

## КОНВЕКЦИЯ В ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Л. А. Абрамов, Л. С. Альперович

(Москва)

Рассматривается устойчивость горизонтального слоя диссоциирующей жидкости или газа при заданном вертикальном градиенте температуры. Найдены условия возникновения стационарной и колебательной конвекции при произвольном времени установления локального химического равновесия.

Две задачи о возникновении конвекции в слое диссоциирующей жидкости с произвольным временем диссоциации рассматривались в [1]. В первой из задач ошибочно предполагалось, что в отличие от температуры степень диссоциации не зависит от высоты, хотя и является «химически равновесной». Во второй задаче рассмотрена конвекция в химически неравновесной жидкости. В отличие от [1] ниже изучается конвекция, когда исходная степень диссоциации зависит от высоты, хотя и является химически равновесной. Сжимаемость газа также учитывается.

**1. Описание модели.** Пусть имеется горизонтальный слой жидкости или газа, молекулы или атомы которых реагируют по схеме  $A \rightleftharpoons B + C$ , причем молекулярные (или атомные) веса компонент  $B$  и  $C$  одинаковы. Это осуществляется, например, при диссоциации двухатомного газа ( $A_2 \rightleftharpoons A + A$ ).

Уравнение сохранения энергии можно записать в виде

$$(1.1) \quad \rho \frac{dU}{dt} + p \nabla v = - \nabla q$$

Здесь  $\rho$  — массовая плотность реагирующей смеси,  $p$  — давление,  $v$  — импульс на единицу объема,  $U$  — внутренняя энергия единицы массы,  $q$  — поток тепла.

Внутренняя энергия линейно зависит от температуры  $T$  и  $\alpha$  — относительной концентрации компоненты  $B$  (или  $C$ )

$$U = c_0 T + c_1 \alpha$$

( $c_0$  — удельная теплоемкость при  $\alpha = \text{const}$ ,  $c_1$  — удельная теплоемкость при  $T = \text{const}$ ).

В случае, когда термо- и бародиффузия несущественны, поток тепла равен

$$q = -\lambda \nabla T - \rho D_{12} c_1 \nabla \alpha$$

Всюду ниже будет предполагаться, что коэффициенты теплопроводности  $\lambda$  и диффузии  $D_{12}$  постоянны.

При малых отклонениях от химического равновесия уравнение для относительной концентрации примет вид

$$(1.2) \quad \frac{d\alpha}{dt} + \frac{\alpha - \alpha_e(T)}{\tau} = \frac{D_{12}}{\rho} \nabla (\rho \nabla \alpha)$$

Здесь  $\tau$  — характерное время установления химического равновесия,  $\alpha_e(T)$  — равновесное значение относительной концентрации  $\alpha$  при температуре, которую газ или жидкость имеют в данном элементе объема. В задачах на конвективную устойчивость эту температуру следует отличать от исходной равновесной.

Для малых перепадов температуры можно записать ( $\phi$  — коэффициент, не зависящий от температуры и давления)

$$(1.3) \quad \alpha_e(T) = \alpha_m + \phi(T_0 + T')$$

Здесь и далее любая величина  $f$  записана в виде

$$f(x, y, z; t) = f_m + f_0(z) + f'(x, y, z; t)$$

Индекс  $m$  означает, что значение  $f$  берется (для определенности) на нижней границе слоя, координата  $z$  отсчитывается вертикально вверх от середины слоя,  $x, y$  — горизонтальные координаты.

