E. Hart, G. A. Glatzmaier, J. Toomre // J. Fluid Mech. — 1986. — Vol. 173. — P. 519—544.
139. *Moffatt, H. K.* Magnetic field generation in electrically conducting fluids / H. K. Moffatt. — Cambridge: University Press : Cambridge Monographs on Mechanics, Applied Mathematics, 1978.
140. *Glatzmaier, G. A.* Numerical simulations of stellar convective dynamos. I. The model and method / G. A. Glatzmaier // Journal of Computational Physics. — 1984. — Vol. 55, no. 3. — P. 461—484.
141. *Busse, F. H.* A simple model of convection in the Jovian atmosphere / F. H. Busse // Icarus. — 1976. — Vol. 29, no. 2. — P. 255—260.
142. *Busse, F. H.* A model of mean zonal flows in the major planets / F. H. Busse // Geophysical and Astrophysical Fluid Dynamics. — 1983. — Vol. 23, no. 2. — P. 153—174.
143. *Cardin, P.* Chaotic thermal convection in a rapidly rotating spherical shell: consequences for flow in the outer core / P. Cardin, P. Olson // Physics of the earth and planetary interiors. — 1994. — Vol. 82, no. 3/4. — P. 235—259.
144. Tissue growth in a rotating bioreactor. Part i: Mechanical stability / S. L. Waters [et al.] // Mathematical Medicine and Biology. — 2006. — Vol. 23. — P. 311—337.
145. Tissue growth in a rotating bioreactor. Part ii: Fluid flow and nutrient transport problems / S. L. Waters [et al.] // Mathematical Medicine and Biology. — 2007. — Vol. 24. — P. 169—208.
146. Design of photobioreactors for algal cultivation / H.-W. Yen [et al.] // Biofuels from algae. — 2019. — P. 225—256.
147. *Krasnyakov, I.* Cell-based modeling of tissue developing in the scaffold pores of varying cross-sections / I. Krasnyakov, D. Bratsun // Biomimetics. — 2023. — Vol. 8. — P. 562.
148. *Spaid, M.* Stability of viscoelastic dynamic contact lines: An experimental study / M. Spaid, G. Homsy // Phys. Fluids. — 1997. — Vol. 9. — P. 823—832.

149. *Schwartz, L. W.* Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids / L. W. Schwartz, R. V. Roy // *Phys. Fluids*. — 2004. — Vol. 16. — P. 569—584.
150. *Gilmore, J.* Challenges in the use of compact disc-based centrifugal microfluidics for healthcare diagnostics at the extreme point of care / J. Gilmore, M. Islam, R. Martinez-Duarte // *Micromachines*. — 2016. — Vol. 7. — P. 52.
151. A review of biomedical centrifugal microfluidic platforms / M. Tang [et al.] // *Micromachines*. — 2016. — Vol. 7. — P. 26.
152. Enhancing Mixing Performance in a Rotating Disk Mixing Chamber: A Quantitative Investigation of the Effect of Euler and Coriolis Forces / J. Lee [et al.] // *Micromachines*. — 2018. — Vol. 13. — P. 1218.
153. *Hsu, C. W.* Enhancement of Fluid Mixing with U-Shaped Channels on a Rotating Disc / C. W. Hsu, P. T. Shih, J. M. Chen // *Micromachines*. — 2020. — Vol. 11. — P. 1110.
154. Mixing enhancement by gravity-dependent convection in a y-shaped continuous-flow microreactor / D. A. Bratsun [et al.] // *Microgravity Sci. Technol.* — 2022. — Vol. 34. — P. 90.
155. *Mosheva, E.* Solutions mixing visualization in continuous-flow microreactors via interferometric technique / E. Mosheva, A. Shmyrov, A. Mizev // *Scientific Visualization*. — 2023. — Vol. 15.3. — P. 72—82.
156. *Kozlov, N.* Investigation of chemoconvection in vibration fields / N. Kozlov, E. Mosheva // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2023. — Vol. 25. — P. 8921—8933.
157. Experiments in a rotating Hele-Shaw cell / L. Carrillo [et al.] // *Physical Review E*. — 1996. — Vol. 54. — P. 6260.
158. *Kozlov, N. V.* Visualization of hydrodynamic and physico – chemical processes in rotating and vibrating containers / N. V. Kozlov, E. A. Mosheva, A. V. Shmyrov // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2021. — Vol. 2127. — P. 012004.
159. *Шмыров, А. В.* Влияние центробежного поля на процессы реакции-диффузии-конвекции в двухслойной системе несмешивающихся растворителей / А. В. Шмыров, М. О. Денисова, А. И. Мизёв // *Вестник ПГУ. Физика*. — 2022. — Т. 4. — С. 70—80.

