

P O L S K A A K A D E M I A N A U K

I N S T Y T U T C H E M I I F I Z Y C Z N E J

"Zagadnienia stabilności w układach z polaryzacją
stężeniową i w metodzie elektrotermodyfuzyjnej"

Praca doktorska
mgr Andrzeja L. Kawczyńskiego
wykonana pod kierunkiem
prof. dr Bogdana Baranowskiego
w Zakładzie Fizykochemii
Ciała Stałego IChF PAN
wykonana w latach 1968 - 1971

Warszawa, 1971 rok

Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.86/71



80000000880053



B 86/71

Spis treści

	str.
Wstęp	
I. Stabilność w układach dyssypacyjnych	1
I.1. Podstawowe pojęcia matematycznej teorii stabilności	1
I.2. Zagadnienia stabilności termodynamicznej i hydrodynamicznej	8
II. Teorie stabilności hydrodynamicznej i termodynamicznej	10
II.1. Liniowa teoria stabilności	10
II.2. Teoria stabilności oparta na potencjale lokalnym	12
II.3. Ogólne kryteria stabilności Prigogine'a i Glansdorffa	19
III. Przegląd zagadnień stabilności hydrodynamicznej i termodynamicznej	23
III.1. Problem Benarda	23
III.2. Problem stabilności ze względu na konwekcję w warstwie cieczy z gradientem gęstości wywołanym przez dyfuzję gazu	36
III.3. Problem Taylora	38
III.4. Problem Benarda z parabolicznym profilem temperatury	41
III.5. Problem stabilności warstwy cieczy z liniowym polem temperatury i przepływem hydrodynamicznym	44
III.6. Stabilność chemiczna	46
IV. Udział konwekcji w przenoszeniu ciepła	57

	str.
V. Cel pracy	61
VI. Zagadnienie stabilności hydrodynamicznej w układach z polaryzacją stężeniową	65
VI.1. Opis układu	65
VI.2. Zastosowanie liniowej teorii stabilności	73
VI.3. Zastosowanie metody potencjału lokalnego	84
VI.4. Zastosowanie warunków Prigogine'a i Glansdorffa stabilności termohydrodynamicznej	95
VI.5. Doświadczalne wyznaczanie krytycznej wartości zmodyfikowanej liczby Rayleigha	102
VII. Zagadnienie stabilności w układach z polaryzacją stężeniową i polem temperatury	111
VIII. Stabilność hydrodynamiczna w metodzie elektrotermodyfuzyjnej	134
IX. Dyskusja wyników pracy	150
X. Zestawienie wyników	159
Rysunki do Rozdziału IV	165
Tabele i rysunki do Rozdziału VI	168
Tabele i rysunki do Rozdziału VII	175
Tabele i rysunki do Rozdziału VIII	180
Literatura cytowana	194

Wstęp

W poniższej pracy zostaną opisane zagadnienia stabilności hydrodynamicznej ze względu na swobodną konwekcję w wybranych układach fizykochemicznych. Właściwa część pracy została poprzedzona częścią literaturową obejmującą cztery pierwsze rozdziały. W Rozdziale I zostaną krótko opisane podstawowe pojęcia matematycznej teorii stabilności i przedstawione zostaną układy, w których można sformułować zagadnienia stabilności hydrodynamicznej lub termodynamicznej. W Rozdziale II zostaną opisane teorie stabilności stosowane w hydrodynamicie i termodynamicie procesów nieodwracalnych. Rozdział III zawiera opis zagadnień stabilności, które wiążą się z zagadnieniami, będącymi przedmiotem niniejszej pracy. W Rozdziale IV zostanie krótko opisany udział konwekcji w przenoszeniu ciepła. Po sformułowaniu celu pracy /Rozdział V/ zostaną opisane szczegółowo rozpatrywane zagadnienia stabilności, /Rozdziały VI, VII i VIII/, a następnie zostanie przeprowadzona dyskusja otrzymanych wyników /Rozdział IX/. Na końcu /Rozdział X/ zestawione zostaną najważniejsze wyniki osiągnięte w niniejszej pracy.

Rozdział I

Stabilność w układach dyssypacyjnych

I.1. Podstawowe pojęcia matematycznej teorii stabilności

W teoriach fenomenologicznych przebieg procesów opisywany jest przez układy równań różniczkowych cząstkowych, które dają związki pomiędzy różnymi zmiennymi stanu. Zmienne stanu są na ogół funkcjami zarówno czasu jak i współrzędnych przestrzennych określonych w układzie, w którym zjawisko przebiega. Najogólniej można te układy równań podać w postaci odpowiednich praw zachowania /np. masy, pędu, energii/

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \quad /1.1./$$

gdzie: y - jest grupą zmiennych stanu zależnych od czasu i miejsca, a $f/t, y/$ zawiera w sobie zarówno człon źródłowy, jak i przepływowy. Wymaga się, aby $f/t, y/$ była funkcją ciągłą oraz aby posiadała ciągłe pochodne odpowiedniego rzędu.

Zmienne stanu występujące w termodynamice procesów nieodwracalnych i w hydrodynamice mają charakter wielkości uśrednionych po odpowiednich zespołach. Niemniej jednak dopuszczalne są odchylenia od tych wielkości średnich, opisywane przez fenomenologiczną teorię fluktuacji^{1/,2/}.

Dla układu izolowanego w stanie równowagi termodynamicznej prawdopodobieństwo wystąpienia zadanej fluktuacji

zmiennej stanu dane jest przez relację Einsteina:

$$P \sim e^{\Delta S/k}$$

gdzie: P jest prawdopodobieństwem wystąpienia zadanej fluktuacji, ΔS - zmianą entropii, związanej z zadaną fluktuacją, liczoną od stanu równowagi $[\Delta S < 0]$,
 k - stałą Boltzmannna.

Dla układów nie będących w stanie równowagi termodynamicznej jako całość, ale spełniających postulat lokalnej równowagi termodynamicznej Prigogine i Glansdorff^{3/} zapostulowali, że podobną relację można przyjąć lokalnie.

Na przykładzie reakcji chemicznej Nicolis i Babloyantz^{4/} sprawdzili słuszność tego postulatu, jeśli tylko spełniony jest warunek, że zmienne stanu zmieniają się w czasie fluktuacji szybciej niż w toku badanego procesu globalnego.

Uwzględnienie fluktuacji zmiennych stanu prowadzi do równań opisujących przebieg zjawiska w postaci

$$\frac{d(y + \delta y)}{dt} = f(t, y + \delta y) \quad /1.2/$$

gdzie: δy - oznacza fluktuację grupy zmiennych stanu. Powstaje w tym miejscu problem, jak wprowadzone do równań /1.2/ fluktuacje zachowują się w czasie, czy narastają wywołując istotne zmiany w lokalnych wartościach zmiennych stanu, czy też zmniejszają się w czasie nie wywołując żadnych zmian.

Rozwiązanie powyższego problemu jest zadaniem matematycznej teorii stabilności^{5/}.

Teoria ta zajmuje się stabilnością klasy równań typu /1.1/, przy czym przyjmuje się w niej, że równania te są równaniami różniczkowymi zwyczajnymi. Należy jednak zauważyć, że sformułowany wyżej problem zachowania się fluktuacji zmiennych dotyczy ich zmian w czasie i w związku z tym zależność badanych zmiennych stanu od innych zmiennych niezależnych jest nieistotna. Problem zachowania się w czasie fluktuacji jest w matematycznej teorii stabilności problemem stabilności rozwiązań równań różniczkowych postaci /1.1/.

Przy spełnieniu warunku ciągłości wraz z pochodnymi w odpowiednim obszarze zadany przez rozpatrywane zagadnienie spełnione jest twierdzenie Cauchego o jednoznaczności rozwiązań^{5/} oraz twierdzenie integralnej ciągłości rozwiązań tzn. że w pewnym podziorze obszaru z twierdzenia Cauchego rozwiązania bliskie wybranemu rozwiązaniu w punkcie początkowym, pozostają mu bliskie w całym podziorze^{6/}.

Przez stabilne rozwiązanie w sensie Lapunowa rozumie się natomiast rozwiązanie spełniające warunek, że bliskie mu rozwiązania w punkcie początkowym pozostają mu bliskie w każdym momencie czasu należącym do przedziału $/t_0, \infty /$. Precyzyjne określenie stabilności podaje następująca definicja^{5/}:

Rozwiązanie $\eta = \eta / t /$ układu /1.1/ nazywa się stabilnym w sensie Lapunowa dla $t \rightarrow \infty$ /lub krócej stabilnym/ jeśli dla dowolnego $\epsilon > 0$ i $t_0 \in /a, \infty /$ istnieje $\delta = \delta / \epsilon, t_0 / > 0$, taka że:

- 1/ wszystkie rozwiązania $y = y / t /$ układu /1.1/
włączając rozwiązanie $\eta / t /$ spełniające warunek

$$\|y(t_0) - \eta(t_0)\| < \delta \quad /1.3/$$

są określone dla $t \in [t_0, \infty)$,

- 2/ wszystkie rozwiązania spełniają nierówność

$$\|y(t) - \eta(t)\| < \varepsilon \quad /1.4/$$

dla $t \in [t_0, \infty)$.

Rozwiązanie nie spełniające chociażby jednego z tych warunków nazywa się niestabilnym.

Jeśli oprócz warunków wymienionych w powyższej definicji spełniony jest warunek

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \|y(t) - \eta(t)\| = 0 \quad /1.5/$$

to rozwiązanie $\eta / t /$ nazywa się asymptotycznie stabilnym w sensie Lapunowa^{5/}.

Kula o promieniu $\|y / t_0 / - \eta / t_0 /\| < \Delta / t_0 /$ nazywa się obszarem przyciągania i jeśli Δ może przyjmować nieskończenie duże wartości to rozwiązanie $\eta / t /$ nazywa się asymptotycznie stabilnym w całej przestrzeni.

Najbardziej ogólną metodą badania stabilności rozwiązań układów równań postaci /1.1/ jest tzw. druga metoda Lapunowa^{5/,7/,8/,9/}. Istotą tej metody jest następująca:

niech $\underline{\eta} = \underline{\eta}(t)$ będzie rozwiązaniem układu równań, którego stabilność badamy i niech

$$\underline{x} = \underline{y}(t) - \underline{\eta}(t) \quad /1.6/$$

będzie odchyleniem rozwiązania $\underline{y}(t)$ od rozwiązania $\underline{\eta}(t)$ /zaburzeniem rozwiązania $\underline{\eta}(t)$ /. Ponieważ $\underline{\eta}(t)$ i $\underline{y}(t)$ są rozwiązaniami układu /1.1/, to $\underline{x}(t)$ spełnia następujący układ równań:

$$\frac{d\underline{x}}{dt} = \underline{X}(t, \underline{x}) \quad /1.7/$$

gdzie: $\underline{X}(t, \underline{x}) = [\underline{f}(t, \underline{x} + \underline{\eta}(t)) - \underline{f}(t, \underline{\eta}(t))]$ /1.8/
przy czym:

$$\underline{X}(t, \underline{0}) \equiv \underline{0} \quad /1.9/$$

i prawa strona jest funkcją ciągłą wraz z pochodnymi tej samej klasy co $\underline{f}(t, \underline{y}(t))$ /. W konsekwencji układ /1.7/ ma rozwiązanie trywialne $\underline{x} = \underline{0}$, które odpowiada danemu rozwiązaniu $\underline{\eta}(t)$ i badanie stabilności rozwiązań układu /1.1/ sprowadza się do badania stabilności rozwiązania trywialnego $\underline{x} = \underline{0}$. Układ /1.7/ za Lapunowem nazywa się układem równań ruchu zaburzonego.

Rostrzygnięcie problemu stabilności w drugiej metodzie Lapunowa opiera się na wprowadzeniu i określeniu własności tzw. funkcji Lapunowa i jej zupełnej pochodnej czasowej.

Jeśli dla układu /1.7/ istnieje ciągła wraz z odpowiednimi pochodnymi i określona dodatnio skalarna funkcja $V/t, \underline{x}/$ i mająca zupełną pochodną względem czasu:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\partial V}{\partial \underline{x}} \cdot X \quad /1.10/$$

o ujemnym znaku dla $t \in /a, \infty/$, to rozwiązanie trywialne układu /1.7/ jest stabilne w sensie Lapunowa przy $t \rightarrow \infty$.

Jeśli wzmocnić wymagania dotyczące samej funkcji Lapunowa $V/t, \underline{x}/$ /powinna ona dopuszczać nieskończenie małą wyższą granicę przy $\underline{x} \rightarrow 0/$ i jej zupełnej pochodnej $\frac{dV}{dt}$ /pochodna ta powinna być ujemnie określona/, to rozwiązanie trywialne jest asymptotycznie stabilne.

Natomiast w przypadku, gdy funkcja Lapunowa $V/t, \underline{x}/$ jest dodatnia, ale w pewnym obszarze przestrzeni \underline{x} , przylegającym do początku współrzędnych $\underline{x} = 0$ jej zupełna pochodna po czasie $\frac{dV}{dt}$ też jest dodatnia, to rozwiązanie trywialne układu /1.7/ jest niestabilne w sensie Lapunowa przy $t \rightarrow \infty$.

Jak wynika z powyższych rozważań druga metoda Lapunowa nie nakłada żadnych ograniczeń na postać prawych stron układu równań /1.7/, poza warunkami wymaganymi dla jednoznaczności rozwiązania badanego zadania Cauche'go. Tą metodą można badać przypadki, gdy prawe strony równań są nieliniowe jak i liniowe. W tym ostatnim przypadku jednak bardziej efektywna jest pierwsza tzw. metoda Lapunowa^{5/7/}. Przy pomocy tej metody bada się stabilność układów równań postaci:

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x \quad /1.11/$$

gdzie macierz $A(t)$ - współczynników jest ciągła i ograniczona.

Jeśli spełniony jest warunek, że największy z charakterystycznych wykładników macierzy współczynników jest ujemny, to rozwiązania układu /1.11/ są asymptotycznie stabilne, jeśli natomiast wykładnik ten jest dodatni to są niestabilne.

Przez charakterystyczny wykładnik /zwany wykładnikiem Lapunowa/ funkcji f rozumie się liczbę /lub symbole $\pm \infty$ / określoną wzorem:

$$\chi[f] = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln |f(t)|$$

Uogólnienie powyższego wzoru dla macierzy $F(t) = [f_{jk}(t)]$ jest następujące:

$$\chi[F(t)] = \max_{j,k} \chi[f_{jk}(t)]$$

Omówione krótko powyżej metody matematycznej teorii stabilności stanowią podstawę pewnych szczególnych ujęć stosowanych w hydrodynamice i termodynamice procesów nieodwracalnych. Przed krótkim opisem teorii stabilności stosowanych w tych dziedzinach opisane zostaną krótko zagadnienia stabilności, z którymi można się tam spotkać.

1.2. Zagadnienia stabilności hydrodynamicznej i termodynamicznej

Przy badaniu procesów w hydrodynamice i termodynamice procesów nieodwracalnych spotyka się w pewnych warunkach z jakościową zmianą charakteru procesu. Mała zmiana bodźców, które wywołują proces powoduje, że wielkości opisujące proces /zmienne stanu/ doznają np. skokowych zmian wartości.

W hydrodynamice z tego typu zmianami spotyka się w przypadku warstwy cieczy o niejednorodnej gęstości, znajdującej się w polu sił zewnętrznych, gdzie w pewnych warunkach pojawia się naturalna konwekcja. Inny przykład stanowi przepływ cieczy, gdzie zachodzi nieciągła zmiana charakteru przepływu laminarnego: bądź to na laminarny o innym profilu, bądź też na przepływ turbulentny. Przegląd układów hydrodynamicznych, w których takie zmiany występują jest przedstawiony między innymi w dwóch monografiach^{10/11/}.

W układach dalekich od stanu równowagi termodynamicznej, w których zachodzi odpowiedni zespół sprzężonych reakcji chemicznych obserwuje się w pewnych warunkach periodyczne zmiany stężenia w czasie, a w pewnych przypadkach przestrzenne porządkowanie się /ze względu na ten produkt/ układu^{12/}. Tego typu przebieg reakcji chemicznej ma jakościowo odmienny charakter, aniżeli dążenie układu do stanu równowagi, czy stanu stacjonarnego.

Wyjaśnienie skokowych zmian w przebiegu zjawisk omówionych powyżej możliwe jest w ramach teorii stabilności

Zmienne stanu, które są rozwiązaniami odpowiednich praw zachowania przestają być w pewnych warunkach stabilne. Zasadniczym celem teorii opisujących zagadnienia stabilności w wymienionych dziedzinach jest określenie warunków, w których rozwiązania odpowiednich praw zachowania przestają być stabilne. W teoriach tych wychodzi się z praw zachowania w postaci układu równań różniczkowych cząstkowych i bada się stabilność rozwiązań tych równań ze względu na zaburzenia. Jak wskazano w poprzednim rozdziale zaburzenia rozpatrywane w teorii stabilności są z fizycznego punktu widzenia fluktuacjami odpowiednich wielkości makroskopowych. W następnym rozdziale omówione zostaną teorie stabilności stosowane w hydrodynamice i termodynamice procesów nieodwracalnych.

Rozdział II

Teorie stabilności hydrodynamicznej i termodynamicznej.

II.1. Liniowa teoria stabilności

Historycznie najwcześniejszą teorią stabilności hydrodynamicznej jest liniowa teoria stabilności, opracowana dla wyjaśnienia tzw. problemu Benarda^{10/,13/,14/}. Metoda badania stabilności stosowana w tej teorii stanowi przykład pierwszej metody Lapunowa, ponieważ równania różniczkowe, których stabilność jest badana, są liniowe ze względu na zaburzenia.

Punktem wyjścia tej teorii są prawa zachowania masy, pędu i energii w postaci odpowiednich równań różniczkowych cząstkowych. Dla układów o niejednorodnym polu temperatury stosuje się przybliżenie Boussinesq'a^{10/} polegające na zaniechaniu zmian gęstości w prawie zachowania pędu, za wyjątkiem członu z siłami zewnętrznymi.

Przybliżenie to jest usprawiedliwione, ponieważ współczynnik rozszerzalności termicznej w układach ciekłych jest rzędu 10^{-3} - 10^{-4} . Jeśli zatem różnice temperatur w układzie nie przekraczają 10^0 , to w konsekwencji zmiany gęstości nie przekraczają 1% i można je zaniechać. Wyjątek stanowi człon z siłami zewnętrznymi, gdzie przyspieszenie wywołane zmianą gęstości jest określone przez wielkość siły zewnętrznej i udział tego członu może być o wiele większy aniżeli pozostałych.

Następnym krokiem jest dodanie do stacjonarnych rozwiązań nieskończenie małych zaburzeń i podstawienie tych wielkości do praw zachowania. Po odjęciu rozwiązań stacjonarnych otrzymuje się prawa zachowania dla zaburzeń, w których z kolei zaniedbuje się człony wyższego rzędu aniżeli pierwszy ze względu na zaburzenia. Po linearyzacji stosuje się analizę odpowiedzi układu na zaburzenia przedstawione w postaci "normal modes"^{10/} Ponadto postać składowych zaburzenia musi zabezpieczać spełnienie odpowiednich warunków brzegowych. Ponieważ równania opisujące zaburzenia są pierwszego rzędu ze względu na czas, to część rozwiązania opisująca zachowanie się zaburzenia w czasie będzie miała postać liniowej kombinacji członów postaci $e^{\sigma t}$, gdzie σ może być liczbą zespoloną. Stabilność układu będzie określona przez znak części rzeczywistej σ ; dla $\sigma_r < 0$ układ będzie stabilny, a dla $\sigma_r > 0$ układ będzie niestabilny. Te dwa obszary są oddzielone tzw. stanem marginalnym dla którego $\sigma_r = 0$ /amplituda zaburzenia nie zmienia się w czasie/. W zależności od tego czy $\sigma_i = 0$, czy też $\sigma_i \neq 0$ w liniowej teorii stabilności rozróżnia się dwa rodzaje przejścia od stanu stabilnego do stanu niestabilnego układu. W pierwszym przypadku zachowanie się zaburzeń w czasie ma charakter aperiodyczny /spełniona jest zasada zmiany stabilności^{10/}, w drugim przypadku wykazuje charakter periodyczny^{10/} /nie spełniona zasada zmiany stabilności - overstability/.

Określenie warunków, w których układ znajduje się w stanie marginalnym wymaga w tej teorii określenia

przy jakich parametrach opisujących stan układu równania perturbacyjne dla stanu marginalnego mają niezerowe rozwiązania, co prowadzi w konsekwencji do rozwiązania odpowiedniego zagadnienia własnego.

II.2. Teoria stabilności oparta na potencjale lokalnym

Innym formalnie podejściem jest teoria stabilności oparta na nieliniowej termodynamice procesów nieodwracalnych. Wykorzystuje się tutaj pewną zasadę wariacyjną, którą spełniają w ograniczonym sensie zachodzące procesy. Metodę tę można wyjaśnić w sposób następujący:

Zasadniczym ograniczeniem liniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych jest niezależność współczynników fenomenologicznych od zmiennych opisujących stan układu.

Termodynamika nieliniowa pozwala na opis procesów, w których taka zależność występuje.

Punktem wyjścia w wyprowadzeniu kryterium ewolucyjnego są prawa zachowania masy, pędu i energii^{15/,16/,3/,17/}.

$$\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \rho_\alpha v_i^{(\alpha)} + \sum_{\beta=1}^R M_{\alpha\beta} v_{\alpha\beta} K_\beta \quad /2.1/$$

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} = -\rho v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} \Pi_{ij} + \sum_{\alpha=1}^N \rho_\alpha F_i^{(\alpha)} \quad /2.2/$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \rho u v_i - \frac{\partial}{\partial x_i} J_i - \Pi_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \sum_{\alpha=1}^N J_i^{(\alpha)} F_i^{(\alpha)} \quad /2.3/$$

gdzie: ρ_α - gęstość masowa składnika α ,
 ρ - gęstość całkowita,
 $u^{(\alpha)}$ - prędkość składnika α ,
 \underline{u} - prędkość średnia cieczy ,
 M_α - masa cząsteczkowa składnika α ,
 $\nu_{\alpha\varphi}$ - współczynnik stechiometryczny składnika α
 w φ -tej reakcji
 K_φ - szybkość φ -tej reakcji,
 $\underline{\underline{\Pi}}$ - tensor ciśnienia,
 $\underline{\underline{F}}^{(\alpha)}$ - siła zewnętrzna działająca na składnik α ,
 u - energia wewnętrzna jednostki masy,
 J_φ - przepływ ciepła,
 $\underline{\underline{J}}^{(\alpha)}$ - przepływ dyfuzyjny składnika α ,

Po pomnożeniu przez odpowiednie czynniki:

$$- \frac{\partial \mu_\alpha T^{-1}}{\partial t} , - \frac{1}{T} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} , \frac{\partial T^{-1}}{\partial t}$$

gdzie μ_α - potencjał chemiczny składnika α ,
 i zsumowaniu dla lewych otrzymuje się:

$$\Psi = - \left(\frac{\rho}{T} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} + \sum_{\alpha=1}^N \frac{\partial \mu_\alpha T^{-1}}{\partial t} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial T^{-1}}{\partial t} \frac{\partial \rho u}{\partial t} \right) \quad /2.4/$$

Wielkość ta jak łatwo można pokazać jest niedodatnią formą kwadratową jeśli tylko spełnione są lokalne warunki stabilności termodynamicznej^{18/3/} $C_V > 0$; $\frac{\partial V}{\partial p} < 0$;
 $\sum_{\alpha, \beta=1}^N \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} \frac{\partial \rho_\beta}{\partial t} > 0$ /, a staje się równa zero dla układu w stanie stacjonarnym.

Przekształcając prawe strony można otrzymać^{15/}:

$$\Psi = \sum_k J_{(k)}' \frac{\partial X_{(k)}'}{\partial t} \leq 0 \quad /2.5/$$

gdzie: $J'_{(k)}$ i $X'_{(k)}$ - uogólnione przepływy i siły termodynamiczne,

czyli część pochodnej czasowej źródła entropi zawierającą iloczyny uogólnionych przepływów i pochodne czasowe uogólnionych sprzężonych sił.

Przyjmując

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \int_V \psi dV \quad /2.6/$$

łatwo zauważyć, że zdefiniowana przez powyższy związek wielkość Φ ma następującą własność: maleje ona w czasie dla stanów niestacjonarnych i osiąga minimum dla stanu stacjonarnego. Wartość tej wielkości jest więc funkcjonalem zależnym od dwóch rodzajów zmiennych

1° wartości zmiennych dla stanu stacjonarnego
 $/X^\circ/$

2° wartości zmiennych dla stanu niestacjonarnego
 $/X/$

warunkiem dodatkowym, że

$$\Phi(X^\circ, X^\circ) = \text{minimum} \quad /2.7/$$

lub w innej postaci:

$$\left[\frac{\delta \mathcal{L}(X, X^\circ)}{\delta X} \right]_{X^\circ} = 0 \quad /2.8/$$

gdzie $\mathcal{L}(X, X^\circ)$ - jest funkcją Langrange'a.

Do tak sformułowanej zasady wariacyjnej można zastosować metody przybliżone i obliczyć odpowiednie rozkłady zmiennych stanu.

Metodę tę zastosowano do obliczenia rozkładu temperatury i prędkości w przepływach Couette'a i Poisenille'a^{19/} i dała ona dobre wyniki. Wykorzystano ją również do obliczenia rozkładu temperatury w elementarnym procesie przewodnictwa ciepła i rozkładu stężenia w procesie dyfuzji z reakcją chemiczną^{20/}. Ponieważ powyższe problemy sformułowano w postaci liniowej, można prace te uważać za sprawdzające poprawność metody. W problemach nieliniowych metoda ta została zastosowana do obliczenia rozkładu stężenia w procesie dyfuzji^{21/,22/}, gdzie otrzymano dobrą zgodność z innymi rozwiązaniami przybliżonymi, a także do obliczenia rozkładu temperatury w elementarnym procesie przewodnictwa ciepła i rozkładu stężenia i temperatury w procesie termodyfuzji^{23/}, gdzie wyniki były porównywane ze ścisłymi rozwiązaniami.

W tej ostatniej pracy pokazano niejednoznaczność metody, gdyż w przedstawionym formalizmie można wykorzystać różne postacie potencjału lokalnego, przy czym jak wykazano nie wszystkie prowadzą do zbieżności z rozwiązaniem ścisłym.

Poniżej przedstawię krótki opis jednej z metod wykorzystującej ogólne kryterium ewolucyjne opartej na metodzie potencjału lokalnego^{24/,17/}. Punktem wyjścia jest potencjał lokalny opisujący procesy w układzie, dla którego warunki brzegowe są funkcją czasu^{16/}. Wymaga to uzupełnienia postaci potencjału lokalnego podanego wyżej dodatkowymi członami

$$L = \int_0^{\epsilon} \bar{\Phi} dt + \int_0^{\epsilon} \int_V \sum_{\alpha} a_{\alpha}^{(0)} \frac{\partial X_{\alpha}^{(0)}}{\partial t} X_{\alpha}^{(0)} dV dt \quad /2.9/$$

gdzie $\alpha_{(a)}^{(0)}$ są pewnymi własnościami fizycznymi jak gęstość, przewodnictwo cieplne, pojemność cieplna i td. W wyrażeniu tym zachowano podział na wielkości fluktuujące i wielkości średnie, w tym przypadku jednak wszystkie wielkości zależą od czasu.

Do tak sformułowanego potencjału lokalnego wprowadza się następnie wielkości opisujące zaburzenia zależne od czasu. Otrzymuje się wtedy wynik zależny od przedziału czasu /po którym dokonuje się całkowania/ niemniej w przypadku badania stabilności istotne są wyłącznie małe przedziały czasowe, gdyż decydujące jest początkowe zachowanie się zaburzenia w czasie. Prowadzi to w konsekwencji do przyjęcia następującej postaci dla fluktuujących wielkości zależnych od czasu

$$X_{(a)}(x_i, t) = X_{(a)}^s(x_i) + x_{(a)}(x_i) e^{-\sigma t} \quad /2.10/$$

gdzie $X_{(a)}^s / x_i /$ - są lokalnymi zmiennymi stanu obliczonymi dla stanu stacjonarnego, którego stabilność jest badana, $x_{(a)} / x_i /$ są przestrzennymi zaburzeniami wokół tego stanu, a wartość σ mierzy stabilność układu. Średnie wielkości przedstawia się w postaci /self-consistent/:

$$X_{(a)}^o(x_i, t) = X_{(a)}^s + x_{(a)}^o(x_i) e^{-\sigma^o t} \quad /2.11/$$

Ponieważ postać zmiennych stanu przyjęta w tej metodzie nie jest na ogół rozwiązaniem ścisłym problemu stabilności, to konieczne jest rozwinięcie takiej metody

obliczenia σ , która pozwoli na znalezienie najlepszej /w wariacyjnym sensie/ wartości σ opisującej układ w krótkich przedziałach czasu. Po wstawieniu powyższych zależności do potencjału lokalnego scałkowanego po krótkim przedziale czasu otrzymuje się:

$$L = \int_0^\epsilon \Phi dt - \sigma^0 \int_0^\epsilon \int_V \left\{ \sum_{\alpha=1}^N a_{\omega}^0 x_{\omega}^0 e^{-\sigma t} \cdot [X_{\omega}^s + x_{\omega} e^{-\sigma t}] \right\} dV dt \quad /2.12/$$

Ponieważ całkowanie po czasie jest w ogólnym przypadku zbyt skomplikowane, to korzystając z tego, że ϵ jest małe, można rozwinąć L w szereg Taylora do członu drugiego rzędu względem ϵ włącznie

$$L \cong \epsilon P_1 + \frac{\epsilon^2}{2} P_2 = L_A \quad /2.13/$$

gdzie

$$P_1 = \Phi \Big|_{t=0} - \sigma^0 \int_V \sum_{\alpha=1}^N a_{\omega}^0 \Big|_{t=0} X_{\omega}^0 (X_{\omega}^s + x_{\omega}) dV \quad /2.14/$$

i

$$P_2 = \frac{\partial \Phi}{\partial t} \Big|_{t=0} - \sigma^0 \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \int_V \sum_{\alpha=1}^N a_{\omega}^0 x_{\omega}^0 e^{-\sigma t} (X_{\omega}^s + x_{\omega} e^{-\sigma t}) dV \right\} \Big|_{t=0} \quad /2.15/$$

Ponieważ x_{ω} / x_i , t nie jest funkcją, która daje dla L lub L_A wartość ekstremalną, należy wybrać tę funkcję tak, aby σ i x_{ω} / x_i dawały dla L lub L_A wartość stacjonarną. Jeżeli x_{ω} / x_i i σ zostaną tak wybrane to:

$$\delta L_{1A} = \epsilon \sum_{\alpha=1}^N \frac{\delta P_1}{\delta x_{(\alpha)}} \delta x_{(\alpha)} + \frac{\epsilon^2}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{\delta P_2}{\delta x_{(\alpha)}} \delta x_{(\alpha)} + \frac{\epsilon^2}{2} \frac{\partial P_2}{\partial \sigma} \delta \sigma = 0 \quad /2.16/$$

gdyż:

$$\frac{\partial P_1}{\partial \sigma} = 0 \quad /2.17/$$

Powyższy warunek można napisać w postaci:

$$\frac{\delta P_1}{\delta x_{(\alpha)}} = 0 \quad \alpha = 1, 2, \dots, N \quad /2.19/$$

$$\frac{\partial P_2}{\partial \sigma} = 0 \quad /2.20/$$

Ten układ równań określa N funkcji $x_{/\alpha/}$ i parametr σ . Ścisłe określenie σ wymaga rozwiązania równań różniczkowych otrzymanych z powyższych związków i wyznaczenia zaburzeń $x_{/\alpha/}$. Można jednakże zastosować teraz metody przybliżone pozwalające na łatwiejsze wyznaczenie $x_{/\alpha/}$ np. metodą Ritza.

Przyjmując, że:

$$x_{(\alpha)} = \sum_{k=1}^r b_k^{(\alpha)} \phi_{(k)}(x_i) \quad /2.21/$$

gdzie: $b_k^{(\alpha)}$ są współczynnikami, które trzeba wyznaczyć, a $\phi_{(k)}(x_i)$ znanymi funkcjami współrzędnych /spełniającymi odpowiednie warunki brzegowe/ warunek stacjonarności można zapisać w postaci:

$$\frac{\partial P_1}{\partial b_k} = 0 \quad \alpha = 1, 2, \dots, N; k = 1, 2, \dots, r \quad /2.22/$$

Zależność ta sprowadza się do zagadnienia własnego i σ musi być wybrane tak, żeby istniały nietrywialne rozwiązania. Otrzymane stąd wartości σ określają stabilność układu.

II.3. Ogólne kryteria stabilności Prigogine'a i Glansdorffa

Odmienne podejście do zagadnień stabilności charakteryzuje opracowane ostatnio ujęcie Prigogine'a i Glansdorffa^{3/}. Jest to zastosowanie drugiej metody Lapunowa, a konkretnie wykorzystanie własności funkcji Lapunowa do zagadnień stabilności spotykanych zarówno w hydrodynamice jak i termodynamice procesów nieodwracalnych. Autorzy ci wychodzą z badań stabilności układów w stanie równowagi termodynamicznej i wykorzystując postulat lokalnej równowagi termodynamicznej wyprowadzili ogólne kryterium stabilności dla układów nie będących w stanie równowagi. Analiza ta jest ograniczona do układów, w których spełnione są dwa warunki:

- 1° zaburzenia stanu lokalnej równowagi są nieskończenie małe
- 2° badane są układy, których stany są albo stacjonarne albo wolno zmienne w czasie w porównaniu ze zmianami czasowymi zaburzeń tzn. spełniony jest warunek

$$\left| \frac{\partial}{\partial t} (X^0) \right| \ll \left| \frac{\partial}{\partial t} (\delta X) \right| \quad /2.23/$$

Prigogine i Glansdorff pokazali, że funkcją Lapunowa jest człon drugiego rzędu w odchyleniu lokalnej wartości entropii od stanu równowagi lokalnej i jeśli lokalna równowaga termodynamiczna jest stabilna to wielkość ta powinna być niedodatnia.

$$\delta^2(\varrho s) < 0 \quad /2.24/$$

gdzie: s - jest entropią jednostki masy.

Jak łatwo widać z drugiej metody Lapunowa, stabilność układu wymaga, aby pochodna czasowa wielkości sformułowanej w /2.24/ była dodatnia

$$\frac{d}{dt} [\delta^2(\varrho s)] > 0 \quad /2.25/$$

Wielkość zdefiniowaną w nierówności /2.25/ nazywa się nadmiarem produkcji entropii.

Metoda zaproponowana przez Prigogine'a i Glansdorffa pozwala na opis układów, w których oprócz dyssypacyjnych procesów występuje konwekcja. W tych przypadkach funkcję Lapunowa należy uzupełnić dodatkowym członem zawierającym energię kinetyczną zaburzeń prędkości związanej z badanym ruchem układu. Ogólne kryterium stabilności ma wtedy postać

$$Q_0 = \delta^2(\varrho s) - \varrho T^{-1}(\delta v)^2 < 0 \quad /2.26/$$

;

$$\frac{d(Q_0)}{dt} > 0 \quad /2.27/$$

Stan marginalny układu opisany jest równością:

$$\frac{d}{dt}(Q_0) = 0$$

/2.28/

Określenie warunków, w których realizowany jest stan marginalny wymaga zastosowania rachunku wariacyjnego, gdyż poszukuje się odpowiedzi na pytanie "Przy jakich, możliwie najmniejszych wartościach parametrów określających stan marginalny, stan ten będzie w układzie realizowany?"

Odpowiednie metody rachunku wariacyjnego zostaną opisane przy opisie poszczególnych zagadnień stabilności.

Prigogine i Glansdorff pokazali ponadto, że ogólne kryterium ewolucyjne zastosowane do zagadnień stabilności prowadzi do identycznych warunków stabilności, jak wypisane poprzednio. Możliwe jest przy tym zastosowanie metody potencjału lokalnego w odmiennej od przedstawionej w pracy ^{17), 24)} procedurze rachunkowej, której istotą jest przedstawienie zaburzeń w postaci "normal modes" i potraktowania wielkości odpowiedzialnych za stabilność jako parametrów, dla których obliczana jest następnie wartość σ . Ilustracja tej metody zostanie opisana w następnym rozdziale.

Z trzech opisanych wyżej metod dwie tzn. ogólne kryterium stabilności Prigogine'a i Glansdorffa oraz liniowa teoria stabilności są zastosowaniem odpowiednio drugiej i pierwszej metody Lapunowa do zagadnień stabilności stanów układów, którymi zajmuje się hydrodynamika

i termodynamika procesów nieodwracalnych.

Trzecia z omówionych metod-ogólne kryterium stabilności oparte na potencjale lokalnym jest metodą opartą na zasadzie wariacyjnej. Określenie stanu marginalnego w tej metodzie polega na znalezieniu metodami przybliżonymi minimalnej wartości parametrów określających stan marginalny.

Rozdział III

Przegląd zagadnień stabilności hydrodynamicznej i termodynamicznej

W przeglądzie zagadnień stabilności hydrodynamicznej uwzględnione zostaną tylko te zagadnienia, które wiążą się bezpośrednio z przedmiotem niniejszej pracy. Pominięte zostaną zatem zagadnienia stabilności przepływu Poiseuille'a. Przegląd wyników dotyczących tych zagadnień przedstawiony jest w dwóch monografiach S.Chandrasekhara i C.C.Lina^{10/,11/}. Poniżej zostaną krótko omówione zagadnienia stabilności ze względu na swobodną konwekcję w horyzontalnej warstwie cieczy, stabilność w przepływie Couette'a oraz zagadnienia stabilności w kinetyce chemicznej.

III.1. Problem Benarda

Problem Benarda był historycznie pierwszym badanym zagadnieniem stabilności w hydrodynamicie^{13/,14/}. W tym przypadku zagadnienie stabilności polega na określeniu warunków, w których w poziomej warstwie cieczy o niejednorodnej gęstości, wywołanej różnicą temperatur przyłożoną na ścianki pojawi się swobodna konwekcja.

Ponieważ większość cieczy zmniejsza swą gęstość ze wzrostem temperatury, to naturalna konwekcja może pojawić się w przypadku, gdy temperatura dolnej ścianki będzie wyższa aniżeli górnej. Rozwiązanie powyższego zagadnienia jest następujące:

w przypadku cieczy nielepkich, konwekcja wystąpi przy każdej różnej od zera różnicy temperatur, natomiast w przypadku cieczy lepkich pojawi się ona dopiero po przekroczeniu pewnej krytycznej /dla danej grubości warstwy/ różnicy temperatur między ściankami ograniczającymi warstwę^{13/,14/,10/}. Poniżej zostaną przedstawione rozwiązania tego zagadnienia w przypadku cieczy lepkich.

W liniowej teorii stabilności wychodzi się z praw zachowania masy, pędu i energii dla cieczy niesoślizwej¹⁰ w postaci

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad /3.1/$$

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} - \rho g \delta_{i3} \quad /3.2/$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_j \frac{\partial T}{\partial x_j} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} + \frac{\lambda}{\rho c_v} \Phi \quad /3.3/$$

gdzie: $\Phi = \frac{\mu}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)^2$ - szybkość nieodwracalnej dyssypacji energii kinetycznej przez lepkość

T - temperatura,

c_v - ciepło właściwe jednostki masy,

$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_v}$,

μ - współczynnik lepkości dynamicznej,

g - przyspieszenie ziemskie,

δ_{i3} - symbol Kroneckera

p - ciśnienie hydrostatyczne.

Równania te należy rozwiązać dla stanu stacjonarnego, którego stabilność jest badana. W problemie Benarda równania te mają następujące rozwiązania:

$$v_i^0 \equiv 0$$

$$T^0 = T_0 - \beta \delta_{i3} x_i \quad /3.4/$$

gdzie: β - gradient temperatury.

Zakładając ponadto, że $\rho = \rho_0 [1 + \alpha / T_0 - T]$

gdzie α - współczynnik rozszerzalności termicznej otrzymuje się:

$$\rho^0 = \rho_0 (1 + \alpha \beta \delta_{i3} x_i) \quad /3.5/$$

oraz

$$p^0 = p_0 - g \rho_0 \left(\delta_{i3} x_i + \frac{1}{2} \alpha \beta \delta_{i3} \delta_{j3} x_i x_j \right) \quad /3.6/$$

Następnym krokiem jest zbadanie zachowania się układu w stanie zaburzonym: niech wtedy badane zmienne mają postać:

$$v_i = v_i^0 + u_i = u_i \quad /3.7/$$

$$T = T^0 + \theta \quad /3.8/$$

$$p = p^0 + \delta p \quad /3.9/$$

Z równania stanu otrzymuje się:

$$p_p = -\alpha \rho \theta = -\alpha \rho_0 (1 + \alpha \beta \delta_{i3} x_i) \quad /3.10/$$

Tak określone zmienne wstawia się do praw zachowania, które następnie linearyzuje się. Pominięcie członów nieliniowych eliminuje z rozważań między innymi szybkość dysypacji lepkościowej.

Prawa zachowania dla zaburzeń mają postać /po uwzględnieniu przybliżenia Boussinesq'a i eliminacji zaburzenia ciśnienia/

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad /3.11/$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 \omega = g\alpha \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} \right) + \nu \nabla^4 \omega \quad /3.12/$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \beta \omega + \kappa \nabla^2 \theta \quad /3.13/$$

gdzie: ω -z-towa składowa zaburzenia prędkości.

Rozwiązania tych równań muszą spełniać odpowiednie warunki brzegowe. Rozróżnia się dwa rodzaje powierzchni ograniczających warstwę cieczy:

- sztywne powierzchnie, na których nie ma poślizgu /znikają nie tylko składowa prostopadła do powierzchni, ale także składowe styczne prędkości hydrodynamicznej/
- swobodne powierzchnie /znikają składowe styczne tensora naprężeń/.

Równania perturbacyjne analizuje się metodą "normal modes" tzn. zakłada się, że zaburzenia mają postać:

$$\omega = W(z) \exp [i(k_x x + k_y y) + \rho t] \quad /3.14/$$

$$\Theta = \Theta(z) \exp [i(k_x x + k_y y) + \rho t] \quad /3.15/$$

Po wprowadzeniu zmiennych bezwymiarowych w postaci:

$$(x_1, x_2, x_3) = \left(\frac{x}{d}, \frac{y}{d}, \frac{z}{d} \right) \quad /3.16/$$

i

$$\sigma = \rho d^2 / \nu \quad ; \quad a = kd \quad /3.17/$$

gdzie: d - grubość warstwy cieczy,
równania perturbacyjne przyjmują postać:

$$(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \sigma) W = \frac{g\alpha}{\nu} d^2 a^2 \Theta \quad /3.18/$$

$$(D^2 - a^2 - P_r \sigma) \Theta = - \frac{\beta}{K} d^2 W \quad /3.19/$$

gdzie: $D = \frac{d}{dz}$ / $P_r = \frac{\nu}{K}$ - liczba Prandtl'a)

Z równań tych można wyeliminować Θ i otrzymać jedno równanie postaci:

$$\begin{aligned} (D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \sigma)(D^2 - a^2 - P_r \sigma) W = \\ = - Ra a^2 W \end{aligned} \quad /3.20/$$

gdzie:

$$Ra = \frac{g \alpha \beta d^4}{K \nu} \quad /3.21/$$

jest liczbą Rayleigha.

Dla stanu marginalnego równanie powyższe ma postać:

$$(D^2 - a^2)^3 W = - Ra a^2 W \quad /3.22/$$

Równanie to ma niezerowe rozwiązanie tylko dla pewnych wartości Ra dla danego a^2 . Określone zostało zatem zagadnienie własne.

Droga rozwiązania tego problemu jest następująca: dla każdego a^2 trzeba znaleźć najniższą wartość własną Ra dającą niezerowe rozwiązania, a następnie określić najmniejszą z wartości własnych Ra dla wszystkich a^2 .

Rozwiązanie tego problemu daje następujące wartości liczbowe:

dla obu powierzchni swobodnych

$$Ra_c = -\frac{27}{4} \pi^4 \quad \text{i} \quad a_c = \frac{\pi^2}{2} \quad /3.23/$$

dla obu powierzchni sztywnych

$$Ra_c = 1707,762 \quad a_c = 3,117 \quad /3.24/$$

Należy jeszcze podkreślić, że w problemie Benarda obowiązuje zasada zmiany stabilności tzn. przejście ze stanu stabilnego /bezkonwekcyjnego/ do stanu niestabilnego /w którym występuje swobodna konwekcja/ następuje przy

$\sigma_i = 0$ /znikanie części urojonej σ / tzn. w pobliżu stanu marginalnego zachowanie się zaburzeń w czasie ma charakter aperiodyczny.