Пусть температура на каждой границе остается постоянной, причем ( $d$  — толщина слоя)

$$T\left(z = -\frac{d}{2}\right) = T_m$$

Химический состав на границах  $z = \pm d/2$  можно выбрать равновесным и, в силу соотношения (1.3), постоянным; для простоты границы выбираются «свободными» [2]

$$v_z = \partial^2 v_z / \partial z^2 = 0 \quad \text{при } z = \pm d/2$$

Для равновесного состояния ( $d/dt = 0 = v$ ,  $\alpha = \alpha_e$ ) из (1.1), (1.2) и условия механического равновесия следует ( $\mathbf{g} = (0, 0, -g)$  — ускорение свободного падения)

$$(1.4) \quad \frac{d}{dz} \left[ (\rho_m + \rho_0) \frac{d\alpha_0}{dz} \right] = 0, \quad \frac{dp_0}{dz} = -g(\rho_m + \rho_0)$$

$$T_0 = \gamma(z + d/2) \quad (\gamma = \text{const})$$

Из (1.3) видно, что термохимически равновесное значение должно подчиняться линейному закону

$$(1.5) \quad \alpha_0 = \phi\gamma(z + d/2)$$

Если предположить, что характерный масштаб изменения всех величин намного больше толщины слоя  $d$ , то удобно ввести малый параметр  $\varepsilon = d/D_{\min}$ , где  $D_{\min}$  — наименьшая из величин

$$D_f = \left| \frac{f_m}{\partial f_0 / \partial z} \right|$$

Сохраняя члены порядка  $\varepsilon^0$  и  $\varepsilon^1$ , видно, что (1.5) удовлетворяет первому уравнению (1.4).

Для дальнейшего можно использовать уравнение состояния, записанное в линеаризованной форме ( $\beta_{1,2}$  — коэффициенты термического и концентрационного сжатия,  $\beta_3$  — коэффициент сжимаемости)

$$\frac{\rho' + \rho_0}{\rho_m} = \beta_1(T - T_m) + \beta_2(\alpha - \alpha_m) + \beta_3(p - p_m)$$

**2. Дисперсионное соотношение.** В уравнении сохранения импульса, используя приближение Буссинеска, можно удержать лишь одно слабое порядка  $\varepsilon$  — член, соответствующий подъемной силе [3] ( $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости)

$$(2.1) \quad \left( \frac{\partial}{\partial t} - \Delta \nu \right) \mathbf{v} = \mathbf{g} (\beta_1 T' + \beta_2 \alpha') - \frac{\nabla P'}{\rho_m}$$

Из уравнения (1.1) получим

$$(2.2) \quad \frac{\partial}{\partial t} (c_p T' + c_1' \alpha') + \nu_z \gamma (c_p + \phi c_1') - g \nu_z = \frac{\lambda}{\rho_m} \Delta T' + D_{12} c_1 \Delta \alpha'$$

$$c_p = c_0 - \frac{\rho_m \beta_1}{\rho_m}$$

В дальнейшем предполагается, что  $c_1' \approx c_1$ . Малые изменения относительной концентрации подчинены в силу (1.2) и (1.3) уравнению

$$(2.3) \quad \frac{\partial \alpha'}{\partial t} + \phi \gamma \nu_z + \frac{\alpha' - \phi T'}{\tau} = D_{12} \Delta \alpha'$$

Уравнения (2.1) — (2.3) совместно с условием несжимаемости образуют замкнутую систему с описанными выше граничными условиями. Горизонтальная однородность среды и линейность уравнений позволяет искать динамические возмущения в виде

$$f' = F(z) \exp(ikr + \omega t)$$

где  $\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{k}$  — радиус-вектор и волновой вектор в горизонтальной плоскости. Получающиеся линейные уравнения для амплитуд  $F$  сводятся к системе, содержащей операторы  $d^n / dz^n$  только с четными  $n$ ; на границах эти производные равны нулю, поэтому

$$F \propto \sin [m\pi (z/d + 1/2)] \quad m = 1, 2, 3, \dots$$

Используя это соотношение, можно получить дисперсионное уравнение

$$(2.4) \quad \Lambda \sigma^3 + a \Lambda \sigma^2 + \left[ b + \frac{l^2}{P} \left( R \frac{\beta_1 + \beta_2 \phi}{\beta_1} - R_* \right) \right] \sigma +$$

$$+ \frac{l^2}{P} \left\{ R \left[ \frac{c_T}{c_p} q + \Lambda \phi \left( \frac{c_1}{S c_p} - \frac{\beta_2}{\beta_1 P} \right) \right] - q R_* \right\} + \Lambda^3 \left[ \frac{c_T}{c_p \xi} P_*^{-1} - \frac{\Lambda}{S P} \right] = 0$$