160. *Schwartz, L. W.* Instability and fingering in a rotating Hele-Shaw cell or porous medium / L. W. Schwartz // *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics*. — 1989. — Vol. 1. — P. 167—169.
161. *Waters, S. L.* Coriolis effects in a rotating Hele-Shaw cell / S. L. Waters, L. Cummings // *Phys. Fluids*. — 2005. — Vol. 17. — P. 10.1063.
162. *Alvarez-Lacalle, E.* Coriolis effects on fingering patterns under rotation / E. Alvarez-Lacalle, H. Gadelha, J. A. Miranda // *Phys. Rev. E*. — 2008. — Vol. 78. — P. 026305.
163. *Chen, C.-Y.* Fingering instabilities of a miscible fluid annulus on a rotating Hele-Shaw cell / C.-Y. Chen, Y.-C. Liu // *Int. J. Dyn. Fluids*. — 2005. — Vol. 1. — P. 57—68.
164. *Chen, C.-Y.* Numerical simulations of miscible fluids on a rotating hele-shaw cell with effects of coriolis forces / C.-Y. Chen, Y.-C. Liu // *International Journal for Numerical Methods in Fluids*. — 2005. — Vol. 48. — P. 853—867.
165. *Chen, C.-Y.* Numerical study of pattern formation in miscible rotating Hele-Shaw flows / C.-Y. Chen, Y.-S. Huang, J. A. Miranda // *Physical Review E*. — 2006. — Vol. 73, no. 4. — P. 046306.
166. *Chen, C.-Y.* Diffuse-interface approach to rotating Hele-Shaw flows / C.-Y. Chen, Y.-S. Huang, J. A. Miranda // *Physical Review E*. — 2011. — Vol. 84, no. 4. — P. 046302.
167. *Echchadli, M.* Thermal convection instability of two miscible viscous fluids in a rotating annular Hele-Shaw cell / M. Echchadli, S. Aniss // *Phys. Fluids*. — 2022. — Vol. 34, no. 8. — P. 082111.
168. Nonlinear development of convective patterns driven by a neutralization reaction in immiscible two-layer systems / D. Bratsun [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. — 2023. — Vol. 381, no. 2245.
169. *Демин, В. А.* Об оценке числа Дамкелера в хемоконвективных задачах / В. А. Демин, Е. Попов // *Вест. Перм. ун-та. Сер. Физика*. — 2015. — Т. 2, № 30. — С. 44—50.
170. *Gálfi, L.* Properties of the reaction front in an $A + B \rightarrow C$ type reaction-diffusion process / L. Gálfi, Z. Rácz // *Phys. Rev. A*. — 1988. — Vol. 38, no. 6. — P. 3151—3154.

171. *Kuskova, T. V.* Approximate boundary conditions for the vorticity in calculations of the flow of a viscous incompressible fluid / T. V. Kuskova, L. A. Chudov // Computational Methods and Programming. — 1968. — No. 11.
172. *Oberbeck, A.* Über die Wärmeleitung der Flüssigkeiten bei der Berücksichtigung der Strömungen infolge von Temperaturdifferenzen / A. Oberbeck // Ann. Phys. Chem. — 1879. — Vol. 7. — P. 271—292.
173. *Bratsun, D.* Delay-induced oscillations in a thermal convection loop under negative feedback control with noise / D. Bratsun, I. Krasnyakov, A. Zyuzgin // Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. — 2017. — Vol. 47. — P. 109—126.
174. *Brinkman, H.* A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles / H. Brinkman // Flow, Turbulence and Combustion. — 1949. — Vol. 1, no. 1. — P. 27—34.
175. *Ruyer-Quil, C.* Inertial corrections to the Darcy law in a Hele-Shaw cell / C. Ruyer-Quil // Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIB-Mechanics. — 2001. — Vol. 329, no. 5. — P. 337—342.
176. *Martin, J.* Gravitational instability of miscible fluids in a Hele-Shaw cell / J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin // Phys. Fluids. — 2002. — Vol. 14, no. 2. — P. 902—905.
177. *Bratsun, D. A.* Co-symmetry breakdown in problems of thermal convection in porous medium / D. A. Bratsun, D. V. Lyubimov, B. Roux // Physica D: Nonlinear Phenomena. — 1995. — Vol. 82, no. 4. — P. 398—417.
178. *Брацун, Д. А.* Моделирование пространственного сценария перехода к хаосу через разрушение тора в задаче с концентрационно-зависимой диффузией / Д. А. Брацун // Компьютерные исследования и моделирование. — 2020. — Т. 12, № 1. — С. 9—31.