Problem Benarda posłużył jako test przy wyprowadzaniu kryterium stabilności opartego na metodzie potencjału lokalnego^{17/,24/}. Punktem wyjścia są odpowiednie prawa zachowania: masy, pędu i energii, które w celu uzyskania potencjału lokalnego mnoży się odpowiednio przez:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial v_i}{\partial t} + \frac{\rho_0 c_p}{T_0} \frac{\partial T}{\partial t}$$

i po zsumowaniu lewych stron otrzymuje się:

$$\Psi = - \left[\rho_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} \right)^2 + \frac{\rho_0 c_p}{T_0} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)^2 \right] \leq 0 \quad /3.25/$$

Sumę prawych stron po wycałkowaniu po objętości układu V i po pewnych przekształceniach można przedstawić w postaci:

$$\Phi = \int_V \Psi dV = \frac{\partial}{\partial t} [\Phi_v + \Phi_s] = \frac{\partial}{\partial t} (\Phi^*) \quad /3.26/$$

gdzie Φ_v - jest członem objętościowym, a Φ_s - powierzchniowym.

Dla układu, w którym warunki brzegowe zależą od czasu potencjał lokalny należy uzupełnić dodatkowymi członami:

$$L = \int_0^t \Phi^* dt + \int_0^t \int_V \left(\rho_0 v_i \frac{\partial v_i^0}{\partial t} + \frac{\rho_0 c_p T}{T_0} \frac{\partial T^0}{\partial t} \right) dV dt /3.27/$$

z warunkiem ekstremum dla

$$\begin{aligned} v_i^0 &= v_i \\ T^0 &= T \\ p^0 &= p \end{aligned} \quad /3.28/$$

gdzie grupa zmiennych bez indeksu zero opisuje fluktuujące wielkości, natomiast grupa z indeksem zero opisuje wielkości uśrednione /obie te grupy zależą od czasu/. Przyjmuje się następnie, że fluktuujące zmienne stanu można przedstawić w postaci:

$$\begin{aligned} \psi_i' &= \xi_i e^{-\sigma t} \\ \Gamma &= \Gamma_0 - \beta x_i \delta_{i3} + \Theta e^{-\sigma t} \\ \rho &= \rho_0 - g\rho_0 (x_i \delta_{i3} + \frac{1}{2} \alpha \beta \delta_{i3} \delta_{j3} x_i x_j) + \eta e^{-\sigma t} \end{aligned} \quad /3.29/$$

oraz uśrednione zmienne stanu w postaci /self-consistent/:

$$\begin{aligned} \psi_i^0 &= \xi_i^0 e^{-\sigma^0 t} \\ \Gamma^0 &= \Gamma_0 - \beta x_i \delta_{i3} + \Theta^0 e^{-\sigma^0 t} \\ \rho^0 &= \rho_0 - g\rho_0 (x_i \delta_{i3} + \frac{1}{2} \alpha \beta \delta_{i3} \delta_{j3} x_i x_j) + \eta^0 e^{-\sigma^0 t} \end{aligned} \quad /3.30/$$

Ponieważ przy badaniu stabilności interesujące jest tylko początkowe zachowanie się zaburzenia w czasie, to zgodnie ze schematem omówionym poprzednio można przyjąć, że:

$$L \approx \epsilon P_1 + \frac{\epsilon^2}{2} P_2 \equiv L_A \quad /3.31/$$

Istotny dla dalszych rachunków jest tylko człon z P_1 .

Następnym etapem jest przyjęcie jakiejś próbnej funkcji dla zależnych tylko od współrzędnych części opisujących zaburzenia. Po przyjęciu takich funkcji w postaci:

$$\Theta = \beta d \lambda(x_3) \cos \frac{k_1 x_1}{d} \cos \frac{k_2 x_2}{d}$$

$$\xi_1 = - \frac{\nu k_2}{k^2} \frac{dG}{dx_3} \sin \frac{k_1 x_1}{d} \cos \frac{k_2 x_2}{d}$$

$$\xi_2 = - \frac{\nu k_1}{k^2} \frac{dG}{dx_3} \cos \frac{k_1 x_1}{d} \sin \frac{k_2 x_2}{d}$$

/3.32/

$$\xi_3 = \frac{\nu}{d} G(x_3) \cos \frac{k_1 x_1}{d} \cos \frac{k_2 x_2}{d}$$

oraz

$$\eta = \Delta(x_3) \sin \frac{k_1 x_1}{d} \sin \frac{k_2 x_2}{d}$$

spełniających odpowiednie warunki brzegowe, wstawia się je do P_1 i po wykonaniu całkowania po x_1 i x_2 , i zaniechaniu wszystkich członów odpowiadających nieliniowym członom w odpowiednich równaniach Eulera-Lagrange'a oraz członów nie zawierających fluktuujących wielkości otrzymuje się pewną zależność dla P_1 . Następnie zgodnie z metodą Ritza wybiera się dla G i λ funkcje próbne zależne tylko od x_3 /człon z zaburzeniem ciśnienia znika/ np. w postaci^{24/, 17/}.

$$G = A \left(1 - \frac{x_3}{d}\right)^2 \left(\frac{x_3}{d}\right)^2$$

/3.33/

$$\lambda = B \left(1 - \frac{x_3}{d}\right) \left(\frac{x_3}{d}\right)$$

i po wstawieniu do warunku na stacjonarność L_R sprowadzającego się do warunku znikania ^{pocho*dnej*} (P_1) po wybranych funkcjach próbnych otrzymuje się w przypadku zadanych wyżej funkcji

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial A}\right)_{B, A^0, B^0} = 0$$

/3.34/

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial B}\right)_{A, A^0, B^0} = 0$$

/3.35/

co sprowadza się do dwu równań w postaci:

$$-\frac{Ra}{140} B^0 + Pr \left(\frac{4}{5k^2} + \frac{4}{106} + \frac{k^2}{630} - \frac{2\sigma^0 d^2}{105k^2 \nu} - \frac{\sigma^0 d^2}{630\nu} \right) A = 0 \quad /3.36/$$

$$-\frac{A^0 Pr}{140} + \left(\frac{1}{3} + \frac{k^2}{30} - \frac{\sigma^0 d^2 Pr}{30\nu} \right) B = 0 \quad /3.37/$$

Dla $A^0 = A$, $B^0 = B$, $\sigma^0 = \sigma$

nietrywialne rozwiązania istnieją tylko w przypadku, gdy spełniona jest zależność:

$$\left(\frac{4}{5k^2} + \frac{4}{106} + \frac{k^2}{630} - \frac{2\zeta}{105k^2} - \frac{\zeta}{630} \right) \left(\frac{1}{3} + \frac{k^2}{30} - \frac{\zeta Pr}{30} \right) = \frac{Ra}{140} \cdot \frac{1}{140} \quad /3.38/$$

gdzie $\zeta = \sigma d^2 / \nu$

Stan marginalny określony jest przez $\zeta = 0$; stąd krytyczną liczbę Rayleigha można obliczyć jako funkcję k^2 , a następnie wyliczyć najmniejszą ze względu na k^2 krytyczną liczbę Rayleigha.

Dla wybranych poprzednio funkcji próbnych wartości te są następujące^{17/,24/}:

$$Ra_c = 1750; \quad k_c = 3,117 \quad /3.39/$$

wynik ten jest w dobrej zgodności z wynikiem uzyskanym w liniowej teorii stabilności, jeśli wziąć pod uwagę, że zastosowane funkcje próbne miały tylko jeden parametr do określenia. Bardziej zgodny wynik można otrzymać w przypadku, gdy funkcje próbne będą zawierały więcej takich parametrów^{17/,24/}.

Zagadnienie stabilności w problemie Benarda zostało rozwiązane również przy pomocy ogólnego kryterium stabilności hydro-termodynamicznej Frigogine'a i Glansdorffa^{3/}.

Punktem wyjścia w tej metodzie są prawa zachowania dla zaburzeń, dla których zakłada się, że istnieje funkcja Lapunowa określona następująco:

$$Q_0 = \int_V [\delta^2(\rho s) - \rho_0 T^{-1} (\delta v)^2] dV < 0 \quad /3.40/$$

Warunek ten jest postulatem stabilności dla lokalnej równowagi termodynamicznej i hydrodynamicznej. Warunek stabilności dla problemu Benarda ma postać:

$$\frac{d(Q_0)}{dt} = \int_V \left\{ \frac{d[\delta^2(\rho s)]}{dt} - \rho_0 T^{-1} \frac{d(\delta v)^2}{dt} \right\} dV > 0 \quad /3.41/$$

gdzie $\frac{d}{dt}$ - oznaczają pochodne substancjalne.

W równaniach bilansowych dla wielkości $\delta^2(\rho s)$ i $(\delta v)^2$ można wyróżnić człony źródłowe i przepływowe.

Jeśli założyć, że na powierzchniach ograniczających warstwę zaburzenia znikają, to w konsekwencji z odpowiednich równań bilansowych po scałkowaniu znikną człony przepływowe i warunek stabilności można zapisać w postaci zawierającej tylko człon źródłowy:

$$P[\delta S' - \delta E_{kin}] > 0 \quad /3.42/$$

Warunek ten sprowadza się do:

$$\int_V \left[g \text{Ra}^{-1} \frac{(g\alpha)^2 b^4}{\nu} \left(\frac{\partial \Theta}{\partial x_j} \right)^2 + \nu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right)^2 - 2g\alpha \Theta \omega \right] dV > 0 \quad /3.43/$$

dla stanu marginalnego
co (można zapisać w postaci

$$\text{Ra} = \frac{(g\alpha)^2 d^4 \int_0^d \langle \frac{\partial \Theta}{\partial x_j} \frac{\partial \Theta^*}{\partial x_j} \rangle dx_3}{g\alpha \nu \int_0^d (\langle \Theta \omega^* \rangle - \langle \Theta^* \omega \rangle) dx_3 - \nu^2 \int_0^d \langle \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_i^*}{\partial x_j} \rangle dx_3} \quad /3.44/$$

gdzie $\langle \quad \rangle$ oznaczają uśrednienie w płaszczyźnie współrzędnych x_1, x_2 .

Najmniejsza wartość przedstawionego ilorazu dla niezerowych rozwiązań równań perturbacyjnych określa krytyczną liczbę Rayleigha. Obliczenie tej wartości można przeprowadzić bądź eliminując poprzez odpowiednie równania perturbacyjne jedną ze zmiennych np Θ ^{10/} lub też metodą swobodnego minimum ^{3/}. W tym ostatnim przypadku należy jednak zauważyć, że przedstawiona wyżej zależność została wyprowadzona przy przyjęciu warunku nieściśliwości cieczy, a więc w zależności tej tkwi już od początku odpowiedni mnożnik Lagrange'a.

Jeśli wyprowadzić poprzednią zależność bez warunku nieściśliwości to przyjmuje ona postać:

$$\text{Ra} = \frac{I_1}{I_2} \quad /3.45/$$

gdzie

$$I_1 = (g\alpha)^2 d^4 \int_V \frac{\partial \Theta}{\partial x_j} \frac{\partial \Theta^*}{\partial x_j} dV \quad /3.46/$$

$$I_2 = \int \int [g\alpha \nu (\Theta \omega^* + \Theta^* \omega) - 2\nu^2 d_{ij}^2 d_{ij}^{*2} + \nu \nu (\bar{\omega} \frac{\partial u_j^*}{\partial x_j} + \omega^* \frac{\partial u_j}{\partial x_j})] dV \quad /3.47/$$

Warunek minimum ma postać:

$$\Delta I_1 - \text{Re} \Delta I_2 = 0 \quad /3.48/$$

Przyjmując za odpowiednie zmienne funkcje próbne w postaci^{3/}

$$u_1 = \alpha_1 \exp [i(a_x x + a_y y)] \frac{d\phi}{dz}$$

$$u_2 = \alpha_2 \exp [i(a_x x + a_y y)] \frac{d^2\phi}{dz^2}$$

$$u_3 = \omega = \alpha_3 \exp [i(a_x x + a_y y)] \phi(z)$$

$$\bar{u} = \alpha_{\bar{u}} \exp [i(a_x x + a_y y)] F(z) \quad /3.49/$$

$$\theta = \alpha_{\theta} \exp [i(a_x x + a_y y)] \phi(z)$$

oraz wybierając dla ϕ zależność

$$\phi = A \cdot x_3 + A_2 \cdot x_3^3 + A_3 \cdot x_3^5 \quad /3.50/$$

można z warunków brzegowych wyznaczyć wartości A_i .

Warunek minimum otrzymuje się poprzez odpowiedni wybór współczynników α_i , co pozwala na wyznaczenie wartości R krytycznego. W tym przypadku otrzymuje się wartość

$$\text{Re} = 1821,8 \quad /3.51/$$

co pozostaje w dobrej zgodności z wynikiem liniowej teorii stabilności, jeśli wziąć pod uwagę fakt, że w funkcjach próbnych występował tylko jeden parametr.

III.2. Problem stabilności ze względu na konwekcję w warstwie ciecchy z gradientem gęstości wywołanym przez dyfuzję gazu

W zasadzie przywiedlnym do problemu Benarda jest problem stabilności hydrodynamicznej, ze względu na swobodną konwekcję w horyzontalnej warstwie ciecchy, w której zachodzi dyfuzja gazu przez górną powierzchnię ograniczającą. Problem ten został rozwiązany przy pomocy ogólnego kryterium stabilności opartego na koncepcji potencjału lokalnego^{25/}.

Różnica między omawianym problemem, a problemem Benarda sprowadza się do tego, że gęstość teraz jest funkcją gęstości cząstkowej dyfundującego gazu co prowadzi do modyfikacji prawa zachowania dla tego składnika w postaci:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho v_j + J_j^{(A)}) \quad /3.52/$$

natomiast dla rozpuszczalnika prawo zachowania masy przyjmuje postać warunku nieściśliwości

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad /3.53/$$

Prawo zachowania masy dla dyfundującego składnika odgrywa w tym zagadnieniu podobną rolę jak prawo zachowania energii w problemie Benarda.

Otrzymana tutaj postać potencjału lokalnego jak i wielkość P_1 jest formalnie identyczna z postacią w problemie Benarda.

W tym przypadku jednak zbadano stabilność stanów układu określonych nie tylko liniowym profilem gęstości, ale także dla nieliniowych profili gęstości uzyskanych z rozwiązań problemu w ramach teorii wnikania dla przeciwnie skierowanych uwarstwionych przepływów oraz z analizy warstwy powierzchniowej¹⁷. Takie modyfikacje profilu gęstości dały odpowiednio następujące wartości dla zmodyfikowanej liczby Rayleigha

$$R_{ac} = \frac{87.7707a^6}{-9ae^{-a^2} + 4a^3 - 13,4394a^2 + 24a - 11,1994} \quad /3.54/$$

gdzie

$$a = \frac{l_3}{2\sqrt{D\tau}}$$

i l_3 - jest długością drogi dyfuzji dla danego czasu kontaktu cieczy z gazem - wielkość ta zastępuje odległość między ściankami charakterystyczną dla problemu Benarda

i

$$R_{ac} = 1740 \quad /3.55/$$

dla analizy opartej na teorii warstwy powierzchniowej.

W tym ostatnim przypadku konieczna jest dodatkowa modyfikacja liczby Rayleigha poprzez wprowadzenie charakterystycznej odległości, którą w tym przypadku jest grubość brzegowej warstwy dyfuzyjnej.

III.3. Problem Taylora

Z uwagi na to, że w niniejszej pracy zostaną wykorzystane rozwiązania równań perturbacyjnych przywiedlonych do równań występujących w zagadnieniu stabilności w tzw. problemie Taylora zostanie on tutaj pokrótce opisany^{10/}.

Fizyczna istota problemu jest następująca. Rozważa się stabilność ruchu w warstwie cieczy zawartej między dwoma obracającymi się współosiowymi cylindrami /tzw. przepływ Couette'a/. W przypadku, gdy ciecz uznaje się za nielepką kątowna prędkość cieczy wewnątrz warstwy jest dość dowolną funkcją promienia. Powstaje problem w jakich warunkach w tym przypadku wystąpi niestabilność polegająca na pojawieniu się dodatkowych składowych prędkości w kierunku promienia i w kierunku pionowym. Efektem niestabilności stanu układu będzie pojawienie się swoistego rodzaju przepływu o charakterystycznej formie /przepływ komórkowy/. Dla cieczy nielepkich odpowiedź na pytanie o stabilność wynika z kryterium Rayleigha i jest następująca: dla stabilności warstwy konieczne jest aby szybkość kątowna zewnętrznego cylindra była $-\frac{R_1}{R_2} - 2$ razy większa od szybkości kątowej wewnętrznego cylindra i żeby miała ten sam kierunek.

W przypadku, gdy ciecz wewnątrz cylindrami jest uważana za lepką, zagadnienie jest trudniejsze i jego rozwiązanie jest następujące^{10/}.

Punktem wyjścia są zlinearyzowane równania perturbacyjne dla zaburzeń pola prędkości otrzymane z równania

Navier-Stokesa zapisanego we współrzędnych cylindrycznych przy zaniedbaniu sił zewnętrznych

$$\frac{\partial u_r}{\partial t} - 2 \frac{V}{r} u_\theta = -\frac{\partial \bar{w}}{\partial r} + \nu (\nabla^2 u_r - \frac{u_r}{r^2}) \quad /3.56/$$

$$\frac{\partial u_\theta}{\partial t} + \left(\frac{dV}{dr} + \frac{V}{r} \right) u_r = \nu (\nabla^2 u_\theta - \frac{u_\theta}{r^2}) \quad /3.57/$$

$$\frac{\partial u_z}{\partial t} = -\frac{\partial \bar{w}}{\partial z} + \nu \nabla^2 u_z \quad /3.58/$$

gdzie $\bar{w} = \frac{\partial p}{\partial z}$ i $V(r)$ jest szybkością kątową ruchu niezaburzonego.

Po wprowadzeniu zaburzeń w postaci "normal modes"

/dla symetrii osiowej/

$$\begin{aligned} u_r &= u(r) \cos k_z e^{pt} \\ u_\theta &= v(r) \cos k_z e^{pt} \\ u_z &= w(r) \sin k_z e^{pt} \\ \bar{w} &= \bar{w}(r) \cos k_z e^{pt} \end{aligned} \quad /3.59/$$

i przejściu na zmienne bezwymiarowe dla przypadku, gdy odległość między cylindrami jest mała w porównaniu do ich średniego promienia $\frac{1}{2} (R_1 + R_2)$ równania perturbacyjne można zapisać w postaci:

$$(D^2 - a^2 - \sigma)(D^2 - a^2)u = (1 + \alpha \zeta)u \quad /3.60/$$

$$(D^2 - a^2 - \sigma)v = -T_a a^2 u \quad /3.61/$$

gdzie

$$T_a = - \frac{4A \Omega_1}{\nu^2} d^4 \quad \text{jest} \quad /3.62/$$

tzw. liczbą Taylora

$$\alpha = -(1 - \mu) \quad /3.63/$$

oraz $\zeta = \frac{r - R_1}{d}$, $k = a/d$, $\sigma = \rho d^2/\nu$
 $\mu = \frac{\Omega_1}{\Omega_2}$, i A jest jednym ze współczynników w wyrażeniu na $V(r)$.

W stanie marginalnym spełnione są oczywiście zależności:

$$(D^2 - a^2)^2 u = (1 + \alpha \zeta) v \quad /3.64/$$

$$(D^2 - a^2) v = -T_a a^2 u \quad /3.65/$$

Rozwiązania tych równań są nietrywialne tylko dla pewnych wartości T_a /dla danego a^2 / i wobec tego problem sprowadza się do zagadnienia własnego. Najmniejsza wartość T_a dla której istnieją nietrywialne rozwiązania zminimalizowana dodatkowo po wszystkich a^2 daje wartość krytyczną liczby Taylora.

Należy zwrócić jednak uwagę na to, że w równaniach tych występuje dodatkowy parametr α , który określa stosunek prędkości. W związku z tym wartość krytyczna

liczby Taylora jest różna dla różnych wartości α
Wyniki liczbowe zawarte są w monografii Chandrasekhara^{10/}

Zagadnienie stabilności w problemie Taylora
zostało rozwiązane także metodą ogólnego kryterium
stabilności opartego na potencjale lokalnym^{26/}. Wyniki
uzyskane tą metodą są zgodne z rezultatami liniowej
teorii stabilności.

III.4. Problem Benarda z parabolicznym profilem temperatury

Równania perturbacyjne otrzymane w liniowej
teorii stabilności dla problemu Taylora są formalnie
identyczne z równaniami otrzymanymi dla problemu
Benarda w przypadku gdy profil temperatury jest parabo-
liczny. Taki profil temperatury można uzyskać przy
wytwarzaniu ciepła np. na skutek dyssypacji energii
elektrycznej wewnątrz horyzontalnej warstwy i utrzyma-
niu ścianek w zadanych temperaturach.

Z uwagi na to, że w niniejszej pracy będzie
rozważany także układ z parabolicznym profilem tempera-
tury poniżej zostanie omówione zagadnienie stabilności
dla prostego problemu Benarda z parabolicznym profilem
temperatury. Zagadnienie stabilności zostało rozwiąza-
ne metodą liniowej teorii stabilności^{27/}. Punktem
wyjścia są prawa zachowania masy, pędu i energii, przy
czym w prawie zachowania energii uwzględnia się źródło
ciepła

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho v_i)}{\partial x_i} = 0$$

/3.66/

$$\frac{1}{k} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_j \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) - \frac{q}{k} = \nabla^2 T \quad /3.67/$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = -\delta_{i3} g \rho - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \nabla^2 v_i \quad /3.68/$$

Dla stanu stacjonarnego w przypadku, gdy w układzie nie występuje konwekcja, równania te mają następujące rozwiązania:

$$u_i^{\circ} = 0 \quad /3.69/$$

$$T^{\circ} = \frac{q}{2k} (bx_3 - x_3^2) + \frac{x_3}{b} (T_A - T_B) + T_B \quad /3.70/$$

$$\frac{\partial p^{\circ}}{\partial x_i} = -\delta_{i3} g \rho \quad /3.71/$$

gdzie: $\rho = \rho_0 [1 + \alpha (T_0 - T)] \quad /3.72/$

Na rozwiązania te nakłada się zaburzenia w postaci:

$$T = T^{\circ} + \delta T$$

$$p = p^{\circ} + \delta p$$

$$\rho = \rho^{\circ} + \delta \rho$$

$$u_i = u_i^{\circ} + \delta u_i = \delta u_i$$

/3.73/

i tak otrzymane wielkości wstawia się do praw zachowania.

Otrzymuje się stąd równania perturbacyjne /po wyeliminowaniu zaburzenia ciśnienia/ w postaci:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \nabla^2\right) \nabla^2 \delta u_3 = g \alpha \nabla_{12}^2 \delta T \quad /3.74/$$

$$\left(\frac{1}{k} \frac{\partial(\delta P)}{\partial t} + \delta u_j \frac{\partial T}{\partial x_j}\right) = \nabla^2 T \quad /3.75/$$

które po przeprowadzeniu w postać bezwymiarową i przedstawieniu zaburzeń w postaci "normal modes" można doprowadzić do postaci:

$$(D^2 - a^2 - \sigma) T = \frac{2\eta - 2z}{(1 - \eta)^2} \omega \quad /3.76/$$

$$(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \frac{k}{\nu} \sigma) \omega = T a^2 Ra \quad /3.77/$$

gdzie: $\eta = \frac{d^*}{a}$

określa położenie maksimum temperatury

$$Ra = \frac{g \alpha d^3}{k \nu} (T_m - T_n) \quad /3.78/$$

Przez przyjęcie następujących zmiennych

$$\zeta = 1 - z, \quad \psi' = a^2 Ra T; \quad W' = \omega, \quad /3.79/$$

$$\alpha' = \frac{1}{\eta - 1} \quad ; \quad \lambda' = -2\alpha' (a^2 Ra)$$

równania te dla stanu marginalnego można doprowadzić do postaci:

$$(D^2 - a^2)^2 W' = \psi' \quad /3.80/$$

$$(D^2 - a^2) \psi' = -W' \lambda' (1 + \alpha' \zeta) \quad /3.81/$$

Równania te są tzw. równaniami dołączonymi do równań z problemu Taylora i jak pokazał Chandrasekhar^{10/} mają identyczne z problemem Taylora zawartości własne. Można zatem w omawianym tutaj przypadku wykorzystać wprost wyniki uzyskane dla problemu Taylora, bez przeprowadzania dalszych rachunków. Tak otrzymane wyniki przedstawione są w pracy^{27/}.

III.5. Problem stabilności warstwy cieczy²⁾ liniowym polem temperatury i przepływem hydrodynamicznym

Poniżej zostanie opisany przykład wpływu pola prędkości hydrodynamicznej na stabilność horyzontalnej warstwy cieczy ze względu na swobodną konwekcję. Pole prędkości hydrodynamicznej jest prostopadłe do gradientu temperatury wywołującego niestabilność. Problem ten został rozwiązany metodą ogólnego kryterium stabilności Prigogine'a i Glansdorffa przy pomocy nadmiarowego potencjału lokalnego^{28/,3/}. Wychodząc z praw zachowania dla zaburzeń pędu i energii, które po linearyzacji i doprowadzeniu do postaci bezwymiarowej dla składowych zaburzeń pola prędkości mają postać:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = -Re \bar{U} \frac{\partial w}{\partial x} - \frac{\partial \bar{w}}{\partial z} + Ra \Theta + \nabla^2 w \quad /3.82/$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -Re \bar{U} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} - Re w \frac{\partial \bar{U}}{\partial z} + \nabla^2 u \quad /3.83/$$

a dla zaburzenia temperatury

$$P_r \frac{\partial \Theta}{\partial t} = -P_e' \bar{U} \frac{\partial \Theta}{\partial x} + w + \nabla^2 \Theta \quad /3.84/$$

gdzie Re - liczba Reynoldsa i P_e' - liczba Pecleta otrzymuje się po pomnożeniu odpowiednio przez $-\delta w$, $-\delta u$, $-\delta \Theta$ i dodaniu nadmiarowy potencjał lokalny. Po przedstawieniu zaburzeń w postaci "normal modes" z warunku ekstremum dla nadmiarowego potencjału lokalnego dla dwóch granicznych przypadków: $Re = 0$ i $Re = \infty$ otrzymuje się odpowiednio równanie perturbacyjne dla problemu Benarda i równanie perturbacyjne dla problemu stabilności w płaskim przepływie Poiseuille'a /tzw. równanie Orr-Sommerfelda^{11/}.

Do nadmiarowego potencjału lokalnego wprowadza się następnie funkcje próbne spełniające odpowiednie warunki brzegowe dla zaburzeń w postaci szeregów:

$$G = \sum_i a_i f_i$$

$$\lambda = \sum_i b_i t_i \quad /3.85/$$

gdzie f_i i t_i są zadanymi funkcjami spełniającymi warunki brzegowe dla każdego i . Zagadnienie ekstremum

potencjału lokalnego można w tym przypadku rozwiązać metodą Ritza, z warunkiem dodatkowym równości średnich i fluktuujących wielkości. Traktując liczby Ra , Re , Pr jako parametry można wyliczyć wartości σ dla różnych wartości tych parametrów.

Wyniki uzyskane przez Plattena i Schechtera^{28/} wskazują, że ze wzrostem liczby Reynoldsa rośnie wartość krytycznej liczby Rayleigha tzn., że przepływ hydrodynamiczny prostopadły do przyłożonego gradientu temperatury stabilizuje układ ze względu na wystąpienie naturalnej konwekcji.

Wpływu poprzecznego pola temperatury na warunki, w których zmienia się charakter przepływu z laminarnego na turbulentny ze względu na małą dokładność obliczeń numerycznych dla zakresu liczb Rayleigha

$-20000 < Ra < +20000$ nie udało się autorom stwierdzić.

Wyniki uzyskane dla b. dużych ujemnych liczb Rayleigha / -10^{-10} - -10^{-11} / wskazują, że przepływ hydrodynamiczny jest w tych warunkach bardziej stabilny, niemniej jednak dokładność uzyskanych wyników jest mała.

III.6. Stabilność chemiczna

Na zakończenie przeglądu problemów stabilności przedstawione zostaną krótko zagadnienia stabilności w kinetyce chemicznej.

Przez zagadnienia stabilności w kinetyce chemicznej rozumie się odmienny od "normalnego" dążenia do stanu stacjonarnego, czy stanu równowagi przebieg

reakcji chemicznej np. oscylacje stężenia jednego z reagentów w czasie, czy powstawanie przestrzennie uporządkowanej struktury. Należy przy tym rozróżnić zagadnienia stabilności w układach niejednorodnych i jednorodnych.

W pierwszym przypadku pewne wyniki doświadczalne wskazujące na oscylacyjny w czasie przebieg heterogenicznej reakcji chemicznej były znane od dość dawna^{29/}, przy czym według przyjętych obecnie poglądów ich oscylacyjny charakter daje się wyjaśnić przyczynami "fizycznymi", natomiast dopiero w ostatnich latach udało się zaobserwować periodyczne oscylacje czasowe w stężeniach reagentów w układach jednorodnych.

Obszerny materiał doświadczalny, dotyczący periodycznych oscylacji, został zebrany w biochemii^{30/}.

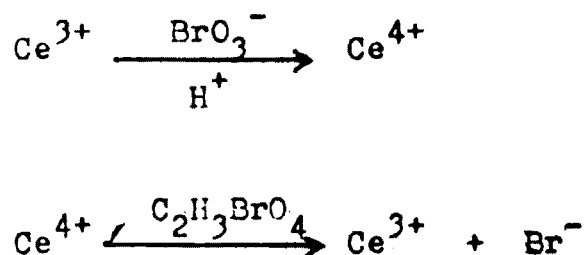
Zasadniczym problemem w zagadnieniach stabilności w jednorodnej kinetyce chemicznej jest wskazanie klasy modeli sprzężonych reakcji, w których możliwe są stężeniowe oscylacje w czasie i określenie warunków, przy których te oscylacje zachodzą. Wobec dużej różnorodności mechanizmów reakcji chemicznych pierwszy problem jest trudny, niemniej panuje przekonanie, że warunkiem koniecznym wystąpienia oscylacji jest obecność w mechanizmie przynajmniej jednej autokatalitycznej reakcji przejściowej.^{3/,29/,30/}

W literaturze znanych jest zaledwie kilka modeli reakcji chemicznych, które prowadzą do wystąpienia periodycznych oscylacji czasowych stężenia reagentów^{3/},^{29/,31/}.

Takim modelowym układem są reakcje utleniania bromianem potasu związków posiadających aktywną grupę metylenową w obecności katalizatorów /jony ceru lub manganu/. Reakcje te przebiegając w kwaśnym środowisku^{29/,32/}, wykazują czasowe oscylacje stężenia utlenionej i zredukowanej formy katalizatora.

Przykładem z tej grupy reakcji jest utlenianie kwasu bromomalonowego bromianem potasu w obecności jonów ceru w środowisku kwasu siarkowego^{29/,32/}.

Jon cerowy uczestniczy w dwu reakcjach:



Pierwsza z tych reakcji jest reakcją autokataliczną /produkty pośrednie redukcji BrO_3^- przyspieszają utlenianie Ce^{3+} /. Powstający w drugiej reakcji Br^- jest silnym inhibitorem pierwszej reakcji. Dlatego dopóki w układzie istnieje Ce^{4+} , a wobec tego i Br^- reakcja pierwsza nie zachodzi i cały cer znajduje się w postaci Ce^{3+} . Wtedy zaczyna się szybka autokatalityczna reakcja pierwsza, dająca pewne stężenie Ce^{4+} , poczym rozpoczyna działanie Br^- jako inhibitor dzięki reakcji drugiej i cykl zaczyna od początku.

Zachowanie się układu w sposób powyżej opisany można wyjaśnić przy pomocy ogólnego kryterium stabilności Prigogine'a i Glansdorffa. Jeśli w układzie zachodzą tylko reakcje chemiczne to ogólne kryterium stabil-

-ności można przedstawić w postaci^{3/}:

$$\delta^2(\rho_s) = T^{-1} \sum_{\beta} \delta A_{\beta} \delta \xi_{\beta} < 0 \quad /3.86/$$

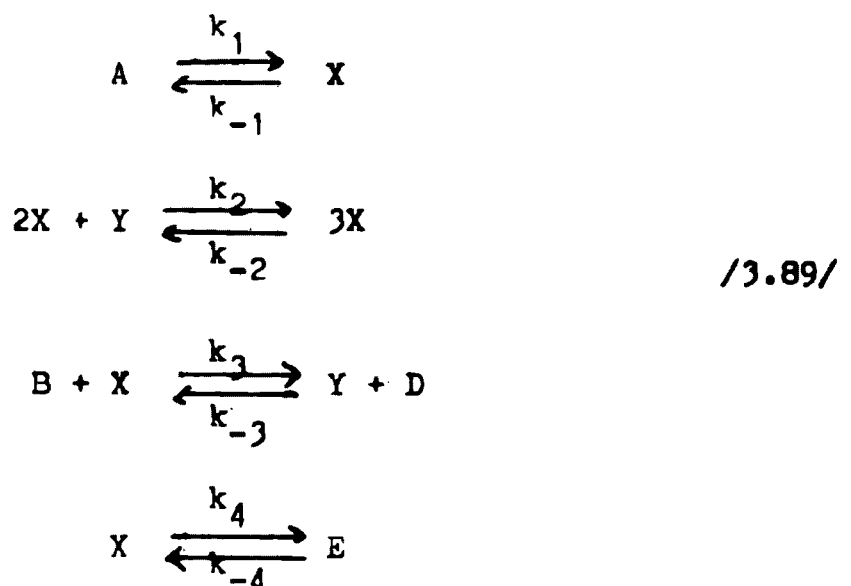
$$\frac{d}{dt} [\delta^2(\rho_s)] = T^{-1} \sum_{\beta} \delta A_{\beta} \delta \omega_{\beta} > 0 \quad /3.87/$$

/indeks m wskazuje, że należy wziąć rzeczywistą część wyrażenia/.

Wystąpienie periodycznych oscylacji jest wynikiem niestabilności rozwiązania stacjonarnego dla stężenia jednego z reagentów i stan marginalny układu określony jest przez zależność:

$$\frac{d}{dt} [\delta^2(\rho_s)] = T^{-1} \sum_{\beta} \delta A_{\beta} \delta \omega_{\beta} = 0 \quad /3.88/$$

Dla przykładu opiszę zachowanie się układu przy pomocy analizy "normal modes", w którym zachodzą następujące reakcje:



w stanie równowagi spełnione są zależności

$$X_{eq} = \frac{k_1 A}{k_{-1}} \quad ; \quad Y_{eq} = \frac{k_{-2} k_1}{k_2 k_{-1}} A \quad /3.90/$$

$$\frac{E}{A} = \frac{k_1 k_4}{k_{-1} k_4} \quad ; \quad \frac{D}{B} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}} \quad /3.91/$$

Przyjmując dla uproszczenia, że $k_i = 1$ i $k_{-i} = k$ /dla $i = 1, 2, 3, 4$ / dla produktów przejściowych otrzymuje się następujące równania kinetyczne:

$$-\frac{dX}{dt} = A + X^2 Y - BX - X + k / YD + E - X - X^3 / \quad /3.92/$$

$$-\frac{dY}{dt} = BX - X^2 Y + k / X^3 - YD / \quad /3.93/$$

których rozwiązania stacjonarne /przy przyjęciu dla A i E wartości z prawa działania mas

$$A = k^2 E / \quad /3.94/$$

mają postać:

$$X_0 = \frac{A}{K} \quad ; \quad Y_0 = \frac{A / A^2 + k R D /}{A^2 + k^3 D} \quad /3.95/$$

gdzie:

$$R = \frac{B}{D} \quad /3.96/$$

Wprowadzając do równań kinetycznych ^(3.92/) i /3.93/ zaburzenie wartości stężeń produktów przejściowych w postaci:

$$X(t) = X_0 + x e^{\sigma t}; \quad Y(t) = Y_0 + y e^{\sigma t} \quad /3.97/$$

gdzie: x i y są amplitudami zaburzeń niezależnymi od położenia; po linearyzacji i pewnych przekształceniach otrzymuje się równanie perturbacyjne w postaci:

$$\begin{aligned} \sigma^2 + [X_0^2 + R D + 1 - 2 X_0 Y_0 + k / 3 X_0^2 + D + 1] \sigma + \\ + X_0^2 + k / X_0^2 + D = 0 \end{aligned} \quad /3.98/$$

Łatwo sprawdzić, że dla

$$\begin{aligned} R = R_c = \frac{k}{A^2 - k^3 D} \left\{ k^3 D + k^2 + /1+k/[2A^2 + k^2 + \right. \\ \left. + \frac{A^2/A^2 + k^2/}{k^3 D}] \right\} \end{aligned} \quad /3.99/$$

znikają części rzeczywiste obu pierwiastków równania /3.98/.

Stan marginalny osiągnany jest zatem przy $R = R_c$, dla $R < R_c$ układ jest stabilny, niemniej jak można sprawdzić nie znikają części urojone pierwiastków równania /3.98/ i wobec tego po zaburzeniu układ osiąga stan stacjonarny periodycznie. W stanie marginalnym nie jest w tym przypadku spełniona zasada zmiany stabilności, gdyż dla $\sigma_r = 0$, $\sigma_i \neq 0$.

Tego typu zachowanie jest również charakterystyczne dla modelu Lotki - Volterry^{3/,33/}, gdzie stan marginalny $\sigma_r = 0$ jest realizowany nieskończenie daleko od

stanu równowagi, natomiast warunek $\sigma_i \neq 0$ jest spełniony zawsze dla użytego w tym modelu przejścia granicznego.

Można sprawdzić, że dla $R = R_c$ spełniony jest warunek /3.88/.

Dalsze przykłady, jak i bardziej szczegółowe wyjaśnienia można znaleźć w pracach^{3/,31/,33/,34/,35/}.

Odmiennego typu zachowania się układu można się spodziewać w przypadku, gdy istotny udział w kinetyce chemicznej zaburzeń odgrywa dyfuzja^{36/,37/,38/,39/}. Jeśli układ, w którym z kinetycznych względów możliwe jest wystąpienie niestabilności wykazuje zaburzenia w stężeniach reagentów niejednorodne przestrzenie i dyfuzja reagentów nie jest zbyt szybka /nie wyrównuje niejednorodności stężeniowych/, to należy spodziewać się, że w układzie wystąpią pewne niejednorodności przestrzenne w stężeniu reagentów. Uwzględnienie dyfuzji oprócz reakcji chemicznych daje dodatkowy człon w kryterium stabilności Prigogine'a i Glensdorffa:

$$\delta^2(\rho s) = T^{-1} \left(\sum_{\beta} \delta A_{\beta} \delta \xi_{\beta} \right) - T^{-1} \left(\sum_{\alpha} \delta \mu_{\alpha} \delta c_{\alpha} \right) < 0 \quad /3.100/$$

gdzie:

δc_{α} - część zaburzenia stężenia składnika biorąca udział w dyfuzji,

$\delta \xi_{\beta}$ - zaburzenie liczby post^{opu} reakcji związane^z częściami zaburzeń stężenia składników biorących udział w reakcji chemicznej.

i

$$\frac{d}{dt}[\delta^2(\rho_s)] = T^{-1} \sum_p \delta A_p \delta \omega_p + T^{-1} \sum_\alpha \delta J_\alpha \delta X_\alpha > 0 / 3.101 /$$

gdzie $\delta X_\alpha = \frac{\partial \delta \mu_\alpha}{\partial x_i}$ - zaburzenie siły termodynamicznej wywołującej dyfuzję

$\delta J_\alpha = \delta(\rho_\alpha \Delta_{ij})$ - zaburzenie przepływu dyfuzyjnego.

Przyjmując, że $\delta J_\alpha = -D \delta X_\alpha$ łatwo widać, że dyfuzja stabilizuje układ /daje dodatni człon w /3.101/. Może ona jednakże oddziaływać z członami w $\sum_p \delta A_p \delta \omega_p$, które wywołują niestabilność, co może w pewnych przypadkach prowadzić do wystąpienia niejednorodności przestrzennych. Zachowanie tego typu opiszę na przykładzie układu, w którym zachodzą reakcje /3.89/ i ponadto produkty przejściowe podlegają dyfuzji.

Dla uproszczenia rozważany jest układ jednowymiarowy, w którym ponadto zaniedbano wszystkie reakcje odwrotne. 3/, 40/, 41/.

Równania kinetyczne mają w tym przypadku postać:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \quad /3.102/$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = k_3 B X - k_2 X^2 Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} \quad /3.103/$$

Układ ten ma rozwiązania jednorodne i stacjonarne, które oznaczę odpowiednio przez X_0 i Y_0 .

Niech stacjonarne rozwiązania ulegną zaburzeniu, przy czym zaburzenia niech zależą od położenia.

Przyjmując

$$X(t) = X_0 + x^+ \exp[\sigma t + i r / \lambda] \quad /3.104/$$

$$Y(t) = Y_0 + y^+ \exp[\sigma t + i r / \lambda]$$

gdzie: λ - jest długością fali dla niejednorodności, a x^+ i y^+ oznaczają amplitudy niezależne od położenia i czasu.

Wstawiając /3.104/ do równań kinetycznych /3.102/ i /3.103/ otrzymuje się po linearyzacji i pewnych przekształceniach równanie perturbacyjne w postaci:

$$\begin{aligned} \sigma^2 + /A^2 + 1 - B + a + b/\sigma + A^2/1 + a/ + \\ + /1 - B/ b + ab = 0 \end{aligned} \quad /3.105/$$

gdzie: $a = \frac{D_x}{\lambda^2}$ i $b = \frac{D_y}{\lambda^2}$

Równanie /3.105/ ma zerowe rozwiązania tylko wtedy, gdy spełniony jest jeden z dwu następujących warunków:

- 1^o/ znika współczynnik przy σ
- 2^o/ znika człon swobodny

W pierwszym przypadku układ osiąga stan marginalny / $\sigma_r = 0$ /, gdy spełniona jest zależność:

$$B = B_c'' = \frac{/A^2 + b / / 1 + a/}{b} \quad /3.106/$$

Dla $B < B_c''$ rzeczywista część jednego z pierwiastków σ_r jest dodatnia i układ jest niestabilny. W stanie marginalnym jednak $\sigma_i \neq 0$, a zatem układ nie spełnia

zasady zmiany stabilności.

W drugim przypadku oba pierwiastki są rzeczywiste i jeden z pierwiastków jest oczywiście równy zeru, natomiast drugi staje się równy zeru dla:

$$B = B_c' = A^2 + 1 + a + b \quad /3.107/$$

Jak widać układ w tym przypadku spełnia zasadę zmiany stabilności. Niestabilność w układzie wystąpi zatem, gdy:

$$B_c' < B < B_c'' \quad /3.108/$$

Ponieważ B_c' i B_c'' pozostają funkcją λ , trzeba znaleźć wartości λ , które dają najmniejsze B_c' i B_c'' . Z /3.106/ wynika, że $B_c'' / \lambda /$ osiąga minimum gdy

$$\lambda^2 = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{D_x D_y}{2}} \quad /3.109/$$

natomiast, $B_c' / \lambda /$ osiąga minimum dla $\lambda \rightarrow \infty$, co odpowiada jednorodności układu. Najmniejsze wartości są odpowiednio równe

$$B_{cr}' = 1 + A^2 \quad /3.110/$$

$$B_{cr}'' = \left[1 + A \sqrt{\frac{D_x D_y}{2}} \right]^2 \quad /3.111/$$

Pojawienie się niejednorodności w układzie może wystąpić tylko wtedy, gdy wartość B_{cr}'' jest niższa aniżeli B_{cr}' .

Nakłada to ograniczenia na stosunek współczynników dyfuzji $\frac{D_x}{D_y}$, który musi być wystarczająco mały. Po przejściu stanu marginalnego układ będzie wykazywał uporządkowanie przestrzenne. Stanie marginalnym spełniona jest oczywiście równość wynikająca z kryterium Prigogine'a i Glansdorffa /3.102/:

$$\frac{d}{dt}[\delta^2(\rho_s)] = 0 \quad /3.112/$$

Dalsze przykłady zachowań tego typu nazwanych przez Prigogine'a i współpracowników "symmetry breaking instabilities" są opisane w pracach^{3/,38/,39/,40/,41/}. W pracach tych wskazano na ważność niestabilności opisanych powyżej typów w układach biochemicznych i biologicznych. W pracach^{42/,43/} opisano wyniki doświadczeń,^{w)} których zaobserwowano tworzenie się w układzie struktury przestrzennej.