Здесь

$$a = c_T / (c_p \xi) - \Lambda (1 + S^{-1} + P^{-1}), \quad \Lambda = \pi^2 + l^2$$

$$b = \Lambda^3 (P^{-1} + P^{-1} S^{-1} + S^{-1}) - \Lambda^2 c_T (1 + P_*^{-1}) / (c_p \xi)$$

$$q = (\beta_1 + \beta_2 \phi) / (\beta_1 \xi) - \Lambda / S, \quad \kappa = \lambda / (\rho_m c_p)$$

$$R_* = g^2 \beta_1 d^4 / (\nu \kappa c_p), \quad P_* = \nu / \kappa_0, \quad \kappa_0 = (\lambda + \rho_m D_{12} c_1 \phi) / (\rho_m c_T)$$

$$R = \gamma \beta_1 g d^4 / (\nu \kappa), \quad P = \nu / \kappa, \quad S = \nu / D_{12}$$

( $\sigma$ ,  $l$ ,  $\xi$  — безразмерные частота, волновое число и время диссоциации;  $R$ ,  $P$ ,  $S$  — числа Релея, Прандтля и Шмидта).

**3. Условия возникновения конвекции.** Прежде всего выясним, возможна ли в системе колебательная конвекция. Пусть  $\sigma = \sigma_r + i\sigma_i$ . Согласно (2.4), выход из нейтрального состояния ( $\sigma_r = 0$ ) может сопровождать

даться колебаниями, если уравнения

$$(3.1) \quad -\Lambda\sigma_i^2 = b + \frac{l^2}{P} \left[ R \left( 1 + \frac{\beta_2\phi}{\beta_1} \right) - R_* \right]$$

$$(3.2) \quad \Lambda a\sigma_i^2 = \frac{l^2}{P} (R\Sigma - qR_*) + \Lambda^3 \left( \frac{c_T}{c_p} \frac{1}{\xi P_*} - \frac{\Lambda}{SP} \right)$$

$$\left( \Sigma = \frac{c_T}{c_p} \frac{\beta_1 + \beta_2\phi}{\beta_1\xi} - \frac{\Lambda}{S} - \frac{\Lambda\phi\beta_2}{\beta_1 P} \right)$$

удовлетворяются вещественными значениями  $\sigma_i$  и  $R$ .

Известно, что стационарная конвекция не возникает, если  $R < R_0^{(st)}$ , где  $R_0^{(st)}$  — минимум функции  $R^{(st)}(l^2)$ , равной, согласно дисперсионному соотношению

$$(3.3) \quad R^{(st)} = \left[ \frac{\Lambda^3}{l^2} \left( \frac{\Lambda}{S} - \frac{P}{P_*} x \right) + R_* \left( \mu x \frac{c_p}{c_T} - \frac{\Lambda}{S} \right) \right] \left[ \mu x - \frac{\Lambda}{S} - (\mu - 1) \frac{\Lambda}{P} \right]^{-1}$$

$$\mu \equiv 1 + \frac{\beta_2\phi}{\beta_1}, \quad x \equiv \frac{c_T}{c_p\xi}$$

Конвекция может быть колебательной лишь при условии  $R > R_0^{(0)}$ , где  $R_0^{(0)}$  — минимум функции  $R^{(0)}(l^2)$ , получаемой решением системы (3.1), (3.2) относительно  $R$

$$(3.4) \quad R^{(0)} = \left\{ -\Lambda(1 + P_*^{-1})x^2 + [1 + M + (S^{-1} + P^{-1})(P_*^{-1} + 1)] \times \right. \\ \times \Lambda^2 x - \frac{1}{2} \Lambda^3 (S^{-1} + P^{-1})(1 + M) + [(R_* / \Lambda)(\mu c_p / c_T - 1)x + \\ \left. + \Lambda(P^{-1} + 1)] l^2 P^{-1} \right\} l^{-2} P [P^{-1} + \mu + (\mu - 1)S^{-1}]^{-1} \\ M = P^{-1} + P^{-1}S^{-1} + S^{-1}$$

