

Pontificia Universidad Católica del Perú

Escuela de Posgrado



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

Tesis:

Convección generada por gradientes de densidad y
tensión superficial en ondas químicas.

Tesis para obtener el grado de

Magíster en Física

Presentado por:

Bryan Motta Zorrilla

Asesores:

Dr. Desiderio Augusto Vasquez Rodriguez.

Dr. Pablo Martín Vilela Proaño.

Lima-Perú

2019

Índice general

Agradecimientos	II
Dedicatoria	III
Resumen.....	IV
Introducción	V
1 Marco Teórico	1
1.1 Reacciones oscilantes	1
1.1.1 Cinética Química	1
1.1.2 Reacciones químicas oscilantes	3
1.2 Reacción de Belousov-Zhabotinsky.	4
1.2.1 Modelos de la reacción Belousov Zhabotinsky	4
1.2.2 Modelo Oregonador	6
1.3 Convectividad por el gradiente de densidad	8
1.4 Tensión Superficial y el efecto Marangoni.....	10
2 Métodos Numéricos	13
2.1 Solución de la Ecuación de Reacción-Difusión.....	13
2.1.1 Método de Diferencias Finitas.....	14
2.2 Planteamiento del problema y generación de las condiciones iniciales del pulso químico.....	16
2.3 Inclusión del campo de velocidades generado por los gradientes de tensión superficial y densidad.....	20
2.3.1 Condiciones de tensión superficial y densidad.....	21
2.3.2 Método de relajación.....	23
2.3.3 Método <i>Upwind</i>	24
2.4 Cálculo de la velocidad de propagación del pulso químico y la energía del campo de velocidades.	26
2.4.1 Método de mínimos cuadrados.....	26
2.4.2 Determinación de la energía cinética E_k del campo de velocidades	30
3 Resultados	33
3.1 Para $Ma > 0$ y $Ra > 0$	39
3.2 Para $Ma > 0$ y $Ra < 0$	43
3.3 Para $Ma < 0$ y $Ra > 0$	50
3.4 Para $Ma < 0$ y $Ra < 0$	51
4 Conclusiones	76

Índice general	2
----------------	---

Bibliografía	79
--------------	----

Índice de figuras	81
-------------------	----





Agradecimientos

Agradezco a Concytec-Fondecyt Convenio 233-2915-2 por otorgar el financiamiento para la beca de maestría en física en la Escuela de Postgrado de la Pontificia Universidad Católica del Perú, sin esta beca no hubiera sido posible la dedicación completa a esta tesis.

A mi asesor de tesis Ph.D. Desiderio Vásquez por guiarme en el camino de la investigación con sus comentarios certeros para poder avanzar de forma correcta en el área de dinámica no lineal. De igual forma al Dr. Pablo Vilela por su guía y consejos para la elaboración de esta tesis. A mi amigo y colega Rubén Tupayachi por las conversaciones y discusiones que me ayudaron a completar esta tesis.

Dedicatoria

Esta tesis se la dedico en primer lugar a Dios por darme la vida y la familia que tengo, a mis padres Maria Elena y Victor Hugo por el apoyo incondicional que me brindan en cada camino de mi vida, por guiarme en los momentos más difíciles y educarme para tomar las mejores decisiones. A mi hermana Jossiane, que a pesar de la distancia es un apoyo moral y siempre ha velado por mi. A mi padrino Luis Alberto por ser como mi segundo padre dándome su alegría y todo su cariño cuando más lo necesitaba. A mis abuelos Nicasio y Rogelia, a mis tíos y primos por estar siempre pendientes de mi dándome momentos de felicidad. Y a Gianella por darme fuerzas cuando sentía que se acababan, por su comprensión y amor en los días más difíciles.

Resumen

En las reacciones químicas oscilantes se pueden observar patrones de pulsos generados por el aumento y disminución de las concentraciones de los reactivos, los cuales se desplazan a través del sistema, este conjunto de pulsos químicos se les conoce como ondas químicas. Para el caso de la reacción Belousov-Zhabotinsky se generan ondas químicas con pulsos color azul en un sistema de color rojo. La presente tesis busca caracterizar los efectos convectivos generados por los gradientes de tensión superficial y densidad que generan una variación en el campo de velocidades, afectando a la propagación de las ondas químicas en la reacción Belousov-Zhabotinsky. Para esto nos basaremos en el modelo Oregonador de dos variables para describir la evolución de la concentración de las ondas químicas. Además, para completar el modelo se agregarán los efectos hidrodinámicos relacionados al gradiente de tensión superficial y densidad mediante el uso de las ecuaciones de Navier-Stokes de forma bidimensional.

El problema consiste en modelar los efectos de los gradientes de tensión superficial y de densidad sobre las ondas químicas que se propagan en una tubería extensa de forma rectangular. Para describir los efectos emplearemos un tren de pulsos que se mueven en una caja rectangular con condiciones de frontera periódicas. De tal manera que al variar el tamaño de la caja se cambie la distancia entre los pulsos. Debido a la dirección que puede tomar la convección generada por los gradientes de tensión superficial y densidad se espera que las velocidades de propagación de los pulsos, la forma y la energía cinética dependa de que tan fuerte sean dichas convecciones. Además, se espera que existan diferentes efectos considerando si ambas convecciones están en la misma dirección o en dirección contraria, tales como el aumento de velocidad u oscilaciones en los pulsos.

Introducción

En la naturaleza podemos encontrar diferentes situaciones que son recurrentes, a esto se le llama patrones, muchos de ellos podemos encontrarlos en los seres vivos, por ejemplo en el origen de las semillas del girasol las cuales nacen desde el centro de la flor y se distribuyen hacia los bordes dando como resultado filas de semillas en forma semi-espiral, también podemos encontrar patrones al lanzar una piedra a un estanque dónde observaremos que se formarán ondas de forma circular y concéntricas, también podemos encontrarlas en algunas reacciones químicas como en el caso de la reacción de Belousov-Zhabotinsky dónde al mezclar ciertas sustancias esta reacción empieza a formar patrones de circunferencias concéntricas de color rojo y azul [1]. Las reacciones químicas son procesos en el cuál dos o más sustancias llamadas reactantes se transforman en nuevas sustancias llamadas productos [2], ejemplo de estos son: la oxidación de un metal, la reacción presente en los motores de combustión, así como los procesos biológicos desde la descomposición de los alimentos hasta la respiración celular.

Las reacciones químicas tienen distintas clasificaciones como: las reacciones exotérmicas, endotérmicas; reversibles, irreversibles; pero también se pueden clasificar mediante su velocidad de reacción, lentas y rápidas y en las rápidas están las que usan catalizadores [2]. Los catalizadores son empleados para acelerar una reacción química sin que esta sufra cambios en sus productos como por ejemplo, el flúor presente en los clorofluorocarbonos (CFC) en la descomposición del ozono $O_3 + O \rightarrow 2O_2$ esto lo podemos observar en la atmósfera donde el CFC acelera la destrucción de la capa de ozono. En nuestro estudio trabajaremos con reacciones químicas autocatalíticas, en este caso uno de los reactantes es a la vez catalizador del sistema mientras el otro se vuelve a su vez producto de la reacción. Por ejemplo, en las reacciones autocatalíticas cuadráticas donde $A + B \rightarrow 2B$ dónde A es el catalizador de la reacción y B es reactante y producto a la vez [3]. Con las reacciones químicas autocatalíticas podemos obtener reacciones químicas oscilantes, estos son sistemas de reacciones autocatalíticas las cuáles oscilan entre uno y otro reactivo. Para comprender la diferencia podemos

compararlas con las reacciones químicas simples, cuando esta se da es común tener dos reactivos de distintos colores y al combinarlos resulta un tercer color y de esta forma nos indica que la reacción ya terminó, pero en el caso de las reacciones oscilantes al combinar los reactivos estos empiezan a oscilar entre dos colores [4]. El ejemplo más conocido de este tipo es la reacción de Belousov-Zhabotinsky donde se generan oscilaciones entre los colores rojo y azul. Se llegó a pensar que en este suceso existía un error debido a que habría una contradicción con la segunda ley de la termodinámica, pero se demostró que luego de un tiempo la reacción terminaba en el color azul demostrando que no era que la reacción fuera perpetua, sino que oscilaba hacia un estado final.

La reacción de Belousov-Zhavotinsky fue descubierta accidentalmente en 1951 por el biofísico B. A. Belousov quien realizaba un experimento para replicar el ciclo de respiración celular con elementos inorgánicos usando bromato e iones de cerio con ácido cítrico en ácido sulfúrico, durante este experimento encontró lo que en 1920 Lotka había formulado teóricamente como una reacción química oscilante, obteniendo una oscilación entre los colores amarillo claro y transparente; Belousov trató de publicar su investigación pero debido a que no podía explicar el suceso y a la idea de que esto aparentemente contradecía la segunda ley de la termodinámica dicha publicación fue rechazada dos veces en 1951 y 1955 [5]. No fue hasta 1961 que A. Zhabotinsky retomó el trabajo de Belousov cambiando el ácido cítrico por ácido malónico, dando como resultado oscilaciones entre los colores rojo y azul. Además, al trabajar en una placa de Petri encontró que la reacción generaba círculos concéntricos y espirales. Con este nuevo experimento y los resultados obtenidos por Zhabotinsky, la reacción paso a llamarse reacción de Belousov-Zhabotinky y es considerada como la primera reacción química oscilante. Cabe resaltar que los trabajos de Belousov fueron publicados en 1981, años después de su muerte en 1977 [5]. De la reacción se observa que los patrones generados en la placa de Petri muestran dos colores simultáneamente donde la concentración de un reactante aumenta y disminuye periódicamente formando círculos concéntricos o espirales que viajan a través del sistema llegando a chocar contra la pared de la placa de Petri o con otros pulsos formados, muy parecido a lo que ocurre con las ondas en el agua al lanzar una piedra, por estas características se les conoce como ondas químicas [6]. De estas ondas químicas es importante analizar tanto su forma, como su velocidad y energía cinética para determinar si existe o no oscilaciones en el sistema y si esta tendrá alguna característica particular como periodicidad o ruptura de simetría.

Para poder estudiar las ondas químicas en la reacción Belousov-Zhavorotinsky se han creado modelos matemáticos que consisten en distintos sistemas de ecuaciones diferenciales, los cuales dependiendo de las condiciones iniciales y de frontera nos permiten analizar la evolución de las concentraciones y su distribución. Un primer modelo fue propuesto por Ilya Prigogine en la universidad libre de Bruselas llamado el modelo Bruselador por el nombre de la universidad de Bruselas y la palabra oscilador [7]. Sin embargo el modelo no era completo debido a la falta de precisión en explicar los procesos sobre las reacciones oscilantes. No fue hasta 1973 cuando Field, Koros y Noyes completaron el modelo FKN, el cual redujeron un sistema de 20 ecuaciones a un sistema de 4 ecuaciones importantes [8]. Este modelo era capaz de representar correctamente los procesos de formación de las ondas químicas además de ser más robusto que el Bruselador; pero, dicho modelo era algo complejo de trabajar. Fue entonces cuando Field y Noyes en 1974 usando sus trabajos previos con el modelo FKN redujeron el problema a un sistema de tres ecuaciones diferenciales dando como resultado un modelo robusto y preciso como el FKN, pero mucho más compacto. Debido a que fue desarrollado cuando Field y Noyes trabajaban en la universidad de Oregon, el modelo pasó a llamarse modelo Oregonador por las palabras Oregon y oscilador. El modelo Oregonador consiste en tres ecuaciones diferenciales ordinarias las cuales consideran las concentraciones de ácido bromoso ($HBrO_2$), Iones de cerio ($Ce(IV)$) y Bromo libre (Br^-) como las variables de la ecuación diferencial. Se consideran estos reactivos debido a que generan la reacción oscilante. En algunas publicaciones siguientes de Zhabotinsky, él considera que la reacción con el bromo libre tiene menor tiempo de acción comparada con la del ácido bromoso y los iones de cerio en la reacción oscilante. De esta forma Tyson y Fife [9] lograron reducir el modelo de Oregonador a un sistema de dos ecuaciones diferenciales ya que existe poca intervención del Br^- en la reacción oscilante. Incorporando la difusión molecular al modelo este es capaz de describir los pulsos generados en las oscilaciones y los patrones en las ondas químicas.

La aplicación de un flujo externo a un fluido puede cambiar drásticamente la dirección en la que se mueve este o las partículas dentro de él. Por ejemplo, las corrientes de aire generadas por el cambio de temperatura generan un flujo hacia arriba, o las corrientes marinas que determinan el movimiento no solo del agua sino también de la arena y su sedimentación, en todos estos casos ha existido una variación del movimiento de las partículas dentro del fluido esto debido a la existencia de un campo de velocidades [10]. Dicho campo nos permite describir el movimiento que realizarán las partículas dentro de un fluido además de la presencia de vórtices (rotaciones dentro del campo de velocidad) o turbulencias. Debido a que las reacciones

químicas muchas veces se encuentran en medios acuosos existirá un efecto del campo de velocidades sobre ellas, un ejemplo es cuando tenemos una reacción química dentro de una tubería larga con un reactivo A que se mueve hacia la derecha mientras reacciona con el reactivo B con una forma plana inicial. Si al iniciarse el movimiento colocamos un campo de velocidades de forma parabólica (flujo de Poiseuille) esta reacción se verá afectada no solo en la forma que tiene la cual será parecida al del flujo impuesto (una parábola), sino también en la velocidad del pulso, dependiendo de la dirección del flujo puede aumentar o disminuir la velocidad [11].