Rozdział IV

Udział konwekcji w przenoszeniu ciepła

Przekazywanie ciepła w układach ciekłych odbywa się poprzez: przewodnictwo, przenoszenie konwekcyjne i promieniowanie. Poszczególne udziały dane są odpowiednio przez:

- prawo Fouriera

$$\underline{j}_q' = -\lambda' \text{grad} T \quad /4.1/$$

- dla przenoszenia konwekcyjnego

$$\underline{j}_q'' = \rho u \underline{u} \quad /4.2/$$

gdzie: u - jest energią wewnętrzną jednostki masy

, \underline{u} - prędkością hydrodynamiczną

- prawo Stefana - Boltzmanna /dla ciał doskonale czarnych/

$$\underline{j}_q''' = \sigma T^4 \quad /4.3/$$

Udział każdego z tych mechanizmów określony jest przez warunki, w których zachodzi proces przekazywania ciepła.

Przy pomiarach współczynnika przewodnictwa w cieczach dąży się do wyeliminowania lub zminimalizowania przekazywania ciepła przez konwekcję /przekazywanie ciepła przez promieniowanie ma w normalnie stosowanych temperaturach pomijalny udział/. Ponieważ zwykle nie jest znane pole prędkości hydrodynamicznej /wymaga to rozwiązania równania Naviera-Stokesa dla badanego układu/, to udział konwekcji

w przekazywaniu ciepła za Nusseltem opisuje się przy pomocy teorii podobieństwa w sposób następujący^{44/}.

Przekazywanie ciepła przez konwekcję opisuje się przez prawo Newtona, a następnie wprowadza się zastępczy współczynnik przewodnictwa ciepła w postaci:

$$\underline{j}_q'' = h \Delta T = -\lambda'' \text{grad } T \quad /4.4/$$

gdzie: h - jest współczynnikiem przekazywania ciepła.

Wprowadzenie /4.4/ pozwala zapisać sumaryczny przepływ ciepła wywołany przez przewodnictwo i konwekcję w postaci:

$$\underline{j}_q = \underline{j}_q' + \underline{j}_q'' = -(\lambda' + \lambda'') \text{grad } T = -\lambda_{ef} \text{grad } T \quad /4.5/$$

stosunki

$$\frac{\underline{j}_q''}{\underline{j}_q'} = \frac{\lambda''}{\lambda'} \quad /4.6/$$

$$\frac{\underline{j}_q''}{\underline{j}_q} = \frac{\lambda''}{\lambda_{ef}} \quad /4.7/$$

$$\frac{\underline{j}_q'}{\underline{j}_q} = \frac{\lambda_{ef}}{\lambda'} \quad /4.8/$$

są miarą udziału konwekcji w przekazywaniu ciepła i są przez różnych autorów nazywane liczbami Nusselta $/Nu/$.

Badania zależności liczby Nusselta od warunków prowadzenia procesu przekazywania ciepła /geometria i położenie układu w polu grawitacyjnym, własności fizyczne cieczy, istniejący w układzie gradient temperatury/ pozwala na określenie udziału konwekcji w całkowitym przepływie ciepła.

Stosując teorię podobieństwa i analizę wymiarową można warunki prowadzenia procesu wyrazić przez liczbę Grashofa i Prandtla lub liczbę Rayleigha^{44/}

$$Gr = \frac{g \alpha \Delta T d^3}{\nu^2} \quad /4.7/$$

$$Pr = \frac{\nu}{k} \quad /4.8/$$

$$Ra = \frac{g \alpha \Delta T d^3}{k \nu} \quad /4.9/$$

gdzie oprócz znanych symboli d - oznacza pewną charakterystyczną grubość warstwy cieczy, na którą przyłożona jest różnica temperatur.

Zależność liczby Nusselta od liczby Grashofa lub Rayleigha dla różnych geometrii układu i jego położeń w polu grawitacyjnym przedstawiono na wykresach^{10/,45/,46/} /4.1 - 4.3/.

Charakter zależności w przypadku poziomej warstwy cieczy podgrzewanej od dołu jest wyjaśniony przez istnienie krytycznej liczby Rayleigha, przy której zaczyna się konwekcja.

Dla liczb mniejszych od krytycznej konwekcja nie występuje i przekazywanie ciepła odbywa się tylko przez przewodnictwo.

Dla liczb większych od krytycznej oprócz przewodnictwa występuje konwekcyjne przekazywanie ciepła i w związku z tym liczba Nusselta staje się większa od jedności^{10/}.

Van der Held i van Drunen^{46/} podobnie wyjaśniają charakter zależności w przypadku warstwy cieczy zawartej w pionowym cylindrze z poziomym gradientem temperatury. Autorzy ci uważają, że istnieje krytyczna wartość liczby Rayleigha, której przekroczenie wywołuje w układzie konwekcję.

Według tych autorów poniżej wartości krytycznej liczby Rayleigha konwekcja nie występuje.

Tyrrel^{47/} i Tsederberg^{48/} opierając się na pracach między innymi Kraussolda^{49/} analogicznie wyjaśniają zależność liczby Nusselta od liczby Grashofa zarówno w przypadku pomiarów przewodnictwa ciepła w pionowym cylindrze jak również w przypadku pomiarów prowadzonych w układzie: dwa współosiowe koncentryczne cylindry położone poziomo /radialny gradient temperatury/. Autorzy ci, a także White^{50/} uważają, że poniżej pewnej wartości /krytycznej/ liczby Rayleigha konwekcja nie występuje. Przyjmują oni, że wartość krytyczna liczby Rayleigha wynosi 1000.

Rozdział V

Cel pracy

W ostatnich latach następuje intensywny rozwój nieliniowej termodynamiki procesów nieodwracalnych. Jej dotychczasowe zastosowania koncentrują się z jednej strony na obliczeniach metodami wariacyjnymi /metoda potencjału lokalnego/ pól wielkości fizycznych w nieliniowych układach, z drugiej strony natomiast na opisie zagadnień stabilności w układach nierównowagowych. W związku z tym drugim obszarem zastosowań interesujące jest znalezienie nowych fizykochemicznie ciekawych układów, w których można sformułować zagadnienie stabilności bądź hydrodynamicznej, bądź termodynamicznej w warunkach nierównowagowych. Jak to opisano w części literaturowej jednym z takich przykładów jest klasyczny problem Benarda.

W niniejszej pracy sformułowany zostanie elektrochemiczny analogon /w pewnym sensie/ klasycznego problemu Benarda. Pozwoli to na doświadczalne określenie stanu marginalnego prostszą metodyką pomiarową, aniżeli ma to miejsce w klasycznym problemie Benarda. Jak to zostanie poniżej opisane pozwoli to ponadto na badanie zagadnienia stabilności hydrodynamicznej, w bardziej złożonych warunkach, niż te które można spotkać w klasycznym problemie Benarda. W rozdziale VI niniejszej pracy sformułowane zostanie zagadnienie stabilności w następującym układzie:

- między dwiema płaskimi, równoległymi i poziomymi płytkami spełniającymi rolę odwracalnych elektrod umieszczona jest

warstwa ciekłego roztworu elektrolitu. W przypadku przyłożenia zewnętrznej siły elektromotorycznej elektrolit reaguje odwracalnie na elektrodach, co sprowadza się do przenoszenia metalu z anody na katodę przez roztwór elektrolitu. Występująca w takim przypadku polaryzacja stężeniowa prowadzi do powstania w układzie gradientu stężenia, który może wywołać swobodną konwekcję.

W związku z tym postawiono sobie za cel rozwiązanie dwóch następujących zadań szczegółowych:

1/ opracowanie teorii stabilności hydrodynamicznej opisanej komórki elektrochemicznej i wyznaczenie warunków, w których układ bezkonwekcyjny przejdzie w stan charakteryzujący się wystąpieniem naturalnej konwekcji. Chodzi tu więc o wyznaczenie parametrów opisujących stan marginalny. Zadanie to zostanie rozwiązane trzema metodami:

- a/ przy pomocy liniowej teorii stabilności
- b/ metodą potencjału lokalnego
- c/ przy pomocy ogólnych warunków stabilności Prigogina i Glansdorffa.

2/ doświadczalne potwierdzenie istnienia stanu marginalnego w opisanym wyżej układzie elektrochemicznym, na przykładzie wodnego roztworu siarczanu miedzi i płytek miedzianych jako elektrod. Obok doświadczalnego dowodu istnienia stanu marginalnego przeprowadzono również eksperymentalne wyznaczenie parametrów opisujących stan marginalny.

W Rozdziale VII zostanie sformułowane zagadnienie stabilności hydrodynamicznej w bardziej złożonych warunkach. Rozpatrywany będzie problem stabilności hydrodynamicznej w poziomej warstwie ciekłego roztworu elektrolitu, zawartej między dwiema płaskimi, równoległymi i poziomymi elektrodami, w której oprócz gradientu stężenia występuje gradient temperatury.

Podobnie jak w Rozdziale VI, gradient stężenia w układzie powstaje wskutek polaryzacji stężeniowej.

Rozpatrzone zostaną dwa przypadki pola temperatury w układzie: liniowe /stały gradient temperatury/ i paraboliczne /liniowy gradient temperatury/.

Liniowe pole temperatury powstaje w rozważanym układzie, jeśli utrzymywać stałą różnicę temperatur między ściankami ograniczającymi warstwę roztworu. Natomiast paraboliczne pole temperatury można uzyskać przez przepływ przez warstwę np. zmiennego prądu elektrycznego /wydziela się ciepło Joule'a/ i utrzymywanie ścianek ograniczających warstwę w stałych temperaturach.

W opisanym powyżej układzie pojawienie się konwekcji może być wywołane w przypadku liniowego pola temperatury dwoma czynnikami: różnicą stężenia i zewnętrzną różnicą temperatury, a w przypadku parabolicznego trzema czynnikami: różnicą stężenia, zewnętrzną różnicą temperatury i ciepłem Joule'a. W związku z tym postawiono sobie za cel rozwiązanie zagadnienia stabilności hydrodynamicznej w wyżej sformułowanych warunkach z określeniem wpływu każdego z wymienionych czynników na stabilność układu.

Poza tym praca niniejsza obejmuje sprawdzenie literaturowych sugestii /Rozdział IV/ dotyczących występowania zagadnienia stabilności w układach ciekłych, w których gradient temperatury jest prostopadły do pola grawitacyjnego.

Brak dotychczas jednoznacznych dowodów teoretycznych i doświadczalnych na występowanie przejścia od stanu bezkonwekcyjnego do stanu, w którym występuje konwekcja w takich układach. Dlatego też podjęto próbę wyjaśnienia tego stanu rzeczy teoretycznie, a następnie na drodze doświadczalnej na przykładzie metody elektrotermodyfuzyjnej. Sprawdzenie to polegało na wytworzeniu możliwie małych różnic temperatur w kapilarze elektrotermodyfuzyjnej i wykazaniu istnienia prądu konwekcyjnego. Stosowane różnice temperatur były niższe od wartości krytycznej liczby Rayleigha dla tego układu cytowanych w Rozdziale IV. W doświadczeniach zastosowano metodę atomów znaczących.

Rozdział VI

Zagadnienie stabilności hydrodynamicznej w układach z polaryzacją stężeniową

W opisanych w Rozdziale IV zagadnieniach stabilności hydrodynamicznej ze względu na swobodą konwekcję w poziomej warstwie cieczy, niejednorodne pole gęstości było wywołane bądź przez niejednorodne pole temperatury, bądź przez niejednorodne pole stężenia jednego ze składników. W niniejszym rozdziale rozważymy układ, w którym gradient gęstości, skierowany pionowo powstaje w wyniku zmian stężenia elektrolitu przy elektrodach w procesie elektrolizy. Zagadnienie stabilności w rozważanym układzie zostanie rozwiązane trzema metodami: przy pomocy liniowej teorii stabilności, metodą potencjału lokalnego i przy pomocy ogólnego kryterium stabilności Prigogine'a i Glansdorffa.

VI.1. Opis układu

Rozważać będziemy wodny roztwór dwujonowej soli. Niech warstwa tego roztworu będzie umieszczona między dwiema płaskimi równoległymi i poziomo ustawionymi płytkami metalowymi spełniającymi rolę elektrod. Geometrię układu przedstawiono na rys.6.1. Niech kation soli tworzącej roztwór będzie jonem metalu, z którego wykonane są elektrody /np. roztwór wodny CuSO_4 umieszczony między

miedzianymi elektrodami/. Przyjmiemy ponadto, że roztwór elektrolitu jest rozcieńczony i idealny.

Przyłożone z zewnątrz napięcie elektryczne wywołuje w takim układzie przenoszenie kationu z anody do katody /układ jest "otwarty" względem kationu/. Założymy, że poza reakcjami elektrodowymi /na anodzie rozpuszczanie, a na katodzie osadzanie metalu/ w układzie nie zachodzą żadne inne reakcje chemiczne. Przyjmiemy ponadto, że układ jest izotermiczny /ciepło reakcji elektrodowych jest szybko wymieniane z otoczeniem, a ciepło Joule'a można zaniedbać - oszacowanie zostanie podane w części doświadczalnej/. Jeśli elektrody pracują odwracalnie, to przepływ stałego prądu elektrycznego wywołuje zmiany stężenia elektrolitu w pobliżu elektrod. Powyższe zjawisko nosi nazwę polaryzacji stężeniowej. Fenomenologiczna teoria procesów zachodzących w takim układzie oparta na termodynamice procesów nieodwracalnych została opracowana przez Baranowskiego i Fulińskiego^{51/,52/,53/}. Zostanie ona wykorzystana poniżej do wyprowadzenia prawa zachowania masy dla rozpatrywanego układu.

Przepływy molowe poszczególnych składników roztworu /dwa jony i rozpuszczalnik/ w laboratoryjnym układzie odniesienia można zapisać w postaci:

$$J_{\alpha l} = \sum_{\beta}^N L_{\alpha\beta} \left[-\frac{\partial}{\partial x_l} (\mu_{\beta} + z_{\beta} F\varphi) \right] \quad /6.1/$$

gdzie:

J_{α} jest molowym przepływem składnika α , $L_{\alpha\beta}$ - współczynnikiem fenomenologicznym, μ_{α} - molowym

potencjałem chemicznym składnika α , $z_\alpha F$ - molowym ładunkiem elektrycznym składnika α i φ - potencjałem elektrostatycznym.

Przyjmujemy, że w rozcieńczonych i idealnych roztworach znikają krzyżowe współczynniki fenomenologiczne

$$L_{\alpha\beta} = 0 \quad \text{dla } (\alpha \neq \beta) \quad /6.2/$$

Po uwzględnieniu warunku /6.2/ równanie /6.1/ przyjmuje postać:

$$J_{\alpha i} = -L_{\alpha\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} (\mu_\alpha + z_\alpha F \varphi) \quad /6.3/$$

W celu wyeliminowania z rozważań współczynników fenomenologicznych $L_{\alpha\alpha}$ wprowadzimy pojęcie ruchliwości jonu określonej następująco: ruchliwość jest prędkością składnika pod wpływem jednostkowego gradientu potencjału elektrycznego w roztworze o jednorodnym stężeniu i temperaturze.

Z definicji przepływów poszczególnych składników mamy:

$$J_{\alpha i} = C_\alpha U_{\alpha i} \quad /6.4/$$

gdzie: C_α - stężenie molowe składnika α , a $U_{\alpha i}$ - jego prędkość.

Ruchliwość można zatem określić zależnością:

$$\gamma_\alpha = \left| \frac{U_{\alpha i}}{-\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}} \right|_{T, \mu_\alpha} \quad /6.5/$$

Korzystając z /6.3/, /6.4/ i /6.5/ otrzymuje się

$$\gamma_{\alpha} = \frac{Fz_{\alpha} L_{\alpha\alpha}}{c_{\alpha}} \quad /6.6/$$

Podobnie, wprowadzając pojęcie współczynnika dyfuzji jonu α , jako wielkości równej liczbowo wartości przepływu jonu α pod wpływem jednostkowego gradientu stężenia w roztworze o jednorodnym potencjale elektrycznym i temperaturze:

$$D_{\alpha} = \left| \frac{J_{\alpha i}}{-\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x_i}} \right| \quad /6.7/$$

i uwzględniając, że dla roztworów idealnych spełniona jest zależność

$$\frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial x_i} = \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial c_{\alpha}} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x_i} = \frac{RT}{c_{\alpha}} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x_i} \quad /6.8/$$

na podstawie równania /6.3/ otrzymuje się:

$$D_{\alpha} = L_{\alpha\alpha} \frac{\partial \mu_{\alpha}}{\partial c_{\alpha}} = \frac{RTL_{\alpha\alpha}}{c_{\alpha}} \quad /6.9/$$

Wprowadzenie /6.6/ i /6.9/ pozwala na przepisanie /6.3/ w postaci:

$$J_{\alpha i} = -D_{\alpha} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x_i} - c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \quad /6.10/$$

Równania /6.10/ ze względu na wprowadzone uproszczenia opisują najprostszyp przypadk przepływów składników.

Przepływy te są określone dwoma członami: dyfuzyjnym i migracyjnym.

Prawo zachowania masy dla poszczególnych składników roztworu w przypadku, gdy w układzie nie występuje konwekcja ma postać:

$$\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x_i} (J_{\alpha i}) \quad /6.11/$$

Wstawienie /6.10/ do /6.11/ przy założeniu, że współczynniki dyfuzji i ruchliwości są stałe daje:

$$\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 c_{\alpha}}{\partial x_i^2} + \gamma_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(c_{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) \quad /6.12/$$

Korzystając ze związku między stężeniem molowym elektrolitu, a stężeniem poszczególnych jonów

$$c = \frac{c_{\alpha}}{\nu_{\alpha}} \quad /6.13/$$

można /6.12/ przepisać w postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} + \gamma_{\alpha} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(c \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} \right) \quad /6.14/$$

W zależności /6.13/ ν_{α} oznacza liczbę jonów rodzaju α , na które dysocjuje cząsteczka soli.

Odejmując stronami równanie /6.14/ dla pierwszego jonu / $\alpha = 1$ / od równania dla drugiego jonu / $\alpha = 2$ / otrzymujemy związek między członem dyfuzyjnym i migracyjnym w postaci:

$$-(D_1 - D_2) \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} = (\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\partial}{\partial x_i} \left(c \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} \right) \quad /6.15/$$

Związek /6.15/ pozwala także na eliminację członu migracyjnego z prawa zachowania masy dla rozpuszczonej soli. Prawo to uzyskuje się mnożąc równanie typu /6.14/ dla pierwszego jonu / $\alpha = 1$ / przez ruchliwość drugiego jonu γ_2 , i odpowiednie równanie dla drugiego jonu / $\alpha = 2$ / przez ruchliwość pierwszego jonu γ_1 i odejmując stronami

$$(\gamma_1 - \gamma_2) \frac{\partial c}{\partial t} = (D_2 \gamma_1 - D_1 \gamma_2) \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} \quad /6.16/$$

Równanie /6.16/ można przepisać w postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} \quad /6.17/$$

gdzie:

$$D = \frac{D_2 \gamma_1 - D_1 \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} \quad /6.18/$$

jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji. Zastępując ruchliwość przez odpowiednie współczynniki dyfuzji zgodnie z /6.7/ otrzymujemy następującą postać efektywnego współczynnika dyfuzji

$$D = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \quad /6.19/$$

Jak widać prawo zachowania masy dla elektrolitu /6.17/ ma postać drugiego prawa Ficka. Nie występuje w nim

człon z potencjałem elektrostatycznym. Jest to konsekwencją faktu, że cząsteczki soli rozważane jako składniki roztworu są elektrycznie obojętne.

Rozwiązanie równania /6.17/ dla stanu stacjonarnego dla rozważanego tutaj problemu jednowymiarowego ma postać:

$$C_1 = C_0 + \frac{dC}{dx_3} x_3 \quad /6.20/$$

gdzie: C_1 jest stężeniem elektrolitu na dolnej elektrodzie / $x_3 = 0$ /. Stężenie wyjściowe elektrolitu jest równe średniej arytmetycznej między stężeniem elektrolitu przy dolnej i górnej elektrodzie

$$C_0 = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad /6.21/$$

gdzie C_2 jest stężeniem elektrolitu na górnej elektrodzie / $x_3 = b$ /.

Prawo zachowania pędu można ogólnie zapisać w postaci:

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = F_i \rho + \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j} \quad /6.22/$$

gdzie: F_i jest siłą zewnętrzną, ρ - gęstością całkowitą, v_i - prędkością średnią ciecicy, P_{ij} - tensorem ciśnienia.

Dla cieczy newtonowskich równanie konstytutywne ma postać:

$$P_{ij} = -p\delta_{ij} + \lambda \delta_{ij} \frac{\partial v_k}{\partial x_k} + \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) /6.23/$$

gdzie: p - jest ciśnieniem hydrostatycznym, δ_{ij} - symbolem Kroneckera, μ - współczynnikiem lepkości kinetycznej, λ - drugim współczynnikiem lepkości. Postać /6.23/ wynika z założenia liniowego związku między tensorem ciśnienia - P_{ij} i tensorem szybkości deformacji - $\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$ oraz z symetryczności tensora ciśnienia / $P_{ij} = P_{ji}$ /. Dla cieczy nieściśliwych spełniony jest warunek

$$\frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad /6.24/$$

Uwzględnienie warunku nieściśliwości oraz tego, że ^{ciężka} wewnętrzna jest siła grawitacyjna, pozwala na napisanie prawa zachowania pędu /równania Naviera-Stokesa/ w postaci:

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = -g\rho\delta_{i3} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} \quad /6.25/$$

W przypadku, gdy w układzie nie występuje konwekcja tzn. spełniony jest warunek:

$$v_i \equiv 0 \quad /6.26/$$

równanie /6.25/ ma postać:

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} + g\rho\delta_{i3} = 0 \quad /6.27/$$

Zależności /6.20/, /6.26/ i /6.27/ opisują układ w stanie

stacjonarnym w przypadku, gdy nie występuje w nim konwekcja. Łatwo jest jednak w rozważanym tutaj układzie wytworzyć sytuację, gdy gradient gęstości /wywołany przez gradient stężenia/ ma kierunek antyrównoległy do pola grawitacyjnego. W takim przypadku można się spodziewać, że po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości tego gradientu w warstwie cieczy pojawi się swobodna konwekcja. Poniżej przedstawione zostaną rozwiązania powyższego zagadnienia stabilności.

VI.2. Zastosowanie liniowej teorii stabilności

Niech stan układu opisany równaniami /6.20/, /6.26/, /6.27/ zostanie zaburzony i niech δc_α oznacza zaburzenie stężenia składnika α , u_i' - zaburzenie prędkości hydrodynamicznej i δp - zaburzenie ciśnienia.

Na podstawie równania /6.17/ przyjmijmy, ^{że} w stanie zaburzonym prawo zachowania masy dla poszczególnych składników roztworu ma postać:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (c_\alpha + \delta c_\alpha)}{\partial t} + u_j' \frac{\partial (c_\alpha + \delta c_\alpha)}{\partial x_j} = \\ = D_\alpha \frac{\partial^2 (c_\alpha + \delta c_\alpha)}{\partial x_j^2} + \delta_\alpha \frac{\partial}{\partial x_j} [(c_\alpha + \delta c_\alpha) \frac{\partial (\varphi + \delta \varphi)}{\partial x_j}] \end{aligned} \quad /6.28/$$

gdzie: $\delta \varphi$ jest zaburzeniem potencjału elektrostatycznego wywołanym przez zaburzenie stężenia składnika α .

Korzystając z warunku elektroobojętności można zaburzenia stężeń poszczególnych jonów wyrazić poprzez zaburzenia stężenia elektrolitu:

$$\delta c_\alpha = \nu_\alpha \delta c$$

/6.29/

Wprowadzając /6.29/ i /6.13/ do /6.28/ i odejmując tak otrzymane równanie dla pierwszego jonu / $\alpha = 1$ / od równania dla drugiego jonu / $\alpha = 2$ / otrzymujemy związek między członem dyfuzyjnym i migracyjnym w postaci:

$$-(D_1 - D_2) \frac{\partial^2 (c + \delta c)}{\partial x_i^2} = (\gamma_1 - \gamma_2) \left[(c + \delta c) \frac{\partial^2 (c + \delta c)}{\partial x_i^2} \right] \quad /6.30/$$

W analogiczny sposób jak poprzednio tzn. mnożąc równanie /6.28/, /w którym stężenie jonów zastąpiono przez stężenie elektrolitu/ dla pierwszego jonu / $\alpha = 1$ / przez γ_2 , a równanie dla drugiego jonu / $\alpha = 2$ / przez γ_1 i odejmując stronami, można otrzymać prawo zachowania masy dla elektrolitu w stanie zaburzonym w postaci:

$$\frac{\partial (c + \delta c)}{\partial t} + v_i' \frac{\partial (c + \delta c)}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 (c + \delta c)}{\partial x_j^2} \quad /6.31/$$

gdzie D określone jest zależnością /6.18/ lub /6.19/.

W liniowej teorii stabilności uwzględnia się tylko liniowe względem zaburzeń człony. Warunek ten pozwala na skrócenie równania /6.31/ o jeden człon:

$$\frac{\partial (c + \delta c)}{\partial t} + v_i' \frac{\partial c}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 (c + \delta c)}{\partial x_j^2} \quad /6.32/$$

Odjęcie /6.17/ od /6.32/ prowadzi do prawa zachowania dla zaburzeń stężenia w postaci:

$$\frac{\partial (\delta c)}{\partial t} + v_i' \frac{\partial c}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 (\delta c)}{\partial x_j^2} \quad /6.33/$$

Prawo zachowania pędu w stanie zaburzonym ma postać:

$$(\rho + \delta\rho) \left(\frac{\partial v_i'}{\partial t} + v_j' \frac{\partial v_i'}{\partial x_j} \right) = -g(\rho + \delta\rho) \delta z - \frac{\partial(\rho + \delta\rho)}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i'}{\partial x_j^2} \quad /6.33/$$

gdzie: $\delta\rho$ jest zaburzeniem gęstości związanym z zaburzeniem stężenia

$$\delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_T \delta c \quad /6.34/$$

Wprowadzimy teraz przybliżenie analogiczne do przybliżenia Boussinesq'a tzn. zaniedbamy zmiany gęstości wywołane zmianami stężenia we wszystkich członach prawa zachowania pędu za wyjątkiem członu zawierającego siłę zewnętrzną. Przybliżenie to prowadzi dla wartości pochodnej gęstości względem stężenia $\left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_T$ rzędu 10^{-1} /w jednostkach $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ / do błędu rzędu kilku procent w przypadku zmian stężenia nie przekraczających $10^{-1} \frac{\text{mola}}{\text{litr}}$,

/Oszacowanie to wynika z faktu, że zmiany gęstości przy założonych zmianach stężenia są rzędu 10^{-2} g/cm^3 ; zmiany współczynnika lepkości wywołane takimi zmianami gęstości są także rzędu kilku procent. Błąd wywołany tymi zmianami można zaniedbać we wszystkich członach za wyjątkiem członu z siłą zewnętrzną. Natomiast w członie z siłą zewnętrzną zmiany gęstości są mnożone przez wartość siły i prowadzą do błędu, którego zaniedbać nie można/.

Zaniedbanie członów wyższego niżeli pierwszy rzędu ze względu na zaburzenia i uwzględnienie powyższego zaburzenia pozwala na napisanie /6.33/ w postaci:

$$\rho_0 \frac{\partial u_i'}{\partial t} = -(\rho + \delta\rho) g \delta_{i3} - \frac{\partial(\rho + \delta\rho)}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 u_i'}{\partial x_j^2} \quad /6.35/$$

Odejęcie /6.27/ od /6.35/ daje prawo zachowania dla zaburzeń prędkości hydrodynamicznej w postaci:

$$\frac{\partial u_i'}{\partial t} = - \frac{\delta\rho}{\rho_0} g \delta_{i3} - \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i'}{\partial x_j^2} \quad /6.36/$$

gdzie: ν jest współczynnikiem lepkości kinematycznej.

Działanie operatorem rotacji na równanie /6.36/ eliminuje człon zawierający zaburzenie ciśnienia. Ponowne działanie operatorem rotacji prowadzi do dogodnej dla dalszych przekształceń postaci powyższego równania. W wyniku tych operacji dla składowej zaburzenia prędkość w kierunku x_3 po wprowadzeniu /6.34/ otrzymujemy:

$$\frac{\partial}{\partial t} \nabla^2 u_3' = \nu \nabla^4 u_3' - \frac{g}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) \eta \left[\frac{\partial^2 \delta c}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \delta c}{\partial x_2^2} \right] /6.37/$$

Równania /6.33/ i /6.37/ stanowią układ równań opisujący zachowanie się w czasie zaburzeń stężenia i prędkości hydrodynamicznej.

Zgodnie z analizą "normal modes" przyjmujemy:

$$\delta c = C(x_3) \exp [i(k_1 x_1 + k_2 x_2) + p t] \quad /6.38/$$

$$u_3' = W(x_3) \exp [i(k_1 x_1 + k_2 x_2) + p t] \quad /6.39/$$

Wprowadzając /6.38/ i /6.39/ do /6.33/ i /6.37/ otrzymujemy:

$$pC + W \frac{\partial C}{\partial x_3} = D \left(\frac{d^2}{dx_3^2} - k^2 \right) C' \quad /6.40/$$

$$p \left(\frac{d^2}{dx_3^2} - k^2 \right) W = \nu \left(\frac{d^2}{dx_3^2} - k^2 \right)^2 W + \frac{g}{\rho_0} k^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right) C' \quad /6.41/$$

gdzie: $k^2 = k_1 + k_2$.

Dla uproszczenia dalszych przekształceń przeprowadzimy te równania do postaci bezwymiarowej. Za nowe jednostki wybierzemy: $[L] = b$ /odległość/, $[T] = b^2/\nu$ /czas/ gdzie b - jest odległością między elektrodami. Niech

$$\left(x, y, z = \frac{x_1}{b}, \frac{x_2}{b}, \frac{x_3}{b} \right), \quad a = kb \quad \text{ i } \quad \sigma = pb^2/\nu$$

będą odpowiednio nowymi bezwymiarowymi współrzędnymi, bezwymiarową liczbą falową i bezwymiarowym czasem. Równania perturbacyjne można wtedy zapisać w postaci:

$$(D^2 - a^2 - P_r \sigma) C' = \frac{1}{D} \frac{dc}{dz} b^2 W \quad /6.42/$$

$$(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \sigma) W = - \frac{1}{\rho \nu} g \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right) b^2 a^2 C' \quad /6.43/$$

gdzie: $D^2 = \frac{d^2}{dz^2}$, $P_r = \frac{\nu}{D}$ - zmodyfikowana liczba Prandtla.

Z równań /6.42/ i /6.43/ można łąstwo wyeliminować C' :

$$\begin{aligned} (D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \sigma)(D^2 - a^2 - P_r \sigma) = \\ = -a^2 R W \end{aligned} \quad /6.44/$$

gdzie:

$$R = \frac{g \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{nd} \frac{dc}{dz} b^4}{\rho D \nu} \quad /6.45/$$

jest zmodyfikowaną liczbą Rayleigha.

Można pokazać, że równanie /6.44/ spełnia zasadę zmiany stabilności tzn., że σ jest liczbą rzeczywistą i stan marginalny jest scharakteryzowany przez $\sigma_i = 0$.

Zanim podamy dowód powyższego twierdzenia. określimy warunki brzegowe, jakie muszą spełniać funkcje C i W . Przyjmiemy, że warunki brzegowe w przypadku opisywanego tutaj problemu są analogiczne jak w przypadku klasycznego problemu Benarda

$$W = C = 0 \quad \text{dla } z = 0 \text{ i } z = 1 \quad /6.46/$$

$$DW = 0 \quad \text{dla } z = 0 \text{ i } z = 1 \quad /6.47/$$

oraz

$$/D^2 - a^2/2 W = 0 \quad \text{dla } z = 0 \text{ i } z = 1 \quad /6.48/$$

Warunki /6.46/ oznaczają zerowanie się z -towej składowej zaburzenia prędkości hydrodynamicznej i stężenia na ściankach układu. Warunek /6.47/ jest konsekwencją faktu uznania elektrod za powierzchnie sztywne. Znikają zatem nie tylko z -towa składowa prędkości, ale także x -ta i y -kowa. Ponieważ ten ostatni warunek musi być spełniony na obu powierzchniach elektrod niezależnie od x i y , to z warunku nieściśliwości:

$$\frac{\partial v_x'}{\partial x} + \frac{\partial v_y'}{\partial y} + \frac{\partial v_z'}{\partial z} = 0 \quad /6.49/$$

wynika, że:

$$\frac{\partial v_z'}{\partial z} = 0 \quad /6.50/$$

na powierzchni sztywnej.

Warunek /6.48/ uzyskuje się z warunku /6.46/ / $G = 0$ /
po uwzględnieniu równania /6.43/.

Dowód twierdzenia o spełnieniu zasady zmiany stabilności
jest następujący:

wprowadzimy nową funkcję określoną zależnością

$$/ D^2 - a^2 / / D^2 - a^2 - \sigma / \quad W = F \quad /6.51/$$

Funkcja F spełnia przy tym następujące warunki brzegowe:

$$F = 0 \quad \text{dla } z = 0 \quad \text{i } z = 1 \quad /6.52/$$

co jest konsekwencją warunków /6.46/ i /6.48/.

Pomnóżmy równanie /6.44/ przez F^* /funkcję zespoloną
sprzężoną do F/. Po wprowadzeniu /6.51/ do /6.44/ i scał-
kowaniu w granicach od $z = 0$ do $z = 1$ otrzymujemy:

$$\int_0^1 F^* (D^2 - a^2 - P_r \sigma) F dz = -a^2 R \int_0^1 W F^* dz \quad /6.53/$$

Uwzględniając zależność:

$$\int_0^1 F^* D^2 F dz = - \int_0^1 |DF|^2 dz \quad /6.54/$$

otrzymaną z całkowania przez części całka $\int_0^1 D(F^* DF) dz$
znika zgodnie z /6.52// można lewą stronę równania /6.53/
przedstawić w postaci:

$$L = - \int_0^1 \{ |DF|^2 + (a^2 + P_r \sigma) |F|^2 \} dz \quad /6.55/$$

Całka z prawej strony równania /6.53/ daje:

$$\int_0^1 W F^* dz = \int_0^1 W (D^2 - a^2) (D^2 - a^2 - \sigma^*) W^* dz = \\ = \int_0^1 \{ W D^2 [(D^2 - a^2) W^*] \} dz - (a^2 + \sigma^*) \int_0^1 W (D^2 - a^2) W^* dz$$

Całkując przez części otrzymujemy odpowiednio:

$$P_1 = \int_0^1 W [D^2 (D^2 - a^2) W^*] dz = \int_0^1 D [W D (D^2 - a^2) W^*] dz \\ - \int_0^1 D W D (D^2 - a^2) W^* dz = \\ = - \int_0^1 D W D (D^2 - a^2) W^* dz = - \int_0^1 D [D W (D^2 - a^2) W^*] dz \\ + \int_0^1 D^2 W (D^2 - a^2) W^* dz = \int_0^1 |D^2 W|^2 dz - a^2 \int_0^1 W^* D^2 W dz = \\ = \int_0^1 |D^2 W|^2 dz - a^2 \int_0^1 D (W^* D W) dz + a^2 \int_0^1 |D W|^2 dz = \\ = \int_0^1 |D^2 W|^2 dz + a^2 \int_0^1 |D W|^2 dz$$

gdź całki: $\int_0^1 D [W D (D^2 - a^2) W^*] dz,$

$$\int_0^1 D [D W (D^2 - a^2) W^*] dz \text{ i } \int_0^1 D (W^* D W) dz$$

znikają zgodnie z warunkiem brzegowymi /6.46/ - /6.48/.

P_2 można przekształcić następująco:

$$-(a^2 + \sigma^*) \int_0^1 W (D^2 - a^2) W^* dz = -(a^2 + \sigma^*) \int_0^1 W D^2 W^* dz + \\ + a^2 (a^2 + \sigma^*) \int_0^1 |W|^2 dz = -(a^2 + \sigma^*) \int_0^1 D (W^* D W) dz + \\ + (a^2 + \sigma^*) \int_0^1 |D W|^2 dz + a^2 (a^2 + \sigma^*) \int_0^1 |W|^2 dz$$

Całka $\int_0^1 D(W DW^*) dz$ znika na mocy warunków brzegowych i stąd otrzymujemy:

$$P_2 = (a^2 + \sigma^*) \left[\int_0^1 |DW|^2 dz + a^2 \int_0^1 |W|^2 dz \right]$$

Wstawienie powyższych zależności do /6.53/ po uwzględnieniu /6.55/ daje:

$$\int_0^1 |DF|^2 dz + (a^2 + P_r \sigma) \int_0^1 |F|^2 dz - a^2 R \left\{ \int_0^1 |D^2 W|^2 dz + a^2 \int_0^1 |DW|^2 dz + (a^2 + \sigma^*) \left[\int_0^1 |DW|^2 dz + a^2 \int_0^1 |W|^2 dz \right] \right\} = 0 \quad /6.56/$$

/6.56/

W równaniu musi oddzielnie zniknąć część rzeczywista i część urojona. Wprowadzimy oznaczenie $\sigma = \sigma_r + i \sigma_i$.

Znikanie części urojonej daje:

$$P_r \sigma_i \int_0^1 |F|^2 dz + a^2 R \sigma_i \left[\int_0^1 |DW|^2 dz + a^2 \int_0^1 |W|^2 dz \right] = 0 \quad /6.57/$$

Jeśli $R > 0$, to wszystkie pozostałe człony w równaniu /6.57/ są dodatnie. Wynika stąd, że aby równanie było spełnione musi być spełniony warunek

$$\sigma = 0 \quad /6.58/$$

Tak więc σ jest liczbą rzeczywistą i przejście przez stan marginalny ma charakter aperiodyczny.

Podany wyżej dowód jest analogiczny do dowodu podanego przez Chandrasekhara dla klasycznego problemu Benarda^{10/}.

W stanie marginalnym mamy zatem

$$(D^2 - a^2)^3 W = -a^2 R W \quad /6.59/$$

Rozwiązanie powyższego równania musi spełniać warunki brzegowe /6.46/ - 6.48/.

Tylko dla pewnych R /dla wybranego a^2 / rozwiązanie równania /6.59/ przy odpowiednich warunkach brzegowych jest niezerowe. Rozwiązanie równania /6.59/ jest zatem zagadnieniem własnym. Trzeba zatem dla zadanych a^2 znaleźć najniższą wartość własną R , dla której rozwiązanie równania /6.59/ jest nie trywialne, a następnie znaleźć najmniejszą ze wszystkich /ze względu na a^2 / zmodyfikowaną liczbę Rayleigha. Ta wartość będzie wartością krytyczną, po przekroczeniu której w układzie wystąpi swobodna konwekcja.

Rozwiązanie ogólne równania /6.59/ można przedstawić jako kombinację rozwiązań postaci:

$$W = e^{\pm q^2 z} \quad /6.60$$

gdzie q^2 jest pierwiastkiem równania

$$(q^2 - a^2)^3 = -Ra^2 \quad /6.61/$$

przyjmując

$$Ra^2 = \tau^3 a^6 \quad /6.62/$$

otrzymuje się pierwiastki /6.61/ w postaci:

$$q^2 = -a^2(\tau - 1) \quad \text{i} \quad q^2 = a^2 \left[1 + \frac{1}{2} \tau (1 \pm i\sqrt{3}) \right] \quad /6.63/$$

Stąd wartości q spełniające równanie /6.61/ są następujące

$$\pm iq_0, \quad \pm q, \quad \pm q^* \quad /6.64/$$

gdzie

$$q_0 = a(\tau - 1)^{1/2} \quad /6.65/$$

$$\begin{aligned} \operatorname{re}(q) = q_1 &= a \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{1 + \tau + \tau^2} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\tau\right) \right\}^{1/2} \\ \operatorname{im}(q) = q_2 &= a \left\{ \frac{1}{2} \sqrt{1 + \tau + \tau^2} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{2}\tau\right) \right\}^{1/2} \quad /6.66/ \end{aligned}$$

Jeśli przesunąć początek współrzędnych do środka warstwy /tzn. współrzędne powierzchni elektrod będą równe wtedy $\pm \frac{1}{2}$ /, to z parzystości operatora $/D^2 - a^2/3$ i identyczności warunków brzegowych wynika, że rozwiązania /6.59/ rozkładają się na dwie klasy: parzystą i nieparzystą. Rozwiązania parzyste mają postać:

$$W = A_0 \cos q_0 z + A \cosh q_1 z + A^* \cosh q_2^* z \quad /6.67/$$

natomiast rozwiązania nieparzyste:

$$W = A \sin q_0 z + A \sinh q_1 z + A^* \sinh q_2^* z \quad /6.68/$$

gdzie A_0 i A są stałymi.

Wstawienie /6.67/ lub /6.68/ do /6.59/ i uwzględnienie warunków brzegowych daje odpowiednio równania postaci:

$$\dots q_0 \tan \frac{1}{2} q_0 = \frac{(q_1 + q_2 \sqrt{3}) \sinh q_1 + (q_1 \sqrt{3} - q_2) \sin q_2}{\cosh q_1 + \cos q_2} \quad /6.69/$$

/parzyste/

$$q_0 \cot \frac{1}{2} q_0 = \frac{(q_1 + q_2 \sqrt{3}) \operatorname{sinh} q_1 - (q_1 \sqrt{3} - q_2) \operatorname{sinh} q_2}{\cosh q_1 - \cosh q_2} \quad /6.70/$$

Równania /6.69/ i /6.70/ ze względu na skomplikowaną postać rozwiązuje się numerycznie metodą prób i błędów. Dla danego a^2 określa się ζ , skąd na podstawie /6.62/ wylicza się R . Następnie szuka się R minimum ze względu na wprowadzone do obliczeń wartości a^2 . Ponieważ równania /6.69/ i /6.70/ są formalnie identyczne z odpowiednimi równaniami dla problemu Benarda¹, to można skorzystać z cytowanych przez Chandrasekhara wyników obliczeń. Na tej podstawie otrzymujemy

$$R_c = 1707,762 \quad \text{dla} \quad a_c = 3,117 \quad /6.71/$$

VI.3. Zastosowanie metody potencjału lokalnego

Poniżej przedstawione zostanie rozwiązanie zagadnienia stabilności w rozważanym układzie metodą potencjału lokalnego. Zastosowanie tej metody ma na celu sprawdzenie jej przydatności i efektywności do opisu rozważanego zagadnienia stabilności. Poniższy opis został przeprowadzony w sposób pozwalający wykorzystać formalne podobieństwa rozważanego tutaj problemu stabilności z klasycznym problemem Benarda^{17/} oraz z zagadnieniem stabilności w warstwie cieczy, gdzie gradient gęstości jest wytwarzany w procesie absorpcji gazu.^{24/}

Punktem wyjścia w metodzie potencjału lokalnego są odpowiednie prawa zachowania dla rozważanego układu.

Prawo zachowania masy zapiszemy w wygodnej dla dalszych

przekształceń postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} - v_i \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad /6.72/$$

W równaniu /6.72/ uwzględniony został warunek nieściśliwości cieczy:

$$0 = \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \quad /6.73/$$

Prawo zachowania pędu /równanie Naviera-Stokesa/ zapiszemy w postaci:

$$\rho_0 \frac{\partial v_i}{\partial t} = -\rho_0 v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - g \rho \delta_{i3} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} \quad /6.74/$$

W równaniu /6.74/ uwzględnione zostało przybliżenie analogiczne do przybliżenia Boussinesq'a

Celem uzyskania potencjału lokalnego pomnożmy równania: /6.72/ przez / - \frac{\partial c}{\partial t} /, /6.73/ przez / \frac{\partial p}{\partial t} / i /6.74/ przez / - \frac{\partial v_i}{\partial t} / i zsumujmy stronami.

Wynik sumowania dla lewych stron można napisać w postaci:

$$\Psi = - \left[\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)^2 + \rho_0 \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} \right)^2 \right] \leq 0 \quad /6.74/$$

Jak widać wielkość Ψ jest niedodatnia.

Sumę prawych stron można napisać w postaci:

$$\begin{aligned} \Psi = & v_i \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x_i} - D \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} + \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \\ & + \rho_0 v_j \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \mu \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} + g \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} \delta_{i3} \end{aligned} \quad /6.75/$$

Uwzględnienie następujących zależności:

$$\rho_0 v_j \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{1}{2} \rho_0 v_j \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial v_i^2}{\partial x_j} - \rho_0 v_j v_i \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \quad /6.76/$$

$$- D \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial^2 c}{\partial x_j^2} = - D \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c}{\partial x_j} \right)^2 \quad /6.77/$$

$$- \mu \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} = - \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)^2 \quad /6.78/$$

i wycałkowanie po objętości V układu pozwala na napisanie /6.75/ w postaci:

$$\begin{aligned} \Phi = \int_V \psi dV = \int_V dV \left[v_j \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x_j} + \frac{1}{2} D \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial c}{\partial x_j} \right)^2 + \frac{\partial p}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \right. \\ \left. + \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \rho_0 v_j \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_i^2}{\partial x_j} \right) - \rho_0 v_j v_i \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{2} \mu \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)^2 \right. \\ \left. + g \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} \delta_{i3} \right] + \int_S dS n_j \left(- D \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial c}{\partial x_j} - \mu \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) \end{aligned} \quad /6.79/$$

gdzie: n_j - jest wektorem normalnym do powierzchni S ograniczającej układ.