Частота колебаний  $\sigma_i$  в нейтральном состоянии

$$(3.5) \quad \sigma_i = \left\{ \frac{l^2 R_*}{P\Lambda} (\mu - 1)(P^{-1} - S^{-1}) - \Lambda^2 \left[ \frac{P^{-1} + 1}{S^2} + (\mu - 1) \frac{S^{-1} + 1}{P^2} \right] + \right. \\ \left. + x \left[ \mu(\mu - 1) \frac{l^2 R_*}{P\Lambda^2} - \Lambda\mu(P_*^{-1} - M) + \Lambda(P_*^{-1} + 1) \left( S^{-1} + \frac{\mu - 1}{P} \right) \right] - \right. \\ \left. - (1 + P_*^{-1})\mu x^2 \right\}^{1/2} \left( \mu + P^{-1} + \frac{\mu - 1}{S} \right)^{-1/2}$$

удовлетворяет соотношению

$$(3.6) \quad \sigma_i^2 a / \Sigma = R^{(st)} - R^{(0)}$$

**4. Результаты.** 4.1. *Конвекция при мгновенном установлении химического равновесия.* Переход к пределу  $\tau \rightarrow 0$  в формулах (3.3) и (3.5) показывает, что колебательная конвекция развиться не может, а условие возникновения стационарной конвекции принимает вид

$$\frac{g(\beta_1 + \beta_2\phi)d^4}{\nu\kappa_0} \left( \gamma - \frac{g}{c_T} \right) \geq \frac{27\pi^4}{4}$$

Это соотношение вполне аналогично обычному критерию конвективной устойчивости газа, поскольку  $\beta_1 + \beta_2\phi$ ,  $g/c_T$  и  $\kappa_0$  — эффективные коэффициенты сжатия, адиабатический градиент температуры и температуропроводность в квазиравновесном диссоциирующем газе.

4.2. *Бинарная смесь* ( $\tau \rightarrow \infty$ ). В этом случае знак параметра  $\phi$  определяет знак градиента концентрации:  $\gamma_2 = \phi\gamma_1$ . Условия устойчивости

совпадают с условиями, полученными в работе [4] для случая двух свободных границ, только  $R$  необходимо заменить на  $R - R_*$ .

4.3. *Конвекция в несжимаемой жидкости.* Когда плотность жидкости изменяется одинаковым образом и при увеличении температуры и с ростом концентрации мономера, то колебательная конвекция невозможна: правая часть (3.5) при  $\mu \geq 1$  и  $\tau \rightarrow \infty$  мнима, а  $\partial \sigma_i / \partial x < 0$  при  $x > 0$ . Следует ожидать, что в химически неустойчивых жидкостях со свойствами, перечисленными в п. 1, конвекция стационарна. Если, как обычно,  $\beta_1 < 0$ , то устойчивость теряется только при достаточном нагреве снизу.

В [5] сделан вывод о потере устойчивости при нагреве сверху слоя слабодиссоциированной жидкости с малым временем установления равновесной диссоциации. Это утверждение, по-видимому, нельзя считать правильным, так как оно получено в результате анализа системы уравнений, в которых использовано соотношение  $\delta \alpha = \phi \delta T$  всюду, кроме уравнения сохранения импульса и члена  $(\alpha - \alpha_e) / \tau$  в уравнении для относительной концентрации мономера (аналогичном уравнению (1.2) данной работы).