Las características de un fluido también generan campos de velocidad cuando existe una variación. Por ejemplo durante la variación de la temperatura se genera un campo de velocidades donde la parte más caliente tiende a ascender, esta variación impone un gradiente de temperatura. En la tesis trabajaremos con el gradiente de tensión superficial y el gradiente de densidad. La tensión superficial es la fuerza que existe entre moléculas de un fluido cuando se encuentran en contacto con otro fluido. La tensión superficial puede depender de la temperatura o la concentración química de un fluido, generándose en algunos casos un gradiente de tensión superficial. Estos gradientes de tensión superficial sirven para explicar las “lágrimas” en las copas de vino (Marangoni, 1865). En el experimento algunas gotas de vino se formaban en la superficie de la copa esto debido a la evaporación del alcohol que había generado un gradiente de concentración de alcohol haciendo que en la parte superior de la copa exista una mayor tensión superficial y en la parte inferior cerca al vino sea menor, es decir un gradiente de tensión superficial generando un campo de velocidades que mueve parte del fluido hacia arriba y genera una lágrima que luego caerá. A este efecto se le llama convección Marangoni donde un gradiente de tensión superficial esta relacionada a un gradiente de concentración y al número de Marangoni siendo este último un número adimensional el cual relaciona las fuerzas de cohesión con la fuerza de adhesión.

De igual forma cuando dos fluidos en contacto poseen diferentes densidades se genera un campo de velocidades donde el fluido menos denso tiende a ascender. Un ejemplo de este fenómeno es la convección generada por el gradiente de la densidad de las capas del manto terrestre. Un efecto que se obtiene al tener dos fluidos no miscibles con diferentes densidades uno sobre el otro es la inestabilidad de Rayleigh-Taylor [12], este se da cuando ambos se encuentran en una pseudo-estabilidad y al perturbarlo el gradiente de densidad da como resultado la generación de estructuras alargadas llamadas dedos de Rayleigh-Taylor. Un ejemplo de este efecto lo encontramos en el

café con leche, cuando tenemos una taza de leche a la que se le agrega gotas de café que se colocan sobre la superficie estas empiezan a descender formando los dedos de Rayleigh-Taylor y forman un patrón en la superficie parecida a las raíces de un árbol que nacen desde el inicio del café donde cada raíz genera raíces más pequeñas [13].

Los cambios en los campos de velocidades causados por el gradiente de tensión superficial y de densidad pueden también afectar a distintos frentes de reacción. Por ejemplo, en los trabajos de Rongy y De Witt el gradiente de tensión superficial sobre una reacción de la forma $A + 2C \rightarrow 3C$ en una tubería larga reporta un cambio en la forma del frente [14], además de un incremento de la velocidad de propagación del frente. En el trabajo de R. Tiani basado en el trabajo de Rongy y De Witt agrega al sistema un gradiente de densidad asociado a la variación de temperatura causando una mayor deformación en el frente de propagación en comparación con la obtenida por el gradiente de tensión superficial [15]. Mientras que en el trabajo de D. Vásquez la reacción Belousov-Zhavotinsky se produce en una tubería vertical bajo un campo de velocidades generado por la gravedad [16]. Aquí predice que si el pulso se desplaza hacia arriba no se aprecian deformaciones considerables, pero cuando el pulso se desplaza hacia abajo las deformaciones de la parte posterior del pulso son considerables además del incremento de la velocidad de propagación.

La presente tesis estudiará los efectos convectivos provenientes de los gradientes de tensión superficial y densidad sobre las ondas químicas de la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Para modelar las ondas químicas de la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky se empleará el modelo Oregonador de dos variables con la adición del campo de velocidades generado por los gradientes de tensión superficial y densidad. Estamos interesados en determinar los cambios en la forma de la onda, su velocidad de propagación, y la presencia de oscilaciones. Se espera que cuando ambos gradientes generen convección en la misma dirección los cambios en los pulsos sean más notorios y las velocidades aumenten progresivamente. Mientras que cuando los gradientes generen convección en direcciones contrarias se pueda encontrar oscilaciones periódicas o que los cambios de velocidad disminuyan y luego aumenten al incrementar el gradiente de tensión superficial.

La estructura de la tesis será de la siguiente forma: El capítulo 1 corresponde al marco teórico de la tesis, en esta se explicará la base teórica donde se fundamenta el trabajo que abarcan la cinética química, las reacciones químicas, las reacciones químicas oscilantes, la reacción BZ, el modelo Oregonador, el efecto Marangoni y la inestabilidad Rayleigh-Taylor. En el capítulo 2 corresponde a los métodos numéricos

utilizados para la solución del problema planteado así como el planteamiento del problema incluyendo las condiciones iniciales y las condiciones de frontera. En el capítulo 3 se presentarán los datos obtenidos del trabajo, los datos de energía cinética de algunos casos, los promedios de energías y velocidad y la forma de algunos pulsos de interés para el trabajo y una discusión de los resultados obtenidos. En el capítulo 4 se presentarán las conclusiones del presente trabajo de tesis.



Capítulo 1

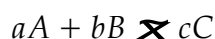
Marco Teórico

Para este trabajo es necesario separar el estudio en dos secciones: la primera en el estudio de la Reacción Oscilante de Belousov-Zhavotinsky (BZ) y la segunda en los efectos hidrodinámicos generados por los gradientes de tensión superficial y densidad.

1.1. Reacciones oscilantes

1.1.1. Cinética Química

Para entender el funcionamiento de las reacciones químicas oscilantes es necesario comprender la cinética química entre reactantes y productos. Se conoce por reacción química al proceso de reestructuración de distintas sustancias químicas llamadas reactantes a uno o más productos. Un tipo de reacción química son las reacciones reversibles:



En esta el producto de la reacción C regresa a los reactivos iniciales A y B . Durante esta reacción la cantidad de reactivos y de producto se mantendrán invariables, pero no significa que la reacción se haya detenido sino que la velocidad de generación de productos es igual a la velocidad de generación de reactantes, a este estado se le

conoce como equilibrio. Las velocidades de reaccion se expresan de la siguiente forma:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$v_2 = k_2[C]^c$$

donde v_1 es la velocidad de reaccion directa y v_2 es la velocidad de reaccion inversa y a , b y c son coeficientes estequiométricos de la reacción balanceada. En el equilibrio ambas velocidades son iguales es decir:

$$v_1 = v_2 = k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b}$$

de esta forma podemos definir la constante de equilibrio como:

$$k = \frac{[C]^c}{[A]^a[B]^b}$$

Esta ecuación se conoce como la ley de acción de masas y permite determinar las concentraciones molares de los reactivos y productos en el equilibrio. La constante de equilibrio k depende de la reacción y no de las concentraciones molares iniciales [2]. Además de esto, es necesario para el análisis de la cinética química la velocidad de reacción en función de la concentración de los reactantes y el tiempo.

$$v_a = \frac{d[A]}{dt} \quad v_b = \frac{d[B]}{dt}$$

y también de la concentración del productos

$$v_c = \frac{d[C]}{dt}$$

debemos tener en cuenta que no todas las reacciones químicas son tan simples o se puedan expresar de una forma sencilla, una reacción más complicada serían las reacciones químicas autocatalíticas.

Las reacciones químicas autocatalíticas como su nombre lo dice son reacciones que se auto catalizan, es decir un aumento de su velocidad de reacción al generar productos, esto es debido a que uno de sus componentes es a la vez catalizador de la

reacción [3]. Un ejemplo sencillo sería :

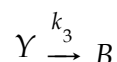
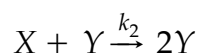
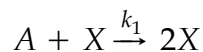


de esta forma podemos ver que uno de los reactantes es a la vez producto, en este caso el elemento B, donde significa un aumento considerable en el momento de la reacción con lo cuál se da la relación entre la constante de velocidad k y la velocidad de reacción.

$$v_r = \frac{dA}{dt} = k[A][B] \quad (1.2)$$

1.1.2. Reacciones químicas oscilantes

Las reacciones químicas oscilantes son un sistema de reacciones autocatalíticas las cuales forman un ciclo de aumento y disminución de las concentraciones de los reactantes de forma periódica, es decir que mientras un reactante se vuelve producto en un punto del proceso dicho producto vuelve a ser reactante [4]. El primer caso fue estudiado por A. J. Lotka en 1920, el cuál propuso un sistema hipotético de reacciones autocatalíticas llamado el mecanismo de Lotka. Este modelo tiene la particularidad de generar oscilaciones químicas considerables de los elementos X e Y. Observamos que para mantener las oscilaciones es necesario mantener la concentración A constante, es decir agregar gradualmente dicho reactivo.



Así tenemos que las reacciones químicas oscilantes son sistemas no lineales que presentan fenómenos temporales que pueden ser tanto periódicos como caóticos uno de los más conocidos y usados es el sistema de la reacción de Belousov-Zhabotinsky.

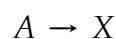
1.2. Reacción de Belousov-Zhabotinsky.

Luego del modelo presentado por Lotka en 1920, no se presentó otro modelo de reacciones químicas oscilantes debido a que estas oscilaciones aparentemente violaban la segunda ley de la termodinámica. No fue hasta 1950 que B. P. Belousov, biofísico soviético, experimentando con un ciclo de Krebs inorgánico observó un patrón en los colores de la reacción al combinar bromato e iones de cerio con ácido cítrico en ácido sulfúrico, observando cambios entre un color amarillento y otro transparente en la reacción durante casi una hora. Sin embargo aún con los exhaustivos trabajos experimentales su manuscrito fue rechazado en dos ocasiones en 1951 y 1955 debido a que las oscilaciones parecían violar la segunda ley de la termodinámica oscilando eternamente. En 1961, en la Universidad Estatal de Moscú, el bioquímico Anatol Zhabotinsky replanteó el experimento de Belousov reemplazando el ácido nítrico por ácido malónico resaltando así las oscilaciones de un color rojo a azul, además se observaron claramente la generación de pulsos químicos concéntricos en forma circular y espirales, esto durante 60 segundos [1]¹. Así es como con los trabajos de Belousov y Zhabotinsky se generó el primer sistema de reacciones químicas oscilantes en un experimento real.

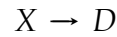
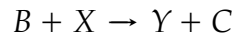
1.2.1. Modelos de la reacción Belousov Zhabotinsky

1. Modelo Brusselador:

Propuesto por Ilya Prigogine y sus colaboradores de la Universidad Libre de Bruselas, es un modelo de sistema de reacciones químicas el cuál nos permite estudiar la reacción BZ. Su nombre proviene de la universidad de Bruselas y oscilador, en inglés *oscillator*, y es el primer modelo para dicho sistema. Se caracteriza por las reacciones [7]:



¹Esto podemos observarlo en el libro *Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos* de S.Strogatz



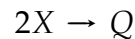
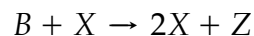
aquí las oscilaciones ocurren en los elementos X e Y que son las especies autocatalíticas, dando como resultado un sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dX}{dt} = 1 - (b + 1)X + aX^2Y$$

$$\frac{dY}{dt} = bX - aX^2Y$$

donde a y b son parámetros constantes de la reacción, este modelo es semi-estable y no explica los procesos sobre las reacciones oscilantes.

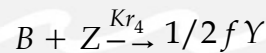
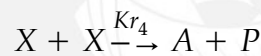
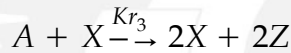
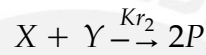
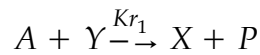
2. **Modelo FKN** Se encontró una mejora con el modelo presentado por Field, Koros y Noyes [8] el cual constaba de 20 especies en la reacción. Con los años lograron reducir su sistema uno más simple conocido como el modelo FKN en 1973, este modelo consta de un sistema de reacciones:



Aún así este modelo es complejo y su conversión a un sistema de ecuaciones diferenciales era complicado.