Wprowadzenie rozróżnienia między wielkościami średnimi i fluktuującymi /podlegającymi wariacji i nie podlegającymi wariacji w dalszej procedurze/ pozwala na przepisanie /6.79/ w symbolicznej postaci:

$$\Phi = \frac{\partial}{\partial t} (E_v + E_s) = \frac{\partial}{\partial t} (E^*) \quad /6.80/$$

gdzie:

$$E_v = \int_V dV \left[v_j^{\circ} \frac{\partial c^{\circ}}{\partial x_j} + \frac{1}{2} D \left(\frac{\partial c}{\partial x_j} \right)^2 + \rho \frac{\partial v_i^{\circ}}{\partial x_i} + v_i \frac{\partial p^{\circ}}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \rho_0 v_j^{\circ} \frac{\partial v_i^2}{\partial x_j} - \rho_0 v_j^{\circ} v_i \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{1}{2} \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right)^2 + g \rho v_i \delta_{i3} \right] \quad /6.80/$$

jest udziałem objętościowym w potencjale lokalnym E^* , a

$$E_s = \int_S dS n_j \left(-Dc \frac{\partial c^{\circ}}{\partial x_j} - \mu v_i \frac{\partial v_i^{\circ}}{\partial x_j} \right) \quad /6.81/$$

jest udziałem powierzchniowym.

W /6.80/ i /6.81/ wielkości z indeksem " ° " oznaczają wielkości średnie, a bez tego indeksu pozostawiono wielkości fluktuujące. Zgodnie z procedurą stosowanej metody, potencjał lokalny E^* należy uzupełnić członami, które dają w efekcie potencjał lokalny dla warunków brzegowych zależnych od czasu:

$$L = \int_0^e E^*(t) dt + \int_0^e \int_V dV \left[\rho_0 \frac{\partial v_i^{\circ}}{\partial t} v_i + c \frac{\partial c^{\circ}}{\partial t} \right] dt \quad /6.82/$$

przy czym warunki dodatkowe minimalizujące potencjał lokalny mają postać:

$$\begin{aligned} v_i^{\circ} &= v_i \\ p^{\circ} &= p \\ c^{\circ} &= c \end{aligned} \quad /6.83/$$

Przyjmujemy teraz, że wielkościami podlegającymi wariacji są rozwiązania równań /6.72/ i /6.74/ dla układu w stanie stacjonarnym i w stanie spoczynku, wraz z zaburzeniami tych rozwiązań, przy czym założymy szczególną postać tych zaburzeń:

$$v_i = \xi_i e^{-\sigma t} \quad /6.84/$$

$$c = c_0 + \frac{\partial c}{\partial x_i} x_i \delta_{i3} + \theta e^{-\sigma t} \quad /6.85/$$

$$p = p^* - g p_0 \left[x_i \delta_{i3} + \frac{1}{2 p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial x_i} \right)_r (x_i \delta_{i3})^2 \right] + \eta e^{-\sigma t} \quad /6.86/$$

Zgodnie z /6.83/ wielkości nie podlegające wariacji mają postać:

$$v_i^0 = \xi_i^0 e^{-\sigma^0 t} \quad /6.87/$$

$$c^0 = c_0 + \frac{\partial c}{\partial x_i} x_i \delta_{i3} + \theta^0 e^{-\sigma^0 t} \quad /6.88/$$

$$p^0 = p^* - g p_0 \left[x_i \delta_{i3} + \frac{1}{2 p_0} \left(\frac{\partial p}{\partial x_i} \right)_r (x_i \delta_{i3})^2 \right] + \eta^0 e^{-\sigma^0 t} \quad /6.89/$$

Wprowadzona w zaburzeniach wielkość σ jest miarą stabilności układu /dla $\sigma_r > 0$ układ jest stabilny, dla $\sigma_r < 0$ - niestabilny/. W związku z tym, że w ogólności rozwiązania przedstawione w postaci /6.84/ - /6.86/ nie są ogólnymi rozwiązaniami problemu, konieczne jest zastosowanie metod przybliżonych pozwalających na najlepsze /w wariacyjnym sensie/ określenie wartości σ , które opisuje zachowanie się układu.

Wprowadzenie równań /6.84/ - /6.86/ i /6.87/ - /6.89/ do /6.82/ daje:

$$L = \int_0^\epsilon E^*(t) dt - \sigma^0 \int_V dV \left[\rho_0 \xi_i^0 e^{-\sigma^0 t} \cdot \xi_i e^{-\sigma t} + \right. \\ \left. + \theta^0 e^{-\sigma^0 t} \left(c_0 + \frac{\partial c}{\partial x_i} x_i \delta_{i3} + \theta e^{-\sigma t} \right) \right] \quad /6.90/$$

Chociaż scałkowanie po czasie /6.90/ jest w zasadzie możliwe, to jednak, ponieważ o stabilności układu decyduje początkowe zachowanie się zaburzeń w czasie, można ograniczyć się do małych ϵ i rozwinąć wyrażenie podcałkowe w szereg Taylora, ucinając rozwinięcie na członach drugiego względem ϵ rzędu. W symbolicznej postaci można to napisać następująco:

$$L \cong \epsilon P_1 + \frac{\epsilon^2}{2} P_2 = L_A \quad /6.91/$$

gdzie:

$$P_1 = E^* \Big|_{t=0} - \sigma^0 \int_V dV \left[\rho_0 \xi_i^0 \xi_i + \theta^0 \left(c_0 + \frac{\partial c}{\partial x_i} x_i \delta_{i3} + \theta \right) \right] \quad /6.92/$$

i

$$P_2 = \frac{\partial E^*}{\partial t} \Big|_{t=0} - \sigma^0 \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \int_V dV \left[\rho_0 \xi_i^0 e^{-\sigma^0 t} \cdot \xi_i e^{-\sigma t} + \right. \right. \\ \left. \left. + \theta^0 e^{-\sigma^0 t} \left(c_0 + \frac{\partial c}{\partial x_i} x_i \delta_{i3} + \theta e^{-\sigma t} \right) \right] \right\} \Big|_{t=0} \quad /6.93/$$

Minimalizację funkcjonału L /odpowiadającą fizycznie zrównaniu się wartości wielkości fluktuujących z wielkościami średnimi/ można osiągnąć przez odpowiedni wybór σ i funkcji ξ_i , θ , η .

Warunek minimum funkcjonału ma ogólnie postać:

$$\delta L_H = \epsilon \sum_{\alpha} \frac{\delta P_1}{\delta j^{(\alpha)}} \delta j^{(\alpha)} + \frac{\epsilon^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{\delta P_2}{\delta j^{(\alpha)}} \delta j^{(\alpha)} + \frac{\epsilon^2}{2} \frac{\partial P_2}{\partial \sigma} \delta \sigma = 0 \quad /6.94/$$

gdzie: $j^{(\alpha)}$ - oznaczają kolejno: ξ_i , θ , η ; stąd warunkiem koniecznym minimum jest:

$$\frac{\delta P_i}{\delta j^{(\alpha)}} = 0 \quad \text{dla wszystkich } / \alpha / \quad i \quad (i=1,2) /6.95/$$

$$\frac{\partial P_2}{\partial \sigma} = 0 \quad /6.96/$$

Podstawienie /6.84 - /6.89/ do /6.92/ po uwzględnieniu następujących uproszczeń

- znikanie członu powierzchniowego, gdyż zawiera wielkości znikające na powierzchni układu,
- pominięcie członów, które nie zawierają funkcji wariowanych
- pominięcie członów trzeciego rzędu ze względu na zaburzenia,
- znikanie członów zawierających zaburzenia ciśnienia

na podstawie: po pierwsze warunku nieściśliwości,

$$\text{po drugie: } \xi_i \frac{\partial \eta^0}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\xi_j \eta^0) - \eta^0 \frac{\partial \xi_j}{\partial x_j} = 0$$

/pierwszy człon po prawej stronie znika przy całkowaniu po powierzchni układu, drugi znika na podstawie warunku nieściśliwości/ pozwala zapisać P_1 w postaci:

$$P_1 = \int_V dV \left[\frac{\partial \epsilon^0}{\partial x_i} \xi_i^0 \theta \delta_{i3} - D \frac{\partial \epsilon^0}{\partial x_i} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} \delta_{i3} + \frac{1}{2} \rho \left(\frac{\partial \theta}{\partial x_j} \right)^2 + \frac{1}{2} \rho_0 v \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j} \right)^2 - g \left(\frac{\partial \epsilon^0}{\partial x_i} \right) \xi_i^0 \theta \delta_{i3} - \sigma (\rho_0 \xi_i^0 \xi_i + \theta^0 \theta) \right] /6.97/$$

Równania Eulera-Lagrange'a dla funkcjonału /6.97/ są liniowe względem zaburzeń, co umożliwia potraktowanie dowolnego zaburzenia jako sumy odpowiednich zaburzeń szczególnych.

Niech

$$\Theta = \frac{\partial c}{\partial x_i} \delta_{i3} b \lambda(x_3) \cos \frac{k_1 x_1}{b} \cos \frac{k_2 x_2}{b} \quad /6.98/$$

$$\xi_1 = -v \frac{k_1}{k^2} \frac{dG}{dx_3} \sin \frac{k_1 x_1}{b} \cos \frac{k_2 x_2}{b} \quad /6.99/$$

$$\xi_2 = -v \frac{k_2}{k^2} \frac{dG}{dx_3} \cos \frac{k_1 x_1}{b} \sin \frac{k_2 x_2}{b} \quad /6.100/$$

$$\xi_3 = \frac{v}{b} G(x_3) \cos \frac{k_1 x_1}{b} \cos \frac{k_2 x_2}{b} \quad /6.101/$$

gdzie $k^2 = k_1^2 + k_2^2$.

Wybrane postacie zaburzeń są ogólnymi składnikami szeregu Fouriera, przy pomocy którego przedstawia się zaburzenia odpowiednich wielkości w objętości V. Postacie opisujące składowe zaburzenia prędkości zostały wybrane tak, żeby był spełniony automatycznie warunek nieściśliwości oraz znikanie odpowiednich składowych na ściankach układu.

Zmienne nie podlegające wariacji mają identyczną postać formalną z tym że G i λ należy zastąpić przez G° i λ° .

Wstawienie zależności /6.98/ - /6.101/ wraz z odpowiednimi zależnościami dla wielkości niewariowanych i scałkowanie po zmiennych x_1 i x_2 po prostych przekształceniach i uporządkowaniu daje:

$$\begin{aligned}
 P_1 = \frac{l_1 l_2}{4} \int_0^b \left\{ - \left(\frac{\partial c}{\partial x_3} \right)^2 \nu G^0 \lambda + \frac{g \nu^3}{2} \left[\frac{2}{b^2} \left(\frac{dG}{dx_3} \right)^2 + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{k^2}{b^4} G^2 + \frac{1}{k^2} \left(\frac{dG}{dx_3} \right)^2 \right] + g \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_T \frac{\partial c}{\partial x_3} \nu G \lambda^0 + \right. \\
 \left. + \frac{1}{2} D \left(\frac{\partial c}{\partial x_3} \right)^2 \left[b^2 \left(\frac{d\lambda}{dx_3} \right)^2 + k^2 \lambda \right] - \sigma^0 \left[\frac{\rho_0 \nu}{b^2} G G^0 + \right. \right. \\
 \left. \left. + \frac{\rho_0 \nu^2}{k^2} \left(\frac{dG}{dx_3} \right) \left(\frac{dG^0}{dx_3} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial x_3} \right)^2 b^2 \lambda \lambda^0 \right] \right\} dx_3 \quad /6.102/
 \end{aligned}$$

gdzie: l_1 i l_2 oznaczają rozmiary układu wzdłuż x_1 i x_2 .
 Dla znalezienia minimum funkcjonału zastosujemy metodę Ritz'a^{54/}.

Założmy, że:

$$G = A \left(1 - \frac{x_3}{b} \right)^2 \left(\frac{x_3}{b} \right)^2 \quad /6.103/$$

i

$$\lambda = B \left(1 - \frac{x_3}{b} \right) \frac{x_3}{b} \quad /6.104/$$

Obie funkcje spełniają warunki brzegowe

$$G = 0 \quad \text{dla} \quad x_3 = 0 \quad \text{i} \quad x_3 = b \quad /6.105/$$

$$\frac{dG}{dx_3} = 0 \quad \text{dla} \quad x_3 = 0 \quad \text{i} \quad x_3 = b \quad /6.106/$$

/warunek sztywności powierzchni/

$$\text{i} \quad \lambda = 0 \quad \text{dla} \quad x_3 = 0 \quad \text{i} \quad x_3 = b \quad /6.107/$$

Dla niewariowanych wielkości przyjmuje się identyczne zależności z zamianą A na A^0 i B na B^0 .

Wstawienie /6.103/ i /6.104/ do /6.102/ i całkowanie prowadzą do:

$$\begin{aligned}
 P_1 = & \frac{b_1 l_1 l_2}{4} \left(- \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial x_3}\right)^2 v A^\circ B}{140} - \frac{2 \rho_0 v^3 A}{105 b^4} - \frac{\rho_0 v^3 k^2 A^2}{1260 b^4} \right. \\
 & + \frac{2 \rho_0 v^3 A^2}{5 k^2 b^4} + \frac{g \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right) \frac{\partial c}{\partial x_3} v A B^\circ}{140} - \frac{D \left(\frac{\partial c}{\partial x_3}\right)^2 B^2}{6} + \\
 & + \frac{D \left(\frac{\partial c}{\partial x_3}\right)^2 k^2 B^2}{60} - \frac{\sigma^\circ \rho_0 v^2 A A^\circ}{630 b^2} - \frac{2 \sigma^\circ \rho_0 v^2 A A^\circ}{105 b^2 k^2} - \\
 & \left. - \frac{\sigma^\circ \left(\frac{\partial c}{\partial x_3}\right)^2 b^2 B B^\circ}{30} \right) \quad /6.108/
 \end{aligned}$$

Zgodnie z procedurą metody Rytza stałe A i B należy wybrać tak, aby spełnione były poniższe warunki:

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial A}\right)_{B, A^\circ, B^\circ} = 0 \quad /6.109/$$

$$\left(\frac{\partial P_1}{\partial B}\right)_{A, A^\circ, B^\circ} = 0 \quad /6.110/$$

Wprowadzając następujące oznaczenia

$$R = \frac{g \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right) \frac{\partial c}{\partial x_3} b^4}{\rho_0 D v} \quad ; \quad P_r = \frac{\rho_0 v^3}{D} \quad /6.111/$$

można po pewnych przekształceniach warunek /6.109/ napisać w postaci:

$$\begin{aligned}
 -\frac{R}{140} B + P_r \left(\frac{4}{105} + \frac{k^2}{630} + \frac{4}{5 k^2} - \frac{\sigma^\circ b^2}{630 v} - \right. \\
 \left. - \frac{2 \sigma^\circ b^2}{105 v k^2} \right) A = 0 \quad /6.112/
 \end{aligned}$$

Natomiast warunek /6.110/ wyrazi się zależnością:

$$-\frac{P_v}{140} A + \left(\frac{1}{3} + \frac{k^2}{30} - \frac{\sigma^0 b^2 P_v}{30v} \right) B = 0 \quad /6.113/$$

Równania te mają nietrywialne rozwiązania, jeżeli wyznacznik układu /6.112/ i /6.113/ jest równy zeru. Wprowadzając oznaczenie:

$$\frac{\sigma^0 b^2}{v} = \zeta \quad /6.114/$$

i przyrównując do zera wymieniony wyznacznik otrzymuje się:

$$\frac{R}{140^2} = \left(\frac{4}{105} + \frac{k^2}{630} + \frac{4}{5k^2} - \frac{2\zeta}{105k^2} - \frac{\zeta}{630} \right) \cdot \left(\frac{1}{3} + \frac{k^2}{30} - \frac{\zeta P_v}{30} \right) \quad /6.115/$$

Stan marginalny układu jest określony przez $\zeta = 0$, co w konsekwencji daje:

$$\frac{R}{140^2} = \left(\frac{4}{105} + \frac{k^2}{630} + \frac{4}{5k^2} \right) \left(\frac{1}{3} + \frac{k^2}{30} \right) \quad /6.116/$$

Równanie /6.116/ podaje zależność R od k. Warunek minimum dla R /R_c - krytyczne/ ze względu na k daje:

$$\left(\frac{k}{305} - \frac{8}{5k^3} \right) \left(\frac{1}{3} + \frac{k^2}{30} \right) + \left(\frac{4}{105} + \frac{k^2}{630} + \frac{4}{5k^2} \right) \frac{k}{15} = 0 \quad /6.117/$$

stąd

$$k = 3,117 \quad /6.118/$$

Wstawiając tę wartość k do równania /6.116/ otrzymuje się:

$$R_c = 1750 \quad /6.119/$$

Jeśli uwzględnić, że przyjęte w metodzie Ritza funkcje próbne zawierały po jednej stałej, to otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z uzyskanymi metodą liniowej teorii stabilności. Wprowadzenie większej ilości stałych do funkcji próbnych pozwala na uzyskanie lepszej zgodności.

VI.4. Zastosowanie warunków Prigogine'a i Glansdorffa stabilności termohydrodynamicznej

Ogólne kryterium stabilności termohydrodynamicznej wyprowadzone przez Prigogine'a i Glansdorffa^{3/}

$$\frac{d(Q)_0}{dt} > 0 \quad /6.120/$$

gdzie:

$$(Q)_0 = \frac{1}{2} \int_V dV [\delta^2(\rho s) - \rho T^{-1} (\delta\psi)^2] \quad /6.121/$$

można rozdzielić na dwie części: jedną opisującą stabilność układów, w których zachodzą tylko procesy przewodnictwa ciepła, dyfuzji, reakcje chemiczne i drugą, która opisuje zachowanie się układów, w których występują ruchy kolektywne /np.konwekcja/. Odpowiednie warunki stabilności mają postać:

- dla procesów czysto dyssypacyjnych

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[\int_V dV \lambda^2 \delta^2(\rho s)_0 \right] &= P \{ (\lambda^2 \delta^2 S)_0 \} - \\ &- \Psi \{ (\lambda^2 \delta^2 S)_0 \} > 0 \end{aligned} \quad /6.122/$$

- dla procesów "kolektywnych"

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \left[\int_V dV \rho (\delta v)^2 \right] = P\{(\delta E_{kin})_0\} - \Psi\{(\delta E_{kin})_0\} < 0 \quad /6.123/$$

gdzie: $P\{(\lambda^2 \delta^2 S)_0\}$ i $P\{(\delta E_{kin})_0\}$ oznaczają człony źródłowe w równaniach bilansowych dla zaburzeń entropii i energii kinetycznej układu, liczonych od stanu stacjonarnego, a $\Psi\{(\lambda^2 \delta^2 S)_0\}$ i $\Psi\{(\delta E_{kin})_0\}$ są członami przepływowymi dla odpowiednich zaburzeń w równaniach bilansowych i λ^2 oznacza mnożnik pozwalający na uproszczenie przekształceń. W przypadku, gdy warunki brzegowe nałożone na układ eliminują występowanie zaburzeń na powierzchni układu, odpowiednie człony przepływowe znikają i warunki stabilności można napisać w postaci:

$$P\{(\lambda^2 \delta^2 S)_0\} > 0 \quad /6.124/$$

i

$$P\{(\delta E_{kin})_0\} < 0 \quad /6.125/$$

Warunek /6.124/ za Prigogine'em i Glansdorffem nazywa się warunkiem stabilności termodynamicznej, a /6.125/ - warunkiem stabilności hydrodynamicznej.

Poniżej wyprowadzone zostaną oba powyższe warunki dla rozważonego tutaj układu. Prawo zachowania dla zaburzeń prędkości w przybliżeniu analogicznym do przybliżenia Bousinesq'a i po uwzględnieniu tylko liniowych ^{względem} (zaburzeń członów ma postać:

$$\rho_0 \frac{\partial v_i'}{\partial t} = -g(\delta\rho) \delta_{i3} + \mu \frac{\partial^2 v_i'}{\partial x_j^2} - \frac{\partial(\delta p)}{\partial x_i} \quad /6.126/$$

gdzie v_i' - składowa zaburzenia prędkości w kierunku x_i .
Po pomnożeniu obu stron /6.126/ przez v_i' otrzymuje się:

$$\frac{1}{2} \rho_0 \frac{\partial (v_i')^2}{\partial t} = -g(\delta\rho) v_i' \delta_{i3} + \mu v_i' \frac{\partial^2 v_i'}{\partial x_j^2} \quad /6.127/$$

ponieważ człon

$$\frac{\partial(\delta p)}{\partial x_i} v_i'$$

znika na podstawie warunku nieściśliwości i znikania zaburzeń na powierzchni układu.

Po prostych przekształceniach można /6.127/ napisać w postaci:

$$\frac{1}{2} \rho_0 \frac{\partial (v_i')^2}{\partial t} = -g(\delta\rho) v_i' \delta_{i3} - \mu \left(\frac{\partial v_i'}{\partial x_j} \right)^2 < 0 \quad /6.128/$$

Stąd po scałkowaniu po objętości układu V

$$\int_V dV \left[g(\delta\rho) v_i' \delta_{i3} + \mu \left(\frac{\partial v_i'}{\partial x_j} \right)^2 \right] > 0 \quad /6.129/$$

uwzględniając /6.34/ można /6.129/ przepisać w postaci:

$$-P\{(\delta E_{kin})_0\} = \int_V dV \left[g \frac{\partial \rho}{\partial x_3} (\delta c) v_i' \delta_{i3} + \mu \left(\frac{\partial v_i'}{\partial x_j} \right)^2 \right] > 0 \quad /6.130/$$

Warunek /6.130/ jest analogiczny do warunku stabilności hydrodynamicznej dla problemu Benarda uzyskanego przez Chandrasekhara^{10/} oraz przez Prigogine'a i Glansdorffa^{3/}.

Gdy znak nierówności w /6.130/ zastąpić znakiem równości, to w układzie wystąpi niestabilność. Fizyczna interpretacja nie spełnienia warunku /6.130/ jest następująca: niestabilność wystąpi przy minimalnym gradiencie stężenia /określonym przez przepływający przez układ prąd elektryczny/, przy którym następuje równość szybkości dyssypowania przez lepkość zaburzeń energii kinetycznej oraz szybkości z jaką zaburzenia energii wewnętrznej są wytworzone przez siłę wyporu.

Celem wyprowadzenia warunku stabilności termodynamicznej wyjdźmy z równania bilansowego dla zaburzenia entropii

$$\delta^2(\rho s) ..$$

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [\delta^2(\rho s)] = \delta T^{-1} \frac{d}{dt} [\delta(\rho e)] - \sum_{\alpha} \delta(\mu_{\alpha} T^{-1}) \frac{d(\rho c_{\alpha})}{dt} /6.131/$$

Dla rozważanego układu pierwszy człon jest równy zeru /gdyż zakładamy, że nie ma w układzie wymiany energii wewnętrznej/. Uwzględniając prawo zachowania masy dla zaburzeń stężenia elektrolitu w postaci:

$$\frac{d}{dt} (\rho c_{\alpha}) = - \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho j_{\alpha}) - \frac{\partial}{\partial x_j} \rho (c_{\alpha} v_j) /6.132/$$

wprowadzając do /6.131/ równanie /6.132/ oraz mnożnik L^2 i uwzględniając znikanie pierwszego członu po prawej stronie ^(6.131) otrzymuje się

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} [L^2 \delta^2(\rho s)] = L^2 \delta \mu_{\alpha} \left(\frac{\partial (\rho j_{\alpha})}{\partial x_j} + \frac{\partial \rho (c_{\alpha} v_j)}{\partial x_j} \right) /6.133/$$

Przyjmijmy, że $c_{\alpha} = c$; $\mu_{\alpha} = \mu_0$. $j_{\alpha} = j_e$ w /6.132/ i w dalszych wzorach (indeks e - oznacza elektrolit)

Po scałkowaniu po objętości i wykorzystaniu /6.124/ otrzymuje się

$$P\{(\lambda^2 \delta^2 S)_0\} = \int_V dV \left[-\lambda^2 \delta J_{ej} \frac{\partial(\delta \mu_e)}{\partial x_j} + \right. \\ \left. + \lambda^2 \delta \mu_e v_j' \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] \quad /6.134/$$

gdzie uwzględniono, że $v_j = (v_j)_0 + v_j' = v_j'$ / v_j' - zaburzenie/ i zaniedbano człon $\delta \mu_e v_j' \frac{\partial(\delta \mu_e)}{\partial x_j}$

Po uwzględnieniu następujących zależności

$$\delta \mu_e v_j' \frac{\partial c}{\partial x_j} = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial c} \right) (\delta c) v_j' \frac{\partial c}{\partial x_j} \quad /6.135/$$

$$\text{i} \quad \frac{\partial(\delta \mu_e)}{\partial x_j} = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial c} \right) \frac{\partial(\delta c)}{\partial x_j} \quad /6.136/$$

$$\text{i przyjęciu} \quad \lambda^2 = \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial c} \right)^{-1} \quad /6.137/$$

otrzymuje się:

$$P\{(\lambda^2 \delta^2 S)_0\} = \int_V dV \left[-\delta J_{ej} \frac{\partial(\delta c)}{\partial x_j} + v_j' (\delta c) \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] > 0 \quad /6.138/$$

Uwzględniając ponadto, że

$$\delta J_{ej} = -D \frac{\partial(\delta c)}{\partial x_j} \quad /6.139/$$

otrzymuje się:

$$P\{(\lambda^2 \delta^2 S)_0\} = \int_V dV \left[D \left(\frac{\partial(\delta c)}{\partial x_j} \right)^2 + v_j' (\delta c) \frac{\partial c}{\partial x_j} \right] > 0 \quad /6.140/$$

Warunek stabilności termodynamicznej /6.140/ jest analogiczny do otrzymanego przez Prigogine'a i Glansdorffa^{3/} dla problemu Benarda/ Niestabilność w układzie wystąpi wtedy, gdy znak nierówności zastąpić znakiem równości /stan marginalny//.

Fizyczna interpretacja tego warunku jest następująca: niestabilność wystąpi przy minimalnym gradiencie stężenia /określonym przez prąd płynący w układzie/ przy którym następuje wyrównanie szybkości powstawania zaburzeń stężenia wywołanych przez zaburzenia przepływu dyfuzyjnego i szybkością z jaką te zaburzenia stężenia są unoszone przez fluktuacje prędkości.

Warunki stabilności /6.130/ i /6.140/ można zapisać łącznie w postaci:

$$\int_V dV \left[l^{*2} D \left(\frac{\partial(\rho c)}{\partial x_j} \right)^2 + l^{*2} (\rho c) v_j' \frac{\partial c}{\partial x_j} + \mu \left(\frac{\partial v_i'}{\partial x_j} \right)^2 + v_i' (\rho c) \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right) g \delta_{i3} \right] \quad /6.141/$$

gdzie: l^{*2} jest mnożnikiem, który przekształca człony z /6.140/ na człony o tym samym charakterze fizycznym co człony występujące w /6.130/.

Przyjmując:

$$\frac{g \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right) \rho}{\left(\frac{\partial c}{\partial x_i} \right) \delta_{i3}} \quad /6.142/$$

można /6.141/ przepisać w postaci:

$$\int_V dV \left[R^{-1} \frac{g^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)^2 \rho^4}{\mu} \left(\frac{\partial(\rho c)}{\partial x_j} \right)^2 + \mu \left(\frac{\partial v_i'}{\partial x_j} \right)^2 + 2 v_i' (\rho c) \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right) g \delta_{i3} \right] > 0 \quad 6.143/$$

Dla stanu marginalnego /6.144/ staje się równe zero, stąd po wyłączeniu liczby R przez znak całki i prostych przekształceniach otrzymuje się:

$$R = - \frac{(g \frac{\partial \theta}{\partial z})^2 b^4 \int_V dV \left(\frac{\partial (\delta c)}{\partial x_j} \right)^2}{\mu g \frac{\partial \theta}{\partial z} \int_V dV [u_i' \delta_{i3}(\delta c)] + \mu^2 \int_V dV \left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \right)^2} \quad /6.144/$$

Najmniejsza wartość tego ilorazu dla nietrywialnych rozwiązań dla δc i u_i' jest wartością krytyczną zmodyfikowanej liczby Rayleigha.

Określenie minimum dla /6.144/ można przeprowadzić dwiema metodami: wyeliminować jedną z szukanych funkcji δc lub u_i' ^{10/} lub tzw. metodą swobodnego minimum, której istota polega na tym, że funkcjonały występujące po prawej stronie /6.144/ mogą się zmieniać niezależnie i dowolnie^{3/}.

Ponieważ uzyskana powyżej postać kryterium określającego stan marginalny jest identyczna, jak w problemie Benarda, to można po prostu wykorzystać wyniki numeryczne znane dla tego ostatniego problemu.

Metoda eliminacji jednej z funkcji daje^{10/}

$$R_c = 1707,94 \quad 6.145/$$

a metoda swobodnego minimum daje^{3/}

$$R_c = 1821,8 \quad /6.146/$$

Powyższy wynik został uzyskany przy pomocy jednoparametrowych funkcji próbnych. Wynik bardziej zbliżony do wartości ścisłej w metodzie swobodnego minimum można uzyskać wybierając funkcje próbne zawierające większą liczbę parametrów.

VI.5. Doświadczalne wyznaczanie krytycznej wartości zmodyfikowanej liczby Rayleigha

Przedstawione powyżej rozwiązania prowadzą do wniosku, że swobodna konwekcja w warstwie elektrolitu wystąpi wtedy, gdy w układzie zostanie przekroczona krytyczna wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha równa 1708. Powstaje pytanie: jakie różnice w zachowaniu się układu wystąpią wtedy, gdy układ przejdzie od stanu bezkonwekcyjnego w konwekcyjny. Poniżej podany zostanie opis metody doświadczalnej pozwalającej na wykrycie przejścia od stanu bezkonwekcyjnego do konwekcyjnego oraz przedstawione zostaną wyniki pomiarów krytycznej zmodyfikowanej liczby Rayleigha.

Opis metody

Związek nadnapięcia z różnicą stężenia elektrolitu na elektrodach podaje znany wzór Nernsta:

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{(c)_{an}}{(c)_{kat}} \quad /6.147/$$

W przypadku, gdy roztwór elektrolitu nie jest roztworem idealnym stężenia należy zastąpić przez aktywności. Zmiany stężenia elektrolitu na elektrodach można wyliczyć z prawa Ficka. W przypadku, gdy w układzie nie występuje konwekcja prawo to ma postać równania /6.17/. Po przyjęciu następujących warunków brzegowych i początkowych:

$$c = c(0) \quad \text{dla } t = 0 \quad /6.148/$$

gdzie: $c(0)$ jest stężeniem wyjściowym elektrolitu

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=b} = kI \quad /6.149/$$

gdzie: I jest gęstością prądu /stałą w czasie/ i k jest określone następująco:

$$k = \frac{t_a}{zFD} \quad /6.150/$$

gdzie: t_a - jest liczbą przenoszenia anionu gdy w reakcji elektrodowej bierze udział kation

rozwiązania równania /6.17/ mają postać:

(A.Fuliński "Metoda elektroważeniowa" Praca doktorska, IChF 1961)^{55/}

$$c(0,t) = c(0) - \frac{1}{2} kIb - \frac{4kIb}{\pi^2} \sum_i \frac{(-1)^i}{(2i-1)^2} e^{-\frac{(2i-1)^2 \pi^2}{b^2} Dt} \quad /6.151/$$

i

$$c(b,t) = c(0) + \frac{1}{2} kIb + \frac{4kIb}{\pi^2} \sum_i \frac{(-1)^i}{(2i-1)^2} e^{-\frac{(2i-1)^2 \pi^2}{b^2} Dt} \quad /6.152/$$

/współrzędna powierzchni katody $z = 0$, współrzędna powierzchni anody $z = b$ /.

W przypadku, gdy w układzie występuje konwekcja w prawie Ficka pojawia się nowy człon opisujący przenoszenie konwekcyjne. Prawo to ma wtedy postać równania /6.72/. Do rozwiązania tego równania tzn. do określenia zmian w czasie stężenia elektrolitu na anodzie i na katodzie konieczna jest znajomość explicite pola prędkości konwekcji.

W przypadku, gdy pole prędkości konwekcji jest prostopadłe do gradientu stężenia występującego w układzie, człon

opisujący przenoszenie konwekcyjne znika i zagadnienie rozwiązania upraszcza się do omawianego poprzednio. Tak jest np. w przypadku metody elektrograwitacyjnej^{52/,53/,55/,56/,57/}.

W rozważanym tutaj przypadku pole prędkości konwekcji nie jest jednak prostopadłe do gradientu stężenia. Ponieważ nie jest ono znane explicite z konieczności zagadnienie wpływu konwekcji na zmiany nadnapięcia stężeniowego zostanie omówione jakościowo. Naturalna konwekcja występująca w poziomej warstwie elektrolitu o niejednorodnym polu stężenia przenosi objętość roztworu o wyższym stężeniu do miejsc, gdzie stężenie roztworu jest niższe i na odwrót. Zmniejsza ona zatem różnicę stężeń występującą w układzie. W konsekwencji zmniejsza wartość nadnapięcia stężeniowego. Z powyższego wynika, że przebieg zmian mierzonego na elektrodach napięcia /w warunkach stałego prądu/ powinien mieć następujący przebieg - w zależności od tego czy występuje konwekcja, czy też nie.

- a/ W przypadku braku konwekcji powinno się obserwować ciągły wzrost napięcia. Wartość tę otrzymuje się przez wstawienie /6.151/ i /6.152/ do /6.147/ po uprzednim podstawieniu $t = \infty$.
- b/ W przypadku, gdy w układzie może wystąpić konwekcja, przebieg zmian napięcia w czasie powinien mieć następujący charakter: w początkowym okresie, gdy aktualnie istniejący gradient stężenia jest mniejszy od krytycznej wartości /wynikającej z krytycznej wartości zmodyfikowanej liczby Rayleigha/ napięcie w czasie powinno rosnąć, tak jak w przypadku braku konwekcji. Ciągły wzrost napięcia powinien być obserwowany, aż do momentu, gdy

zostanie przekroczona wartość krytyczna gradientu stężenia. Po przekroczeniu tej wartości konwekcja zmniejszy istniejącą w roztworze różnicę stężenia wskutek czego mierzone napięcie powinno maleć w czasie.

Zmiany orientacji gradientu stężenia względem pola grawitacyjnego można w rozważanym układzie realizować przez zmianę polaryzacji górnej i dolnej elektrody. Gdy anoda będzie górną elektrodą orientacja gradientu stężenia będzie antyrównoległa do pola grawitacyjnego /stan konwekcyjny/.

Natomiast w przypadku, gdy anoda będzie dolną elektrodą, orientacja gradientu stężenia będzie równoległa do pola grawitacyjnego i w układzie nie może wystąpić konwekcja.

Pomiary krytycznej wartości gradientu stężenia będą polegały zatem na wyznaczeniu maksymalnej wartości gradientu stężenia, przy której nie obserwuje się różnicy w czasowym przebiegu mierzonego między elektrodami napięcia dla różnych ich orientacji względem pola grawitacyjnego.

Wartość gradientu stężenia można wyznaczyć z następującej zależności:

$$\frac{dc}{dz} = \frac{2c(0)}{b} \frac{I_{kryt}}{I_{lim}} \quad /6.153/$$

gdzie: I_{kryt} - jest maksymalną gęstością prądu, przy której nie obserwuje się zmian napięcia w czasie przy zmianie polaryzacji elektrod, I_{lim} - wartość prądu granicznego.

Wzór /6.153/ można wyprowadzić następująco: po wyeliminowaniu członu migracyjnego z przepływu pierwszego składnika /np. przy pomocy warunku $\underline{J}_2 = 0$ - w stanie stacjonarnym/ i wstawieniu do wzoru podającego związek między przepływami

poszczególnych jonów, a gęstością prądu w stanie stacjonarnym:

$$I = z_1 F J_1$$

otrzymuje się zależność:

$$I = a \frac{dc}{dz}$$

gdzie: a jest współczynnikiem proporcjonalności /którego postać nie jest tutaj istotna/. Wiadomo, że dla prądu granicznego stacjonarny gradient stężenia wynosi:

$$\left(\frac{dc}{dz}\right)_{\text{lim}} = \frac{2c(0)}{h}$$

stąd stosunek prądu krytycznego do prądu granicznego określa krytyczny gradient stężenia w stanie stacjonarnym.

Wyniki pomiarów

W doświadczeniach stosowano wodne rozcieńczone roztwory siarczanu miedzi. Jako elektrod używano płytek miedzianych. Każda z płytek została z jednej strony zaizolowana, a z drugiej bardzo dokładnie wypolerowana. Stałą odległość między płytkami /parametr bardzo ważny, gdyż wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha jest proporcjonalna do czwartej potęgi odległości między płytkami/ zabezpieczono w następujący sposób: płytki z nieizolowanymi powierzchniami do wewnątrz skręcano sześcioma śrubkami pleksygłasowymi rozmieszczonymi po bokach tak, aby wielkością nacisku śrubek wyrównać odległość między powierzchniami elektrod. Odległość tę wyznaczono śrubą mikrometryczną mierząc w oznaczonych 12 miejscach grubość każdej płytki oddzielnie, a następnie po skręceniu w tych samych 12 miejscach.

Z różnic odczytów otrzymywano odległość. Skręcone płytki były następnie zanurzone w roztworze CuSO_4 o znanym stężeniu umieszczonym w naczynku pleksiglasowym, a następnie po ich unieruchomieniu i zamknięciu naczynka przystępowano do pomiaru. Powierzchnie pracujące elektrod miały wymiary 4 cm x 10 cm. Schemat połączeń w doświadczeniu został przedstawiony na rys.6.2. Prąd czerpano z baterii akumulatorów, a napięcie mierzono przy pomocy miliwoltomierza z rejestratorem.

Na wykresach 6.3, 6.4 i 6.5 i w tabeli 6.1. przedstawiono przykładowe zmiany napięcia w czasie w zależności od orientacji polaryzacji elektrod względem pola grawitacyjnego. Rys.6.3. przedstawia zmiany napięcia w czasie w przypadku, gdy anoda jest dolną elektrodą, a katoda górną. W warstwie elektrolitu nie może wtedy wystąpić konwekcja i w związku z tym obserwujemy ciągły przyrost napięcia w czasie, aż do wartości stacjonarnej.

Na rysunku 6.4. przedstawiono zmiany napięcia w czasie w przypadku, gdy anoda jest górną elektrodą. Obserwujemy tam wzrost napięcia w czasie, aż do momentu gdy zostanie przekroczona wartość krytyczna gradientu stężenia, a następnie spadek wywołany tym, że konwekcja zmniejsza różnicę stężenia między elektrodami.

Na rysunku 6.5. przedstawiono zmiany napięcia w czasie w przypadku, gdy na początku anoda jest górną elektrodą. Obserwujemy najpierw narastanie, a później spadek napięcia w czasie. W momencie czasu oznaczonym strzałką obrócono komórkę tak, że anoda stała się dolną elektrodą. Gradient stężenia zmienił orientację względem pola grawitacyjnego

i układ stał się stabilny. Konwekcja zanikła i nastąpił dalszy wzrost napięcia wywołany wzrostem różnicy stężeń elektrolitu na elektrodach. W momencie oznaczonym drugą strzałką ponownie zmieniono orientację komórki tak aby anoda była górną elektrodą. Wywołało to powstanie konwekcji i spadek mierzonego napięcia.

Przedstawione wyniki w pełni potwierdzają przewidziany na drodze teoretycznej przebieg mierzonego między elektrodami napięcia w czasie w zależności od orientacji gradientu stężenia względem pola grawitacyjnego.

Pomiary różnicy potencjałów między elektrodami pozwalają na wyznaczenie krytycznej wartości gradientu stężenia.

Za stan marginalny układu w pomiarach przyjęto stan o maksymalnej gęstości prądu, w którym po ustaleniu się stacjonarnej wartości napięcia nie obserwowano żadnych jego zmian przy kilkukrotnych zmianach położenia anody z górnego na dolny i na odwrót. Pomiary prowadzone były dla roztworów o kilku stężeniach w zakresie od $1,2 \cdot 10^{-3}$ m/l do $5 \cdot 10^{-3}$ m/l oraz dla różnych odległości między elektrodami w zakresie od $6,2 \cdot 10^{-2}$ do $10,7 \cdot 10^{-2}$ cm. Wyniki pomiarów zostały przedstawione w tabelce 6.2.

Srednia dla wszystkich pomiarów wartość krytyczna wynosi 1132 ± 210 .

Ponieważ układu w doświadczeniach nie termostatowano, a zaniedbano ciepło Joule'a w obliczeniach, to wyniki pomiarów mogą być obarczone niewielkim błędem temperaturowym. Wpływ ciepła Joule'a jest pomijalnie mały można się przekonać z następującego oszacowania. Prąd elektryczny przepuszczony przez układ był rzędu 10^{-3} A, napięcie było

rzędu 10^{-2} V. Daje to około 10^{-5} cal/sec w objętości 4 cm^3 . Przyjmując, że ciepło właściwe jest rzędu $1 \text{ cal/}^\circ\text{C}$ otrzymujemy przyrost temperatury rzędu $10^{-5} \text{ }^\circ\text{C/sec}$. Wielkość ta jest pomijalnie mała w prowadzonych doświadczeniach.

Jak pokażemy w następnym rozdziale maksymalna różnica temperatury powstająca w układzie dana jest przez:

$$(\Delta T)_{\max} = \frac{g b^2}{8 \lambda}$$

Przyjmując, $\lambda \cong 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $b = 10^{-1} \text{ cm}$ otrzymujemy $\Delta T / \max \cong 2 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$. Widać stąd, że przy tak małych mocach warunek izotermiczności jest praktycznie spełniony.

Istotną przyczyną uzyskania wyników niższych aniżeli przewidziane na drodze teoretycznej może być fakt, że nie całe powierzchnie elektrod z równą intensywnością wymieniają jony z roztworem. Lokalnie w pewnych miejscach może zatem zostać przekroczona wartość krytyczna gradientu stężenia przy uśrednionej wartości dla całej powierzchni niższej aniżeli krytyczna. Lokalne przekroczenie gradientu stężenia wywołuje lokalną konwekcję, co prowadzi do mieszania roztworu i w konsekwencji obniżenia mierzonej różnicy potencjałów. Za poprawnością takiego wyjaśnienia przemawia fakt, że wartość krytyczna wyznaczonej doświadczalnie zmodyfikowanej liczby Rayleigha zbliża się do wartości teoretycznej, w miarę jak maleje różnica między wartością krytyczną prądu a prądem granicznym, a także fakt, że mierzone zależności napięcia stacjonarnego w zależności od prądu wykazywały brak monotoniczności, co wskazywałoby na to, że w miarę zwiększania wartości prądu pracują coraz większe powierzchnie elektrod.

Wydaje się, że otrzymanie wyników zgodnych z teorią wymaga bardzo starannego przygotowania powierzchni elektrod.

Rozdział VII

Zagadnienie stabilności w układach z polaryzacją stężeniową i polem temperatury

W poprzednim rozdziale opisano zagadnienie stabilności ze względu na swobodną konwekcję w układach, gdzie gradient gęstości wytwarzany jest w procesie elektrolizy z polaryzacją stężeniową. W tym rozdziale zostanie sformułowane zagadnienie stabilności ze względu na swobodną konwekcję w układach, gdzie gradient gęstości wywołany jest dwoma czynnikami: gradientem stężenia /wytworzonym w procesie elektrolizy przez polaryzację stężeniową/ i gradientem temperatury. Rozpatrywane będą dwa przypadki zależności temperatury od współrzędnej:

- 1/ zależność liniowa, którą łatwo uzyskać przez utrzymywanie płytek ograniczających warstwę roztworu w dwóch różnych temperaturach
- 2/ zależność paraboliczna temperatury od współrzędnej. Taki profil temperatury powstaje w przypadku przepływu prądu elektrycznego przez elektrolit jeśli przyjąć, że przewodnictwo elektryczne jest stałe. W przypadku, gdy moc wydzielana w układzie przez prąd jest mała, to można zaniedbać zmiany temperatury w roztworze wywołane wydzielaniem się ciepła Joule'a /tak zrobiono w poprzednim rozdziale/. Tutaj rozpatrywany będzie przypadek, gdy zmiany temperatury wywołane wydzielaniem się ciepła Joule'a są duże i zależności temperatury od współrzędnej nie można opisać w przybliżeniu jako zależności liniowej, ani tym bardziej założyć, że układ jest izotermiczny.