Из формул (3.3) — (3.6), справедливых и при  $\mu < 1$ , следует, что конвекция возможна и при нагреве сверху слоя жидкости с конечным временем установления химического равновесия. Согласно (3.3), функция  $R^{(st)}(l^2)$  имеет вертикальную асимптоту

$$l_a^2 = -\pi^2 - \frac{\mu x P S}{P + (\mu - 1) S}$$

при условии, что либо  $S > P$  и

$$(3.7) \quad \frac{\pi^2}{\pi^2 + P x} < \frac{\mu S}{S - P} < 1$$

либо  $P > S$  и

$$(3.8) \quad 1 > \frac{\mu S}{S - P} > \frac{\pi^2}{\pi^2 + P x}$$

Пусть выполнены условия (3.7). Тогда можно заключить, что при нагреве сверху возникает только стационарная конвекция (необходимое условие начала колебательной конвекции при нагреве сверху, согласно (3.4), есть

$$\mu < (P - S) P^{-1} (S + 1)^{-1}$$

В случае (3.8) подобное рассуждение показывает, что при нагреве снизу возможна только стационарная конвекция при  $l > l_a$ . При  $l < l_a$  в обоих случаях колебательная конвекция конкурирует со стационарной в зависимости от соотношения параметров.

4.4. *Диссоциирующий газ.* При рассмотрении конвекции в газе можно использовать понятие идеально диссоциирующего газа, предложенное Лайтхиллом [6]. Нетрудно показать, что в этом случае конвекция начинается только при нагреве снизу: функции  $R^{(st)}$  и  $R^{(0)}$  положительны и достигают минимумов только один раз при разных  $l$ . Из (3.6) видно, что если  $\sigma_i^2 > 0$ , то  $R^{(0)} < R^{(st)}$ . При  $l \rightarrow 0$  и  $l \rightarrow \infty$  для любых  $x$   $R^{(0)} > R^{(st)}$ . Правило Декарта ограничивает число положительных корней уравнения  $\sigma_i(l^2)$  двумя.

Положительных корней у этого уравнения нет, если  $\tau < \tau_*$ , причем критическое значение времени релаксации можно грубо оценить, полагая  $P \approx S$

$$\tau_* = \frac{g^2 d^2}{\pi^2 \kappa} \frac{\phi}{c_T}$$

Отсюда получается, что колебательная конвекция возможна лишь в достаточно толстых слоях газа ( $D$  — энергия диссоциации)

$$d > 2 \cdot 10^{-15} \frac{T^{3/4} N \sqrt{\kappa}}{g} \left[ 1 + \left( \frac{D}{kT} \right)^2 \frac{\alpha}{8} \right]^{1/2}$$

Для азота, нагретого до  $6000^\circ\text{K}$  при давлении  $1 \text{ атм}$  ( $\alpha \approx 0.1$ ,  $\tau \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ сек}$ ,  $P \approx 0.7$ ;  $S \approx 0.5$  колебательная конвекция невозможна в слое толщиной менее  $20 \text{ км}$  (в рассматриваемой модели толщина слоя должна быть много меньше высоты «однородной атмосферы»). Полученный результат может оказаться полезным при изучении конвективной устойчивости высокотемпературных планетных атмосфер.

Поступила 14 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bdzil J., Frish H. L. Chemical instabilities. VI. Hydrodynamic stability of the dissociating fluid  $A_2 \rightleftharpoons A + A$ . Phys. Fluids, 1971, vol. 14, No. 9.
2. Chandrasechar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability. Oxford, 1961.
3. Spiegel E. A., Veronis G. On the Boussinesq approximation for a compressible fluid. Astrophys J., 1960, vol. 131, No 2.
4. Nield D. A. The thermohaline Rayleigh-Jeffreys problem. J. Fluid Mech., 1967, vol. 29, No 3.
5. Wollkind D. J., Frish H. L. Chemical instabilities 1. A heated horizontal layer of a dissociating fluid. Phys. Fluids, 1971, vol. 14, No. 1.
6. Lighthill M. J. Dynamics of a dissociating gas. J. Fluid Mech., 1960, vol. 8, pt. 2.