1.2.2. Modelo Oregonador

En 1974 Field y Noyes basados en su modelo FKN lograron reducirlo a un modelo más compacto que solo requería tres ecuaciones diferenciales. Este modelo tiene mayor facilidad que el modelo FKN en un estudio analítico y numérico, además de una mayor estabilidad. Está basado en un sistema de reacciones de la forma:



donde se tiene que $X = HBrO_2$, $Y = Br^-$, $Z = Ce(IV)$, $A = BrO_3^-$, $B = CH_2(COOH)_2$, y $P = HOBr$ o $BrCH(COOH)_2$ a diferencia del modelo FKN este modelo, conocido como el modelo Oregonador, nos describe de forma precisa los procesos químicos involucrados en la reacción oscilante. Además, si consideramos solamente los reactivos presentes en las oscilaciones se tiene un número reducido de ecuaciones diferenciales. [9]

$$G \frac{du}{dt} = aw - uw + u + u^2 \quad (1.3)$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v \quad (1.4)$$

$$G \frac{dw}{dt} = -aw - uw + bv \quad (1.5)$$

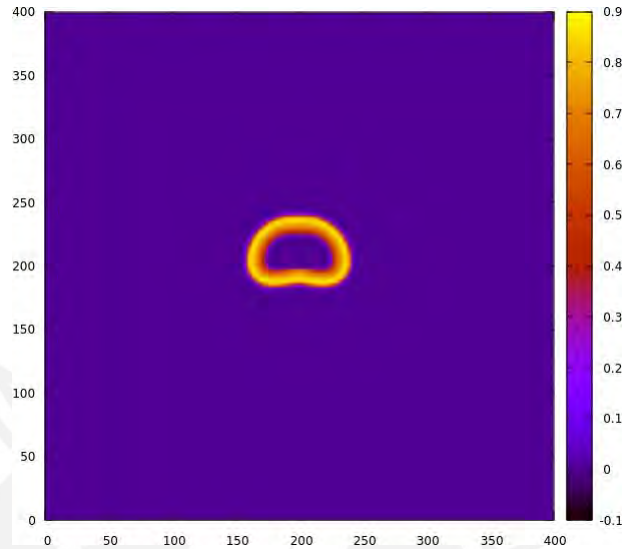


Figura 1.1: Imagen generada por el modelo del Oregonador con difusión (ecuaciones 1.6 y 1.7), donde se puede observar un patrón parecido a los experimentos, esto debido al tipo de condición inicial dada.

donde se tiene que $u = HBrO_2$, $v = Ce(IV)$ y $w = Br^-$ y donde G y q son constantes. Las ecuaciones 1.3, 1.4 y 1.5 se pueden reducir al considerar que la reacción donde se involucra al bromo libre $w = Br^-$ posee un menor tiempo de acción en comparación a los otros elementos, por lo tanto es posible reducir el sistema de tres ecuaciones a dos [9]. Acoplando el Oregonador a la difusión molecular [17] se tiene un sistema de ecuaciones de reacción-difusión.

$$\frac{du}{dt} = D\nabla^2 u + \frac{1}{G} \left[u - u^2 - f v \frac{u - q}{u + q} \right] \quad (1.6)$$

$$\frac{dv}{dt} = D\nabla^2 v + u - v \quad (1.7)$$

donde tenemos $u = HBrO_2$ y $v = Ce(IV)$ y además f , q , G y D son variables que dependen de la concentración inicial, para nuestro caso hemos usados los valores de $f = 0,01$, $G = 3,0$, $q = 0,002$ y con $D = 1$ de esta forma convertimos la ecuación diferencial a un sistema adimensional y donde usando métodos numéricos se pueden obtener las concentraciones de los reactivos y observar las oscilaciones que se presentan en la reacción.

1.3. Convektividad por el gradiente de densidad

Cuando dos fluidos en contacto poseen diferentes densidades puede dar lugar al movimiento del fluido, a esto se le conoce como convección por la gradiente de la densidad. El término gradiente de densidad representa el cambio de densidad en una cierta ubicación usualmente representado por una derivada parcial espacial ($\frac{\partial \rho}{\partial x}$). Un ejemplo se puede encontrar en el flujo convectivo generado por la diferencia de densidad de las capas del manto terrestre donde este flujo transporta el material menos denso, es decir el material más caliente, hacia la superficie el cual al entrar en contacto con la corteza disminuirá su temperatura y se volverá más denso transportándose de nuevo hacia el interior del manto donde se calentará y volverá menos denso repitiendo el ciclo nuevamente. Otro ejemplo de dicha convección es lo que se conoce como inestabilidad de Rayleigh-Taylor. Este es un efecto de la hidrodinámica de fluidos, en este caso fluidos no miscibles y con distintas densidades. La inestabilidad de Rayleigh-Taylor o IRT se da en combinación de dos fluidos que forman una capa delgada donde uno de ellos es más denso que el otro, estando el más denso en la parte superior, de esta forma se genera lo que se conoce como un sistema de equilibrio inestable. Como su nombre lo sugiere dicho sistema está en aparente equilibrio hasta que aparezca una fuerza externa que lo rompa, uno de los casos más fácil de entender es el del IRT de la combinación de café con leche [13], como se puede observar en el trabajo de Shimokawa los distintos valores de la densidad entre el café y la leche generan lo que comúnmente llamamos dedos de Rayleigh-Taylor, se puede observar entonces al cabo de unos segundos los efectos del IRT formando los dedos de Taylor y la generación de fractales en dicha combinación².

Para plantear la convección generada por el gradiente de densidades, se debe partir de la ecuación de Navier-Stokes: [12]

$$\rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\nabla \cdot \vec{v})\vec{v} \right] = \rho g \hat{e}_z - \nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (1.8)$$

considerando además incompresibilidad del fluido:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (1.9)$$

²Para una mejor apreciación se puede verificar la imagen del experimento en *Snapshot: How do you like your coffee?*, "Nature 455, 579 (2008)"

Si se asume alta viscosidad la ecuación (1.8) se puede aproximar con la ecuación de Stokes:

$$\nabla^2 \vec{v} = \frac{1}{\mu} (\nabla P - \rho g \hat{e}_z). \quad (1.10)$$

En dos dimensiones, la ecuación de continuidad (1.9) se expresa como:

$$\nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (1.11)$$

Viendo las condiciones del análisis hidrodinámico, es necesario plantear el estudio en variables más convenientes, es decir no usar las variables primitivas de Navier-Stokes, sino usar los valores de vorticidad y función de corriente.

Los efectos de la hidrodinámica expresados a través de la ecuación de Navier-Stokes nos permite estudiar las condiciones del campo de velocidades dentro de un fluido, pero debido a la complejidad del estudio es necesario interpretar dicho campo en variables más simples, dichas variables son las de vorticidad y función de corriente. **La vorticidad** está relacionada con la rotación de la velocidad de un fluido, es decir mide las rotaciones generada por el campo de velocidades [10]:

$$\omega = \nabla \times \vec{v}$$

lo que en dos dimensiones se reduce a una función:

$$\omega = \left(-\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \quad (1.12)$$

Con la ecuación 1.12 podremos entonces analizar los vórtices generados a partir de las velocidades \vec{v} . Dado que $\nabla \cdot \vec{v} = 0$, se puede obtener las componentes de la velocidad a partir de una función ψ , denominada función de corriente [18]

$$v_x = \frac{\partial \psi}{\partial z} \quad v_z = \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (1.13)$$

ahora derivando las componentes x y z de la ecuación 1.10:

$$\nabla^2 \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial z \partial x} \right) \quad (1.14)$$

$$\nabla^2 \frac{\partial v_z}{\partial x} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial z \partial x} \right) - \frac{g}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (1.15)$$

restando los términos obtenidos en las ecuaciones 1.14 y 1.15 tenemos:

$$\nabla^2 \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = - \frac{g}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (1.16)$$

reemplazando con la definición de Vorticidad de la ecuación 1.12:

$$\nabla^2 \omega = - \frac{g}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial x}$$

$$\nabla^2 \omega = - \frac{g}{\mu} \frac{\partial \rho}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = - Ra \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.17)$$

Donde Ra es el Número de Rayleigh. Con esta ecuación podremos relacionar las vorticidades generadas por una gradiente de densidad. Además, si consideramos que la densidad es constante en todo el sistema tendremos:

$$\nabla^2 \omega = 0 \quad (1.18)$$

1.4. Tensión Superficial y el efecto Marangoni

El efecto Marangoni o también conocido como convectividad Marangoni se encuentra relacionado con la variación de la tensión superficial de un fluido. La primera observación que se tiene de este se da en 1855 por James Thomson y lleva el nombre de efecto Marangoni por el físico italiano Carlo Marangoni debido a la publicación de los resultados de su tesis en 1865, esto mediante el experimento de las Lágrimas de Vino el cuál genera una variación de tensión superficial debido a la evaporación

del alcohol en los bordes de la copa, generando así los distintivos patrones. Por el experimento se pudo observar que existe una relación entre dicho fenómeno y la variación de concentración de ciertos fluidos, que a su vez se expresa en la variación de la tensión superficial.

Esto podemos observarlo bien en el trabajo de L. Rongy y A. De Wit, donde consideran que existe una variación entre las tensiones superficiales a través de un frente químico de reacción. Para ello debemos analizar el efecto del fenómeno ligado a la variación de concentración.

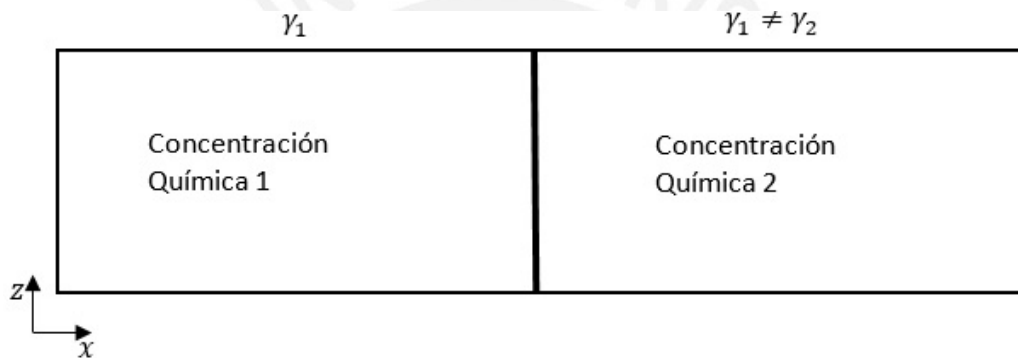


Figura 1.2: Variación de la tensión superficial γ en dos diferentes concentraciones, donde entre ambas existe un frente químico

Se obtiene una relación entre la variación de la tensión superficial γ y la velocidad v_x , considerando μ como la viscosidad cinética [19].

$$\mu \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (1.19)$$

Para poder expresar la ecuación 1.19 en una ecuación donde se involucre la concentración del químico, es necesario hacer el trabajo de adimensionalizar los valores escritos, tal como está descrito en la referencia [14], de esta forma tenemos:

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = -Ma \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.20)$$

Donde c es la concentración del químico, v_x es la componente horizontal de la velocidad y Ma es el Número de Marangoni, un número adimensional que relaciona los valores de energía entre los cambios de tensión superficial y la concentración, se define como:

$$Ma = \frac{-1}{\mu} \frac{d\gamma}{Dk \frac{dc}{dx}} \quad (1.21)$$

aquí se puede apreciar que el Número de Marangoni depende de los fluidos que están interactuando siendo μ la viscosidad del fluido, D la difusividad del sistema, k la constante de cinética de reacción química. Para usar la relación con la vorticidad, usaremos el concepto de la ecuación 1.12 en la ecuación 1.20:

$$\omega_0 = -Ma \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.22)$$

donde ω_0 es la vorticidad como condición de frontera en la superficie. El número de Marangoni puede ser positivo o negativo, dando como respuesta una variación hacia el lado con mayor o menor cambio de concentración química. Estos cambios generan vórtices y por ende un cambio en el campo de velocidades.

Capítulo 2

Métodos Numéricos

2.1. Solución de la Ecuación de Reacción-Difusión

La ecuación de reacción-difusión nos permite analizar sistemas con distintas componentes de interacción como temperatura o concentraciones químicas. Para nuestro caso trabajaremos con concentraciones químicas. Usando la segunda *ley de Fick* para la difusión en función de la concentración y la cinemática de las reacciones químicas podemos escribir la ecuación [20]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla^2 c + f(c) \quad (2.1)$$

donde c es la concentración química, $\nabla^2 c$ representa la parte difusiva de la ecuación y $f(c)$ representa las reacciones locales. Para el caso de varias variables en un sistema de **reacción-difusión** es necesario un planteamiento de forma matricial, en el caso de un sistema de dos reacciones se puede expresar de la forma:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \nabla^2 c_1 + f_1(c_1, c_2) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \nabla^2 c_2 + f_2(c_1, c_2) \quad (2.3)$$

Las ecuaciones 2.2 y 2.3 nos permiten estudiar las reacciones químicas de dos variables acopladas a la difusión molecular como por ejemplo las ecuaciones del modelo Oregonador 1.6 y 1.7. Debido a la dificultad no lineal del sistema es necesario la aplicación de métodos numéricos para resolverlos, por lo que usaremos **el Método de Euler en Diferencias Finitas** [21]

$$\frac{\partial f(x)}{\partial x} = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2). \quad (2.6)$$

*De manera similar obtenemos

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} = \frac{f(x+h) - 2f(x) + f(x-h)}{h^2} + O(h^2) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial f(t)}{\partial t} = \frac{f(t+\Delta t) - f(t)}{\Delta t} + O(h^2) \quad (2.8)$$

Entonces para las ecuaciones 1.6 y 1.7 es conveniente para este método expresarlas de la siguiente forma:

$$\frac{du}{dt} = D\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial u}{\partial z^2}\right) + G\left[u - u - f v \frac{u - q}{u + q}\right] \quad (2.9)$$

$$\frac{dv}{dt} = D\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial v}{\partial z^2}\right) + u - v \quad (2.10)$$

Usando la definición de derivada de la ecuación 2.7 y 2.8 y ordenando las ecuaciones 2.9 y 2.10 tenemos:

$$u_{i,j}^{t+1} = u_{i,j}^t + \Delta t \left[D \left(\frac{u_{i+1,j}^t - 2 \cdot u_{i,j}^t + u_{i-1,j}^t}{\Delta x^2} + \frac{u_{i,j+1}^t - 2 \cdot u_{i,j}^t + u_{i,j-1}^t}{\Delta z^2} \right) + G \left[u_{i,j}^t - u_{i,j}^t - f v_{i,j}^t \frac{u_{i,j}^t - q}{u_{i,j}^t + q} \right] \right] \quad (2.11)$$

$$v_{i,j}^{t+1} = v_{i,j}^t + \Delta t \left[D \left(\frac{v_{i+1,j}^t - 2 \cdot v_{i,j}^t + v_{i-1,j}^t}{\Delta x^2} + \frac{v_{i,j+1}^t - 2 \cdot v_{i,j}^t + v_{i,j-1}^t}{\Delta z^2} \right) + u_{i,j}^t - v_{i,j}^t \right] \quad (2.12)$$

siendo entonces las ecuaciones 2.11 y 2.12 las formas en diferencias finitas del modelo Oregonador, con estas y las condiciones de frontera específicas se podrá obtener las condiciones iniciales del sistema, así como estudiar su evolución con los cambios de tensión superficial y densidad.