Ponieważ wartość gęstości stałego prądu elektrycznego wystarczająca do wywołania konwekcji w układzie z polaryzacją stężeniową dawała bardzo małe zmiany temperatury w układzie, to w doświadczalnej realizacji omawianego tutaj przypadku oprócz stałego prądu elektrycznego należy przepuszczać przez układ zmienny prąd elektryczny o wystarczająco dużej mocy, ale o częstościach wystarczająco dużych, żeby nie miał on wpływu na procesy elektrodowe. Jeśli ścianki ograniczające warstwę roztworu elektrolitu utrzymywać w stałych i różnych od siebie temperaturach, to w układzie wytwarza się paraboliczny profil temperatury./przy założeniu, że współczynniki przewodnictwa elektrycznego i cieplnego są stałe/. W dalszych rozważaniach nie zastosowano żadnych ograniczeń odnośnie wzajemnych proporcji udziału prądu stałego i zmiennego w ciepłe Joule'a. Praktycznie jednak przeważająca część ciepła Joule'a powstaje dzięki przepływowi prądu zmiennego.

Geometrię rozważanego układu przedstawiono na rys. 7.1.

Podobnie jak w poprzednim rozdziale roztwór elektrolitu będzie wodnym, rozcieńczonym i idealnym roztworem prostej dwujonowej soli. Warstwa tego elektrolitu będzie umieszczona między płytkami metalowymi spełniającymi rolę odwracalnych elektrod. Założymy, że poza reakcją elektrodową w układzie nie zachodzą żadne inne reakcje chemiczne. Niech gradient gęstości /określony gradientem stężenia i temperatury/ będzie skierowany antyrównoległe do pola grawitacyjnego. Podobnie jak w poprzednio rozpatrywanych układach powstaje problem kiedy w układzie pojawi się konwekcja. Rozwiązanie tego zagadnienia zostanie przedstawione

poniżej w ujęciu liniowej teorii stabilności. Opis rozpoczniemy od wyprowadzenia prawa zachowania masy dla rozważanego układu.

Dla rozcieńczonego roztworu elektrolitu binarnego /np. roztwór CuSO_4 , elektrody miedziane/ przepływy poszczególnych jonów dane są przez:

$$J_{\alpha i} = -D_{\alpha} \frac{\partial c_{\alpha}}{\partial x_i} - \gamma_{\alpha} c_{\alpha} \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} + D'_{\alpha} c_{\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad /7.17/$$

gdzie: $\alpha = / \text{Cu}^{++} \text{SO}_4^{2-} /$, c_{α} - stężenie /wyrażone w ułamkach molowych/, γ_{α} - ruchliwość, $z_{\alpha} F$ - ładunek, D_{α} - współczynnik dyfuzji, D'_{α} - współczynnik termodyfuzji, φ - potencjał elektrostatyczny, T - temperatura.

Równanie /7.1/ można uzyskać z ogólnego wyrażenia na przepływ składnika α jeśli po pierwsze zaniedbać współczynniki krzyżowe, uwzględniające oddziaływania między przepływami poszczególnych jonów i po drugie uwzględnić współczynniki krzyżowe, opisujące oddziaływanie gradientu temperatury na przepływ jonów. Po wprowadzeniu współczynnika dyfuzji, ruchliwości i współczynnika ^(termo) dyfuzji zamiast współczynników fenomenologicznych można /podobnie jak w poprzednim rozdziale/ uzyskać równanie postaci /7.1/.

Spróbujmy oszacować udział członu termodyfuzyjnego /w porównaniu z członem migracyjnym/ w przenoszeniu jonu α .

W roztworach elektrolitów:

$$\gamma_{\alpha} = 10^{-3} - 10^{-4} \frac{\text{cm/sec}}{\text{e; v/cm}}$$

$$D_{\alpha}^{\prime} = 10^{-7} \cdot 10^{-8} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}}$$

stąd:

$$c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \frac{\Delta p}{\Delta x_i} - D_{\alpha}^{\prime} c_{\alpha} \frac{\Delta T}{\Delta x_i} = c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \frac{\Delta p}{\Delta x_i} \left(1 - \frac{D_{\alpha}^{\prime}}{\gamma_{\alpha}} \frac{\Delta T}{\Delta p} \right) = \\ \approx c_{\alpha} \gamma_{\alpha} \frac{\Delta p}{\Delta x_i} (1 - 10^{-4} \frac{\Delta T}{\Delta p})$$

i jeśli $\Delta T \leq 10^2 \Delta p$, to popełniany błąd jest rzędu 1% /przy czym ΔT jest wyrażone w $^{\circ}\text{C}$, a Δp - w woltach/.

Z powyższego oszacowania widać, że jeśli różnica temperatur występująca w układzie nie przeważa $10^2 \cdot \Delta p$, to człon termodyfuzyjny można w równaniu /7.1/ pominąć.

W związku z tym prawo zachowania masy dla poszczególnych jonów można zapisać w postaci:

$$\frac{\partial c_{\alpha}}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 c_{\alpha}}{\partial x_i^2} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\gamma_{\alpha} c_{\alpha} \frac{\partial p}{\partial x_i}) \quad /7.2/$$

Zastępując stężenia poszczególnych jonów przez stężenie soli oraz ruchliwości jonów przez współczynniki dyfuzji zgodnie z relacją Einsteina można równanie /7.2/ przepisać w postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} + \frac{D_{\alpha} z_{\alpha} F}{R} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{c}{T} \frac{\partial p}{\partial x_i} \right) \quad /7.3/$$

Stosując identyczną procedurę jak w poprzednim rozdziale można równanie /7.3/ przekształcić do następującej postaci:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x_i^2} \quad /7.4/$$

gdzie: D jest efektywnym współczynnikiem dyfuzji określonym zależnością /6.19 /.

Równanie /7.4/ jest prawem zachowania masy dla elektrolitu i ma postać drugiego prawa Ficka. Prawo zachowania pędu dla rozważanego układu ma postać równania Naviera-Stokesa /np.6.25//.

Prawo zachowania energii dane jest w ogólnej postaci równaniem:

$$\rho \frac{\partial}{\partial t} (c_v T) + \rho v_j \frac{\partial (c_v T)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} (\lambda \frac{\partial T}{\partial x_j}) - \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} + \Phi + q \quad /7.5/$$

gdzie: c_v jest ciepłem właściwym przy stałej objętości, λ - współczynnikiem przewodnictwa ciepła, q - źródłem ciepła tzn. ilością ciepła wytwarzaną w jednostce objętości układu i w jednostce czasu, Φ jest szybkością nieodwracalnej dyssypacji energii kinetycznej przez lepkość i jest określone zależnością:

$$\Phi = 2\mu(e_{ij})^2 - \frac{2}{3}\mu(e_{jj})^2 \quad /7.6/$$

gdzie:

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \quad /7.6/$$

jest tensorem szybkości deformacji

Dla cieczy nieściśliwych drugi człon po prawej stronie równania /7.5/, opisujący przyrost energii wewnętrznej wywołanej kompresją znika. Znika także trzeci człon w równaniu /7.5/. Ponieważ w liniowej teorii stabilności uwzględnia się tylko liniowe względem zaburzeń człony, to można zaniechać ~~ten~~ człon związany z lepkościową dyssypacją energii

/jest on członem drugiego rzędu//. Po uwzględnieniu powyższych uproszczeń oraz dodatkowym założeniu, że współczynnik przewodnictwa ciepła jest stały można równanie /7.5/ napisać w postaci:

$$\frac{1}{K} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_i \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) = \frac{q}{\lambda} + \frac{\partial^2 T}{\partial x_j^2} \quad /7.7/$$

gdzie $K = \frac{\lambda}{\rho c_v}$ jest współczynnikiem dyfuzyjności termicznej.

Równania /7.4/, /6.25/ i /7.7/ stanowią wyjściową podstawę do opisu zagadnienia stabilności.

Przyjmujemy, że gęstość roztworu jest funkcją stężenia i temperatury:

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha (T_0 - T) + \beta (c - c_0)] \quad /7.8/$$

gdzie:

$$\rho_0 = \rho(T_0, c_0) \quad /7.9/$$

$$\alpha = - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_c \quad /7.10/$$

$$\beta = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_T \quad /7.11/$$

Założenie o liniowej zależności gęstości od stężenia i temperatury wynika z dwóch przyczyn:

- po pierwsze, zmiany temperatury i stężenia występujące w warstwie roztworu są małe w istotnym dla wystąpienia niestabilności obszarze

- po drugie, w liniowej teorii stabilności uwzględnia się tylko liniowe względem zaburzeń człony i dodatkowe człony z wyższymi potęgami temperatury, czy stężenia byłyby pomijane.

Jeśli w układzie nie występuje konwekcja to rozwiązania równań /7.4/, /6.25/ i /7.7/ dla stanu stacjonarnego i rozważanego tutaj problemu jednowymiarowego mają postać:

$$u_i^{\circ} \equiv 0 \quad /7.12/$$

$$c^{\circ} = c_B + \frac{dc}{dx_3} x_3 \quad /7.13/$$

$$T^{\circ} = \frac{q}{2\lambda} (bx_3 - x_3^2) + \frac{x_3}{b} (T_T - T_B) + T_B \quad /7.14/$$

(dla $q \neq 0$)

$$T^{\circ} = T_B + \frac{dT}{dx_3} x_3, \quad \text{gdzie } \frac{dT}{dx_3} = \text{const} \quad /7.15/$$

dla $q = 0$

$$\frac{\partial p}{\partial x_i} = -\delta_{i3} g \varrho^{\circ} \quad /7.16/$$

W powyższych równaniach indeks "°" użyto dla oznaczenia stacjonarnych wielkości, indeksy "B" i "T" oznaczają odpowiednio wartości zmiennej na dolnej i górnej elektrodzie, a ϱ° można otrzymać przez wstawienie c° i odpowiedniego T° do równania /7.8/, które jest równaniem stanu.

Niech teraz wartości zmiennych opisujące stan stacjonarny doznają zaburzeń:

$$u_i = u_i^{\circ} + \delta u_i = \delta u_i \quad /7.17/$$

$$c = c^{\circ} + \delta c \quad /7.18/$$

$$T = T^{\circ} + \delta T \quad /7.19/$$

$$p = p^{\circ} + \delta p \quad /7.20/$$

$$\varrho = \varrho^{\circ} + \delta \varrho \quad /7.21/$$

Na podstawie równania stanu /7.8/ zaburzenie gęstości można wyrazić poprzez zaburzenie temperatury / δT / i zaburzenie stężenia / δc /:

$$\delta \rho = -\alpha \rho_0 (\delta T) + \beta \rho_0 (\delta c) \quad /7.22/$$

Jeśli wielkości zaburzone wstawić do odpowiednich praw zachowania i zgodnie z procedurą liniowej teorii stabilności zaniedbać człony nieliniowe ze względu na zaburzenia, to po odjęciu rozwiązań stacjonarnych i eliminacji zaburzenia ciśnienia z prawa zachowania pędu /dwukrotne zastosowanie operatora rotacji/ otrzymuje się równania perturbacyjne w postaci:

$$\frac{\partial (\delta c)}{\partial t} + (\delta u_i) \frac{\partial c}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 (\delta c)}{\partial x_j^2} \quad /7.23/$$

$$\frac{\partial (\delta T)}{\partial t} + (\delta u_i) \frac{\partial T}{\partial x_i} = K \frac{\partial^2 (\delta T)}{\partial x_i^2} \quad /7.24/$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \right) \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \delta u_3 = - \frac{g}{\rho_0} \left[\frac{\partial (\delta \rho)}{\partial x_1^2} + \frac{\partial (\delta \rho)}{\partial x_2^2} \right] \quad /7.25/$$

W równaniu /7.24/ nie uwzględniono zaburzeń źródła ciepła, a w równaniu /7.25/ uwzględniono przybliżenie analogiczne do przybliżenia Boussinesqa^{10/} tzn. zaniedbano zmiany gęstości związane ze zmianami stężenia i temperatury we wszystkich członach tego równania za wyjątkiem członu z siłami zewnętrznymi.

Przybliżenie to wprowadza błąd rzędu kilku procent, gdy różnice temperatury występujące w układzie są rzędu 10°C

/ α jest rzędu 10^{-3} - 10^{-4} / i różnice stężeń są rzędu 10^{-1} / β jest rzędu 10^{-1} /.

Dla wygody równania /7.23/ - /7.25/ zostaną przekształcone w postać bezwymiarową; w tym celu dokonajmy następującej zamiany zmiennych:

$$(x_1, x_2, x_3 = bx, by, bz) \quad /7.26/$$

$$t = \frac{b^2}{\sqrt{kD}} \tau \quad /7.27/$$

$$\delta u_3 = w \frac{\sqrt{kD}}{b} \quad /7.28/$$

$$\delta c = (c_T - c_B) \delta c^* \quad /7.29/$$

$$\delta T = (T_T - T_B) \delta T^* \quad /7.30/$$

Po wprowadzeniu /7.26/ - /7.30/ do równań /7.23/ - /7.25/ i po odpowiednich przekształceniach przyjmują one postać:

$$\frac{\partial(\delta c)^*}{\partial \tau} + w \frac{1}{c_T - c_B} \frac{dc}{dz} = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{k}} \nabla^2 (\delta c)^* \quad /7.31/$$

$$\frac{\partial(\delta T)^*}{\partial \tau} + w \frac{1}{T_T - T_B} \frac{dT}{dz} = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{D}} \nabla^2 (\delta T)^* \quad /7.32/$$

$$\left(\frac{\sqrt{kD}}{\nu} \frac{\partial}{\partial \tau} - \nabla^2 \right) \nabla^2 w = - \frac{\rho b^3}{\sqrt{kD} \nu} \nabla_{12}^2 \left[\beta (c_T - c_B) (\delta c)^* - \alpha (T_T - T_B) (\delta T)^* \right] \quad /7.33/$$

gdzie:

$$\nabla_{12}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

Uwzględniając, że w zmiennych bezwymiarowych odpowiednie

gradienty można zapisać w postaci:

$$\frac{dc}{dz} = (c_T - c_B) \quad /7.34/$$

oraz

$$\frac{dT}{dz} = (T_T - T_B) \left(\frac{1-2z}{2\eta-1} + 1 \right) \quad (\text{dla } q \neq 0) \quad /7.35/$$

gdzie: $\eta = \frac{b^*}{b}$ - jest położeniem maximum temperatury w nowym układzie współrzędnych i związek η z q dany jest zależnością:

$$\eta - \frac{1}{2} = \frac{\lambda}{q b^2} (T_T - T_B) \quad (\text{dla } q \neq 0) \quad /7.36/$$

która wynika z warunku znikania pochodnej temperatury po współrzędnej dla $z = \eta$
lub

$$\frac{dT}{dz} = (T_T - T_B) \quad (\text{dla } q = 0) \quad /7.37/$$

po wstawieniu /7.34/, /7.35/ i /7.37/ do /7.31/ - /7.33/ otrzymujemy:

$$\frac{\partial(\delta c)^*}{\partial \tau} + w = \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{k}} \nabla^2 (\delta c)^* \quad /7.38/$$

$$\frac{\partial(\delta T)^*}{\partial \tau} + w \left(\frac{1-2z}{2\eta-1} + 1 \right) = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{D}} \nabla^2 (\delta T)^* \quad /7.39/$$

$$\left(\frac{\sqrt{kD}}{v} \frac{\partial}{\partial \tau} - \nabla^2 \right) \nabla^2 w = - \frac{q b^3}{\sqrt{kD} v} \nabla_{12}^2 \left[\beta (c_T - c_B) (\delta c)^* \right. \\ \left. - \alpha (T_T - T_B) (\delta T)^* \right] \quad /7.40/$$

lub wprowadzając do /7.32/ zależność /7.37/ zamiast /7.35/ otrzymujemy zamiast /7.39/:

$$\frac{\partial(\delta T)^*}{\partial \tau} + \omega = \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{D}} \nabla^2 (\delta T)^* \quad /7.41/$$

Rozwiązania układu równań /7.38/ - /7.40/ lub /7.38/, /7.39/ i /7.41/ będziemy szukać w postaci "normal modes"^{10/}

$$(\delta c)^* = G(z) \exp [i(a_x x + a_y y) + \sigma \tau] \quad /7.42/$$

$$(\delta T)^* = H(z) \exp [i(a_x x + a_y y) + \sigma \tau] \quad /7.43/$$

$$\omega = W(z) \exp [i(a_x x + a_y y) + \sigma \tau] \quad /7.44/$$

Wstawienie zależności /7.42/ - /7.44/ do układu równań /7.38/ - /7.40/ daje:

$$\left[\sigma - \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{k}} (D^2 - a^2) \right] G = -W \quad /7.45/$$

$$\left[\sigma - \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{D}} (D^2 - a^2) \right] H = - \left(\frac{1 - 2z}{2\eta - 1} + 1 \right) W \quad /7.46/$$

$$\left[\frac{\sqrt{kD}}{\nu} \sigma - (D^2 - a^2) \right] (D^2 - a^2) W = \frac{g b^3}{\sqrt{kD} \nu} \left[\beta (c_\eta - c_\theta) G - \alpha (T_\eta - T_\theta) H \right] \quad /7.47/$$

Natomiast dla przypadku $q = 0$ otrzymujemy zamiast równania /7.46/ równanie:

$$\left[\sigma - \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{D}} (D^2 - a^2) \right] H = -W \quad /7.48/$$

Dla stanu marginalnego / $\sigma = 0$ / równania powyższe upraszczają się do:

$$\left[\frac{\sqrt{D}}{\sqrt{K}} (D^2 - a^2) \right] C = W \quad /7.49/$$

$$\left[\frac{\sqrt{K}}{\sqrt{D}} (D^2 - a^2) \right] H = \left(\frac{1-2z}{2\eta-1} + 1 \right) W \quad /7.50/$$

$$(D^2 - a^2)^2 W = - \frac{qb^3}{\sqrt{K} D \nu} a^2 \left[\beta (c_T - c_B) C - \alpha (T_T - T_B) H \right] \quad /7.51/$$

a równanie /7.48/ zastępujące /7.51/ przyjmuje postać

$$\left[\frac{\sqrt{K}}{\sqrt{D}} (D^2 - a^2) \right] H = W \quad /7.52/$$

Korzystając z równań /7.49/ i /7.50/ można wyeliminować

C i H z równania /7.51/:

$$(D^2 - a^2)^3 W = - \frac{qb^3}{K D \nu} a^2 \left[\beta K (c_T - c_B) - \alpha D (T_T - T_B) \frac{2\eta-2z}{2\eta-1} \right] W \quad /7.53/$$

w przypadku gdy $q = 0$ zamiast równania /7.53/ otrzymujemy:

$$(D^2 - a^2)^3 W = - \frac{qb^3}{K D \nu} a^2 \left[\beta K (c_T - c_B) - \alpha D (T_T - T_B) \right] W \quad /7.54/.$$

Stosując następującą zależność:

$$\frac{T_T - T_B}{2\eta - 1} = \frac{qb^2}{2\nu\lambda} \quad /7.55/$$

która jest prostym przekształceniem /7.36/ oraz wprowadzając podstawienie

$$\zeta = 1 - z \quad /7.56/$$

po prostych przekształceniach można równanie /7.53/ zapisać w postaci:

$$(D^2 - a^2)^3 W = - R a^2 (1 + \alpha' \zeta) W \quad /7.57/$$

gdzie:

$$R = \frac{g b^3}{\kappa D \nu} \left[\beta \kappa (c_{\pi} - c_{\beta}) - \alpha D (\tau_{\pi} - \tau_{\beta}) + \frac{\alpha D q b^2}{2 \lambda} \right] \quad /7.58/$$

$$\alpha' = - \frac{\alpha D q b^2}{\lambda \left[\beta \kappa (c_{\pi} - c_{\beta}) - \alpha D (\tau_{\pi} - \tau_{\beta}) + \frac{\alpha D q b^2}{2 \lambda} \right]} \quad /7.59/$$

Z /7.58/ i /7.59/ widać, że dla $q = 0$ R staje się równe współczynnikowi po prawej stronie równania /7.54/ i $\alpha' = 0$ tzn. równanie /7.57/ staje się identyczne z równaniem /7.54/.

Postać równania /7.54/ jest formalnie identyczna z postacią odpowiedniego równania opisującego problem Benarda^{10/}, czy problem stabilności hydrodynamicznej opisany w poprzednim rozdziale. Identyczne zatem będą rozwiązania i wartości własne liczby określającej stabilność układu tzn. R .

W rozważanym tutaj przypadku R zawiera dwa człony: pierwszy pochodzący od gradientu stężenia drugi od gradientu temperatury /przy założeniu, że oba gradienty są niezależne od miejsca/ i w związku z tym wartość aktualnej liczby R w układzie zależy od wzajemnej orientacji tych gradientów jak i od

ich wartości. W przypadku zgodnych zwrotów tzn. $c_T - c_B > 0$ i $T_T - T_B > 0$ aktualna wartość liczby R jest różnicą odpowiednich członów i gradient temperatury występujący w układzie obniża aktualną wartość liczby R i w związku z tym stabilizuje układ; w przypadku $c_T - c_B > 0$ i $T_T - T_B < 0$ aktualna wartość liczby R jest sumą odpowiednich członów i gradient temperatury podwyższa liczbę R i wobec tego czyni układ mniej stabilnym. Podobnie dla ustalonej orientacji gradientu $/T_T - T_B < 0/$ działa zmiana orientacji gradientu stężenia /przypadek $c_T - c_B < 0$ i $T_T - T_B > 0$ daje układ zawsze stabilny; R musi być dodatnie/.

Równanie /7.57/ spełnia następujące warunki brzegowe analogiczne do odpowiednich warunków brzegowych dla problemu stabilności sformułowanego w poprzednim rozdziale i do warunków brzegowych w problemie Benarda

$$W=0 \quad \text{dla } \zeta=0 \text{ i } \zeta=1 \quad /7.60/$$

$$(D^2 - a^2)W=0 \quad \text{dla } \zeta=0 \text{ i } \zeta=1 \quad /7.61/$$

$$DW = D(D^2 - a^2)W=0 \quad \text{dla } \zeta=0 \text{ i } \zeta=1 \quad /7.62/$$

Warunek /7.61/ jest konsekwencją znikania na brzegach zarówno zaburzeń stężenia jak i temperatury, natomiast warunek /7.62/

jest konsekwencją sztywności powierzchni ograniczających układ /na powierzchni znikają składowe styczne prędkości/. Równanie /7.57/ rozwiążemy metodą podaną przez Chandrasekhara^{10/,27/}.

Wprowadzimy oznaczenie

$$-R a^2 W = \psi \quad /7.63/$$

i przedstawmy ψ i W w postaci:

$$\psi = \sum_{m=1}^{\infty} C_m \sin m\pi \zeta \quad /7.64/$$

$$W = \sum_{m=1}^{\infty} C_m W_m \quad /7.65/$$

gdzie W_m jest rozwiązaniem równania

$$(D^2 - a^2)^3 W_m = (1 + \alpha' \zeta) \sin m\pi \zeta \quad /7.66/$$

i spełnia warunki brzegowe /7.60/ - /7.62/.

Rozwiązanie ogólne równania /7.66/ jak łatwo sprawdzić przez podstawienie ma postać:

$$\begin{aligned}
 W_m = & -\frac{1}{(m^2\pi^2 + a^2)^3} \left\{ A_1^{(m)} \cosh a \zeta + \right. \\
 & + A_2^{(m)} \zeta \cosh a \zeta + A_3^{(m)} \zeta^2 \cosh a \zeta + \\
 & + B_1^{(m)} \sinh a \zeta + B_2^{(m)} \zeta \sinh a \zeta + \\
 & + B_3^{(m)} \zeta^2 \sinh a \zeta + (1 + \alpha' \zeta) \sin m \pi \zeta + \\
 & \left. + \frac{1}{m^2\pi^2 + a^2} \right\} \quad /7.67/
 \end{aligned}$$

gdzie stałe $A_1^{(m)}$, $A_2^{(m)}$, $A_3^{(m)}$, $B_1^{(m)}$, $B_2^{(m)}$ i $B_3^{(m)}$ są stałymi całkowania wyznaczonymi przez warunki brzegowe /7.60/ - /7.62/.

Podstawiając rozwinięcie /7.64/ i /7.65/ do równania /7.63/ otrzymujemy:

$$\frac{1}{Ra^2} \sum_{m=1}^{\infty} C_m \sin m \pi \zeta = - \sum_{m=1}^{\infty} C_m W_m \quad /7.68/$$

po pomnożeniu obu stron przez $\sin n \pi \zeta$, wycałkowaniu po ζ od 0 do 1 i skorzystaniu z ortogonalności funkcji $\sin m \pi \zeta$ i $\sin n \pi \zeta$ otrzymujemy, że warunkiem nie znikania wszystkich współczynników C_m rozwinięcia jest następujące równanie wiekowe:

$$\left\| \frac{1}{Ra^2} \delta_{mn} + 2(n|m) \right\| = 0 \quad /7.69/$$

gdzie $(n|m)$ jest elementem macierzowym postaci:

$$(n|m) = \int_0^1 W_m \sin n\pi\zeta d\zeta \quad /7.70/$$

Równanie wiekowe /7.69/ jest nieskończonym układem równań jednorodnych /n i m przyjmują nieskończone wartości/, ale jak pokazał Chandrasekhar^{10/} najmniejsza wartość R /dla danego a^2 / spełniająca to równanie szybko dąży do wartości, którą osiągnęłaby, gdyby n i m przybrały wartości nieskończone. W praktyce wystarcza często pierwsze lub co najwyżej niskiego rzędu przybliżenie/ tzn. należy rozpatrywać równanie wiekowe o wymiarach /1x1/ lub /n x n/, gdzie n jest równe 2, 3, 4, 5 lub 6/.

W rozważanym tutaj przypadku nie było potrzeby przeprowadzania obliczeń, gdyż można było skorzystać wprost z danych podanych przez Chandrasekhara /opracowanych dla problemu Taylora^{10/,27/}.

W tabeli 7.1 zestawiono krytyczne wartości liczby R wraz z odpowiadającymi im wartościami a dla odpowiednich α' .

Poniżej przedyskutujemy wpływ poszczególnych czynników na stabilność układu. Z definicji R danej przez /7.58/ oraz α' danej przez /7.59/ widać, że w doświadczeniach można zmieniać niezależnie trzy czynniki: różnicę stężeń / $c_A - c_B$ /, różnicę temperatur przykładaną na ścianki układu / $T_T - T_B$ / oraz źródło ciepła^{q)}. Tylko ostatnia z tych wielkości ma całkowicie określony znak /źródło ciepła może być tylko dodatnie/,

pozostałe czynniki mogą dawać zarówno ujemny, jak i dodatni wkład do R oraz α' .

Z definicji /7.58/ i /7.59/ widać, że znak R jest przeciwny aniżeli α' . Interesującym w zagadnieniach stabilności jest zakres $R > 0$. Przy spełnieniu warunku $R > 0$ możliwe są następujące sytuacje:

$$\begin{array}{ll} \text{a/ } /c_T - c_B/ > 0 & /T_T - T_B/ < 0 \\ \text{b/ } /c_T - c_B/ > 0 & /T_T - T_B/ > 0 \\ \text{c/ } /c_T - c_B/ < 0 & /T_T - T_B/ < 0 \\ \text{d/ } /c_T - c_B/ < 0 & /T_T - T_B/ > 0 \end{array}$$

W przypadku a/ człony $/c_T - c_B/$ i $/T_T - T_B/$ dają dodatni wkład do R . Wartość R jest dodatnia dla całego zakresu q . W przypadku b/ człon $/c_T - c_B/$ daje dodatni, natomiast człon $/T_T - T_B/$ ujemny wkład do wartości R . W zależności od wartości bezwzględnych tych członów mogą one dawać sumarycznie dodatni lub ujemny wkład do wartości R . Analogicznie jest w przypadku c/ gdzie człon $/c_T - c_B/$ daje ujemny, a człon $/T_T - T_B/$ dodatni wkład do R . W przypadku d/ oba człony dają ujemny wkład do R . Dla dalszej dyskusji wygodnie jest przepisać definicje /7.58/ i /7.59/ w postaci:

$$R = a(b + q) \quad /7.71/$$

$$\alpha' = - \frac{2q}{b + q} \quad /7.72/$$

gdzie:

$$a = \frac{g b^5 \alpha}{2 k \nu \lambda} \quad (7.73)$$

$$b = \frac{2 \lambda}{\alpha D b^2} [\beta k (c_T - c_B) - \alpha D (T_T - T_B)] \quad (7.74)$$

Sumaryczny wkład członów $/c_T - c_B/$ i $/T_T - T_B/$ do wartości R jest w ten sposób scharakteryzowany przez wartość b .

Dla b większych od zera α' jak łatwo sprawdzić jest funkcją malejącą. Jej schematyczny wykres przedstawiono na Rysunku 7.2.

Interesujący fizycznie jest zakres $q > 0$. Z wykresu 7.2 wynika, że dla $b > 0$ i $q > 0$ α' maleje monotonicznie od 0 do -2.

Dla b mniejszych od zera α' jest funkcją rosnącą i jej schematyczny wykres przedstawiono na Rysunku 7.3. Interesujący fizycznie jest zakres $q > 0$. W przedziale $0 < q < -b$ wartość α' jest dodatnia $/R$ w tym zakresie jest ujemne/ i w związku z tym przedział ten pominiemy w dyskusji. Dla $q > -b$ wartości α' rosną monotonicznie od $-\infty$ do wartości -2.

Z powyższych rozważań wynikają następujące wnioski odnośnie wpływu zmian wartości źródła ciepła wytwarzanego w warstwie na stabilność układu przy ustalonych wartościach dwu pozostałych czynników:

- A/ dla sumarycznego udziału $/c_T - c_B/$ i $/T_T - T_B/$ dodatniego wzrost q wywołuje obniżanie α' i jak widać z tabeli 7.1 powoduje to stabilizację układu /wartość krytyczna zmodyfikowanej liczby Rayleigha jest coraz większa/
- B/ dla sumarycznego udziału $/c_T - c_B/$ i $/T_T - T_B/$ ujemnego wzrost q wywołuje wzrost α' i jak widać z tabeli 7.1 powoduje to destabilizację układu /wartość krytyczna zmodyfikowanej liczby Rayleigha jest coraz mniejsza/.

W przypadku A/ wpływ zmian wartości q jest nieco zaskakujący, gdyż można się spodziewać, że wzrost mocy prądu wydzielanej w układzie może wywołać zanik konwekcji. Przy dalszym wzroście q konwekcja pojawi się na nowo, gdy aktualna w układzie wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha przekroczy wartość krytyczną. Powstanie konwekcji przy wzroście q musi wystąpić, gdyż α' jest ograniczona od dołu wartością -2 , natomiast wartość R rośnie monotonicznie i musi dla pewnego q przekroczyć odpowiednią wartość krytyczną R .

W przypadku B/ zachowanie się układu opisane powyżej nie wystąpi, gdyż wzrost q destabilizuje układ i możliwe jest tylko przejście od stanu bezkonwekcyjnego do stanu, w którym pojawia się konwekcja.

Zachowanie się układu w opisany powyżej sposób można wyjaśnić rozpatrując wpływ wzrostu q na położenie minimum gęstości wewnątrz warstwy. Położenie minimum gęstości otrzymywane z warunku znikania pochodnej gęstości po współrzędnej jak łatwo sprawdzić dane jest zależnością:

$$\eta^* = -\frac{\lambda}{\alpha q b^2} [\beta(c_T - c_B) - \alpha(T_T - T_B)] + \frac{1}{2} \quad /7.75/$$

Dla sumarycznego wkładu $/c_T - c_B/$ i $/T_T - T_B/$ dodatniego wzrost q wywołuje wzrost η^* /minimum gęstości jest coraz bliżej górnej ścianki/ spełniony jest przy tym warunek $\eta^* < \frac{1}{2}$. Wywołuje to stabilizację układu.

Dla sumarycznego wkładu $/c_T - c_B/$ i $/T_T - T_B/$ ujemnego wzrost q wywołuje obniżanie η^* /minimum gęstości jest coraz bliżej dolnej ścianki/ spełniony jest przy tym warunek $\eta^* > \frac{1}{2}$ i wywołuje to oczywiście destabilizację układu.

Wpływ dwóch pozostałych czynników tzn. $/c_T - c_B/$ oraz $/T_T - T_B/$ przy ustalonym q na stabilność układu w prosty sposób wynika z analizy wzoru /7.72/. Łatwo można się przekonać, że α' jest rosnącą funkcją b / q jest z założenia większe od zera/. Schematyczny wykres zależności α' od b został przedstawiony na Rysunku 7.4. w interesującym ze względu na stabilność zakresie $\alpha' < 0$.

Przy wzroście b wartości α' rosną i jak wynika z tabeli 7.1. wartość R_c maleje, co wywołuje destabilizację układu. Ponieważ $/c_T - c_B/$ daje dodatni wkład do wartości b , to wzrost $/c_T - c_B/$ wywołuje destabilizację układu. Odwrotnie będzie w przypadku $/T_T - T_B/$, która daje ujemny wkład do b i jej wzrost wywołuje stabilizację układu.

W przedstawionych powyżej rozważaniach nie uwzględniono wpływu rozdziału termodyfuzyjnego na stabilność układu. Wpływ ten zależy od wielkości różnicy temperatury występującej w warstwie oraz od wielkości współczynnika Soreta. Im większa różnica temperatur i im większa wartość bezwzględna współczynnika Soreta, tym wpływ rozdziału termodyfuzyjnego na stabilność układu będzie większy. W przypadku, gdy

rozkład temperatury w warstwie roztworu jest liniowy $/q = 0/$ wpływ rozdziału termodyfuzyjnego zależeć będzie od znaku współczynnika Soreta i znaku $/T_T - T_B/$. Jeśli składnik lżejszy /rozpuszczalnik/ gromadzi się w miejscach o wyższej temperaturze, to rozdział termodyfuzyjny będzie miał wpływ destabilizujący dla $/T_T - T_B/ < 0$ i stabilizujący dla $/T_T - T_B/ > 0$. Odwrotnie, jeśli składnik cięższy /sól/ gromadzi się w miejscach o wyższej temperaturze wpływ rozdziału termodyfuzyjnego będzie przeciwny /dla $/T_T - T_B/ < 0$ - stabilizujący, a dla $/T_T - T_B/ > 0$ - destabilizujący/.

W przypadku, gdy rozkład temperatury w warstwie roztworu jest paraboliczny wpływ rozdziału termodyfuzyjnego zależy nie tylko od znaku współczynnika Soreta, ale także od położenia maksimum temperatury. Jeśli składnik lżejszy będzie się gromadził w miejscach o wyższej temperaturze, to rozdział termodyfuzyjny będzie stabilizował układ gdy maksimum temperatury jest w górnej połowie warstwy roztworu i będzie destabilizował układ w przypadku, gdy jest ono w dolnej połowie warstwy roztworu. Odwrotnie, gdy składnik cięższy gromadzi się w miejscach o wyższej temperaturze wpływ rozdziału termodyfuzyjnego będzie przeciwny tzn. będzie on destabilizował układ, gdy maksimum temperatury jest położone w górnej połowie warstwy i stabilizował, gdy znajduje się ono w dolnej połowie warstwy roztworu.

Pozostaje jeszcze określić sposób, w jaki wystąpienie niestabilności tzn. pojawienie się swobodnej konwekcji będzie manifestować swą obecność w układzie. Jeśli przez warstwę roztworu przepuszczać stały prąd o pewnej gęstości, wytwarzać

wewnątrz warstwy ciepło Joule'a przy pomocy prądu zmiennego o pewnej mocy i utrzymywać ścianki ograniczające warstwę w zadanej różnicy temperatur, to w przypadku gdy układ jest stabilny mierzona w czasie różnica potencjałów powinna mieć przebieg analogiczny do przedstawionego na rys.5.1.

W przypadku, gdy w układzie zostanie przekroczona krytyczna wartość R /dla danego α' /, to mierzona między elektrodami różnica potencjałów w momencie zainicjowania konwekcji powinna doznawać gwałtownego obniżenia i kształt mierzonej zależności powinien być podobny do przedstawionego na rys. 5.2. Stan marginalny w opisanym tutaj układzie można wyznaczyć w sposób analogiczny jak w przypadku układów z polaryzacją stężeniową.

Rozdział VIII

Stabilność hydrodynamiczna w metodzie elektrotermodyfuzyjnej

Przedstawione w Rozdziale IV niniejszej pracy wyjaśnienia charakteru zależności efektywnego współczynnika przewodnictwa ciepła od przyłożonej różnicy temperatur sugeruje, że we wszystkich układach, niezależnie od orientacji gradientu gęstości względem pola grawitacyjnego, powinno wystąpić przejście od stanu bezkonwekcyjnego do stanu, w którym występuje konwekcja.

Zgodnie z tymi sugestiami konwekcja w układzie pojawiłaby się dopiero po przekroczeniu pewnej krytycznej różnicy gęstości w układzie, wywołanej różnicą temperatur czy różnicą stężeń. Tego typu zachowania należałoby oczekiwać w metodzie elektrotermodyfuzyjnej. Konwekcja powinna tutaj wystąpić po przekroczeniu pewnej krytycznej mocy wydzielanej w układzie / określa ona różnicę temperatur między środkiem kapilary a ścianką/. Poniżej pokażemy, że takie wyjaśnienie charakteru zależności efektywnego współczynnika przewodnictwa ciepła, jak i sformułowana powyżej sugestia o wystąpieniu przejścia od stanu bez konwekcji do stanu, w którym występuje konwekcja w przypadku, gdy gradient gęstości w układzie nie jest równoległy do pola grawitacyjnego jest fałszywe.

Wynika to z prawa zachowania pędu:

$$\rho \left(\frac{\partial v_i}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = -g \rho \delta_{i3} - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j^2} \quad /8.1/$$

w którym siłą zewnętrzną jest grawitacja.

Założmy, że w układzie utrzymywany jest stacjonarny /choćkolwiek dowolnie mały/ gradient gęstości, który ma różną od zera składową w kierunku prostopadłym do pola grawitacyjnego /przyjmijmy, że pole grawitacyjne działa wzdłuż osi x_3 /. Założmy ponadto, że w układzie nie występuje konwekcja. Z równania /3.1/ otrzymujemy wtedy:

$$\frac{\partial p}{\partial x_1} = 0 \quad /8.2/$$

$$\frac{\partial p}{\partial x_2} = 0 \quad /8.3/$$

i

$$\frac{\partial p}{\partial x_3} = -g\rho \quad /8.4/$$

Zróżniczkowanie równania /8.4/ po x_1 daje:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x_1 \partial x_3} = -g \frac{\partial \rho}{\partial x_1} = 0 \quad /8.6/$$

Z /8.2/ widać, że lewa strona /8.6/ jest równa zeru. Stąd dla $g \neq 0$ otrzymujemy:

$$\frac{\partial \rho}{\partial x_1} = 0 \quad /8.7/$$

co prowadzi do sprzeczności z założeniem, że składowa gradientu gęstości w kierunku prostopadłym do pola grawitacyjnego /np. x_1 / jest różna od zera.

Z powyższego wynika, że w układzie, w którym utrzymywana jest różna od zera składowa gradientu gęstości w kierunku prostopadłym do pola grawitacyjnego musi zawsze wystąpić konwekcja. Zagadnienie stabilności ze względu na swobodną konwekcję można zatem sformułować jedynie w przypadku, gdy gradient gęstości jest równoległy do pola grawitacyjnego.

Wpływ konwekcyjnego przenoszenia ciepła na wartość efektywnego współczynnika przewodnictwa ciepła można określić jeśli znana jest zarówno geometria układu /w tym jego orientacja względem pola grawitacyjnego/, jak również pole prędkości konwekcji *explicite*. Można przypuszczać, że udział konwekcyjnego przenoszenia ciepła w całkowitym przenoszeniu będzie wzrastał w miarę wzrostu różnicy temperatur. Jedynie w przypadku wody w pobliżu 4°C, gdzie spełniony jest warunek:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{T=277^{\circ}\text{K}} = 0 \quad /8.8/$$

w pomiarach współczynnika przewodnictwa ciepła nie ma znaczenia orientacja gradientu temperatury, gdyż w układzie nie pojawia się konwekcja, pod warunkiem, że różnica temperatur w układzie jest utrzymywana w przedziale, w którym jest spełniony warunek /8.8/.

Występowanie konwekcji w układach, w których gradient gęstości ma różną od zera składową w kierunku prostopadłym do pola grawitacyjnego można potwierdzić eksperymentalnie bezpośrednio nie odwołując się do metod pośrednich, jak np. pomiarów współczynnika przewodnictwa ciepła.

Do eksperymentalnego potwierdzenia wniosku wybrano metodę elektrotermodyfuzyjną. Nie bez znaczenia w tym przypadku jest fakt, że znane jest w tej metodzie pole prędkości konwekcji - *explicite*, co pozwala na porównanie wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi. W odróżnieniu od badań mających na celu wyznaczenie rozdziału termodyfuzyjnego i wartości współczynnika Soreta, gdzie stosuje się moce zmiennego prądu elektrycznego około 20 W, w opisanym tutaj przypadku interesujące będą bardzo małe moce /około 1 W/. Za potwierdzenie występowania konwekcji uznamy fakt zgodności wyników eksperymentalnych z obliczonymi teoretycznie, które otrzymuje się przy założeniu, że konwekcja występuje w układzie.

Do wykrywania konwekcji stosuje się zwykle zawiesziny.

Z obserwacji ich przemieszczania się można wnioskować o występowaniu lub braku konwekcji. W metodzie elektrotermodyfuzyjnej ze względu na możliwości zatkania kapilary stosowanie tej metody jest niekorzystne. Występowanie konwekcji można wykryć także przez obserwację przemieszczania się zabarwionej objętości roztworu, w przypadku gdy na początku doświadczenia zabarwiono pewną część roztworu. W próbach wstępnych przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy zastosowano taką właśnie metodykę. Okazało się jednak, że jest ona zbyt mało czuła /warstwa graniczna rozmywała się/ nawet dla jakościowego stwierdzenia występowania lub braku konwekcji. W przypadku barwienia różnych części roztworu trzeba zwrócić szczególną uwagę na spełnienie warunku równej gęstości roztworu zabarwionego i niebarwionego. Niewątpliwie najlepiej do badania występowania konwekcji nadaje się metoda atomów znaczonych. Konwekcyjne przemieszczanie się promienio-

-twórczych atomów znaczonych jest łatwe do wykrycia przy pomocy odpowiednich detektorów promieniowania. Zmiany gęstości wywołane zmianami składu izotopowego są zwykle niewielkie, tak, że warunek stałej gęstości roztworu w całej objętości roztworu jest spełniony.

Izotop stosowany w doświadczeniach powinien mieć wystarczająco długi półokres rozpadu /na tyle długi, aby w czasie trwania doświadczenia aktywność roztworu nie spadła poniżej wartości wykrywalnej stosowaną techniką rejestracji/.

Warunek ten spełnia ^{36}Cl , który jest emitерem β^- ($E_{\text{maks}} = 0,716 \text{ MeV}$, $E_{\text{gr}} = 0,26 \text{ MeV}$, zasięg maksymalny w wodzie $0,292 \text{ cm}$ i $t_{1/2} = 4 \cdot 10^5 \text{ lat}$ ^{58/}) ^{36}Cl jest dostępny w postaci chlorku sodu. Metodyka jego rejestracji jest dokładnie opracowana^{59/}.

Układ pomiarowy, w którym prowadzono doświadczenia był odpowiednio zmodyfikowanym układem stosowanym w metodzie elektrotermodyfuzyjnej. Schemat naczynka kapilarnego przedstawiono na rys.8.1. W szlifach naczynka, w górnym i w dolnym zbiorniczku umieszczone były okienkowe liczniki Geigera-Müllera. Okienka tych liczników wykonane były z miki o grubości $2,5 \text{ mg/cm}^2$. Liczniki G-M miały niski bieg własny /10-20 imp/min/, co umożliwiało określanie niewielkich przyrostów liczby zliczeń. Punkty pracy liczników ustalano standartową metodą^{59/}. Schemat aparatury elektronicznej używanej do pomiaru liczby zliczeń przedstawiono na rys.8.2. W górnym i w dolnym zbiorniczku zapasowym umieszczono mieszadełka magnetyczne. Mieszanie roztworów w zbiorniczkach zapasowych miało na celu wyeliminowanie przestrzennych niejednorodności w rozmieszczeniu aktywności w objętości

zbiorniczka zapasowego tak, żeby roztwór wchodzący z powrotem do kapilary miał aktywność równą średniej dla całego zbiorniczka.

Promień kapilary wyznaczano przez ważenie rtęci, którą wypełniano kapilarę do różnych poziomów. Podobnie wyznaczano objętość zbiorniczków zapasowych.