2.2. Planteamiento del problema y generación de las condiciones iniciales del pulso químico

En la presente tesis se busca estudiar los efectos de los gradientes de tensión superficial y densidad sobre el tren de pulsos de las ondas químicas generadas por la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Para esto plantearemos el problema como un pulso que se propaga hacia la derecha a través de una tubería larga donde la longitud de la tubería representa la separación entre pulsos esto debido a las condiciones periódicas en los lados de la tubería la cual nos permite representar al tren de pulsos como uno solo pulso. Consideraremos la tubería como una caja rectangular la cual será discretizada como podemos observar en la figura 2.2, en ella se harán la discretización

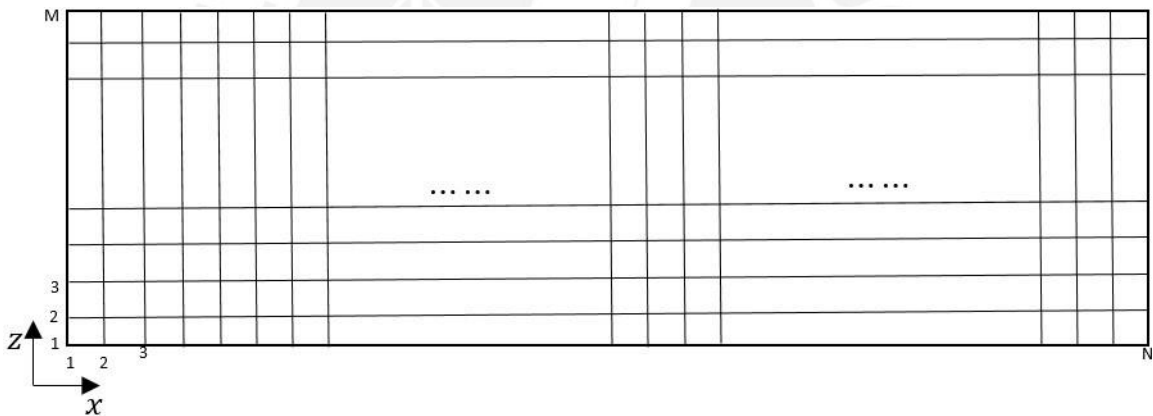


Figura 2.2: Malla discretizada de la caja de longitud $Lx = N$ y $Lz = M$. Además, M y N son el número de puntos en los que discretizaremos la malla

de las variable de concentración química u y v de esta forma podremos aplicar las ecuaciones 2.11 y 2.12 que corresponde al método de Euler en diferencias finitas, con lo cual se generará el pulso químico. Además de la discretización es necesario considerar las condiciones de frontera del sistema. Para el trabajo se usarán las condiciones de no flujo para la tapa y en el fondo de la tubería y periodicidad a los lados como se ve en la figura 2.3.

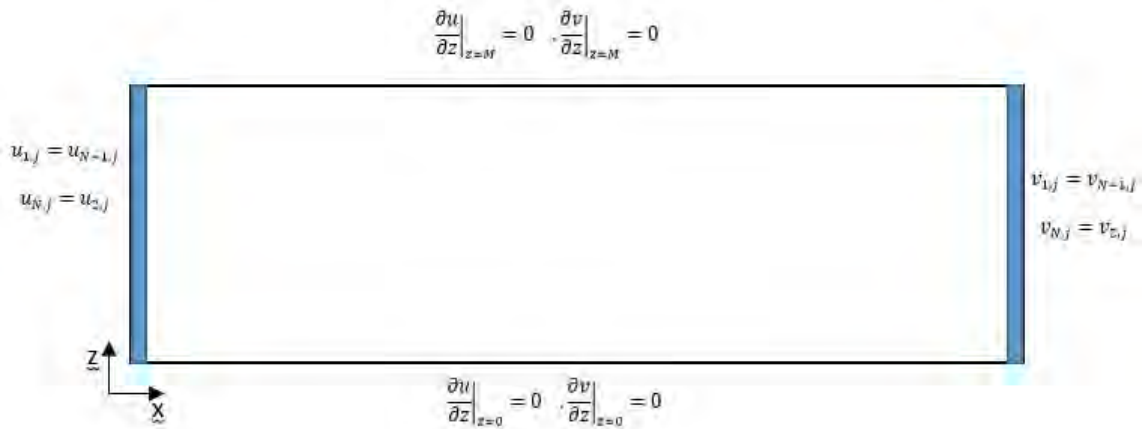


Figura 2.3: Condiciones de frontera del problema, considerando no flujo en la tapa y fondo y periodicidad a los lados

Visto en la forma de diferencias finitas tenemos para las condiciones de no flujo en la tapa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial z} &= \frac{u_{i,M} - u_{i,M-1}}{\Delta z} = 0 \\ u_{i,M} &= u_{i,M-1} \\ v_{i,M} &= v_{i,M-1} \end{aligned} \tag{2.13}$$

de igual forma para el fondo

$$\begin{aligned} u_{i,1} &= u_{i,2} \\ v_{i,1} &= v_{i,2} \end{aligned} \tag{2.14}$$

y para las condiciones de periodicidad tenemos

$$\begin{aligned} u_{1,j} &= u_{N-1,j} \\ u_{N,j} &= u_{2,j} \\ v_{1,j} &= v_{N-1,j} \\ v_{N,j} &= v_{2,j} \end{aligned} \tag{2.15}$$

Con las condiciones del problema planteado lo siguiente será generar la condición inicial del problema, es decir el pulso inicial que se propagará hacia la derecha y el cual representará al tren de pulsos. Pero antes de generar la condición inicial es necesario

conocer los estados estacionarios de la reacción BZ. Considerando las ecuaciones del modelo Oregonator 1.6 y 1.7 cuando no varían en el tiempo, es decir $\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = 0$, con lo que obtenemos [16]

$$y(u) = v = u$$

$$z(u) = v = \frac{1}{f} \cdot [(u - u^2) \cdot \frac{u + q}{u - q}] \quad (2.16)$$

si graficamos ambas ecuaciones 2.17 tenemos la figura 2.4 con esto obtenemos los valores del estado estacionario, esto nos ayudará para generar la perturbación inicial y con ella generar el pulso inicial.

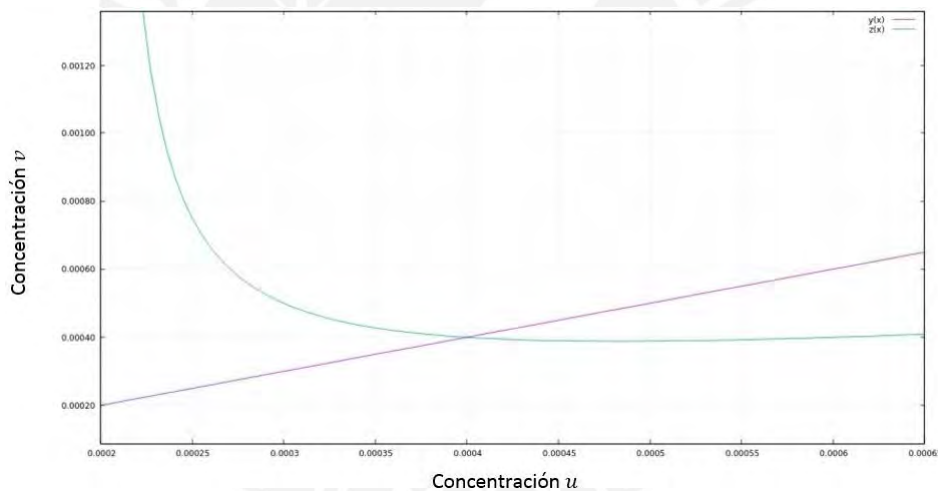


Figura 2.4: Gráfica de las ecuaciones 2.14 que nos permiten visualizar el punto de estabilidad cuando $u = v = 0,00039984$, donde la línea morada es la función $y(u)$ y la verde $z(u)$

El estado estacionario determinado por la ecuación 2.17 es estable, es decir perturbaciones infinitesimales decaen al estado estacionario. Para generar un pulso es necesario introducir una perturbación finita, de un tamaño apropiado. La perturbación será generada en el centro de malla con un valor veinticinco veces mayor a la concentración del ácido bromoso en el estado estacionario. En la figura 2.5 se muestra la perturbación con las condiciones iniciales mencionadas, la cual al evolucionar se divide en dos pulsos que se propagan en direcciones contrarias. Para nuestro estudio trabajaremos con el pulso que se propaga hacia la derecha.

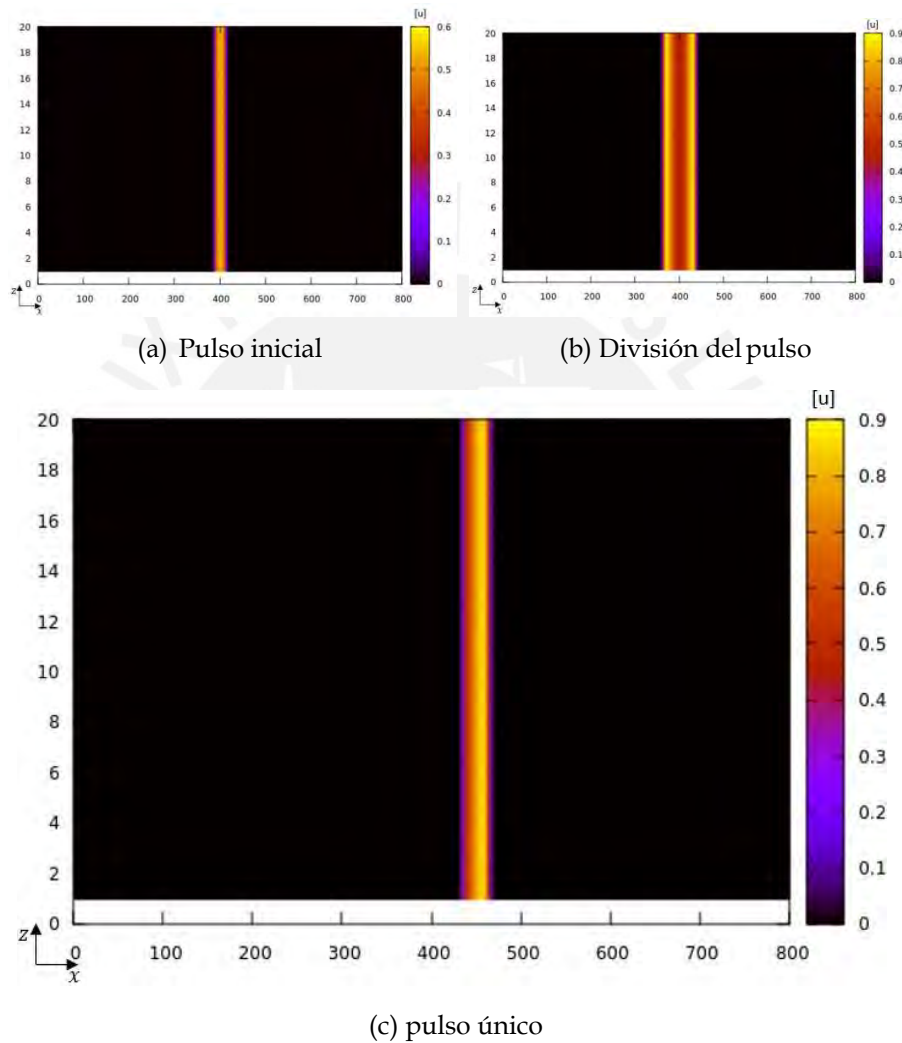


Figura 2.5: Generación del pulso para las condiciones iniciales donde $[u]$ es la concentración del ácido bromoso representado en la escala de color, en el apartado a) podemos observar la generación del pulso usando una perturbación 25 veces mayor que la concentración estacionaria, b) podemos observar como dicho pulso empieza a separarse, c) Para nuestro estudio solo usaremos el pulso que se propaga hacia derecha como condición inicial. El pulso de la izquierda se reemplaza por el estado estacionario.

Con las condiciones iniciales del problema, las condiciones de frontera y las ecuaciones del modelo Oregonador en diferencias finitas podemos estudiar la propagación del pulso químico en cajas de distintos tamaños, pero debido a que deseamos estudiar los efectos de los gradientes de tensión superficial y densidad es necesario agregar los efectos del campo de velocidades generado por los gradientes. Para esto acoplaremos a la ecuación de reacción - difusión los efectos del campo de velocidades, generando lo que se conoce como ecuación de reacción - difusión - advección.