Naczynko pomiarowe było wypełnione roztworem chlorku sodu znakowanym ^{36}Cl do określonego poziomu w kapilarze przez dolny przewód. Po zamknięciu dolnego kranu pozostała część kapilary i górny zbiorniczek zapasowy była napełniona roztworem nieaktywnym przy pomocy strzykawki z igłą /starano się nie mieszać roztworu aktywnego i nieaktywnego/. Po wypełnieniu naczynka, górny zbiorniczek zamykano licznikiem G-M i po zamknięciu górnego kranu włączano: obieg z wodą chłodzącą z termostatu i ^{mieszanie} roztworu w obu zbiorniczkach zapasowych. Temperatura wody chłodzącej wynosiła $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Po półgodzinnym mieszaniu i termostatowaniu wykonywano kontrolny pomiar aktywności cieczy w górnym i w dolnym zbiorniczku. Pomiar aktywności trwał zawsze 10 min. Następnie przez naczynko kapilarne przepuszczano zmienny prąd elektryczny /sieciowy/ o znanej mocy i mierzono zmiany aktywności roztworu w górnym i w dolnym zbiorniczku w zależności od mocy i od czasu.

Ta część aparatury, w której znajdował ^{się} (lub w wyniku uszkodzenia mógł znaleźć się) izotop umieszczona była w komorze rękawicowej.

Właściwe doświadczenia zostały poprzedzone doświadczeniami wstępnymi, w których używano naczynka o nieco innym układzie. Różnica polegała na tym, że roztworów w górnym i w dolnym zbiorniczku nie mieszano i liczniki umieszczone były w odległości 2 mm lub 10 mm od wylotu kapilary.

Na wykresach 8.3 i 8.4 przedstawiono zmiany aktywności roztworu w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy prądu przepuszczanego przez układ. Zmiany aktywności w przypadku, gdy przez układ przepuszczany jest prąd są znacznie większe aniżeli w przypadku, gdy przez układ prąd nie płynie. Wyniki pomiarów wstępnych pozwalają przypuszczać zatem, że przepuszczanie prądu zmiennego przez układ wywołuje konwekcję. Ponieważ w pomiarach tych liczba zliczeń górnego licznika jest wielkością uśrednioną w tym sensie, że mają w niej udział objętości roztworu o różnej aktywności właściwej /aktywność właściwa roztworu w górnej części kapilary jest inna, aniżeli aktywność właściwa roztworu w różnych częściach górnego zbiorniczka zapasowego - brak wymieszania/, to w tym przypadku niemożliwy jest ilościowy opis konwekcyjnego przenoszenia izotopu. Opis ilościowy konwekcyjnego przenoszenia izotopu można podać dla grupy pomiarów właściwych tzn. tych, w których roztwory w górnym i w dolnym zbiorniczku mieszano. W pomiarach tych zmiany aktywności mierzone licznikami G-M pochodzą od zmian aktywności roztworu w całej objętości zapasowej zbiorniczka /zakładamy zupełne wymieszanie cieczy w zbiorniczku/ i ponieważ liczniki G-M są umieszczone w dużej odległości od wylotu kapilary /około 4 razy większej aniżeli maksymalny zasięg cząstek β^- /, aktywność pochodząca od części roztworu w kapilarze w pobliżu jej wylotu do górnego i dolnego zbiorniczka nie wpływa na liczbę zliczeń rejestrowanych przez liczniki.

Wyniki pomiarów dla różnych mocy prądu zmiennego i różnych odległości poziomemu roztworu aktywnego od wylotu kapilary

przedstawiono na wykresach /8.5/ - /8.11/.

W miarę wzrostu mocy prądu zmiennego wydzielanej w układzie obserwuje się wzrost szybkości przyrostu aktywności cieczy w górnym zbiorniku zapasowym. W tabelach /8.1/ i /8.2/ przedstawiono średnią szybkość przyrostu aktywności w górnym zbiorniku zapasowym w zależności od mocy prądu. Widać stąd, że ze wzrostem mocy rośnie szybkość przyrostu aktywności. Przedstawione wyniki doświadczalne pozwalają przypuszczać, że w układzie w przypadku przepuszczania prądu zmiennego występuje konwekcja. Sprawdzenie słuszności tego przypuszczenia opierać się musi na porównaniu wyników doświadczalnych z obliczonymi teoretycznie, co zostanie poniżej wykonane. Obliczenia zostaną poprzedzone krótkim opisem teorii fenomenologicznej metody elektrotermodyfuzyjnej.

Teoria fenomenologiczna dla rozważanego układu została przedstawiona w pracach^{56/,57/}, tutaj pozostaje ją z odpowiednimi modyfikacjami zastosować:

Rozkład temperatury w kapilarze wynika z prawa zachowania energii dla omawianego układu /symetria cylindryczna/:

$$\frac{\partial(\rho c)}{\partial t} = - \operatorname{div} J_q + \sigma_q \quad /8.8/$$

gdzie:

$$\sigma_q = \frac{k M}{V} = \chi k \frac{U^2}{h_0^2} \quad - \text{ jest ilością}$$

ciepła w cal wydzielaną w jednostce objętości i w jednostce czasu, M - moc całkowita prądu elektrycznego, V - objętość układu, $k = 0,24$, U - napięcie prądu zmiennego, h_0 - wysokość kapilary, χ - przewodnictwo właściwe elektrolitu

$$i \quad j_q = -\lambda \frac{dT}{dr} \quad /8.9/$$

Dla χ i λ niezależnych od temperatury i odpowiednich warunków brzegowych:

$$r = 0 \quad T = T_m \quad /8.10/$$

$$r = r_0 \quad T = T_1 \quad /8.11/$$

rozkład temperatury w kapilarze ma postać:

$$T = T_1 + \frac{k}{4\lambda} \frac{M}{V} (r_0^2 - r^2) \quad /8.12/$$

różnica temperatur między środkiem kapilary i ścianką dana jest przez:

$$T_m - T_1 = \frac{k}{4\lambda} \frac{M}{V} r_0^2 = \frac{k}{4\lambda} \frac{M}{4\pi h_0} \quad /8.13/$$

i gradient temperatury określony jest zależnością:

$$\frac{dT}{dr} = -\frac{k}{2\lambda} \frac{M}{V} r \quad /8.14/$$

Pole prędkości konwekcji dla stanu stacjonarnego można obliczyć z równania Naviera-Stokesa

$$\rho \frac{dv}{dt} = -g\rho - \text{grad } p + \mu \nabla^2 v \quad 8.15/$$

dla odpowiednich warunków brzegowych:

$$v_z = 0 \quad \text{dla } r = r_0 \quad /8.16/$$

$$v_2 = c \quad c < \infty \quad \text{dla } r = 0 \quad /8.17/$$

$$2\pi \int_0^{r_0} r v_2 dr = 0 \quad /8.18/$$

Warunek /8.18/ oznacza, że całkowity przepływ przez poprzeczny przekrój kapilary musi być równy zeru.

Pole prędkości konwekcji dane jest przez:

$$v_2 = K \left(\frac{1}{32} r^4 - \frac{1}{24} r_0^2 r^2 + \frac{1}{96} r_0^4 \right) \quad /8.19/$$

gdzie:

$$K = \frac{g \alpha}{\mu} \frac{5g}{2\lambda} = \frac{g \alpha}{2\mu} \frac{k x U^2}{2 h_0^2} \quad /8.20/$$

Sredni przepływ cieczy w górę dany jest przez zależność:

$$I^+ = 2\pi \int_0^{r'} r v_2 dr \quad /8.21/$$

gdzie: $r' = \frac{r_0}{\sqrt{3}}$ jest miejscem gdzie $v_2 = 0$.

Po podstawieniu odpowiednich wartości do /8.21/ i wycałkowaniu otrzymujemy:

$$I^+ = \frac{\pi r_0^6 K}{2^3 3^3} = \frac{1}{1296} \frac{k \alpha g M r_0^4}{\lambda \mu h_0} \quad /8.22/$$

Osobnym zagadnieniem nie rozpatrywanym przez opisaną wyżej teorię fenomenologiczną jest transport izotopu poprzez kapilarę do górnego i dolnego zbiorniczka zapasowego i obliczenie zmian aktywności w tych zbiorniczkach.

Prawo zachowania masy dla izotopu /którego stężenie oznaczamy przez c / w kapilarze ma postać:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) \quad /8.23/$$

W równaniu /8.23/ nie uwzględniono przepływu termodyfuzyjnego ze względu na to, że interesuje nas układ, w którym maksymalna różnica temperatur ΔT w związku z tym i rozdział termodyfuzyjny/ jest bardzo mała. Rozwiązanie tego równania w ogólnej postaci jest bardzo trudne, gdyż nie ustala się stan stacjonarny i c zależy zarówno od r jak i z . Dlatego zostaną poczynione pewne uproszczenia. Po pierwsze zaniedbane zostanie przepływ dyfuzyjny w kierunku pionowym /jest on mały w porównaniu z transportem konwekcyjnym/. Po drugie proces samodyfuzji w kierunku radialnym będzie rozpatrywany niezależnie od transportu konwekcyjnego.

Rozpatrzmy następujący proces: ciecz o aktywności c zawarta w walcu o promieniu $\frac{r_0}{3}$ zostaje w pewnym momencie czasu umieszczona we współosiowym walcu o promieniu r_0 , przy czym aktywność cieczy w otaczającym przenoszony walec cylindrze jest różna od aktywności cieczy w przenoszonym walcu. Interesować nas będzie jak szybko dzięki samodyfuzji nastąpi wyrównanie aktywności.

Zmiany aktywności w czasie dane są w omawianym przypadku przez:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \right) \quad /8.24/$$

z warunkiem początkowym:

$$c(r, 0) = f(r') \quad \text{gdzie} \quad f(r') = c_0 \quad \text{dla} \quad 0 \leq r' \leq \frac{r_0}{\sqrt{3}} \quad /8.25/$$

$$\text{i} \quad f(r') = c_1 \quad \text{dla} \quad \frac{r_0}{\sqrt{3}} < r' \leq r_0$$

i brzegowym

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 \quad /8.26/$$

gdzie warunek /8.26/ oznacza, że nie ma przepływu izotopu przez ściankę kapilary.

Rozwiązanie równania /8.24/ dla warunków brzegowych /8.25/ i /8.26/ jest znane^{60/} i ma postać:

$$c = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} r' f(r') dr' + \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\frac{D\alpha_m^2 t}{r_0^2}} \frac{J_0\left(\frac{r\alpha_m}{r_0}\right)}{J_0^2(\alpha_m)} \int_0^{r_0} r' f(r') J_1\left(\frac{r'\alpha_m}{r_0}\right) dr' \quad (8.27)$$

gdzie: J_0 i J_1 - są funkcjami Bessela zerowego i pierwszego rzędu i α_m są pierwiastkami równania

$$J_1(\alpha_m) = 0 \quad /8.28/$$

Dla szczególnej postaci warunku początkowego /8.25/ rozwiązanie /8.27/ ma postać (dla $c_1 = 0$):

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{3}} + \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\frac{D\alpha_m^2 t}{r_0^2}} \frac{J_0\left(\frac{r\alpha_m}{r_0}\right)}{J_0^2(\alpha_m)} c_0 \left[r' J_1\left(\frac{\alpha_m r'}{r_0}\right) \right] \Big|_0^{\frac{r_0}{\sqrt{3}}} \quad /8.29/$$

Z /8.27/ lub /8.29/ widać, że istotny udział członu czasowego

związany jest tylko z pierwszym zerem funkcji Bessela I rzędu / $\alpha_1 = 3,83171$ / gdyż już następne drugie zero / $\alpha_2 = 7,01559$ / daje wkład o kilkanaście rzędów niższy^{61/}.

Dla czasu:

$$t = \tau = \frac{r_e^2}{D} \quad /8.30/$$

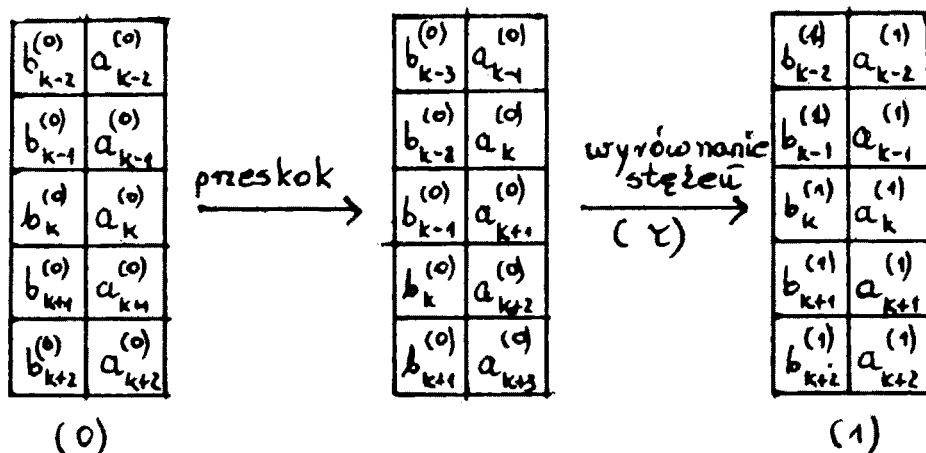
człon czasowy jest rzędu $e^{-10} \cong 10^{-4}$ i stężenie izotopu w obu częściach walca jest wyrównane.

Mając w powyższy sposób wyznaczony czas wyrównywania stężeń izotopu wzdłuż promienia kapilary przyjmijmy, że część objętości kapilary, w której ciecz porusza się w górę, zostaje podzielona na pewną liczbę elementów /których objętość wyznaczona zostanie poniżej/ i na taką samą liczbę elementów zostaje podzielona objętość kapilary, w której ciecz porusza się w dół. Oba rodzaje elementów ponumerowane są od góry przy pomocy liczb całkowitych 0, 1, 2 . . . n. Stężenie izotopu w elementach poruszających się w górę zostaje oznaczone przez a_k , a w poruszających się w dół przez b_k . W czasie $t = t_0$ /brak konwekcji/ mamy

$$a_k^{(0)} = b_k^{(0)} \quad /8.31/$$

Zakładamy, że transport konwekcyjny izotopu z udziałem dyfuzji w kierunku radialnym odbywa się w następujący sposób: element objętości a_{k+1} skokowo zmienia swą $k+1$ -szą pozycję /nie zmieniając aktywności/ na pozycję k i jednocześnie element objętości b_{k-1} zmienia skokowo swą $k-1$ -szą pozycję

na k-tą i pozostają w tej pozycji przez oszacowany poprzednio okres czasu dopóki stężenia się wyrównają. Po wyrównaniu stężeń /upływie czasu τ / obie części cieczy w kapilarze wykonują kolejny skok. Można to przedstawić przy pomocy następującego diagramu:



na którym zobrazowano pierwszy krok.

Objętość elementów jest wyznaczona przez:

$$V_{el} = I^+ \cdot \tau \quad /8.32/$$

a liczba elementów, które poruszają się w górę dana jest przez:

$$n = \frac{V'}{I^+ \cdot \tau} \quad /8.33/$$

gdzie V' jest objętością tej części kapilary, w której ciecz porusza się w górę.

Zmiany stężenia izotopu dla kolejnych kroków w zbiorniczkach zapasowych dane są przez zależność:

$$C_{L+1} = C_L \left(1 - \frac{I^+ \cdot \tau}{V_T} \right) + a_c^{L+1} \cdot \frac{I^+ \cdot \tau}{V_T} \quad /8.34/$$

dla górnego zbiorniczka

i

$$C_{L+1} = C_L \left(1 - \frac{I^- \cdot \tau}{V_B} \right) + k_m^{L+1} \frac{I^+ \cdot \tau}{V_B} \quad /8.35/$$

dla dolnego zbiorniczka,

przy czym oczywiście

$$I^- = I^+ \quad /8.36/$$

gdzie: I^- przepływ objętościowy w dół.

W /8.34/ i /8.35/ V_T i V_B oznaczają odpowiednio objętości zbiorniczków zapasowych górnego i dolnego. Pierwsze człony w tych równaniach oznaczają zmniejszanie się ilości izotopu wskutek wypływu z tych zbiorniczków elementarnych objętości /odpowiednio b_0 z górnego zbiorniczka i a_n z dolnego zbiorniczka/, a drugie człony oznaczają wzrost lub spadek stężenia izotopu spowodowany wpływaniem elementu objętości o odpowiedniej aktywności. W każdym kroku oczywiście należy przyjąć za b_0 stężenie izotopu w zbiorniczku górnym z poprzedniego kroku i za a_n stężenie izotopu w dolnym zbiorniczku

z poprzedniego kroku.

Wstawienie /8.22/ do /8.33/ i przyjęcie odpowiednich wartości liczbowych daje dla liczby elementów następujący związek:

$$n = \frac{72,37}{M} \quad /8.37/$$

Ponieważ stosowana w doświadczeniach najmniejsza moc miała wartość $0,6W$ to liczba elementów wynosi 121.

Konieczne zatem było użycie maszyny matematycznej i obliczenia dla odpowiedniej ilości kroków zostały wykonane na maszynie Odra 1204.

Obliczenia wykonano dla dwóch modelowych doświadczeń, w których ciecz znakowana była wprowadzona do kapilary na różne wysokości/1 cm i 0,5 cm poniżej wylotu kapilary do górnego zbiorniczka zapasowego/. Obliczone zmiany aktywności zostały przedstawione na wykresach /8.12/ i /8.13/.

Dla porównania z wynikami doświadczalnymi na tych samych wykresach /8.12/ i /8.13/ przedstawiono zmierzone w czasie przyrosty aktywności wraz z wyliczonymi teoretycznie dla tych samych mocy i odległości poziomu cieczy aktywnej od wylotu kapilary, przy czym te ostatnie zostały powiększone o średni przyrost aktywności jaki obserwowany był w układzie bez przepuszczania prądu. Porównanie wykresów wskazuje na dobrą zgodność obliczonych i doświadczalnych wyników. Brak pełnej zgodności wywołany jest zapewne tym, że przy wprowadzaniu cieczy nieaktywnej do kapilary następowało częściowe i nie kontrolowane wymieszanie tej cieczy z cieczą aktywną, co dawało stan początkowy różny od przyjętego w obliczeniach,

Rozdział IX

Dyskusja wyników pracy

Jednym z celów niniejszej pracy było sformułowanie i rozwiązanie zagadnienia stabilności hydrodynamicznej ze względu na swobodną konwekcję w układzie wykazującym polaryzację stężeniową.

W opisie tego układu założono, że jest on izotermiczny oraz zaniedbano krzyżowe współczynniki fenomenologiczne /dyfuzyjne/. Jak wynika z oszacowania podanego w podrozdziale VI.5 warunek izotermiczności jest praktycznie spełniony dla rozważanego układu.

Biorąc pod uwagę fakt, że teoria fenomenologiczna dla procesów transportowych w układach wieloskładnikowych jest znana^{51/} interesujące byłoby rozszerzenie zagadnienia stabilności hydrodynamicznej na takie układy.

W Rozdziale VI sformułowano i rozwiązano postawiony problem stabilności trzema metodami: przy pomocy liniowej teorii stabilności, metodą potencjału lokalnego i przy pomocy ogólnych warunków stabilności Prigogine'a i Glansdorffa. Rozwiązania uzyskane wymienionymi metodami wskazują, że stabilność układu jest określona przez aktualną dla układu wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha. Dla wartości tej liczby mniejszych od pewnej wartości, nazwanej krytyczną, układ jest stabilny /nie występuje konwekcja/, natomiast dla wartości większych od krytycznej - niestabilny / występuje konwekcja /. Wartości liczbowe krytycznej liczby Rayleigha uzyskane tymi metodami są w dobrej zgodności. Najniższą wartość uzyskano

przy pomocy liniowej teorii stabilności. Ta metoda wydaje się być w opisanym tutaj przypadku najbardziej efektywna, gdyż samo zagadnienie stabilności daje się rozwiązać analitycznie. W dwóch pozostałych metodach zakłada się na początku użycie metod przybliżonych rachunku wariacyjnego. Założenie to rozszerza możliwości stosowania zarówno metody potencjału lokalnego, jak i ogólnych warunków stabilności Prigogine'a i Glansdorffa do nieliniowych problemów stabilności. W metodzie potencjału lokalnego przy uwzględnianiu efektów nieliniowych powstają trudności rachunkowe przy przedstawieniu zaburzenia jako superpozycji założonych zaburzeń /normal modes/^{17/}. Problem uwzględnienia członów nieliniowych w tej metodzie pozostaje otwarty, niemniej sama metoda uwzględnienia tych efektów nie wyklucza, tak jak to jest w przypadku liniowej teorii stabilności.

Trudności z członami nieliniowymi nie powinny pojawiać się w przypadku stosowania ogólnych kryteriów stabilności Prigogine'a i Glansdorffa. Z uwagi na to, że ta metoda jest szczególnym przypadkiem tzw. drugiej metody Lapunowa stwarza to możliwość wykorzystania znanych już zastosowań tej ogólnej metody w zagadnieniach stabilności termodynamicznej i hydrodynamicznej. Wydaje się, że metoda ta pozwoli rozstrzygnąć na przykład otwarty dotąd problem przejścia ruchu laminarnego w turbulentny w przypadku płaskiego przepływu Poiseuille'a^{11/} Ponieważ w Rozdziale VI problem stabilności był sformułowany w postaci liniowej te szerokie możliwości drugiej metody Lapunowa nie zostały wykorzystane.

W pracy tej pokazano, że problem stabilności w układach wykazujących polaryzację stężeniową jest przywiedlny do problemu

Benarda. Fakt ten jest niewątpliwie wywołany formalną identycznością praw Ficka i Fourriera, które były używane do opisu procesów transportowych w obu wymienionych przypadkach. Formalna identyczność obu tych problemów /a także problemu stabilności w warstwie cieczy z absorbcją gazu/ pozwoliła na wykorzystanie obliczeń numerycznych znanych w literaturze dla problemu Benarda bez potrzeby przeprowadzania dodatkowych.

Należy tutaj zwrócić uwagę na fakt, że w Rozdziale VI /a także w Rozdziale VII/ w prawie zachowania pędu założono, że stan stabilny jest stanem bezkonwekcyjnym. W rzeczywistości jednak, z powodu przepływu jednego ze składników /dla którego układ jest otwarty/ składowa prędkości barycentrycznej w kierunku x_3 jest różna od zera. To różni rozważany tutaj układ od układu w klasycznym problemie Benarda.

Wartość prędkości barycentrycznej jest określona przez gęstość prądu elektrycznego. Dla stosowanych w Rozdziale VI gęstości prądu elektrycznego jest ona bardzo mała /rzędu 10^{-5} cm/sec/. Założenie o znikaniu prędkości barycentrycznej /a więc i prędkości dyfuzji wyróżnionego składnika/ sprowadza prawo zachowania pędu do równania Naviera-Stokesa dla układu jednoskładnikowego. W takim ujęciu średnią prędkość roztworu można identyfikować z kolektywną prędkością wszystkich składników mieszaniny. Uwzględnienie prędkości dyfuzji składników prowadzi do modyfikacji prawa zachowania pędu, w którym występują cząstkowe tensory naprężeń dla poszczególnych składników roztworu^{62/} i oprócz sumarycznego tensora ciśnienia pojawia się człon z prędkościami dyfuzji wszystkich składników roztworu^{62/,63/}.

Podobne do wprowadzonego w niniejszej pracy uproszczenia w prawie zachowania pędu zostały wprowadzone w problemie stabilności w warstwie cieczy z absorbcją gazu opisane w Rozdziale III.2. Opisane uproszczenie pozwala w rozważanych w tej pracy zagadnieniach na założenie identycznych warunków brzegowych dla zaburzeń prędkości, jak w przypadku problemu Benarda.

Warto jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że technika pomiarowa do wyznaczania wartości krytycznej zmodyfikowanej liczby Rayleigha jest w przypadku opisywanego problemu znacznie prostsza aniżeli w problemie Benarda i problemie stabilności w warstwie cieczy z absorbcją gazu. Dla tego ostatniego problemu ustalenie profilu gęstości jest dość trudne, ze względu na brak stacjonarności. Opisywany w tej pracy problem jest wolny od tych niedogodności. Stwarza to możliwość używania tej samej techniki pomiarowej w badaniach nad stabilnością w bardziej skomplikowanych układach np. gdy gradient gęstości jest wywołany zarówno gradientem stężenia, jak i gradientem temperatury, czy też w przypadku, gdy oprócz tych dwóch gradientów wymusza się w warstwie jeszcze przepływ hydrodynamiczny.

Autorowi niniejszej pracy nie udało się znaleźć w literaturze rozwiązania sformułowanego w Rozdziale VI zagadnienia stabilności.

Ze względu na problematykę poszukiwania literaturowe koncentrowały się wokół prac teoretycznych i doświadczalnych dotyczących elektrolizy z przenoszeniem jonów metalu z anody na katodę. W literaturze dotyczącej teorii procesu przenoszenia jonów przez roztwór nie rozpatruje się na ogół pochodzenia i warunków w jakich powstaje przenoszenie konwekcyjne. Uwaga

ta dotyczy w szczególności Lewicza^{64/}, Agara^{65/}, Chołpanowa^{66/}, Matsuda^{67/}, Grischera, Mattesa i Brauna^{68/}. Autorzy ci w cytowanych pracach przyjmują pole prędkości konwekcji za dane nie badając przyczyn jego powstania.

Autorowi niniejszej pracy udało się znaleźć zaledwie kilka prac dotyczących konwekcyjnego przenoszenia jonów w układach o interesującej ze względu na problem stabilności geometrii. Prace Fenecha i Tobiasa^{69/} oraz Wragga^{70/} dotyczą wprawdzie konwekcyjnego przenoszenia jonów między dwoma płaskimi równoległymi i poziomymi elektrodami, ale odległość między elektrodami jest bardzo duża /1 cm - 16 cm - Fenech i Tobias, 5 cm i więcej Wragg/. Ponadto badacze ci używali komórki elektrolitycznej z porowatą przegrodą, co zniekształcało prąd konwekcyjny. Pomiarzy prowadzone w takich układach nie mogły prowadzić do stwierdzenia wystąpienia przejścia od stanu bezkonwekcyjnego do stanu, w którym występuje konwekcja, gdyż od razu na początku doświadczenia musiała w takim układzie pojawić ^{się} konwekcja.

Fedorowa i Chaczaturian^{71/} obserwowali metodami optycznymi prąd konwekcyjny powstający przy anodowym rozpuszczaniu miedzi w czasie elektrolizy wodnego roztworu siarczanu miedzi. Używany przez nich układ składał się z poziomej anody w postaci spiralki i płaskiej poziomej katody. Autorzy ci w cytowanej pracy stwierdzają, że próba zastosowania w charakterze anody poziomej płytki nie doprowadziła do oczekiwanych wyników ze względu na to, że jej powierzchnia utrudniała ruch przepływów konwekcyjnych w dowolnych kierunkach. Pojawienie się i inwersję prądu konwekcyjnego w roztworze autorzy ci wyjaśniają efektami cieplnymi procesów elektrodowych, bez uwzględniania zmian stężenia elektrolitu wokół anody i katody. Wydaje się

natomiast, że właśnie zmiany stężenia elektrolitu są przyczyną zarówno powstania przepływu konwekcyjnego jak i jego inwersji.

Cytowane wyżej prace wyczerpują listę znanych autorowi prac doświadczalnych, w których możnaby się spodziewać informacji dotyczących sformułowanego w Rozdziale VI zagadnienia stabilności.

Drugim zadaniem do rozwiązania w ramach niniejszej pracy było sformułowanie i rozwiązanie problemu stabilności w warstwie cieczy, gdy gradient gęstości wywołany jest równocześnie gradientem stężenia i gradientem temperatury.

W opisie procesów transportowych w tym przypadku zaniebano efekt termodyfuzyjny. Jak pokazano w pracach^{72/ 75/} efekt ten odgrywa istotną rolę w przypadku problemu Benarda w układzie dwuskładnikowym. Gradient gęstości w tym przypadku wywołany jest nie tylko gradientem temperatury, ale także gradientem stężenia, wytwarzanym przez termodyfuzję. Jak pokazali Legros i Platten^{74/,75/} istotny jest w tym przypadku znak współczynnika Soreta. Dla współczynnika Soreta mniejszego od zera /składnik cięższy gromadzi się w miejscach o wyższej temperaturze/ przejście przez stan marginalny ma charakter periodyczny /nie jest spełniona zasada zmiany stabilności/. W odwrotnym przypadku /składnik cięższy gromadzi się w miejscach o wyższej temperaturze/ przejście przez stan marginalny ma charakter aperiodyczny /zasada zmiany stabilności jest spełniona/.

Jeśli współczynnik Soreta jest mniejszy od zera należałoby się spodziewać stabilizującego wpływu rozdziału termodyfuzyjnego na stabilność układu. Fakt ten był istotnie obserwowany

doświadczalnie przez Legros^{73/, 74/}

W przypadku dodatniego współczynnika Soreta obliczenia numeryczne wykazały^{74/,75/}, że komórka konwekcyjna może obejmować całą warstwę roztworu. Ponadto ze względu na dużą różnicę w czasach relaksacji dla termodyfuzji i konwekcji / τ (termodyf) \gg τ (kon) konwekcja może niszczyć powstający gradient stężenia, zanim zdąży on uzyskać swój destabilizujący wpływ, Te przyczyny zdaniem cytowanych autorów powodują, że nie obserwowali oni w doświadczeniach destabilizującego wpływu rozdziału termodyfuzyjnego na stabilność układu.

W Rozdziale VII niniejszej pracy zanedbano wpływ rozdziału termodyfuzyjnego na stabilność układu. Pokazano, że jest to uzasadnione wtedy, gdy stosunek przykładanej różnicy temperatur do różnicy potencjałów jest odpowiednio mały /mniejszy niż 10^2 °C/V/.

W doświadczeniach stosunek ten można zmieniać oczywiście w szerokich granicach. Niniejsza praca obejmuje zatem tylko pewien graniczny zakres. Można doświadczalnie zrealizować sytuację, gdy wpływ rozdziału termodyfuzyjnego /oboko rozszerzalności termicznej/ będzie dominujący. Tak będzie wtedy, gdy różnica temperatur przykładana na ścianki układu będzie odpowiednio duża, natomiast mała będzie różnica potencjałów.

W zagadnieniu stabilności opisanym w Rozdziale VII rozpatrzono dwa przypadki zależności temperatury od współrzędnej: liniową i paraboliczną.

Dla liniowego profilu temperatury pokazano, że sformułowany problem stabilności jest przywiedlny do problemu Benarda i problemu sformułowanego w Rozdziale VI, jeśli klasyczną liczbę Rayleigha uzupełnić dodatkowym członem związanym z gra-

-dientem stężenia. W tym przypadku przejście przez stan marginalny ma charakter aperiodyczny /spełniona jest zasada zmiany stabilności/.

Podobny problem rozpatrywany był w pracach^{76/,77/}, gdzie gradient stężenia był wytwarzany w procesie zwykłej dyfuzji. W cytowanych pracach rozpatrzono przypadek stabilizującego udziału gradientu stężenia /substancja cięższa dyfunduje od dołu.

Procedura matematyczna stosowana w liniowej teorii stabilności nie uwzględnia czasów relaksacji dla pól stężenia i temperatury. Różnica ta może wywołać /podobnie jak w przypadku problemu Benarda w roztworze dwuskładnikowym/ wystąpienie niestabilności przy niższych od oczekiwanej wartościach zmodyfikowanej liczby Rayleigha. W ten sposób można wyjaśnić sugestię Veronisa^{76/} o wystąpieniu podkrytycznych niestabilności w przypadku układu, gdzie gradient gęstości jest wywołany gradientem stężenia i gradientem temperatury, gdyż jak wykazał Sani^{78/} w klasycznym problemie Benarda nie istnieją żadne podkrytyczne niestabilności /najmniejsza wartość liczby Rayleigha, która dopuszcza nie zerowe rozwiązania na zaburzenia prędkości jest równa wartości krytycznej /około 1707/. Problem stabilności sformułowany w niniejszej pracy, a także problem rozważany przez Veronisa^{76/} są formalnie identyczne z problemem Benarda. Wynik uzyskany przez Saniego obejmuje zatem oba opisane problemy.

W przypadku parabolicznego profilu temperatury pokazano, że sformułowany problem stabilności jest przywiedlny do problemu Taylora. Pozwoliło to na wykorzystanie obliczeń przeprowadzonych dla tego problemu bez potrzeby przeprowadzania własnych.

Niewątpliwie najciekawszym jest w tym przypadku wniosek o stabilizującym wpływie wzrostu mocy prądu zmiennego. Do analogicznego wniosku można dojść w przypadku problemu stabilności opisanego przez Deblera^{27/} w warstwie cieczy, w której wytworzony jest tylko paraboliczny profil temperatury. Doświadczalne zbadanie słuszności tego wniosku byłoby bardzo ciekawe.

Ostatnim zadaniem sformułowanym do rozwiązania w ramach niniejszej pracy było sprawdzenie sugestii o możliwości sformułowania zagadnienia stabilności ze względu na swobodną konwekcję w układach, gdzie składowa gradientu gęstości w kierunku prostopadłym do pola grawitacyjnego jest różna od zera.

W Rozdziale VIII pokazano teoretycznie i potwierdzono doświadczalnie na przykładzie metody elektrotermodyfuzyjnej, że sugestie takie są fałszywe. W opisanych warunkach w układzie musi zawsze wystąpić konwekcja. Wniosek ten wskazuje, że teoria fenomenologiczna metody elektrotermodyfuzyjnej^{51/, 55/, 56/, 57/} jest słuszna w zakresie od najmniejszych mocy prądu, aż do mocy, przy których laminarny profil konwekcji przejdzie w turbulentny.

Rozdział X

Zestawienie wyników

Poniżej przedstawione zostaną najważniejsze wyniki osiągnięte w niniejszej pracy.

X.1. Zagadnienie stabilności w układach z polaryzacją stężeniową

- 1/ Wychodząc z ogólnych równań termodynamiki procesów nieodwracalnych wyprowadzono prawo zachowania masy dla rozważanego układu /równanie 6.14/. Prawo to doprowadzono do postaci drugiego prawa Fická /równanie 6.17/. Prawo zachowania pędu przyjęto w postaci równania Naviera-Stokesa /równanie 6.25/.
 - 2/ Sformułowano problem stabilności hydrodynamicznej ze względu na swobodną konwekcję w rozważanym układzie,
 - 3/ Sformułowany problem stabilności rozwiązano trzema metodami
 - a/ przy pomocy liniowej teorii stabilności,
 - b/ metodą potencjału lokalnego termodynamiki procesów nieodwracalnych,
 - c/ przy pomocy ogólnych warunków stabilności Prigogine'a i Glansdorffa.
- ad. a/
- I. Równania wyjściowe dla rozważanego tutaj problemu doprowadzono do postaci formalnie identycznej z odpowiednimi równaniami dla klasycznego problemu Benarda.

- II. Wykazano, że przejście od stanu stabilnego do stanu niestabilnego ma charakter aperiodyczny, tzn., że spełniona jest zasada zmiany stabilności.
- III. Pokazano, że stabilność układu określona jest przez aktualną dla układu wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha. Liczba ta jest określona zależnością /6.45/.
- IV. Korzystając ze znanych dla problemu Benarda wyników pokazano, że wartość krytyczna zmodyfikowanej liczby Rayleigha wynosi 1707,762.

ad b/

- I. Korzystając z ogólnej procedury metody wyprowadzono odpowiednią postać potencjału ^{lokalnego} dla rozważanego układu /równania /6.80/, /6.81/ i /6.82/.
- II. Korzystając z analogii z problemem Benarda wykazano, że stabilność układu jest określona przez wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha, określonej przez /6.111/.
- III. Przy użyciu metody Ritza obliczono wartość krytyczną zmodyfikowanej liczby Rayleigha. Dla przyjętych postaci funkcji próbnych /formalnie identycznych z odpowiednimi funkcjami dla problemu Benarda/ otrzymano wartość krytyczną zmodyfikowanej liczby Rayleigha równą 1750.

ad c/

- I. Wyprowadzono warunki stabilności hydrodynamicznej

i termodynamicznej dla rozważanego tutaj układu. Mają one postać nierówności /6.130/ i /6.140/. Otrzymane postacie są analogiczne do odpowiednich warunków stabilności dla problemu Benarda.

II. Korzystając z podanych w literaturze obliczeń otrzymano wartości krytyczne zmodyfikowanej liczby Rayleigha

$$R_c = 1707,94 \quad \text{i} \quad R_c = 1812,8.$$

Pierwszą z tych wartości otrzymuje się metodą eliminacji zaburzenia stężenia, a drugą metodą "swobodnego minimum".

- 4/ Na przykładzie układu wodny rozcieńczony roztwór siarczanu miedzi - miedziane elektrody, potwierdzono doświadczalnie występowanie przejścia od stanu stabilnego /brak konwekcji/ do stanu niestabilnego /występowanie konwekcji/. /Rysunki 6.3, 6.4 i 6.5/.
- 5/ Wyznaczono doświadczalnie wartość krytyczną zmodyfikowanej liczby Rayleigha dla stężeń siarczanu miedzi w zakresie od 10^{-3} do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l i dla odległości między elektrodami w zakresie od $6,2 \cdot 10^{-2}$ do $10,7 \cdot 10^{-2}$ cm. Wyniki przedstawiono w Tabeli 7.2. Średnia wartość krytyczna dla wszystkich pomiarów wynosi 1132 ± 210 . Wydaje się, że zaniżona w stosunku do wyliczonej teoretycznie wartość krytyczna wywołana jest nierównomiernym rozkładem gęstości prądu na powierzchni elektrod.

X.2. Zagadnienie stabilności w układach z polaryzacją stężeńiową i polem temperatury

- 1/ Sformułowano zagadnienie stabilności hydrodynamicznej ze względu na swobodną konwekcję w rozważanym układzie. W odpowiednich równaniach zaniedbano udział rozdziału termodyfuzyjnego w gradiencie gęstości. Jak wykazano, powyższe założenie jest słuszne dla stosunku wytwarzanej różnicy temperatury do przykładowej różnicy potencjałów nie przekraczającej 10^2 .
- 2/ Rozpatrzono dwa przypadki zależności temperatury od współrzędnej w układzie:
 - a/ zależność liniowa
 - b/ zależność paraboliczna.
- 3/ Sformułowane zagadnienie stabilności rozwiązano metodą liniowej teorii stabilności.
- 4/ Dla przypadku liniowej zależności temperatury od współrzędnej pokazano, że stabilność układu określona jest przez aktualną dla układu wartość zmodyfikowanej liczby Rayleigha. Zmodyfikowana liczba Rayleigha jest w tym przypadku określona zależnością /7.54/.
- 5/ Wykazano formalną identyczność problemu stabilności z liniowym profilem temperatury do problemu Benarda i korzystając z wyników dla tego ostatniego problemu pokazano, że wartość krytyczna zmodyfikowanej liczby Rayleigha wynosi 1707,762.
- 6/ Dla przypadku parabolicznej zależności temperatury od współrzędnej pokazano, że stabilność układu jest określona przez aktualną wartość zmodyfikowanej

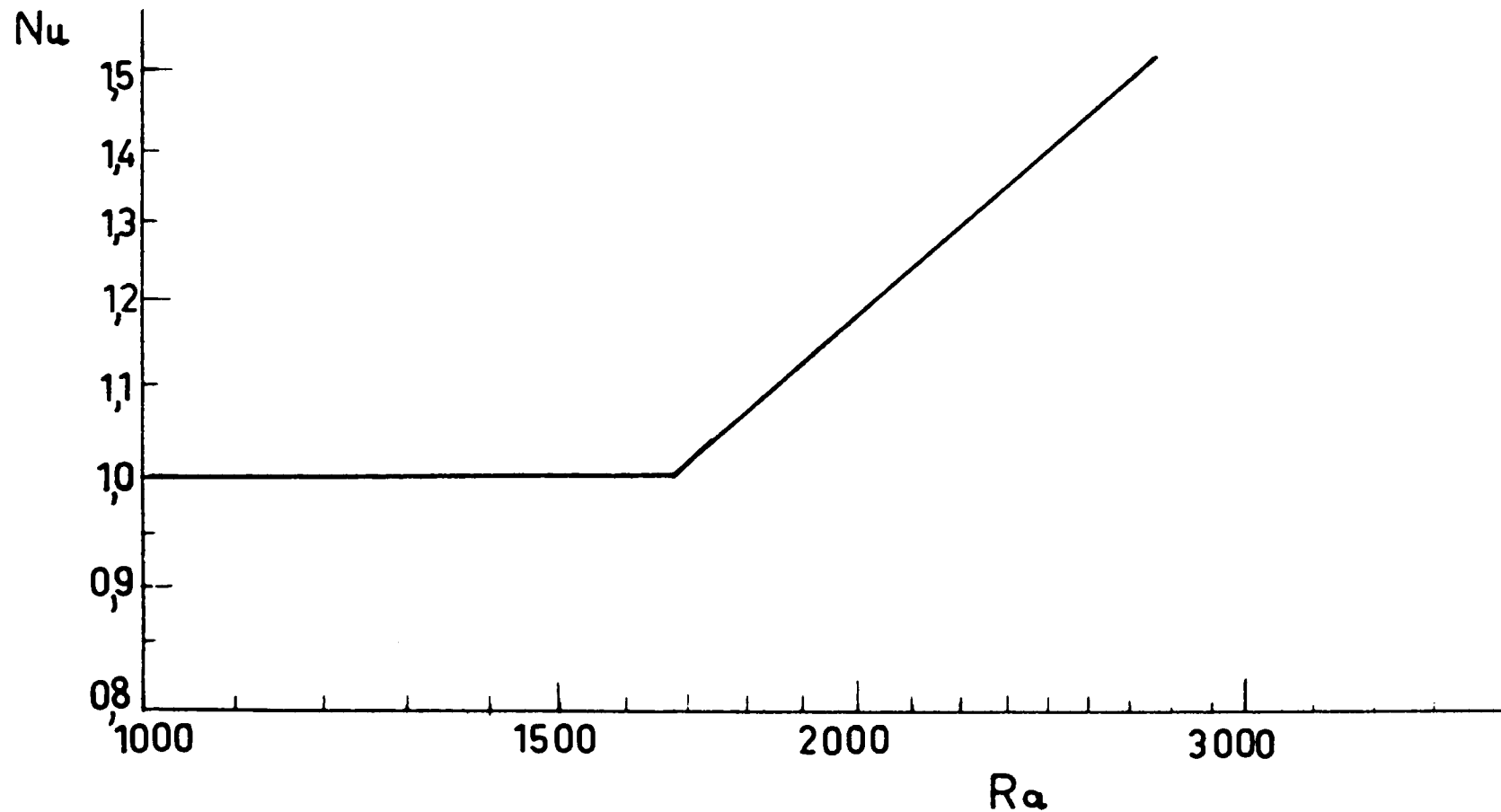
liczby Rayleigha, określonej zależnością /7.58/.

- 7/ Korzystając z obliczeń podanych w literaturze wykazano, że wartość krytyczna zmodyfikowanej liczby Rayleigha zależy od parametru α' /który zależy od położenia minimum gęstości/. Zależność tę przedstawiono w Tabeli 7.1.
- 8/ Przedyskutowano wpływ trzech niezależnych czynników /różnicy stężeń, różnicy temperatury przykładanej na ścianki i ciepła Joule'a wydzielanego w układzie/ na stabilność układu.

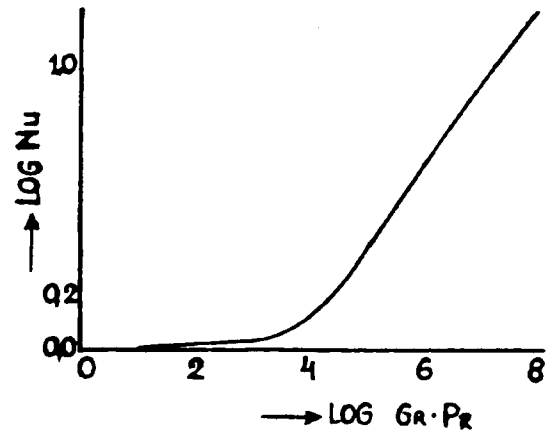
X.3. Stabilność hydrodynamiczna w metodzie elektrotermodyfuzyjnej

- 1/ Wykazano ogólnie dla układów ciekłych, że istnienie w układzie składowej gradientu gęstości prostopadłej do pola grawitacyjnego wywołuje pojawienie się swobodnej konwekcji.
- 2/ Na przykładzie metody elektrotermodyfuzyjnej potwierdzono doświadczalnie występowanie konwekcji dla małych mocy wydzielanych w układzie /Rysunki 8.3-8.11/.
Tabele 8.1/, 8.2/
W tym celu użyto metody atomów znaczonych /roztwór chlorku sodu znakowany ^{36}Cl / w odpowiednio zmodyfikowanym naczynku kapilarnym pozwalającym na bezpośrednie pomiary aktywności /Rysunek 8.1/.
- 3/ Celem porównania opracowano model konwekcyjnego przepływu izotopu w kapilarze z uwzględnieniem samodyfuzji w kierunku radialnym, który pozwolił na obliczenie numeryczne zmian aktywności w obu zbiorniczkach zapasowych.