2.3. Inclusión del campo de velocidades generado por los gradientes de tensión superficial y densidad

Para comprobar que los campos de velocidades afectan a las ondas químicas se pone el ejemplo de un campo de forma parabólica sobre la condición inicial del problema, para esto usaremos la ecuación de reacción - difusión - advección [11]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla^2 c + f(c) - \dot{V} \cdot \nabla c \quad (2.17)$$

Donde \dot{V} es la velocidad local del fluido que se incluye en el último término, que es el término de advección.

Considerando las ecuaciones 1.6 y 1.7 del modelo del Oregonador e incluyendo \dot{V}_0 como la condición del flujo de velocidades dentro de la reacción BZ tenemos:

$$\frac{du}{dt} = D\nabla^2 u + \frac{1}{G}[u - u^2 - f v \frac{u - q}{u + q}] - \dot{V}_0 \cdot \nabla u \quad (2.18)$$

$$\frac{dv}{dt} = D\nabla^2 v + u - v - \dot{V}_0 \cdot \nabla v \quad (2.19)$$

Podemos observar entonces de la figura 2.6 que la forma del pulso químico posee una diferencia notoria comparada con la condición inicial del pulso vista en la figura 2.5-c. Para un campo de velocidades parabólico, el pulso químico adopta la forma del campo, cambiando su velocidad de propagación en relación a la velocidad y a

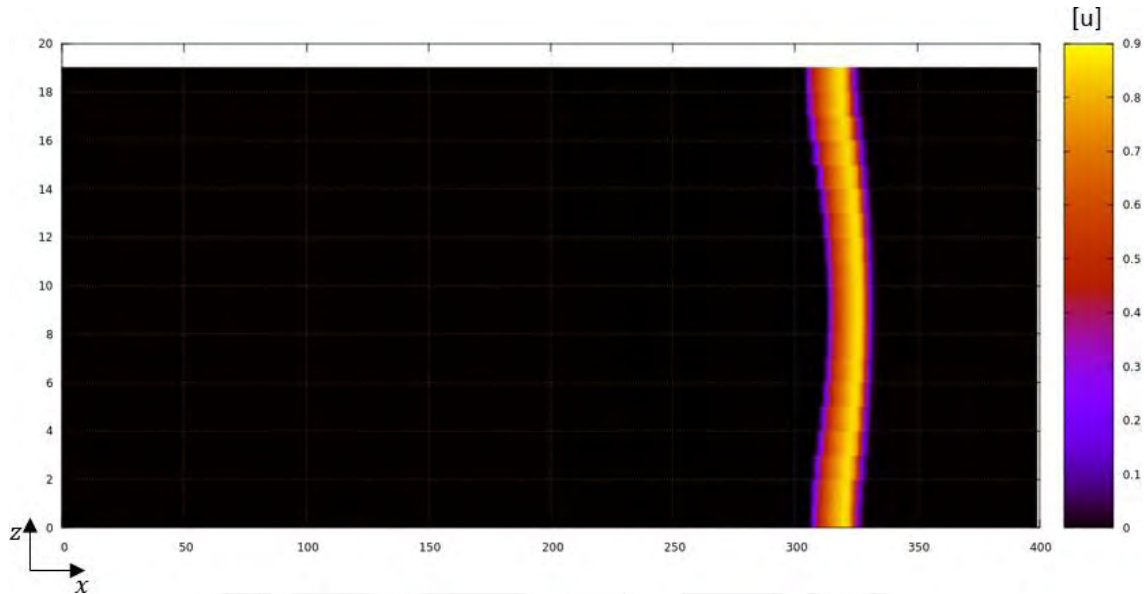


Figura 2.6: Pulso de la reacción BZ bajo la acción de un perfil de velocidad del fluido de forma parabólica

la dirección de este. Para nuestro caso es necesario incluir el campo de velocidades generado por los gradientes de tensión superficial y densidad.

2.3.1. Condiciones de tensión superficial y densidad

En el capítulo 1 pudimos observar que los campos de velocidades generados por los gradientes de tensión superficial y de densidad están en relación a la función de corriente ψ y la vorticidad ω mediante la ecuación 1.19 y 1.24 y a los números adimensionales Ma y Ra , debido a esto es necesario que en la ecuación de reacción - difusión - advección el campo de velocidades \vec{V} este expresado en función de ψ , usando la relación de la ecuación 1.14 en las ecuaciones 2.19 y 2.20:

$$\frac{du}{dt} = D\nabla^2 u + \frac{1}{G}[u - u^2 - fv\frac{u-q}{u+q}] + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial\psi}{\partial z} \cdot \frac{\partial u}{\partial x}\right) \quad (2.20)$$

$$\frac{dv}{dt} = D\nabla^2 v + u - v + \left(\frac{\partial\psi}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{\partial\psi}{\partial z} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}\right) \quad (2.21)$$

Para nuestro estudio consideraremos que los efectos de las gradientes están relacionados al pulso de la concentración de cerio (IV) llamado v en el modelo Oregonador expresando las ecuaciones 1.19 y 1.24 de la forma:

$$\nabla^2 \omega = -Ra \frac{\partial v}{\partial x} \tag{2.22}$$

$$\nabla^2 \psi = \omega \tag{2.23}$$

Además, los efectos de la gradiente de tensión superficial se encuentra en la tapa de la caja, es decir en el punto $Z = M$ con lo cual se incluirá una condición de frontera en la superficie que es la condición de tensión superficial, como se puede observar en la figura 2.7, además en el resto de la frontera los valores de ω es cero, esto se debe a las condiciones de frontera libre de esfuerzo (*stress-free*). Estas condiciones también se presentarán para los valores de la función de corriente (ψ), las condiciones de frontera para ψ es igual a cero donde las velocidades normales a la superficie son cero.

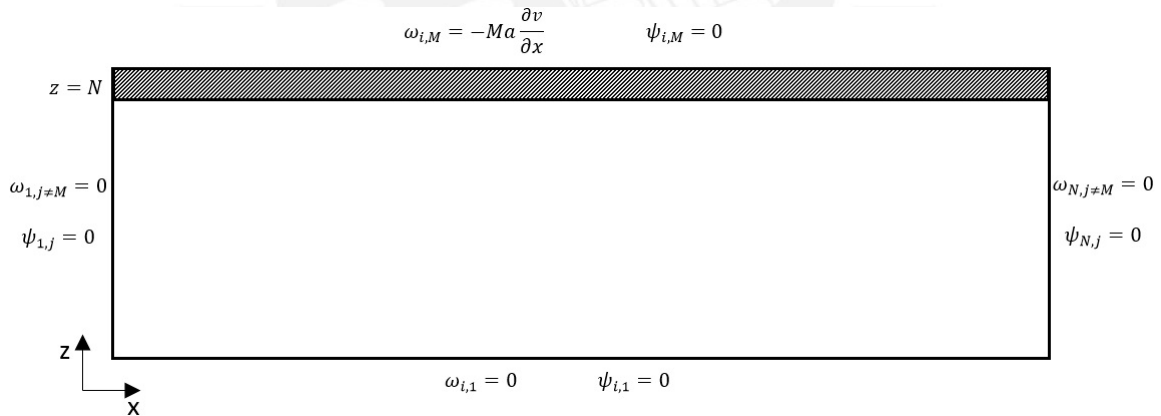


Figura 2.7: Condición de frontera libre de esfuerzo para ψ y ω . Para ω en la superficie de la tubería se consideran la frontera de tensión superficial.

Pero existen dos dificultades al tratar de resolver el problema planteado. La primera es que para resolver numéricamente las ecuaciones 2.21 y 2.22 es necesario los valores de ψ para toda la caja, pero tanto ψ como ω dependen de las concentración v calculada en la ecuación 2.22, es decir es necesario calcular el valor de ψ y ω en cada instante de tiempo antes de usarlo en el modelo y con las ecuaciones 2.23 y 2.24 no pueden obtenerse estos valores, para resolver esta dificultad se usará el método de relajación. Además, al resolver las ecuaciones 2.21 y 2.22 nos encontramos con la inestabilidad

numérica presente en las ecuaciones de advección las cuales solucionaremos usando el método *Upwind*.

2.3.2. Método de relajación

Los métodos de relajación son métodos iterativos que nos permite solucionar sistema de ecuación diferenciales usando el método de diferencias finitas; en especial nos permiten solucionar ecuaciones de la forma de la ecuación de Poisson [22]:

$$\nabla^2 \psi = f$$

donde f y ψ son números reales y ψ es el valor que se desea obtener, para su solución se generará una derivada temporal ficticia de la forma:

$$\frac{d\psi}{dt} = \nabla^2 \psi - f$$

y usando los métodos de diferencias finitas podremos obtener una solución más cercana a la solución real con cada iteración.

Debido a que las ecuaciones 2.23 y 2.24 tienen la forma de una ecuación de Poisson podemos aplicar el método de relajación para obtener los valores de ω y luego los valores de ψ calculándolos en cada instante de tiempo.

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = \nabla^2 \omega + Ra \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \psi - \omega \quad (2.25)$$

De esta forma las ecuaciones 2.20 y 2.21 nos permitirán obtener luego de un número de iteraciones una solución, para esto es necesario usar el método de diferencias finitas.

$$\omega_{i,j}^{t+1} = \omega_{i,j}^t + \Delta t \left[\left(\frac{\omega_{i+1,j}^t + \omega_{i-1,j}^t - 2 \cdot \omega_{i,j}^t}{\Delta x} + \frac{\omega_{i,j+1}^t + \omega_{i,j-1}^t - 2 \cdot \omega_{i,j}^t}{\Delta z} \right) - Ra \cdot \frac{v_{i+1,j}^t - v_{i-1,j}^t}{2 \cdot \Delta x} \right] \quad (2.26)$$

$$\psi_{i,j}^{t+1} = \psi_{i,j}^t + \Delta t \left[\left(\frac{\psi_{i+1,j}^t + \psi_{i-1,j}^t - 2 \cdot \psi_{i,j}^t}{\Delta x} + \frac{\psi_{i,j+1}^t + \psi_{i,j-1}^t - 2 \cdot \psi_{i,j}^t}{\Delta z} \right) - \omega_{i,j}^t \right] \quad (2.27)$$

Entonces con las ecuaciones de reacción - difusión - advección (ecuaciones 2.21 y 2.22) y las ecuaciones obtenidas del método de relajación para la vorticidad ω y la función de corriente ψ (ecuaciones 2.27 y 2.28) es posible plantear la solución al problema. Primero usando las concentraciones u y v del pulso inicial se pueden obtener luego de un número de iteraciones los valores de ω y ψ con las ecuaciones 2.27 y 2.28 para luego incluirlas en el siguiente instante de tiempo en las ecuaciones 2.21 y 2.22, con los nuevos valores de u y v obtenidos se vuelven a calcular los valores de ω y ψ para el siguiente instante de tiempo y así sucesivamente. Con esto es posible obtener los valores de u y v mientras el pulso se propaga en el sistema con las condiciones de tensión superficial y gradiente de densidad, pero aún existe un problema relacionado a la inestabilidad numérica del método de Euler a la hora de resolver la parte advectiva, esto lo resolveremos con el Método *Upwind*.

2.3.3. Método *Upwind*

En las ecuaciones 2.21 y 2.22 existe una inestabilidad numérica relacionada a resolver **las ecuaciones diferenciales de advección** presente en la ecuación de reacción - difusión - advección

$$\frac{dc}{dt} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.28)$$

Para este caso usar los métodos numéricos usuales tales como Euler o Crank-Nicholson suelen dar como resultado inestabilidades numéricas [23]. La solución a esto es el uso del método *Upwind*; este consiste en analizar el resultado de la parte de la velocidad de advección, para luego elegir la dirección en la cual se realizarán las diferencias finitas de la parte de concentración, es decir si se deben usar las diferencias finitas hacia atrás o hacia adelante:

si: $v > 0$, Entonces

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_{i,j} - c_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (2.29)$$

si: $v < 0$, Entonces

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_{i+1,j} - c_{i,j}}{\Delta x} \quad (2.30)$$

de esta forma usaremos las ecuaciones 2.30 y 2.31 en las ecuaciones 2.27 y 2.28 considerando que las derivadas de las funciones de corrientes son iguales a las velocidades en distintas direcciones:

si: $\frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{\psi_{i,j+1} - \psi_{i,j}}{\Delta z} > 0$, Entonces

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (2.31)$$

si: $\frac{\partial \psi}{\partial z} = \frac{\psi_{i,j+1} - \psi_{i,j}}{\Delta z} < 0$, Entonces

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} \quad (2.32)$$

y de igual forma para la velocidad en dirección z

si: $\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i,j}}{\Delta x} > 0$, Entonces

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta z} \quad (2.33)$$

si: $\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\psi_{i+1,j} - \psi_{i,j}}{\Delta x} < 0$, Entonces

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta x} \quad (2.34)$$

Así se hará el mismo proceso para la concentración v de tal manera que se evitará los problemas de inestabilidad numérica para la parte advectiva en las ecuaciones 2.21 y 2.22.

Ahora que se ha resuelto los problemas de inestabilidad numérica con el método *Upwind* es necesario empezar a caracterizar las propiedades del pulso químico. El modelo Oregonador con el efecto convectivo de los gradientes nos permitirá determinar la forma de los pulsos químicos y como estos se verán afectados por la separación entre los pulsos, determinado por el tamaño de la caja, y por los gradientes de tensión superficial y densidad. Además, es necesario determinar la velocidad a la que se propaga el

pulso y si este se propaga o no a velocidad constante con lo cual podremos analizar la estabilidad del pulso; es importante también determinar la energía cinética del campo de velocidades durante la propagación del pulso, si esta se mantiene constante en el tiempo no existen oscilaciones importantes, mientras que si presenta variaciones podremos determinar la existencia de oscilaciones en la forma del pulso mientras este se propaga.

2.4. Cálculo de la velocidad de propagación del pulso químico y la energía del campo de velocidades.

En la sección 2.3 se describió la influencia del campo de velocidades en la propagación de los pulsos de la reacción BZ, estos campos deforman al pulso y cambian su velocidad de propagación. Para analizar el efecto generado por las convecciones de los gradientes de tensión superficial y densidad es necesario calcular la velocidad de propagación del pulso químico de la reacción y sus promedios para distintos valores de Ma y Ra . Para determinar la velocidad del pulso se buscará rastrear la posición de este tomando como referencia una concentración determinada en un punto del eje z en la malla discretizada. De esta forma obtendremos un conjunto de valores posición - tiempo la cual usando el método de mínimos cuadrados determinaremos la velocidad con la que se propaga el pulso.

2.4.1. Método de mínimos cuadrados

El método de mínimos cuadrados consiste en generar una recta la cual se ajuste de la mejor forma posible a un conjunto de puntos ingresados, como podemos ver en la figura 2.8. Sabemos pues que la ecuación de una recta tiene la forma:

$$y = m \cdot x + b \quad (2.35)$$

donde m es la pendiente de la recta. Para el método de mínimos cuadrados ajustaremos según la cantidad de datos a analizar, usando la formula:

$$m = \frac{\sum x_i y_i - \frac{(\sum x_i)(\sum y_i)}{n}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}} \quad (2.36)$$

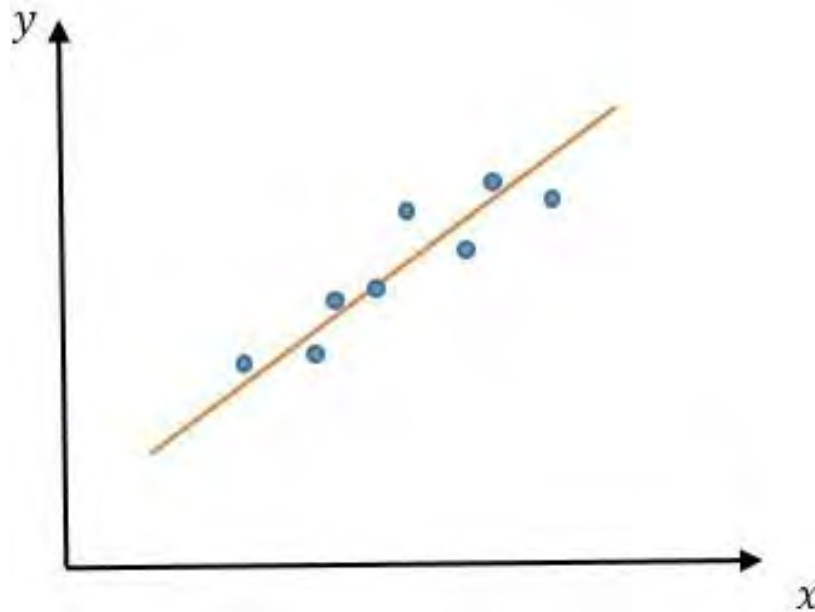


Figura 2.8: Curva generada usando el método de mínimos cuadrados a un conjunto de puntos

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad (2.37)$$

Donde x_i y y_i son el conjunto de datos obtenidos, n el número de datos y \bar{y} y \bar{x} son los promedios aritméticos de dichos puntos.

Para medir la velocidad del pulso químico es necesario medir su ubicación y luego ir generando un conjunto de datos de posición-tiempo. La posición del pulso lo determinaremos rastreando continuamente un valor de la concentración como si fuera una partícula en movimiento y debido a las condiciones de periodicidad el pulso nunca llegará a la pared. Además, como el pulso se propaga de forma bidimensional en los ejes x y z podemos considerar una ubicación específica en el eje z y tratarlo como un problema unidimensional. La dificultad al medir la propagación del pulso es debido a que el método de diferencias finitas nos da datos discretos, es decir no siempre es posible determinar la ubicación donde se encuentra la concentración u que estamos rastreando, para solucionar esto usamos la interpolación lineal entre valores de concentración mayor y menor, con lo cual siempre tendremos la ubicación de la concentración u .

Para nuestro trabajo consideraremos un pulso unidimensional ubicado en la altura $z = 17$ en donde rastreamos continuamente la concentración $u = 0,5$ como se aprecia en la figura 2.9, esto debido a que los efectos de las convecciones podrían dar como resultado la aparición de oscilaciones en el fondo de la tubería y si consideramos una altura menor por ejemplo $z = 2$ es posible que perdamos información de la ubicación del frente, mientras que en la tapa de la tubería el pulso seguiría propagándose. Además, si consideramos una concentración cerca de $u = 1$ como el punto de rastreo podríamos perder información al existir disminuciones en las concentraciones del reactivo u en el pulso. Con esto plantearemos la interpolación en la concentración $u = 0,5$ para determinar su posición:

$$x = x_1 + (0,5 - u_{i+1,17}) \frac{x_2 - x_1}{u_{i,17} - u_{i+1,17}} \quad (2.38)$$

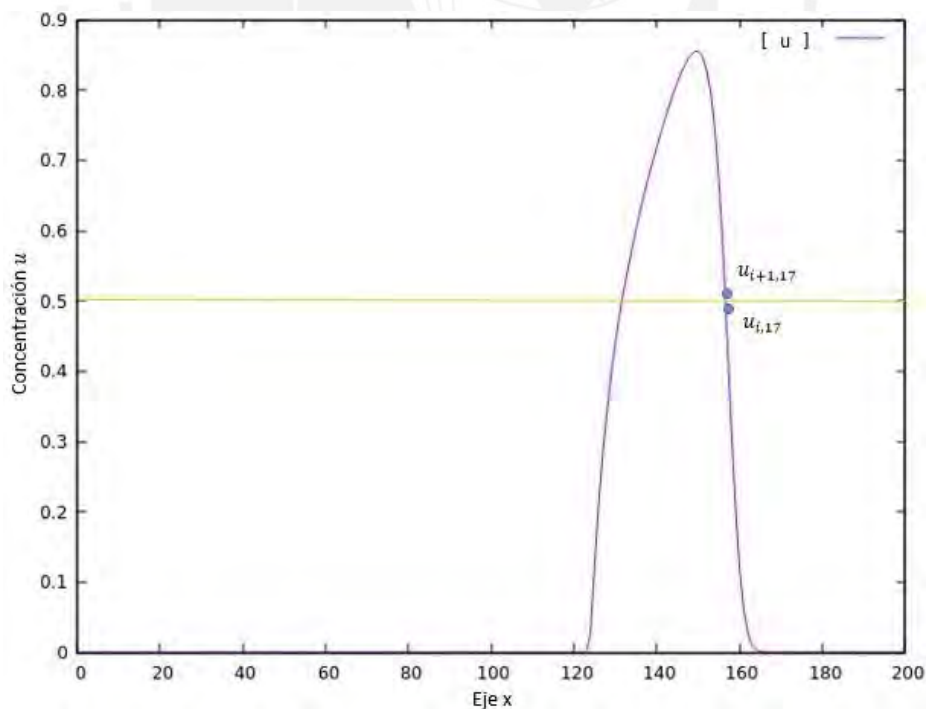
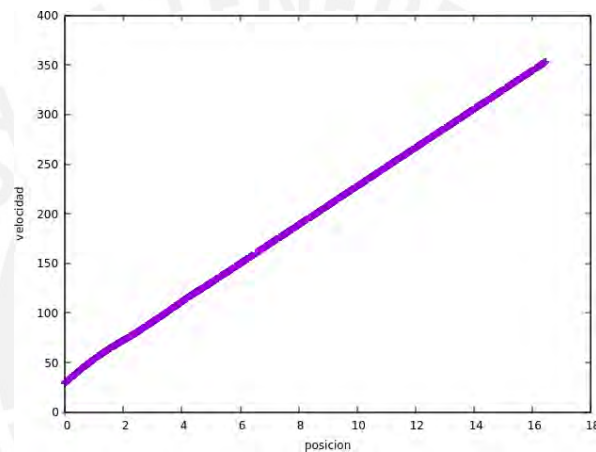


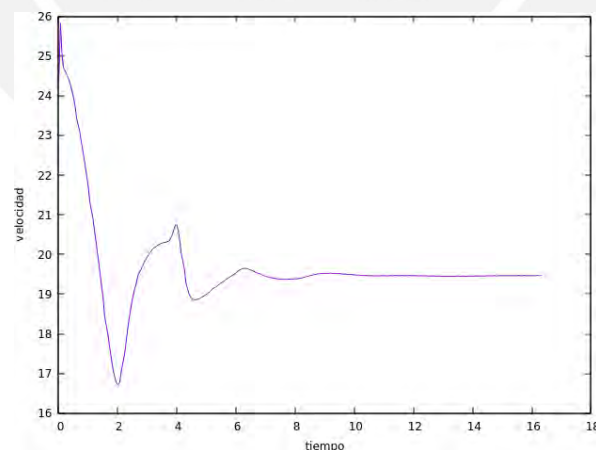
Figura 2.9: Vista unidimensional de un pulso BZ de la concentración u (línea morada). Se ve que es necesario interpolar continuamente entre los puntos cercanos a la concentración $u = 0,5$ (línea naranja)

Con la ecuación 2.39 generaremos un conjunto de datos de posición - tiempo como en la figura 2.10-a, para luego con el método de mínimos cuadrados determinar la

pendiente de estos puntos. La pendiente de los datos de posición - tiempo nos dará como resultado la velocidad de propagación del pulso en un instante de tiempo determinado, si hacemos este cálculo cada cierto tiempo obtendremos un gráfico de velocidad - tiempo como en la figura 2.10-b. Podemos observar del gráfico 2.10-b que la velocidad no es constante, pese a que en la figura 2.10-a la posición - tiempo parece a simple vista una línea recta, esto debido a que en un inicio la forma del pulso se verá fuertemente afectando por las condiciones impuestas para luego estabilizarse y moverse a velocidad constante. Para nuestro trabajo estudiaremos los promedios de



(a) posición vs tiempo



(b) velocidad vs tiempo

Figura 2.10: a) gráfico de posición vs tiempo obtenido por el método de interpolación usando la concentración $u = 0,5$ en $z = 17$ b) gráfico de velocidad vs tiempo obtenido de los datos de posición vs tiempo usando el método de mínimos cuadrados

velocidades de propagación del pulso para los distintos tamaños de las cajas así como para los distintos valores Ra y Ma .

2.4.2. Determinación de la energía cinética E_k del campo de velocidades

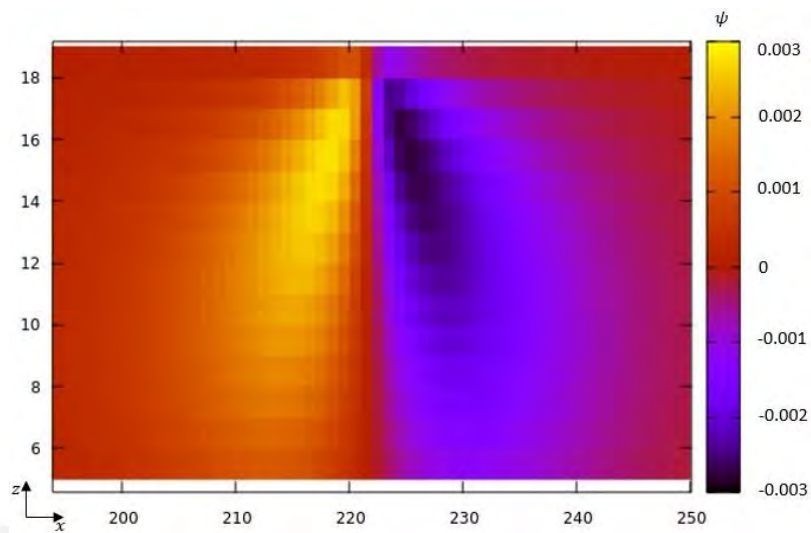
Al igual que la velocidad del frente es necesario calcular la energía cinética relacionada al campo de velocidades, es importante resaltar que el campo de velocidades cambiará en función de la propagación del pulso, por lo tanto es importante medir la energía cinética total en distintos intervalos de tiempo. Si dicha energía no tuviera variaciones durante la propagación del pulso la forma de este no presentaría oscilaciones, es decir se mantendría constante, sin embargo si la energía presenta oscilaciones es posible que la forma del pulso también la presente.