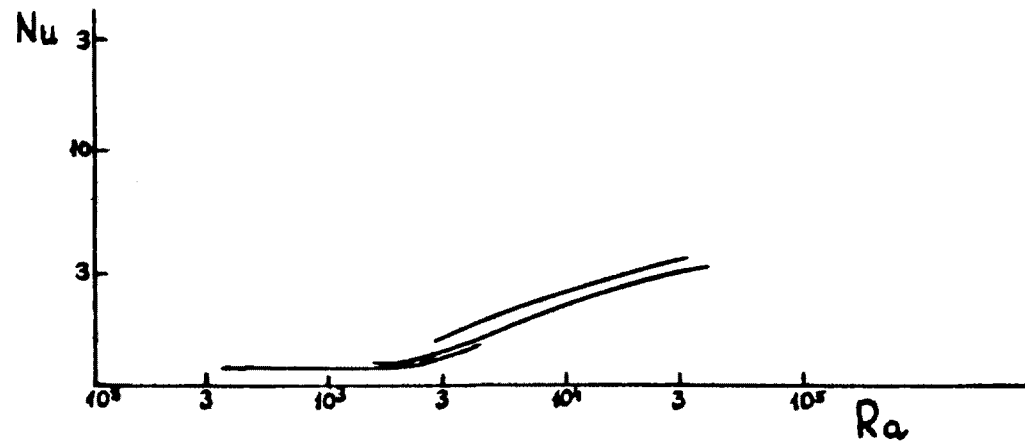
- 4/ Dla porównania wyniki obliczeń i wyniki doświadczalne przedstawiono na Rysunkach /8.12/ - /8.13/.
Zaobserwowaną dobrą zgodność wyników obliczonych teoretycznie z otrzymanymi doświadczalnie, co pozwala na potwierdzenie występowania konwekcji w kapilarze.



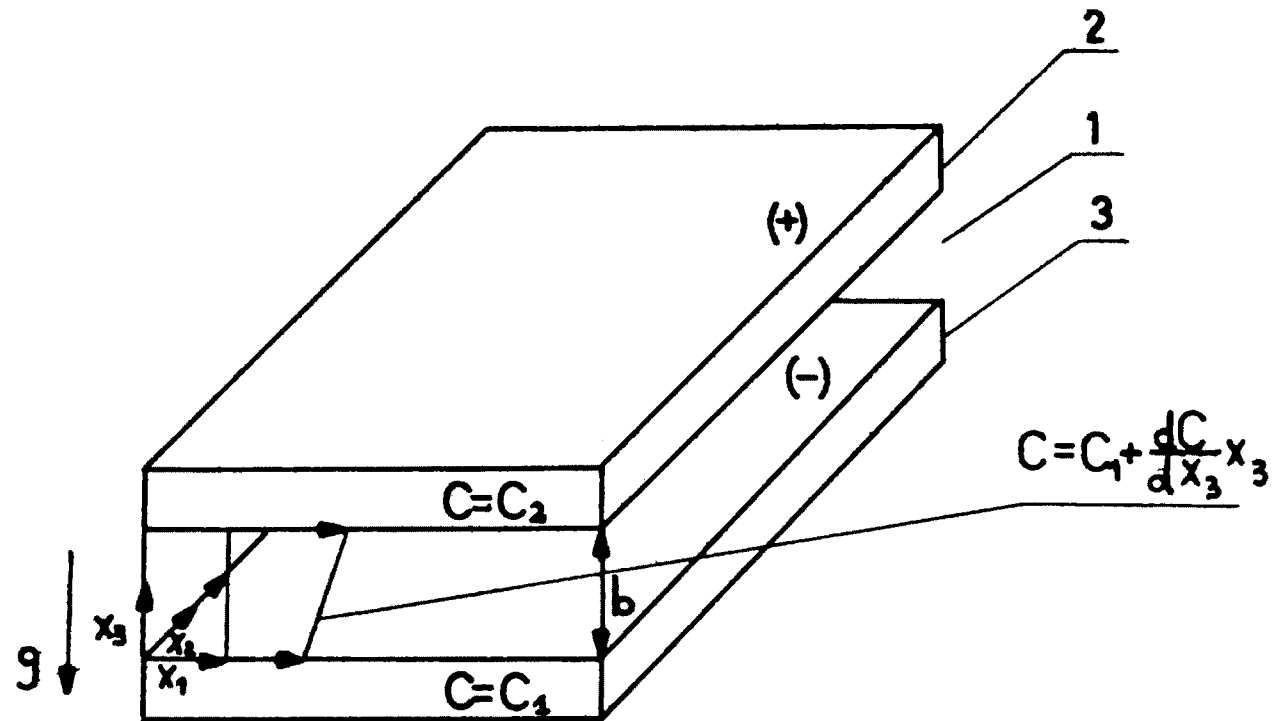
Rys.4.1. Zależność liczby Nusselta od liczby Rayleigha, w przypadku poziomej warstwy cieczy; gradient temperatury skierowany pionowo. /S.Chandrasekhar "Hydrodynamic and Hydromagnetic stability" str.69/.



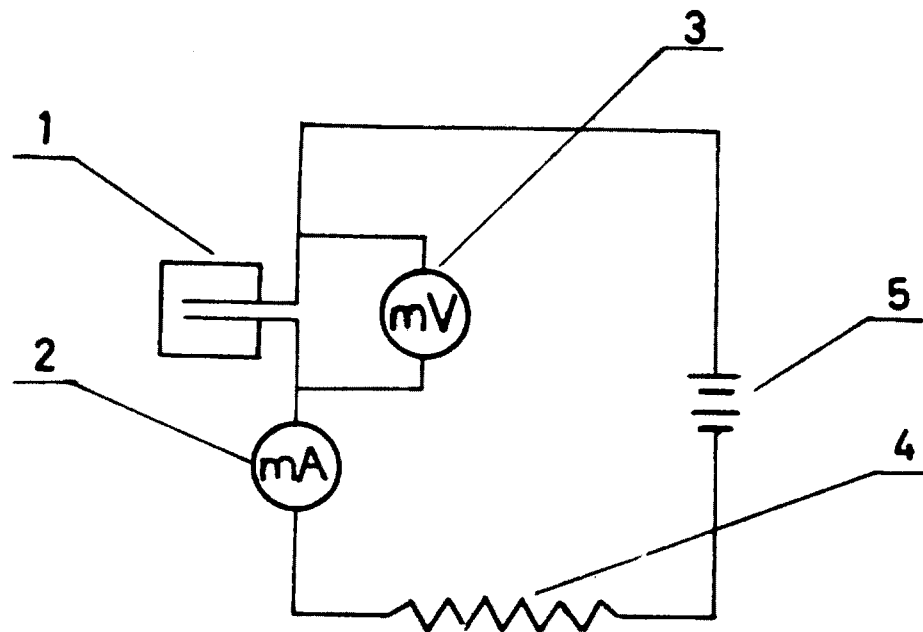
Rys.4.2. Zależność liczby Nusselta od liczby Rayleigha, w przypadku warstwy ciecży zawartej między dwoma współosiowymi, pionowymi cylindrami; gradient temperatury skierowany poziomo /E.F.M.van der Held, F.G. van Drunen, Physica 15, 865-881 /1949/ /.



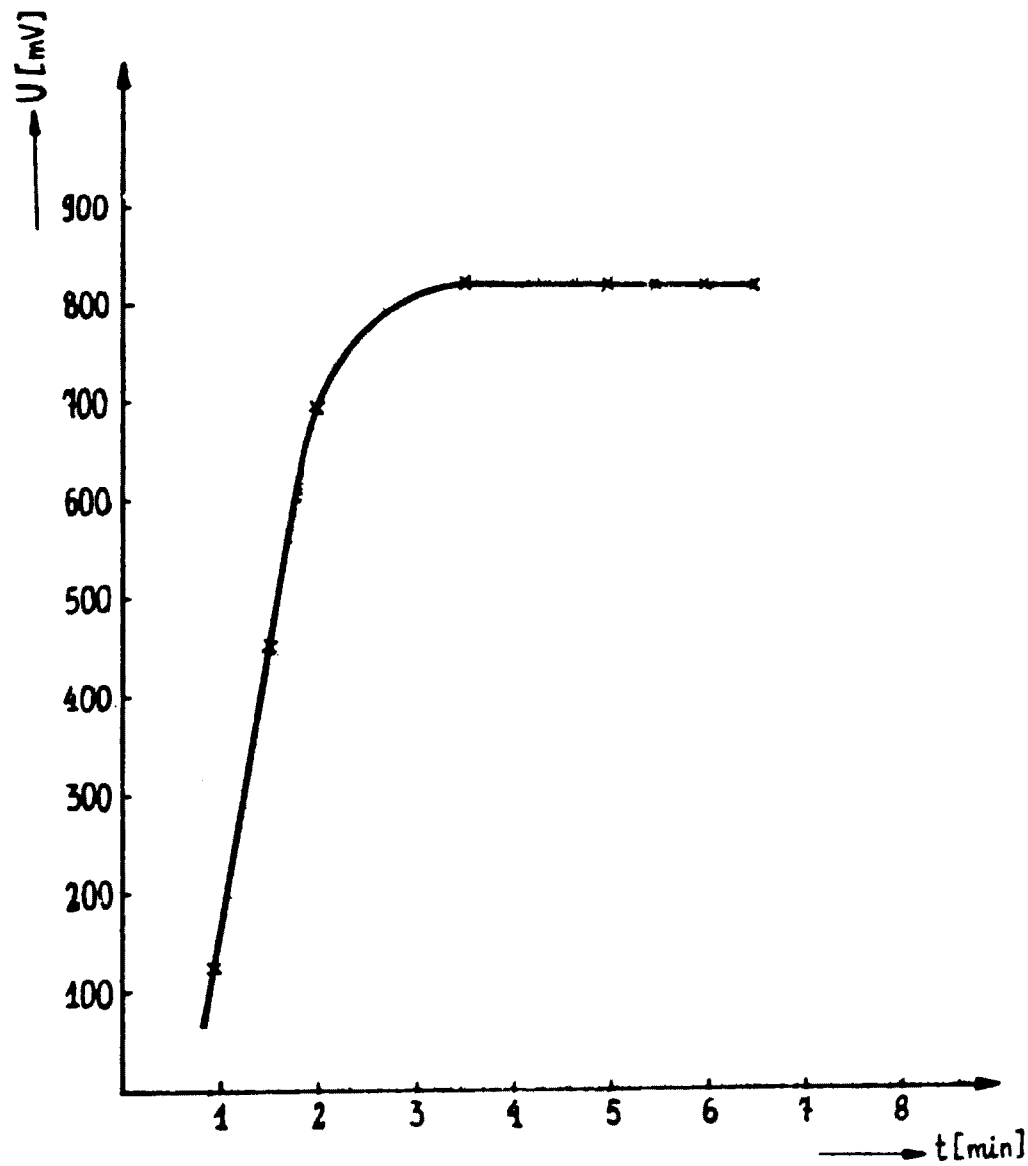
Rys.4.3. Zależność liczby Nusselta od liczby Rayleigha, w przypadku warstwy ciecży zawartej między dwoma współosiowymi, poziomymi cylindrami; gradient temperatury skierowany radialnie. /M.Itoh, T.Fuita, N. Nishiwaki, M.Hirata, Intern.J.Heat Mass Transfer 13, 1364-68 /1970//.



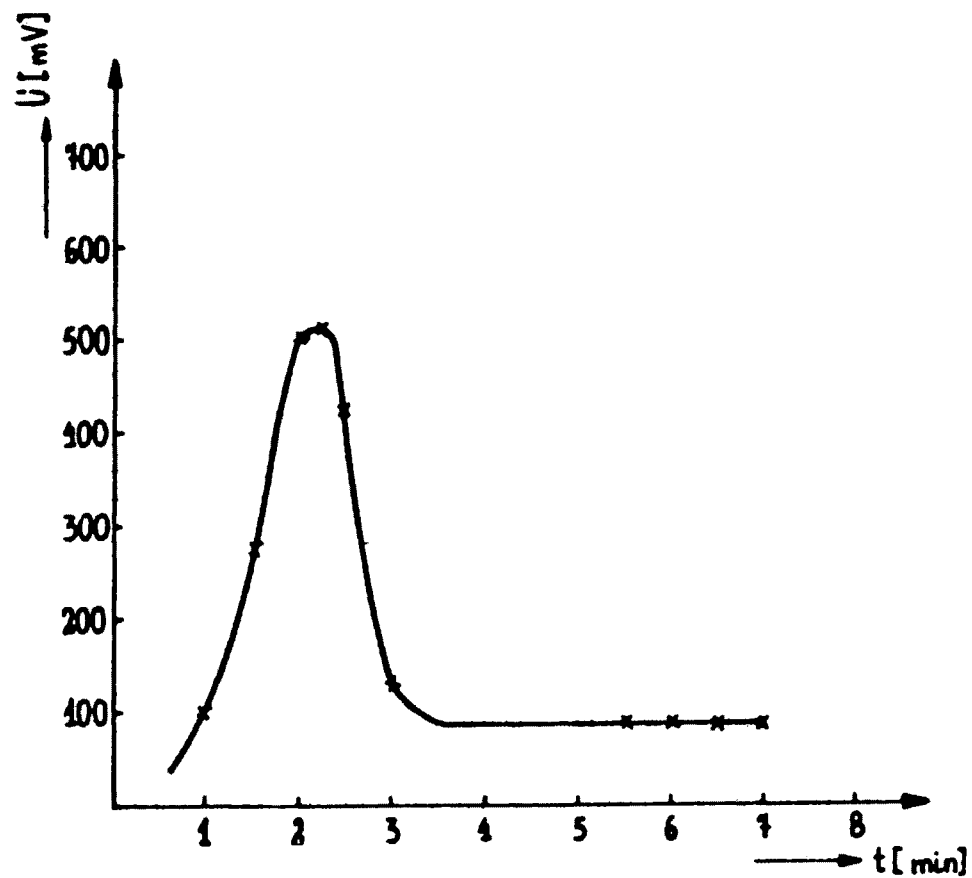
Rys. 6.1. Geometria układu pomiarowego /1 - roztwór wodny siarczanu miedzi, 2 - płytka miedziana - anoda, 3 - płytka miedziana - katoda/.



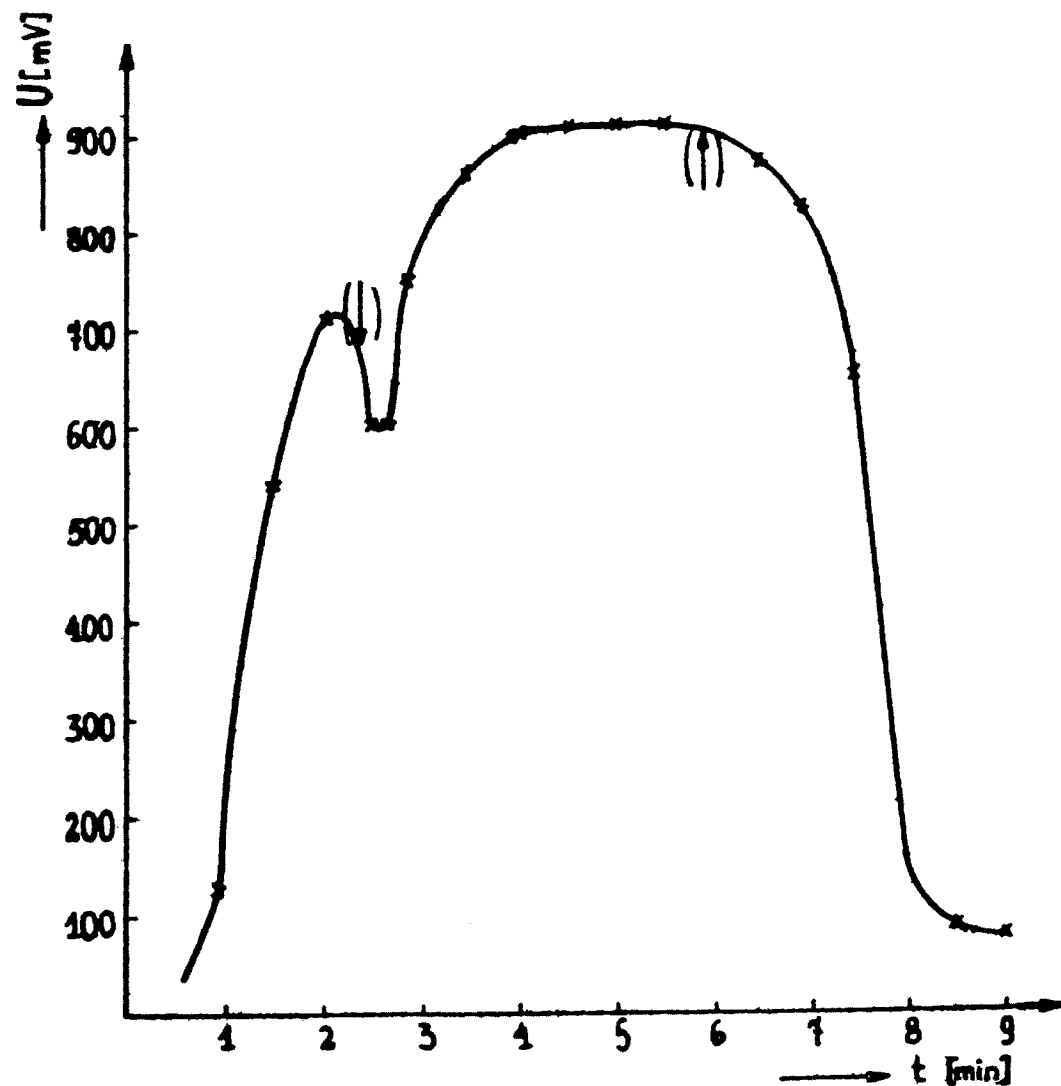
Rys.6.2. Schemat układu pomiarowego /1 - komórka elektrolityczna,
 2 - miliwoltomierz, 3 - miliamperomierz, 4 - opór,
 5 - bateria akumulatorów/.



Rys.6.3. Zmiany napięcia między elektrodami w czasie w przypadku, gdy anoda jest dolną elektrodą /odległość między elektrodami $b = 0,064 \pm 0,002$ cm, stężenie wyjściowe elektrolitu $c /0/ = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, prąd całkowity $I = 6$ mA/.



Rys.6.4. Zmiany napięcia między elektrodami w czasie w przypadku, gdy anoda jest górną elektrodą /warunki doświadczenia identyczne jak w przypadku Rys.6.3/.



Rys.6.5. Zmiany napięcia między elektrodami w czasie w przypadku, gdy zmieniano położenie anody z górnego na dolne i na odwrót /warunki doświadczenia identyczne jak w przypadku Rys.6.3./.

Tabela 6.1.

Zmiany napięcia między elektrodami w czasie w zależności od położenia anody /c /0/ = $5 \cdot 10^{-3}$ m/l i b = $6,2 \cdot 10^{-2}$ cm, I = I_{kryt} = 2,06 mA/.

Anoda na górze

I = 2,06 mA

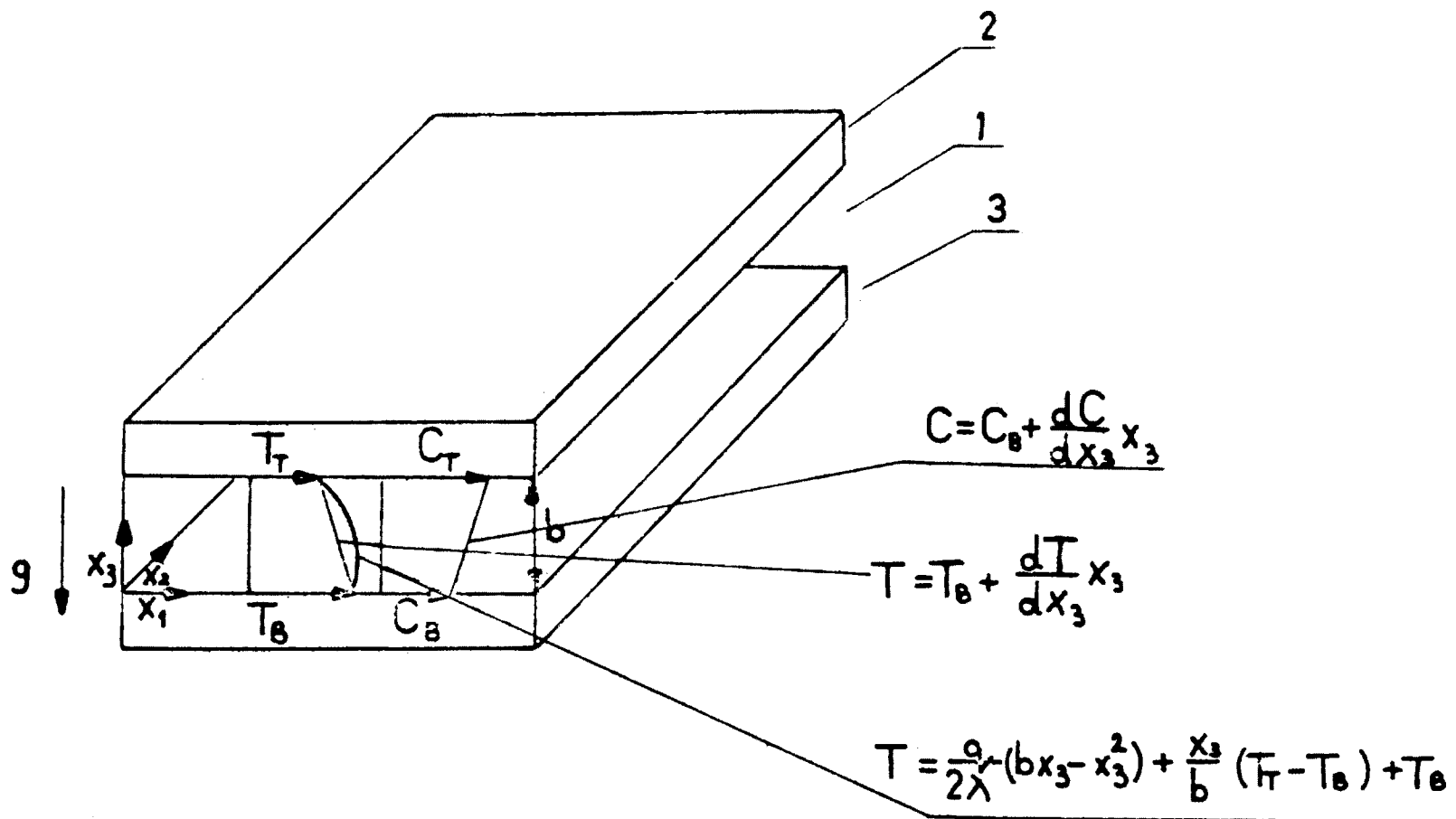
Anoda na dole

Czas min	Napięcie n V	Czas min	Napięcie n V
0	30	0	35
0,5	40	0,5	42
1,0	44	1,0	44
1,5	45	1,5	45
2,0	45	2,0	45
2,5	45	2,5	45
3,0	45	3,0	45
4,0	45	4,0	45
5,0	45	5,0	45
6,0	45	6,0	45

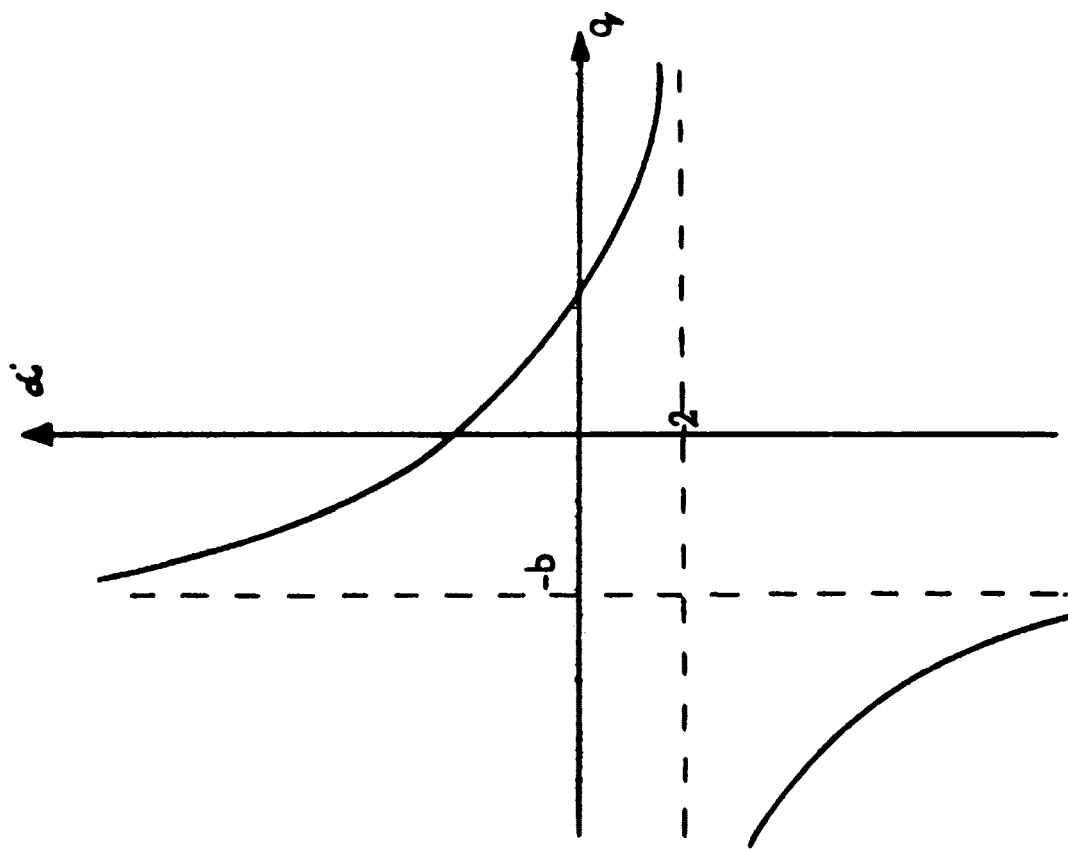
Tabela 6.2.

Wartości krytyczne zmodyfikowanej liczby Rayleigha,
dla różnych stężeń i różnych odległości między elek-
trodami

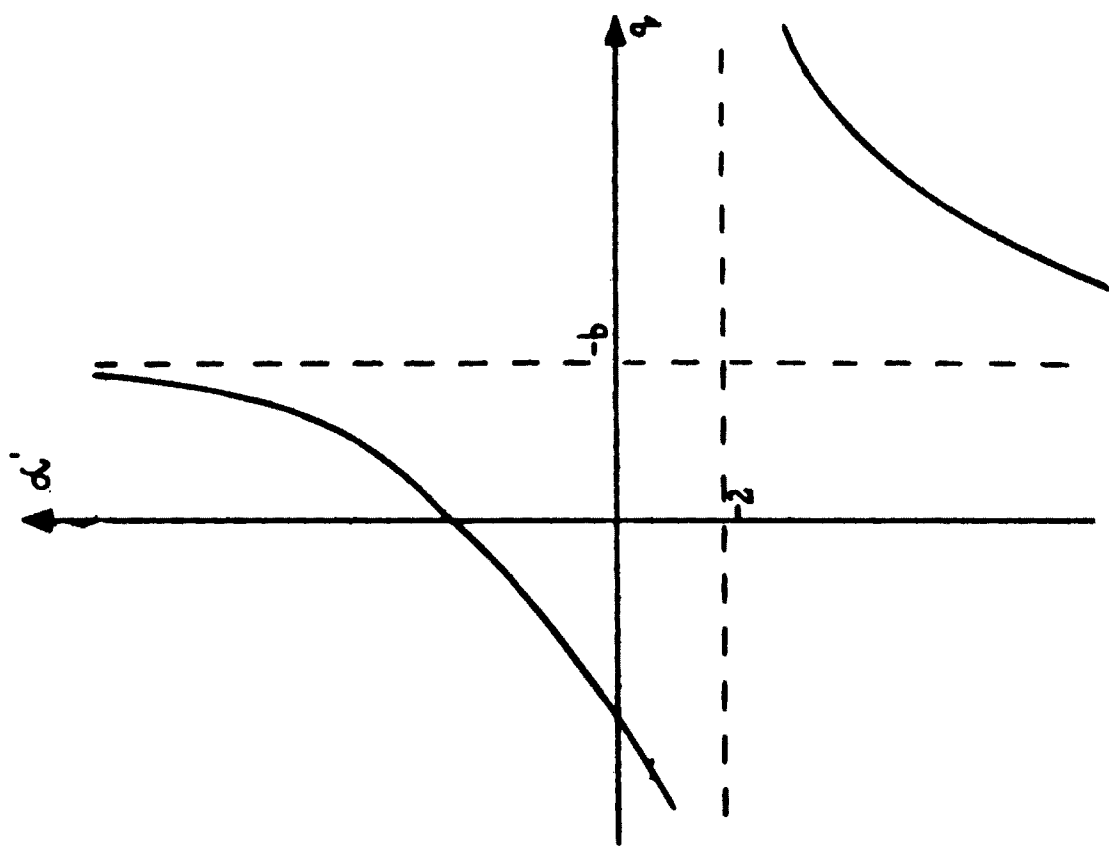
Lp.	Stęż. mol, $\times 10^3$	Odległość b /cm/ $\times 10^3$	Prąd margi- nalny /mA/	Prąd grani- czny /mA/	Wartość krytyczna
1	1,2	64 ± 1	1,84 $\pm 0,02$	2,40 $\pm 0,2$	1350 ± 35
2	2,0	107 ± 2	0,24 $\pm 0,02$	2,80 $\pm 0,1$	1182 ± 122
3	3,0	64 ± 3	1,92 $\pm 0,02$	7,00 $\pm 0,1$	1209 ± 165
4	5,0	62 ± 2	2,06 $\pm 0,04$	11,00 $\pm 0,1$	1251 ± 134
5	5,0	64 ± 2	1,50 $\pm 0,02$	10,60 $\pm 0,1$	1040 ± 102
6	5,0	107 ± 2	0,14 $\pm 0,01$	6,3 $\pm 0,1$	763 ± 85



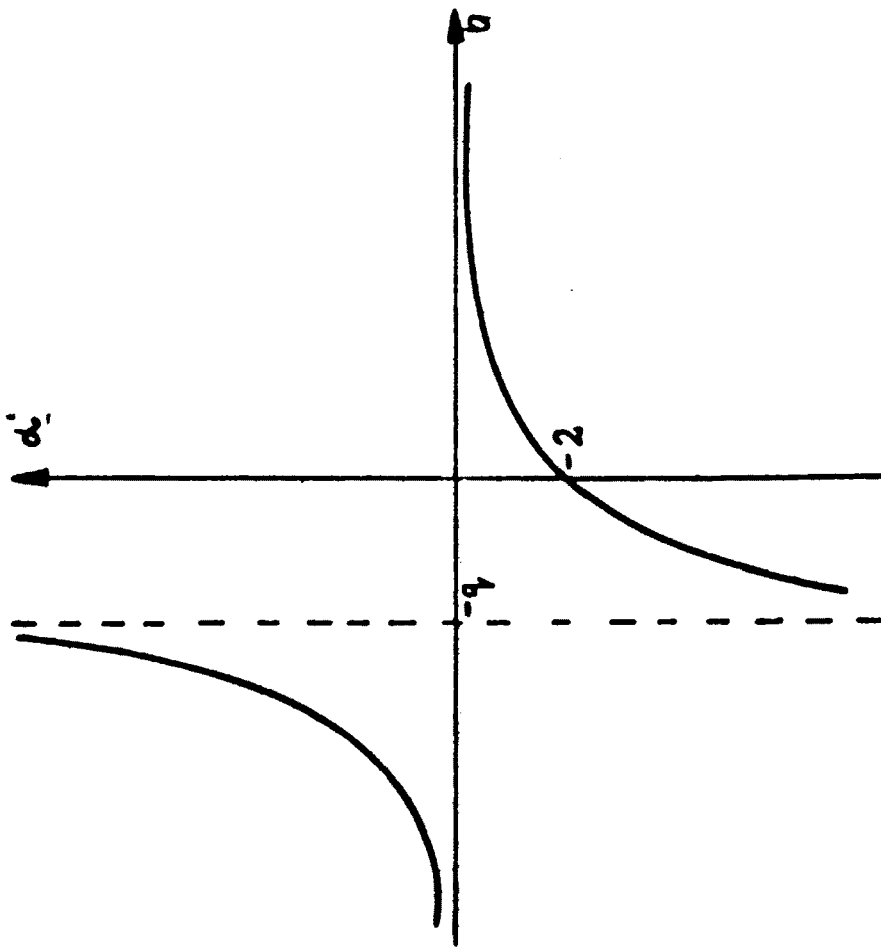
Rys.7.1. Geometria układu pomiarowego /1 - roztwór wodny siarczenu miedzi, 2 - płytka miedziana - anoda, 3 - płytka miedziana - katoda/.



Rys.7.2. Schematyczna zależność α' od q / dla $b > 0$ /.



Rys.7.3. Schematyczna zależność α' od q / dla $b < 0$.

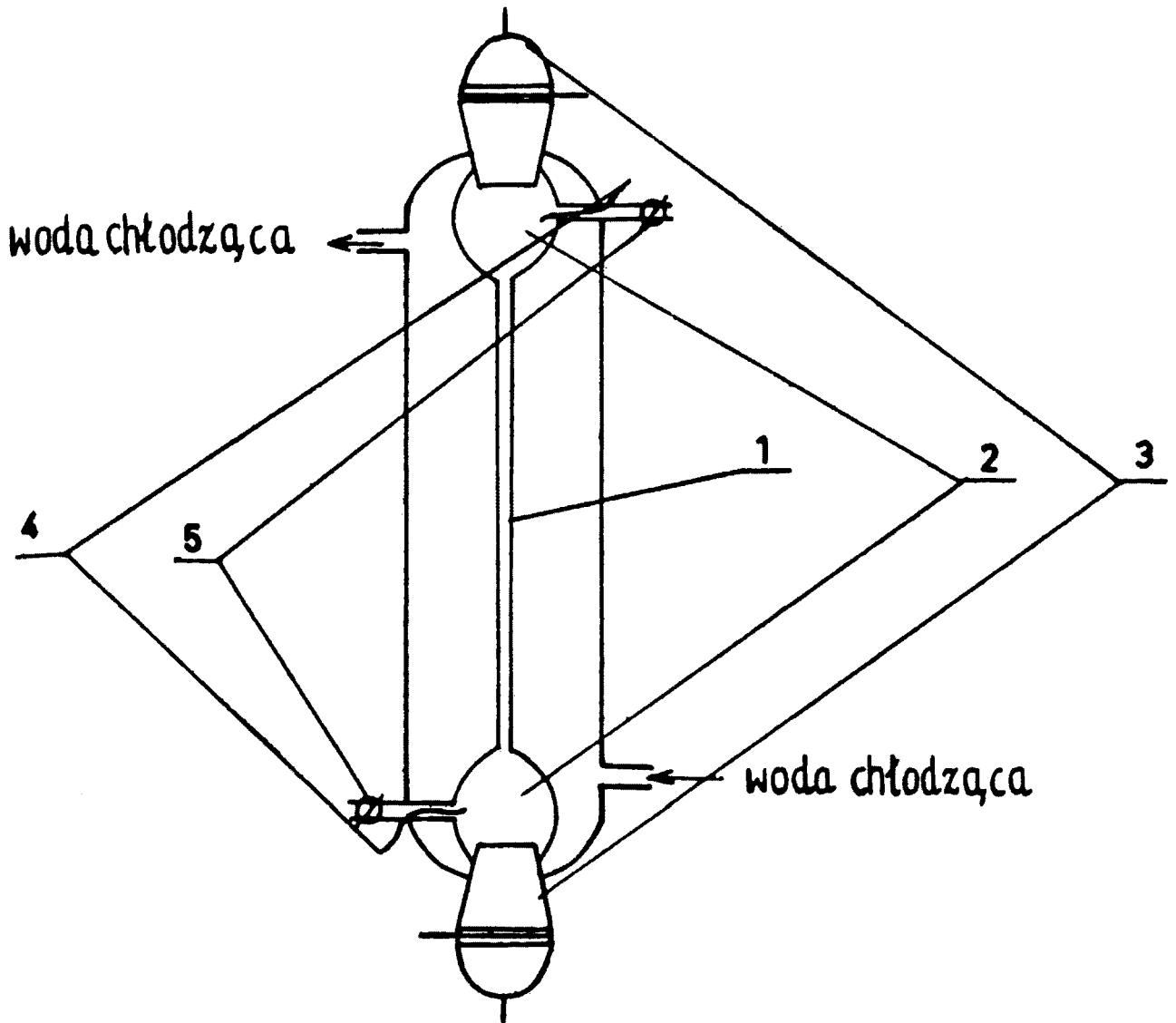


Rys.7.4. Schematyczna zależność α_i od b /dla ustalonego $q > 0$ /

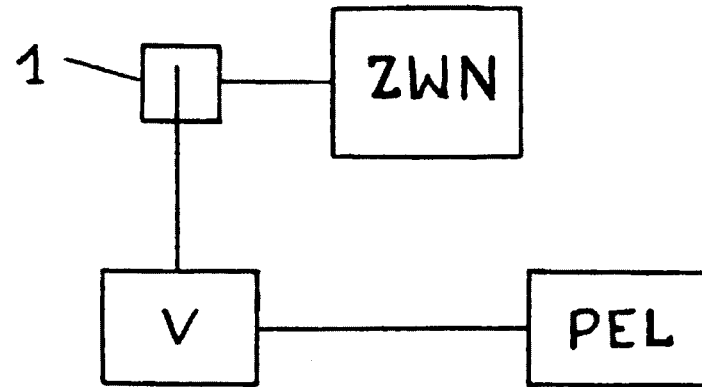
Tabela 7.1

Wartości krytyczne zmodyfikowanej liczby Rayleigha
dla różnych α' .

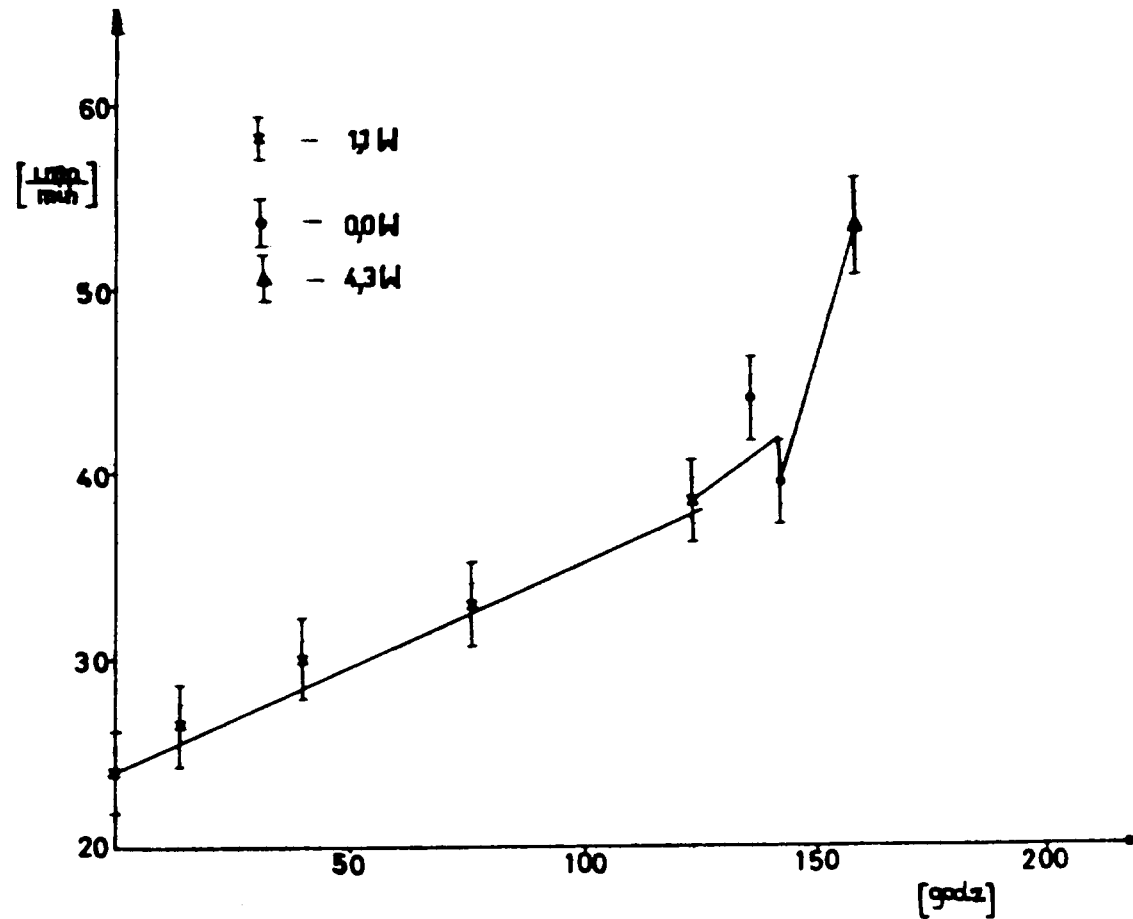
		a	R
1	0	3,12	1708,0
2	-0,5	3,12	2275,3
3	-0,75	3,12	2725,3
4	-1,0	3,12	3390,3
5	-1,25	3,13	4462,5
6	-1,50	3,20	6417,1
7	-1,60	3,25	7687,7
8	-1,70	3,34	9432,6
9	-1,80	3,50	11820
10	-1,90	3,70	14943
11	-1,95	3,85	16764
12	-2,00	4,00	18677
13	-2,25	4,60	30458
14	-2,50	5,05	46192
15	-2,75	5,60	67592
16	-3,00	6,05	95625



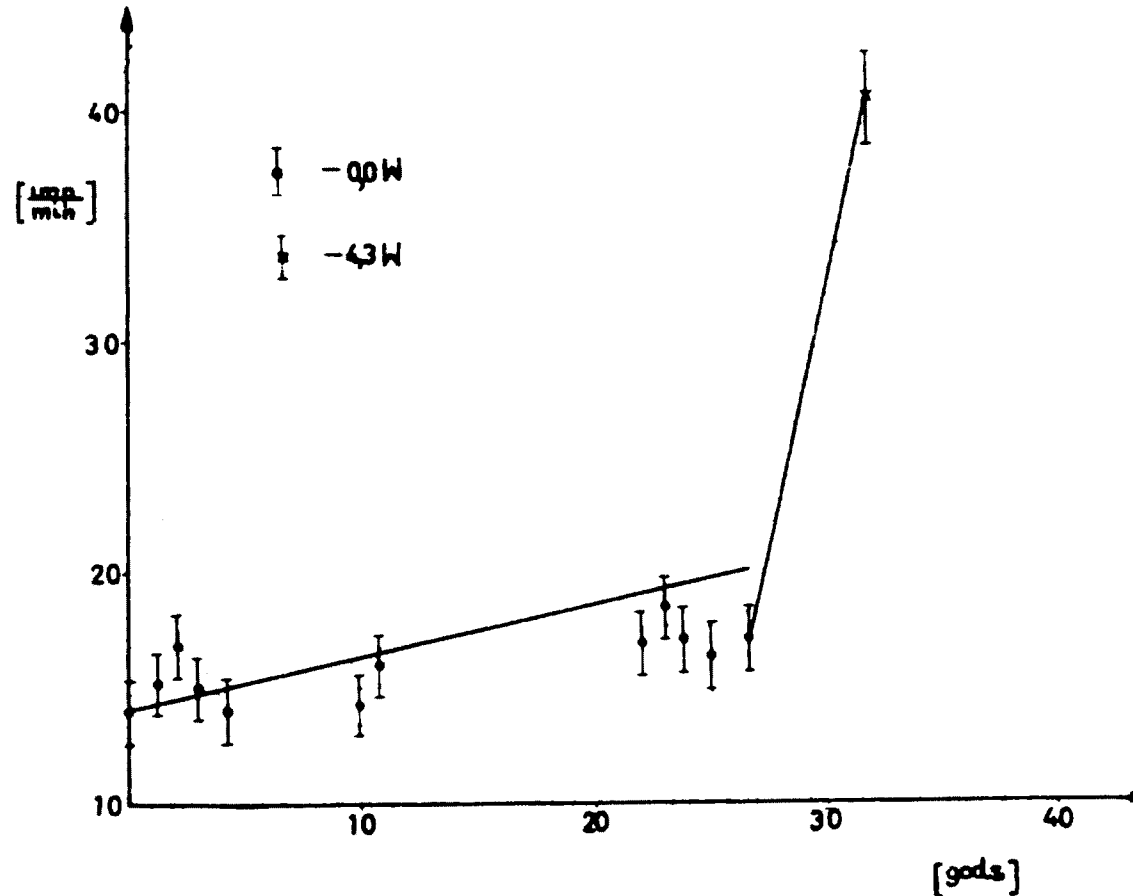
Rys.8.1. Schemat naczynka kapilarnego / 1 - kapilara, 2 - zbiorniczki zapasowe, 3 - liczniki G-M, 4 - druciki platynowe, 5 - przewody doprowadzające/.