Para esto usaremos la definición clásica de Energía Cinética:

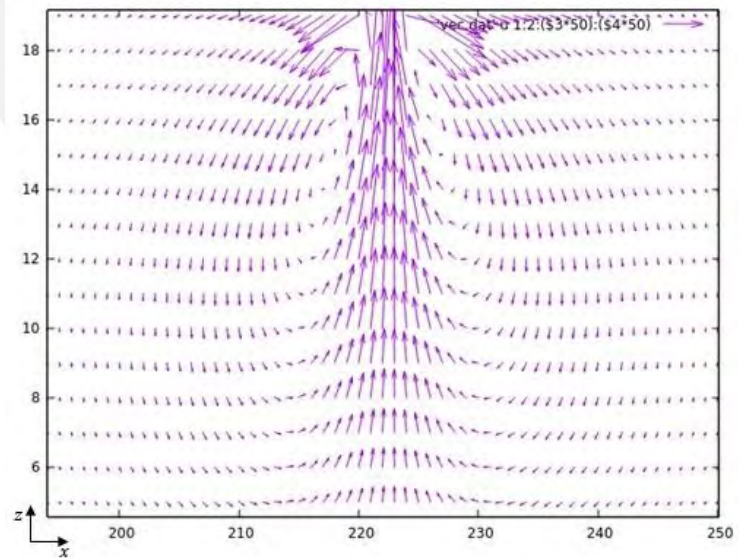
$$E_k = \frac{1}{2} m \cdot \dot{V}^2 = \frac{1}{2} m \cdot (v_x^2 + v_z^2) \quad (2.39)$$

donde consideraremos la masa m como un factor numérico, es decir $m = 1$, las velocidades v_x y v_z se hallarán usamos la relación de la función de corriente con las velocidades dada por las ecuaciones 1.14, esto podemos apreciarlo mejor si comparamos los datos de función de corriente con el campo de velocidades en la figura 2.11 donde podemos apreciar que existe una relación entre ambos y la energía cinética también dependerá de que tan intenso o no sea la función de corriente. Con la ecuación 2.40 determinaremos la E_k la cual al graficar para cada instante de tiempo como en la figura 2.12 podemos observar que al cambiar el número Ra genera una variación en el valor de E_k esto debido que al aumentar Ra cambiará los valores de la función de corriente y a su vez el valor del campo de velocidades.

Entonces para analizar el cambio de la energía cinética del campo de velocidades es necesario calcular la energía en cada instante dado para luego promediarla y comparar su comportamiento con el promedio de las velocidades de propagación.



(a) Función de corriente



(b) Campo de velocidades

Figura 2.11: a) Función de corriente relacionado a la condición de tensión superficial b) Campo de velocidad relacionado con la función de corriente usando las ecuaciones 1.14

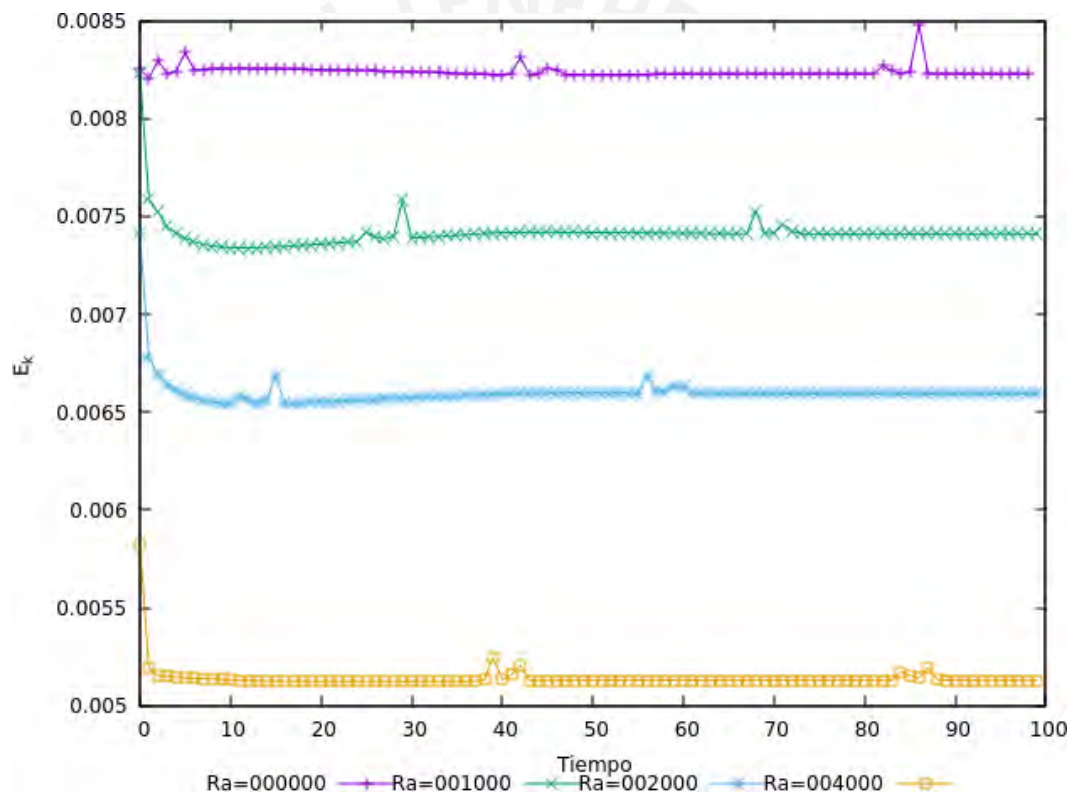


Figura 2.12: Valores de energía en función a número de Ra para valores de $Ra = 0$, $Ra = 1000$, $Ra = 2000$, $Ra = 4000$

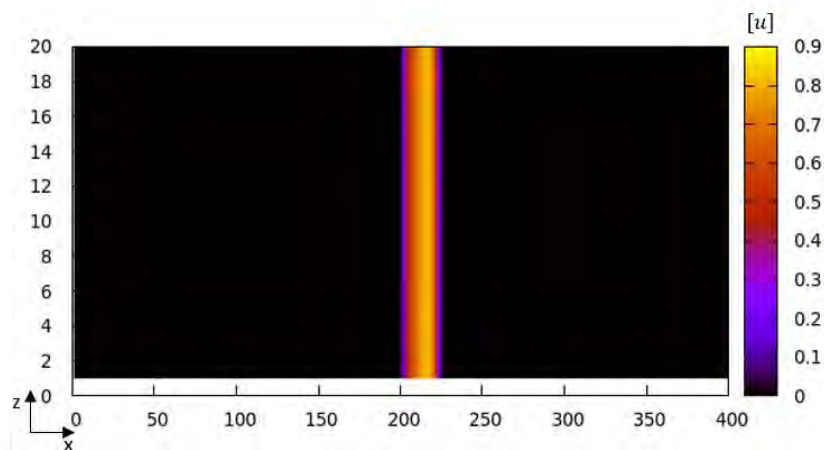
Capítulo 3

Resultados

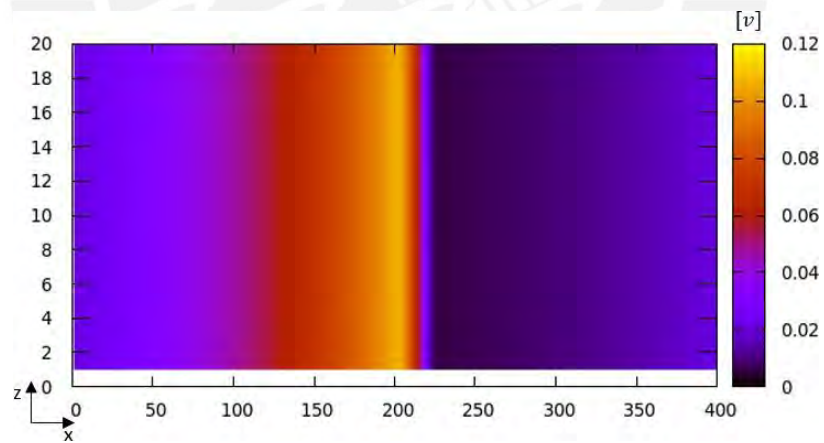
La presente tesis estudia los efectos convectivos de los gradientes de tensión superficial y densidad sobre las ondas químicas de la reacción BZ. En el capítulo 2 planteamos el problema como un pulso que se propaga en una caja cuadrada con condiciones periódicas, de esta forma los efectos que ocurran sobre este pulso serán los que ocurrirán en el tren de pulsos de la onda química. Caracterizaremos las ondas químicas describiendo la forma del pulso, su velocidad de propagación y la energía cinética del campo de velocidades relacionados a la convección. Además, veremos que la distancia entre los pulsos también tiene un efecto sobre las ondas químicas. Dicha distancia entre pulsos será representada por la longitud de la caja N . La convección asociada al gradiente de tensión superficial está relacionado con número de Marangoni Ma , mientras que la convección producida por el gradiente de densidad está relacionado con el número de Rayleigh Ra . En las ondas químicas de la reacción BZ existe una relación entre las concentraciones del ácido bromoso (u) y el cerio(IV) (v) que se describe en el modelo Oregonator (ecuaciones 1.6 y 1.7). Al perturbar la concentración del ácido bromoso (u) con un valor apropiado, se generará un pulso químico que a su vez generará un pulso químico de concentraciones de Cerio(IV) (v). Esto debido a que en la reacción oscilante BZ, al aumentar la concentración del reactante u debería aumentar también la concentración del reactante v . El pulso (de concentración) u es de espesor delgado, abarcando desde la tapa hasta el fondo de la caja (ver figura 3.1-a), mientras que el pulso v es ancho y debido a las condiciones de periodicidad la parte posterior del pulso interacciona con el frente del mismo (ver figura 3.1-b). Por las condiciones de periodicidad, cuando el pulso llega al lado derecho de la caja ($x = N$), este saldrá por el lado izquierdo de la caja ($x = 0$), interactuando con la parte posterior del pulso al cual nos referiremos desde ahora como la “cola” del pulso. Esta interacción dependerá del tamaño de la caja. En otras palabras, la interacción

entre la parte frontal del pulso v y la cola del pulso v dependerá del tamaño de la caja, mientras mayor sea el tamaño de la caja menor será la interacción entre la parte frontal y la cola del pulso. En la figura 3.2 observamos una vista unidimensional de la propagación del pulso de concentración de cerio(IV) (v). Aquí podemos apreciar que si el pulso no estuviera interactuando con el mismo habría un espacio entre ellos equivalente a la concentración del estado estacionario de reactivo $v = 0,0003984$, pero en la figura 3.2-a podemos decir que la cola del pulso interactúa con la parte delantera del pulso en una caja de $N = 400$, mientras que en la caja de $N = 800$ (ver figura 3.2-e) observamos que esta interacción es menor. Además, si la caja es muy pequeña el pulso u se autodestruye rápidamente debido a una gran interacción entre la cola y el frente del pulso v , mientras que si la caja es muy grande los pulsos u y v se comportarán como pulsos solitarios, es decir no habrá interacción entre la cola y la parte delantera del pulso v . Comprobaremos lo anterior midiendo la velocidad de propagación del pulso desde la condición inicial. En la figura 3.3-a podemos observar los valores de velocidad - tiempo para la velocidad de propagación del pulso u , al inicio las velocidades son las mismas para todas las cajas N esto se verifica del trabajo de Vásquez et al. [16] donde la velocidad de propagación de un pulso BZ es de $V = 17,41$ en unidades adimensionales equivalente a $V = 8,95 \text{ mm/min}$ pero luego de un cierto tiempo las velocidades empiezan a disminuir para luego estabilizarse, podemos ver que mientras mayor es la longitud de la caja más tiempo demora en variar la velocidad de propagación, y luego de un tiempo de interacción los pulsos se estabilizan a una velocidad constante, esto se debe a que durante el tiempo de disminución de velocidad las concentraciones del pulso u varían y luego de un tiempo se estabilizarán. Esta velocidad final depende del tamaño de la caja a mayor longitud se tendrá una mayor velocidad de propagación (ver figura 3.3-b). Podemos concluir que la velocidad de propagación del tren de pulsos de la reacción BZ depende de la distancia de separación entre pulsos.