Rys.8.2. Schemat blokowy aparatury do pomiarów aktywności /1 - licznik G-M, ZWN - zasilacz wysokiego napięcia, V - wzmacniacz, PEL - przelicznik elektronowy/.



Rys.8.3. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Roztworu w zbiorniczkach zapasowych nie mieszano.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0405$ cm
 Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.
 Na początku doświadczenia wypełniono roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 2400 imp/min/ dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10 cm/.

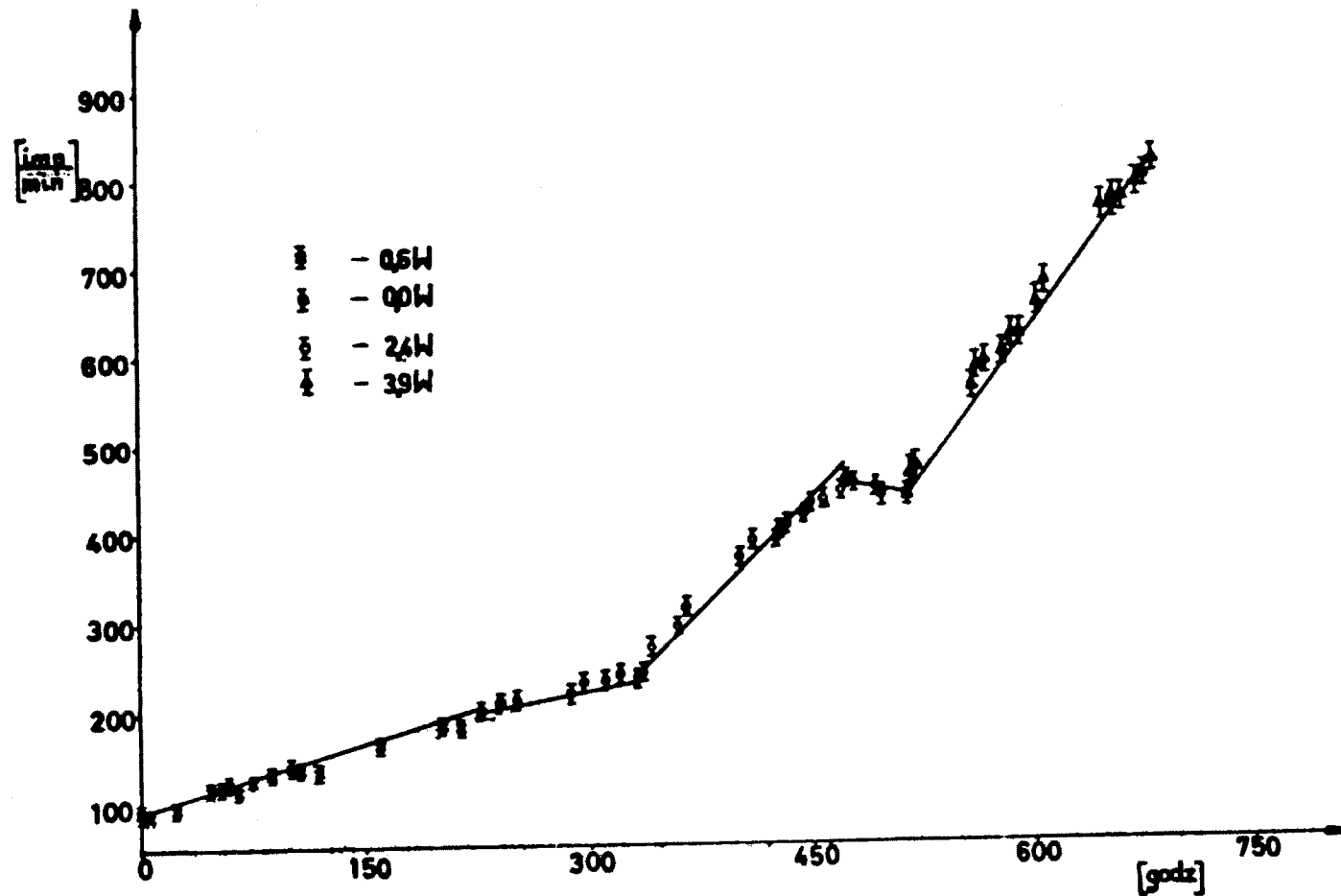


Rys.8.4. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 2 mm od wylotu kapilary. Roztworu w zbiorniczkach zapasowych nie mieszano.

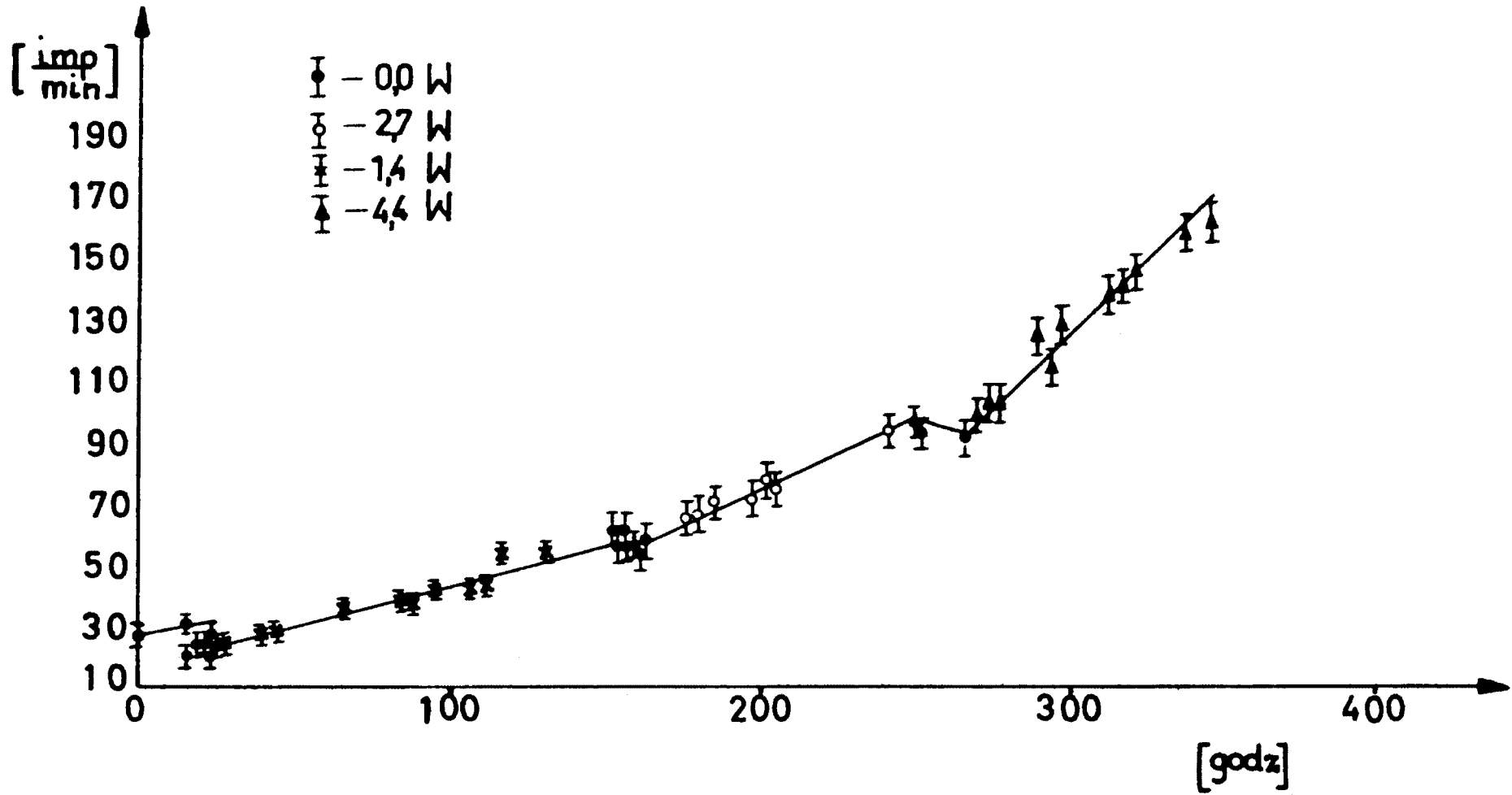
/Promień kapilary $r_0 = 0,0534$ cm

Długość kapilary $h^0 = 11$ cm.

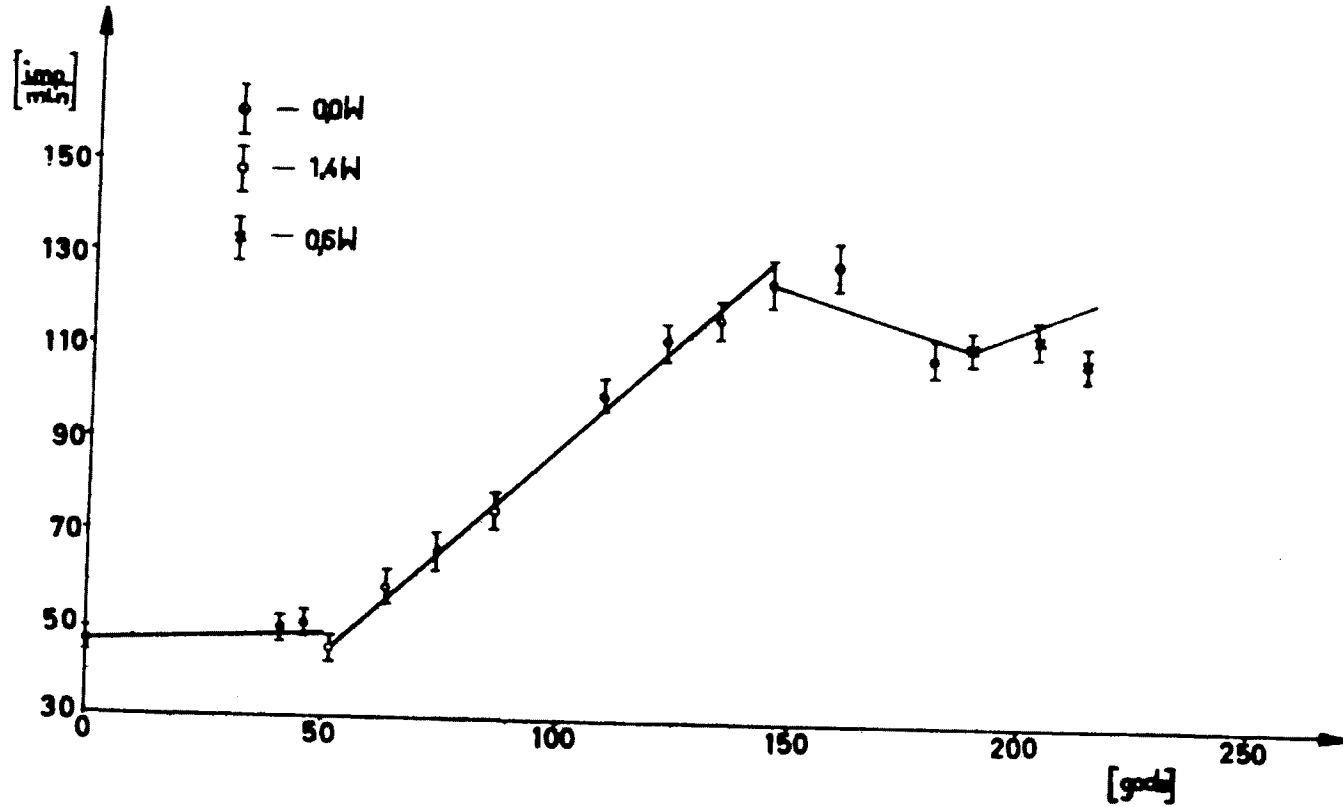
Na początku doświadczenia wypełniono roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 5000 imp/min/ dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 9 cm/.



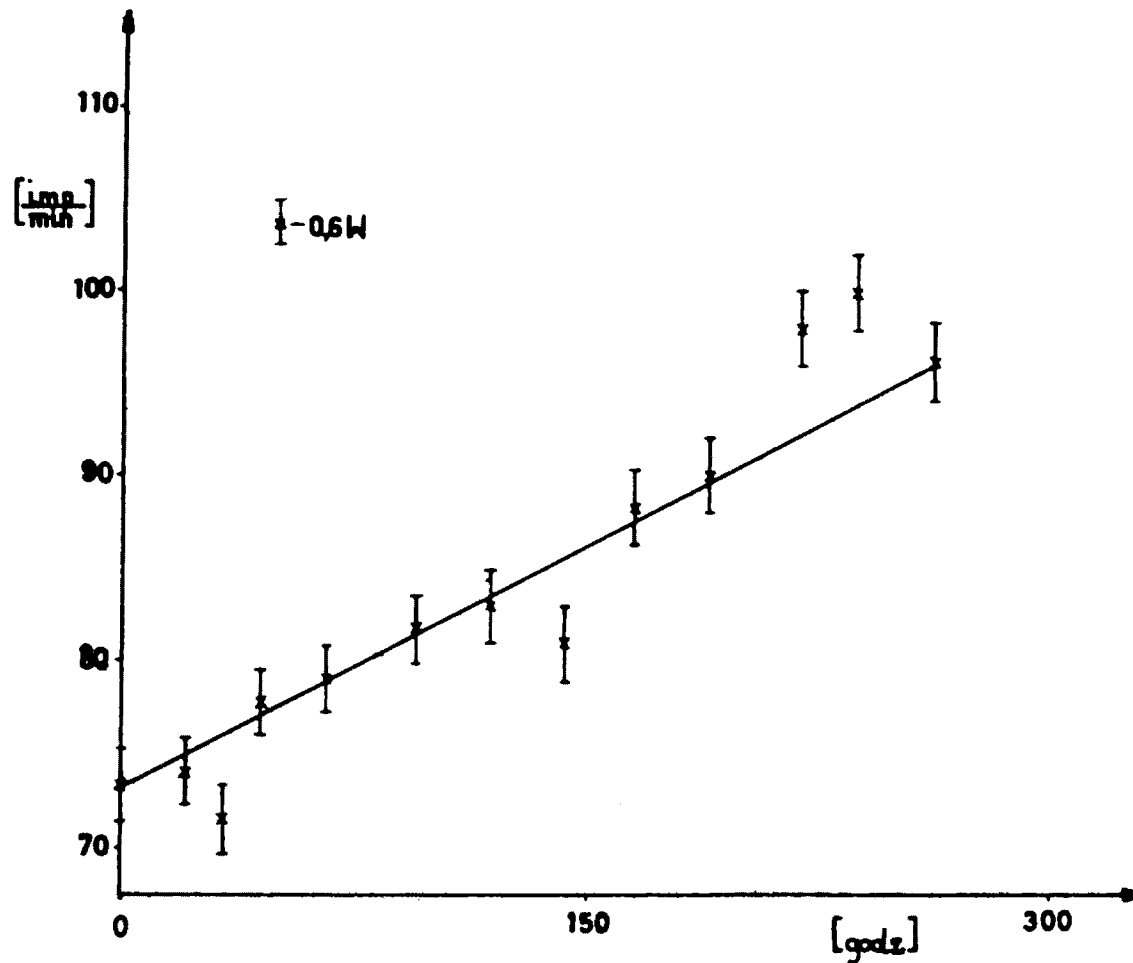
Rys.8.5. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od moty. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm
 Długość kapilary 19 cm.
 Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 6000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10 cm/.



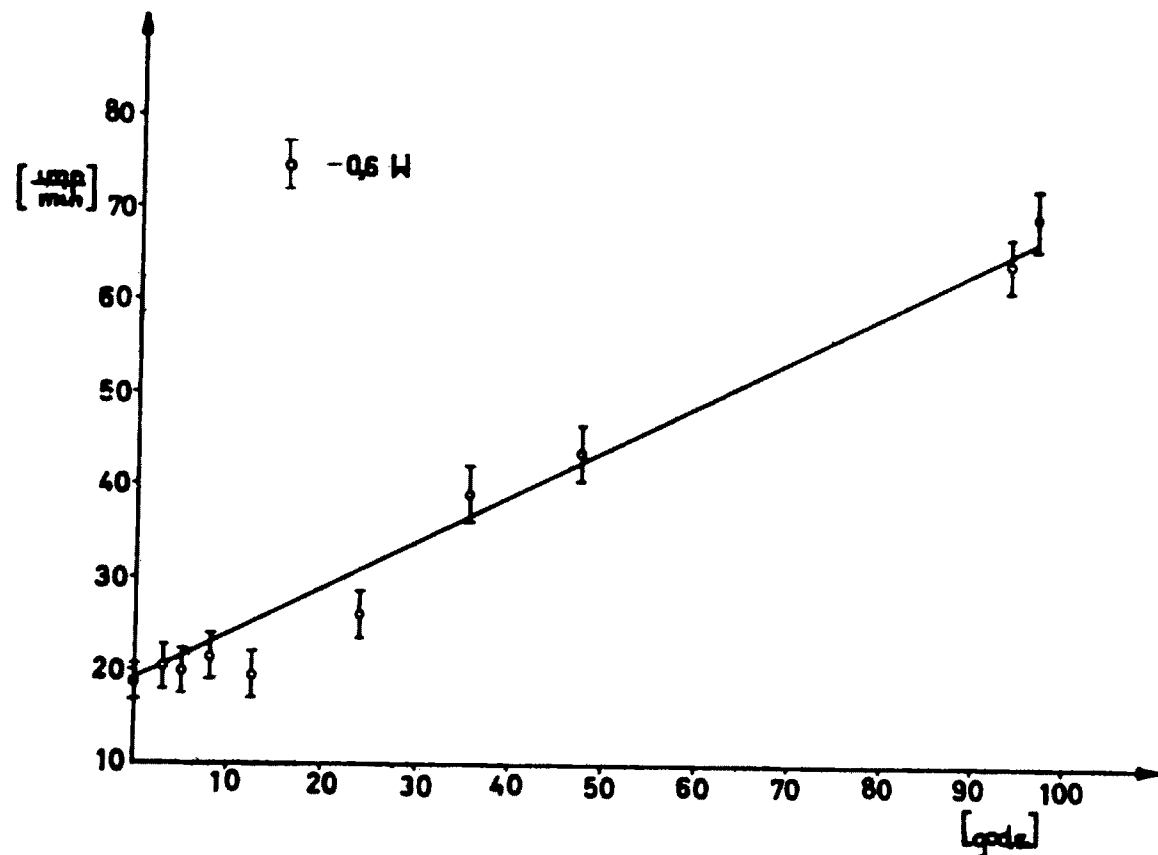
Rys.8.6. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm
 Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.
 Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 3000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10 cm/.



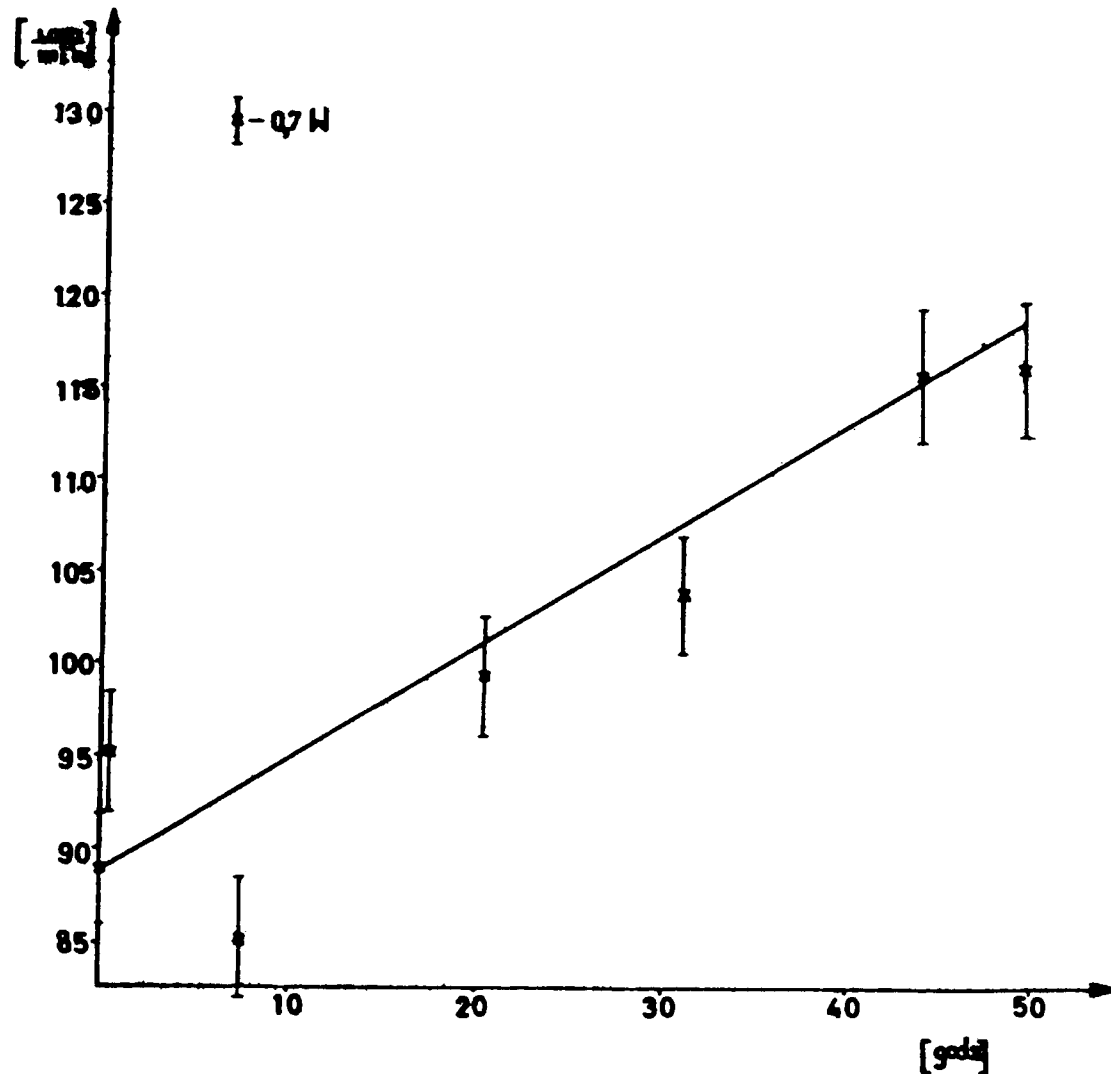
Rys.8.7. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm
 Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.
 Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 6000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10 cm/.



Rys.8.8. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm
 Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.
 Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 6000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10 cm/.



Rys.8.9. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm
 Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.
 Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 6000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10,5 cm/.

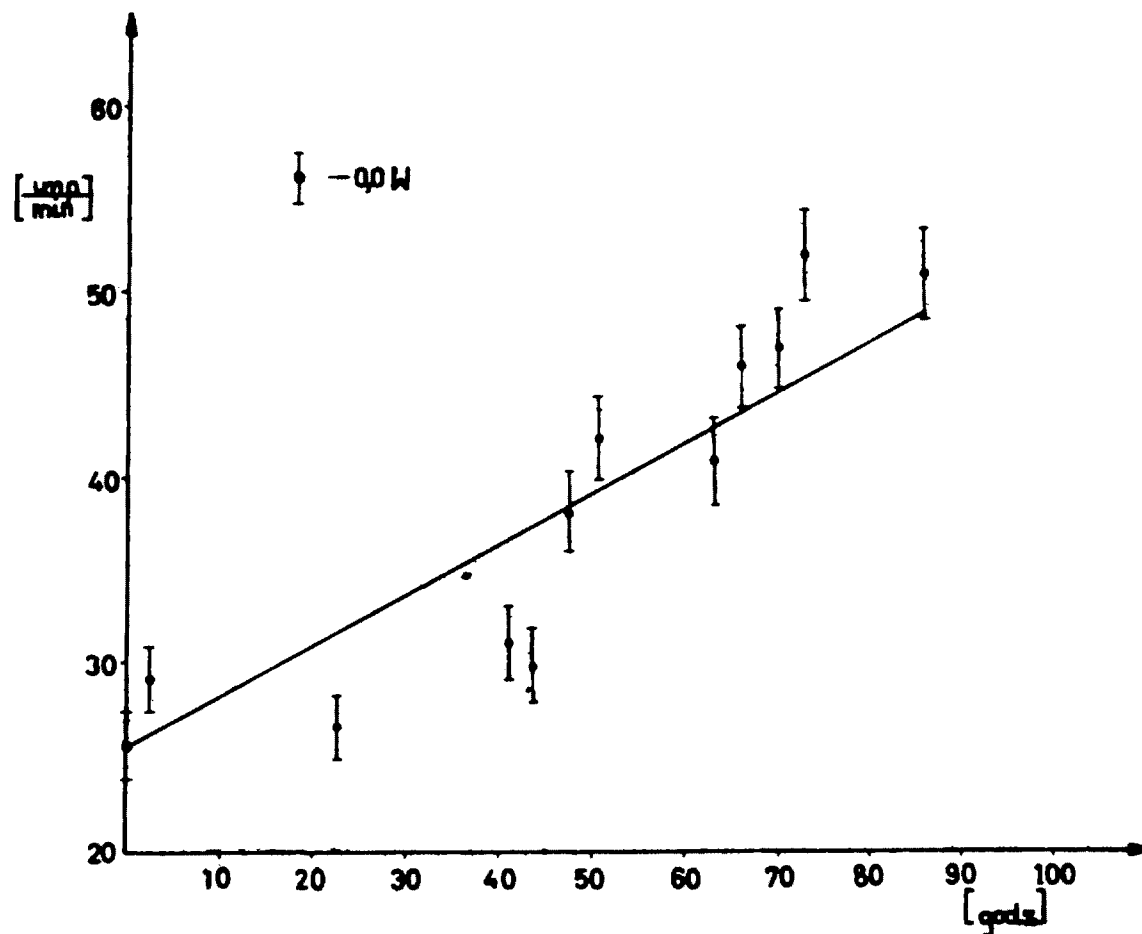


Rys.8.10. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.

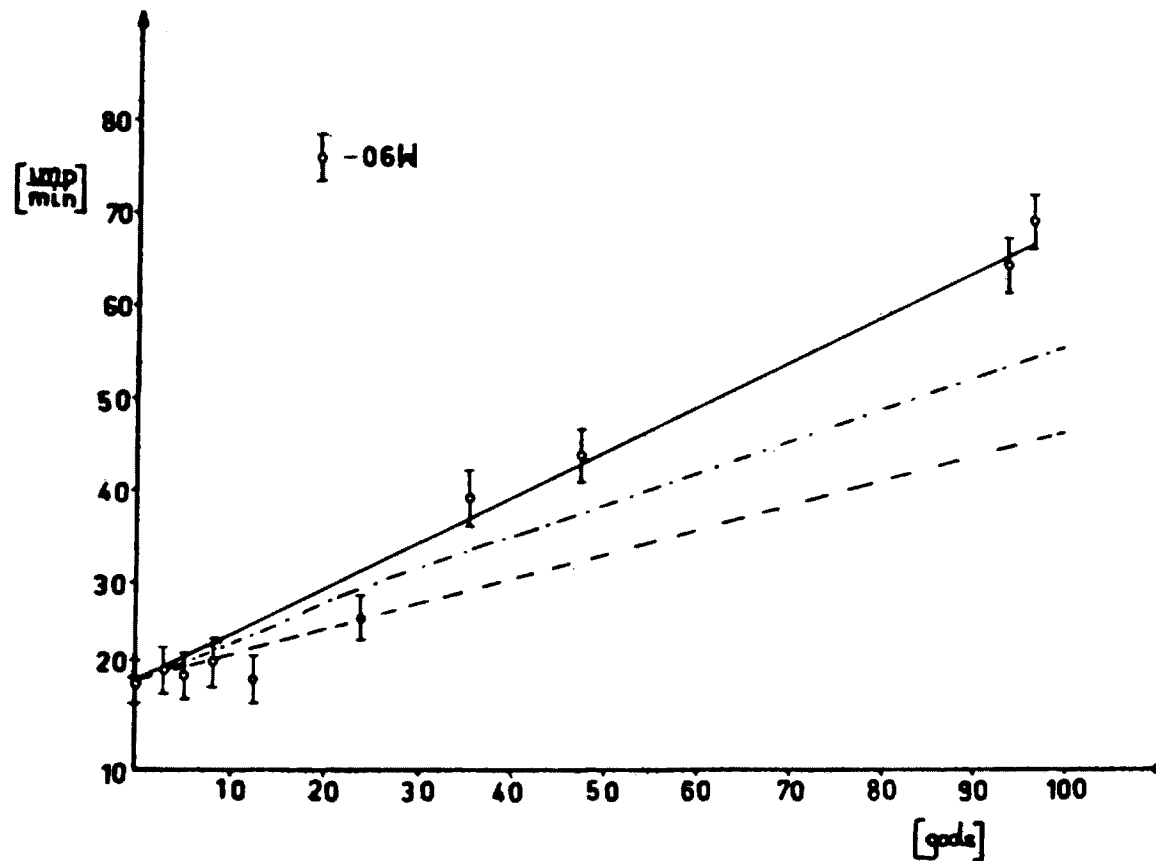
/Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm

Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.

Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 6000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10 cm/.

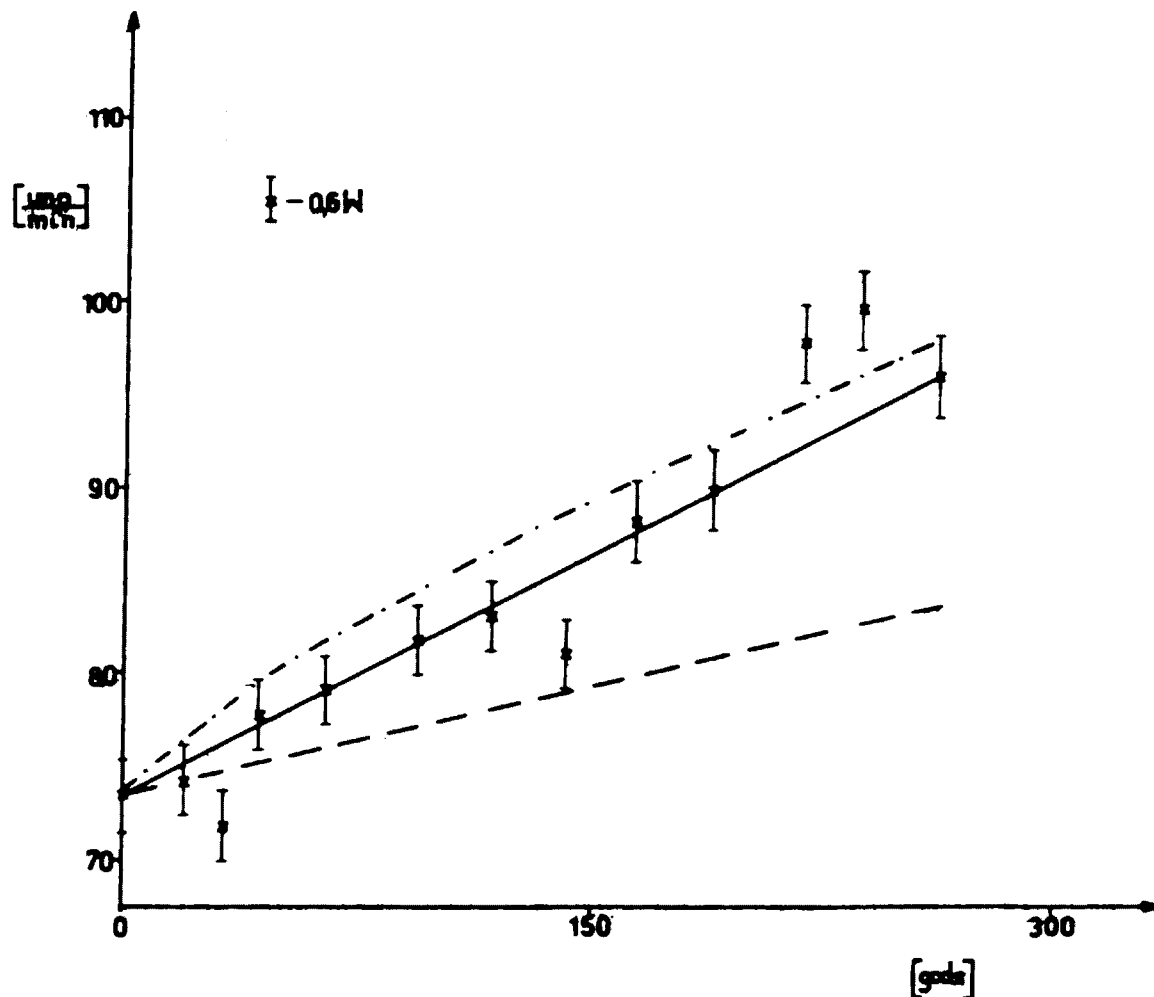


Rys.8.11. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie dla zerowej mocy. Górny licznik G-M umieszczono w odległości 10 mm od wylotu kapilary. Mieszano roztwór w zbiorniczkach zapasowych.
 /Promień kapilary $r_0 = 0,0539$ cm
 Długość kapilary $h_0 = 11$ cm.
 Na początku doświadczenia roztworem aktywnym /aktywność wyjściowa 6000 imp/min/ wypełniono dolny zbiorniczek zapasowy i kapilarę do wysokości 10,5 cm/.



Rys.8.12. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy.

- — — — — - krzywa doświadczalna /doświadczenie przedstawione na rys.8.9/
- . - . - . - krzywa teoretyczna
- - - - - - - zmiany aktywności dla zerowej mocy.



Rys.8.13. Zmiany aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w czasie w zależności od mocy.

- - krzywa doświadczalna /doświadczenie przedstawione na rys.8.8./
- · - · - - - - - krzywa teoretyczna
- - - - - - - - - - zmiany aktywności dla zerowej mocy.

Tabela 8.1.

Zależność szybkości wzrostu aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w zależności od mocy prądu /dla doświadczenia przedstawionego na rys.8.5/.

| Moc | Średnia szybkość wzrostu aktywności
imp/min godz. |
|-----|--|
| 0,0 | 0,22 \pm 0,12 |
| 0,6 | 0,47 \pm 0,07 |
| 2,4 | 1,43 \pm 0,17 |
| 3,9 | 2,15 \pm 0,11 |

Tabela 8.2

Zależność szybkości wzrostu aktywności w górnym zbiorniczku zapasowym w zależności od mocy prądu /dla doświadczenia przedstawionego na rys.8.6/.

| Moc | Średnia szybkość wzrostu aktywności
imp/min-godz. |
|-----|--|
| 0,0 | 0,21 \pm 0,24 |
| 1,4 | 0,24 \pm 0,04 |
| 2,7 | 0,47 \pm 0,09 |
| 4,4 | 0,99 \pm 0,33 |

Literatura cytowana

- 1/ H.Callen - "Non-Equilibrium Thermodynamics, Variational Techniques and Stability", University of Chicago Press, Chicago and London 1965
- 2/ A. Münster - "Termodynamika nieobratimych processow", str.36-145, Moskwa 1962
- 3/ P.Glansdorff, J.Prigogine - "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations" Wiley - Interscience, 1971
- 4/ G.Nicolis, A.Babloyantz, J.Chem.Phys. 51,/6/, 2632-2637, /1969/
- 5/ B.P.Demidowicz - "Lekcji po matematycznej teorii ustoiczivosti", "Nauka", 1967
- 6/ W.W.Stiepanow "Równania różniczkowe", PWN 1956
- 7/ A.M.Lapunow - "Obszczaja zadacza ob' ustoiczivosti dwizenija" Gostechizdat, 1950
- 8/ N.G.Czetajew - "Ustoiczivosti dwizenija" Gostechizdat, 1955
- 9/ I.G.Małkin - "Teoria ustoiczivosti dwizenija", "Nauka" 1966
- 10/ S.Chandrasekhar - "Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability", Clarendon Press, Oxford, 1961
- 11/ C.C.Lin - "The Theory of Hydrodynamic Stability", Cambridge Univ.Press, 1955
- 12/ "Koliebatelnyje processy w biologiczeskich i chimiczeskich sistemach", Nauka, Moskwa 1967
- 13/ Lord Rayleigh - Proc.Lond.Math.Soc. XIV, 170-177 /1883/; Phil.Mag. 32, 529-546 /1916/
- 14/ J.C.Berg, A.Acrivos, M.Boudart, Advan.Chem.Eng. 6, 61-123 /1966/
- 15/ P.Glansdorff, J.Prigogine - Physica 30, 351 /1964/
- 16/ J.Prigogine, P.Glansdorff - Physica 31, 1242 /1965/
- 17/ R.S.Schechter - "Variational Methods in Engineering", London 1967

- 18/ J.Prigogine, R.Defay - "Chemical Thermodynamics", London 1954
- 19/ P.Glansdorff, E.Dekemster, Y.Haezendock - Acad.Roy.Belg. Bull.Cl.Sci., 1964, 60
- 20/ D.F.Hays - Acad.Roy.Belg.Bull.Cl.Sci. 1963, 576
- 21/ D.F.Hays, H.N.Curol - Acad.Roy.Belg.Bull.Cl.Sci. 1967, 469
- 22/ D.F.Hays, H.N.Curol - J.Franck.Inst. 283, 300 /1967/
- 23/ A.L.Kawczyński, B.Baranowski. Roczn.Chem. 43, 2023 /1969/
- 24/ R.S.Schechter, D.M.Himmelblau. Phys.Fluids. 8, 1431 /1965/
- 25/ J.G.Ball, D.M.Himmelblau - "The Local Potentials Applied to Instability Problems"
- 26/ H.W.Butler, D.E.Mac Kee, Inter. J.Heat Mass Transfer 13, 43-54 /1970/
- 27/ W.R.Debler. J.Fluid.Mech. 24 /1/, 165-176 /1966/
- 28/ J.Platten, R.S.Schechter, Phys.Fluids. 13 /3/, 823-33 /1970/
- 29/ A.M.Żabotiński - "Kolebatelnyje processy w biologicznych i chemicznych systemach" str.149-171 Nauka, Moskwa 1967
- 30/ E.E.Selkow - "Kolebatelnyje processy w biologicznych i chemicznych systemach" str.7-22 Nauka, Moskwa 1967
- 31/ R.Lefever, G.Nicolis, J.Prigogine. J.Chem.Phys. 47, 1045 /1967/
- 32/ W.A.Wawilin, A.M.Żabotiński, L.S.Jagużinski - "Kolebatelnyje processy w biologicznych i chemicznych systemach" str.181-199 Nauka, Moskwa, 1967
- 33/ J.Prigogine, R.Balescu. Bull.Classe.Sci., Acad Roy.Belg., 42, 256 /1956/
- 34/ J.Prigogine, R.Lefever, J.Chem.Phys. 48, 1695 /1968/
- 35/ T.A.Bak - "Contributions to the Theory of Chemical Kinetics" Munksgaard, Kobenhavn 1959
- 36/ A.M.Żabotiński - "Kolebatelnyje processy w biologicznych i chemicznych systemach" str.252-258, Nauka, Moskwa 1967
- 37/ J.M.Romanowski, G.A.Sidorowa - "Kolebatelnyje processy w biologicznych i chemicznych systemach" str.258-267 Nauka, Moskwa 1967

- 38/ G.B.Liszutina, J.M.Romanowski - "Koliebatelnyje processy w bilogiczeskich i chemiczeskich sistemach" str.267-273, Nauka, Moskwa 1967
- 39/ J.Prigogine, G.Nicolis. J.Chem.Phys. 46, 3542 /1967/
- 40/ R.Lefever. J.Chem.Phys. 49, 4977 /1968/
- 41/ J.Prigogine, R.Lefever. J.Chem.Phys. 48, 1695 /1968/
- 42/ J.Prigogine, R.Lefever, A.Goldbeter, M.Herschkowitz, Nature, 223, 913 /1969/
M.Herschkowitz, Compt.Rend., 270, Serie C, 1049 /1970/
- 43/ H.Büsse. J.Phys.Chem. 73, 750 /1969/
- 44/ M.Jacob - "Heat Transfer" Wiley/1958/
- 45/ M.Itoh, T.Fujita, N.Nishiwaki, M.Hirata. Intern. J.Heat Mass Transfer 13, 1364-68 /1970/
- 46/ E.F.M. van der Held, F.C.van Drunen, Physica, 15, 865-881 /1949/
- 47/ H.J.V.Tyrrell, "Diffusion and Heat Flow in Liquids" Butterworths, London 1961
- 48/ N.V.Tsederberg "Thermal Conductivity of Gases and Liquids" MITPress, Cambridge 1965
- 49/ H.Kraussold, Forschungsh.Ver.dtsch.Ing. 5, 186 /1934/
- 50/ L.R.White "Thermal Conductivity of Molten Salts" PhD - Dissertation, 1967. University Microfilms, Inc.Ann.Arbor. Michigan.
- 51/ B.Baranowski, A.Fuliński Roczn. Chem. 32, 871-885 /1958/
- 52/ B.Baranowski, A.Fuliński - Roczn.Chem. 32, 595-609 /1958/
- 53/ B.Baranowski, A.Fuliński - Roczn.Chem. 34, 587-600 /1960/
- 54/ L.E.Elsgolc -"Rachunek wariacyjny", PWN, Warszawa 1960
- 55/ A.Fuliński - "Metoda elektrograwitacyjna" Praca doktorska, IChF, 1961
- 56/ B.Baranowski, J.Iemichowicz - Roczn.Chem. 26, 488 /1952/
ibid 27, 494 /1953/
- 57/ B.Baranowski - Roczn.Chem. 28, 587 /1954/, Bull.Acad.Pol. Sci., Cl.III, 2, 439 /1954/
- 58/ Handbook of Chemistry and Physics, 1966
- 59/ J.Campbell, D.O'Connor - "Podstawy radioizotopowych metod badawczych" PWN, Warszawa 1956
- 60/ H.S.Carslaw, J.C.Jaeger, "Conduction of Heat in Solids" Clarendon Press, Oxford 1959
- 61/ "Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs

- and Mathematical Tables" Applied Mathematics Series 55
- 62/ C.Truesdell, R.Toupin - "The Classical Field Theories"
Handbuch der Physik III/1 /S.Flügge,Ed/. Springer, Berlin
1960
- 63/ J.Samohyl, Collec. 34 /9/ 2483 /1969/
- 64/ W.G.Lewicz - "Fizyko-chimiczeskaja gidrodynamika", 1959
- 65/ J.N.Agar. Disc.Farad. Soc. 1, 26-37 /1947/
- 66/ L.P.Chołpanow, Żur.Fiz.Chim. 39 /7/, 1742-44 /1965/
- 67/ H.Matsuda, J.Electroanal.Chem.Interfac.Electrochem. 16
/2/, 153-64 /1968/
- 68/ M.Grischer, J.Mattes.R.Braun. J.Electroanal.Chem. 10
/5-6/, 553-67 /1965/
- 69/ E.J.Fenech, C.W.Tobias, Electrochim.Acta 5 /2/, 311-325
/1960/
- 70/ A.A.Wragg, Electrochim. Acta 13, 2159 /1968/
- 71/ N.S.Fedorowa, O.B.Chaczaturian Żur.Fiz.Chim. 40 /8/,
1745-8 /1966/, ibid. 42 /6/, 1500-1 /1968/
- 72/ J.C.Legros, W.A. van Hook, G.Thomaes.Chem.Phys.Letters
1, 696, /1968/, ibid. 2, 249 /1968/
- 73/ J.C.Legros, D.Rasse, G.Thomaes. Chem.Phys.Letters.
4, 632 /1970/
- 74/ J.C.Legros "Contribution a l'étude de la thermodiffusion
et de la stabilité hydrodynamique des systèmes binaires"
Univeriste Libre de Bruxelles, praca doktorska 1971
- 75/ J.C.Legros, J.K.Platten "On the Stability of a Two
Component Fluid Heated from Below", informacja prywatna,
1971
- 76/ G.Veronis, J.Fluid. Mech. 34, 315 /1968/
- 77/ D.D.Joseph, Arch.Ration.Mech. and Anal. 30, 38 /1968/
ibid 36, 285 /1970/
- 78/ R.Sani, J.Fluid.Mech. 20, 315 /1964/.



Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN

F-B.86/71



8000000080053