Los gradientes de tensión superficial y densidad generan rollos de convección en la parte anterior y posterior del pulso u mientras se propaga hacia la derecha. La convección del gradiente de tensión superficial está relacionada al número de Marangoni (Ma), mientras que la convección del gradiente de densidad está relacionado al número de Rayleigh (Ra), estos números son adimensionales y pueden tomar valores positivos o negativos dándonos 4 casos de estudio dependiendo de si los valores de Ma y Ra son positivos o negativos. Cuando los valores son positivos se generan dos rollos, uno anti-horario en el frente y otro horario a continuación, y viceversa cuando los números son negativos. Cabe destacar que los efectos convectivos están relacionados



(a) pulso químico de la concentración u



(b) pulso químico de la concentración v

Figura 3.1: Pulsos químicos generados por la perturbación inicial donde a) es el pulso generado para el elemento u donde $[u]$ es el concentración del reactivo u y b) es el pulso generado por el reactivo v donde $[v]$ es la concentración del reactivo v

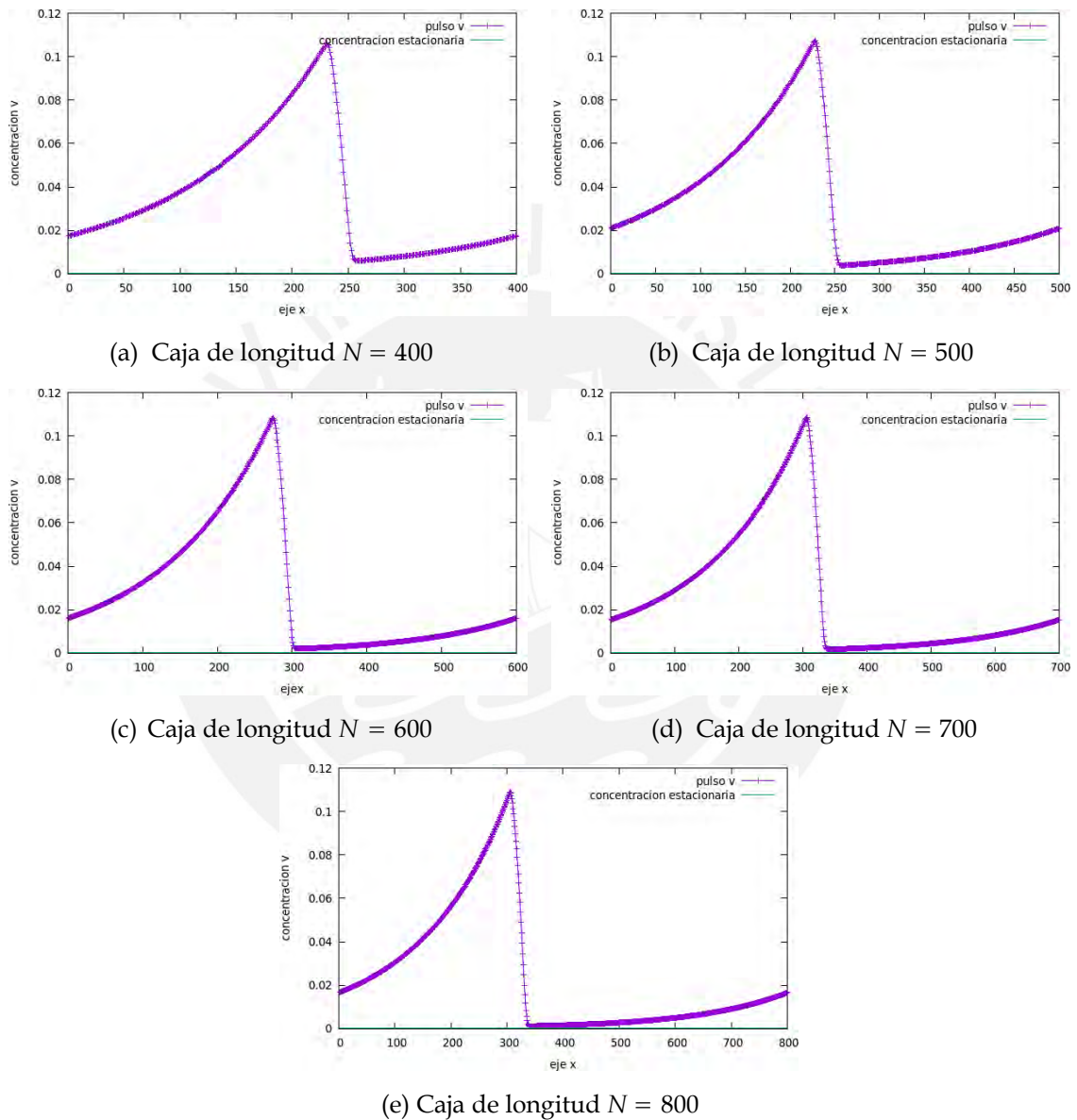
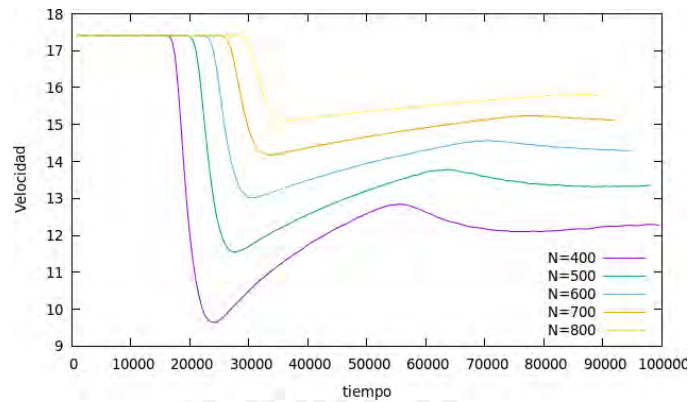
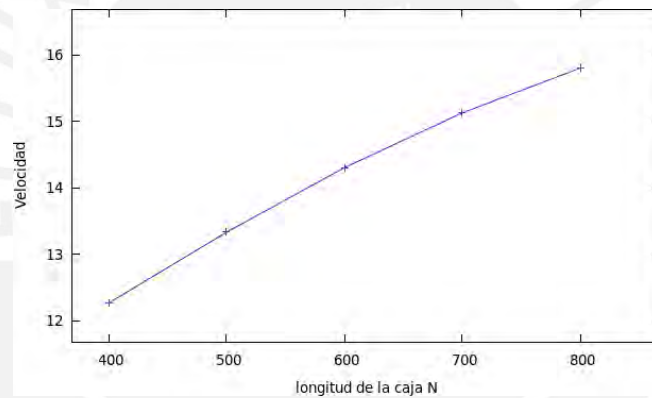


Figura 3.2: Pulso químico del reactivo v que se propaga en cajas de distintas longitudes N , podemos observar que la interacción entre la cola y el frente de los pulsos químicos depende del tamaño de la caja, mientras más pequeña es la caja mayor es la interacción. En la figura la línea verde representa a la concentración del estado estacionario.



(a) Velocidad de propagación de un pulso químico u durante la interacción de los pulsos v en diferentes longitudes de caja N



(b) Velocidad de propagación final de un pulso químico en diferentes longitudes de caja N

Figura 3.3: Pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = 5000$ y $Ra = 20000$

con la intensidad del valor de la función de corriente (ψ), en la figura 3.4-a podemos observar la ubicación del pulso u y en la figura 3.4-b vemos la correspondiente función (ψ) de corriente para el pulso 3.4-a generada por la convección, podemos observar a la derecha del pulso que los valores de ψ son negativos dando un rollo en sentido horario, mientras que a la izquierda del pulso los valores de ψ son positivos dando un rollo en sentido anti-horario. Con la idea de rollos de convección se trabajarán los 4 casos dependiendo de los valores Ma y Ra .

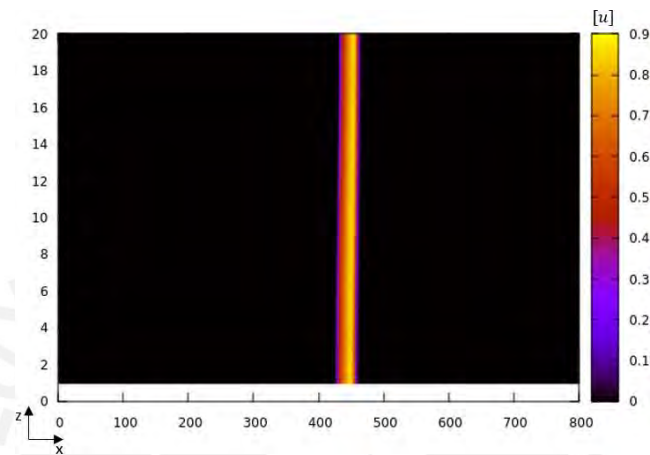
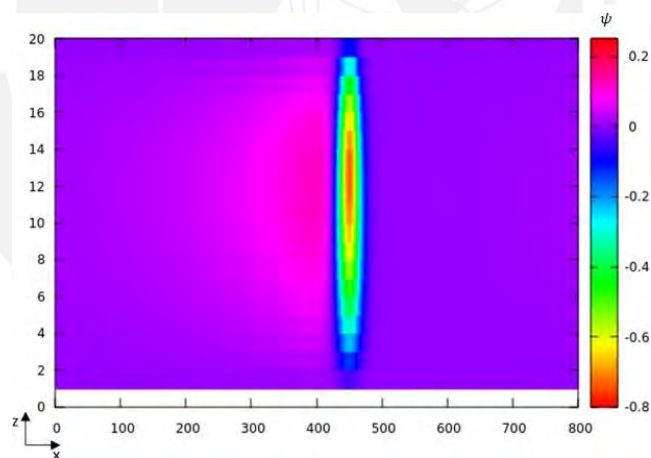
(a) Ubicación del pulso u (b) Función de corriente generado por el gradiente de tensión superficial para $Ma = 1000$

Figura 3.4: Relación entre el pulso u y el rollo generado por los gradientes. a) Podemos ubicar al pulso entre los puntos $N = 380$ y $N = 420$. b) Función de corriente (ψ) generado por el gradiente de tensión superficial cuando $Ma = 1000$ representado en escala de colores, podemos observar a la derecha del pulso valores positivos de ψ mientras que a la izquierda los valores de ψ son negativos.

3.1. Para $Ma > 0$ y $Ra > 0$

En el primer caso tomaremos que los rollos de convección generados por tensión superficial y densidad se encuentran a la izquierda del pulso u en sentido anti-horario y a la derecha en sentido horario. En la figura 3.5 se mostrará la variación de la forma del pulso al agregar los gradientes de tensión superficial y densidad. De la figura 3.5-a podemos observar el efecto únicamente del gradiente de tensión superficial deformando el pulso suavemente con la parte superior del pulso desplazado hacia la derecha, luego al agregar la convección del gradiente de densidad el pulso seguirá deformándose en la parte inferior del pulso y desplazándolo hacia atrás. Podemos ver de las figuras 3.5-b, 3.5-c y 3.5-d que mientras mayor es el valor de Ra mayor será la deformación del pulso en la parte inferior, mostrando que parte de la concentración de la parte superior del pulso es enviada a la parte inferior haciendo que en la parte superior cerca a la tapa el pulso sea cada vez más delgado mientras en la parte inferior sea cada vez más ancha. Es decir la contribución de ambos gradientes en la misma dirección aumenta considerablemente la deformación del pulso comparada con sus contribuciones individuales.

Sabemos que mientras mayor sea la convección de los gradientes de tensión superficial y densidad mayor será la deformación del pulso pero para valores altos de Ma y Ra es posible encontrar oscilaciones en la forma del pulso. Para el caso de una caja de $N = 800$ con $Ma = 5000$ y $Ra = 20000$ a medida que se propaga el pulso aparece una estructura alargada en la parte inferior posterior del pulso. Observaremos que esta estructura aparecerá y luego desaparecerá de forma oscilante mientras se propaga el pulso. Esto se presenta con valores muy altos del gradiente de densidad (ver figura 3.6-a), al seguir propagándose esta estructura desaparecerá debido al comportamiento de la reacción BZ, como se dijo en la sección 2.2 si la perturbación es muy pequeña no se podrán generar pulsos y por ende esta desaparecerá. Cabe mencionar que el pulso en la figura 3.6-b se encuentra en una ubicación anterior a la del pulso de la figura 3.6-a, esto se debe a que por las condiciones de periodicidad el pulso que se propaga hacia la derecha al chocar con la pared derecha de la caja aparecerá por la pared izquierda. Luego durante la propagación del pulso esta estructura alargada que aparece en la parte posterior del pulso irá reapareciendo (ver figura 3.6-c) y desapareciendo (ver figura 3.6-d). Una forma de entender el comportamiento de estas oscilaciones es analizando las energías cinéticas (E_k) relacionadas al campo de velocidades, como podemos ver en la figura 3.6 los valores de la E_K para una caja $N = 800$ y $Ma = 5000$ irán aumentando

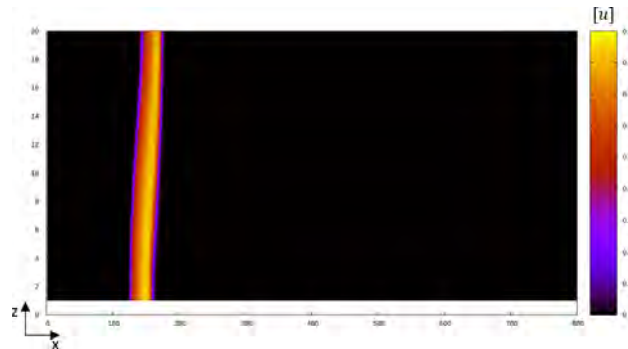
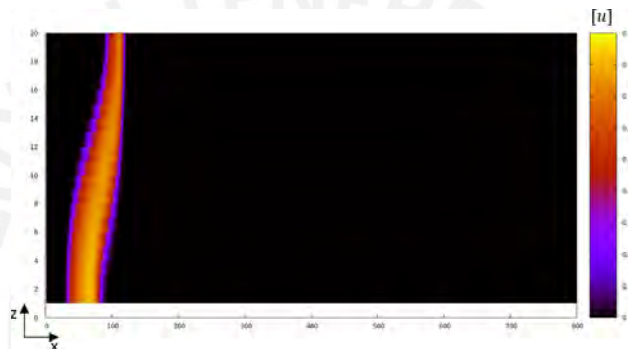
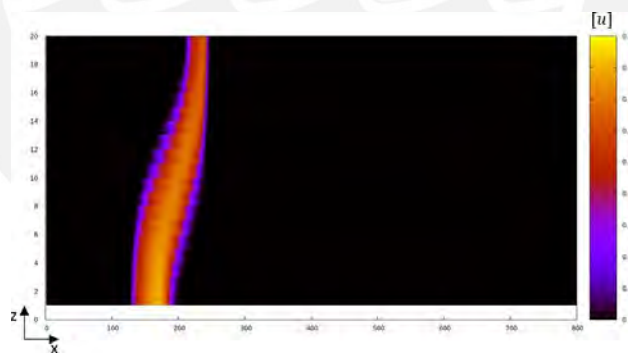
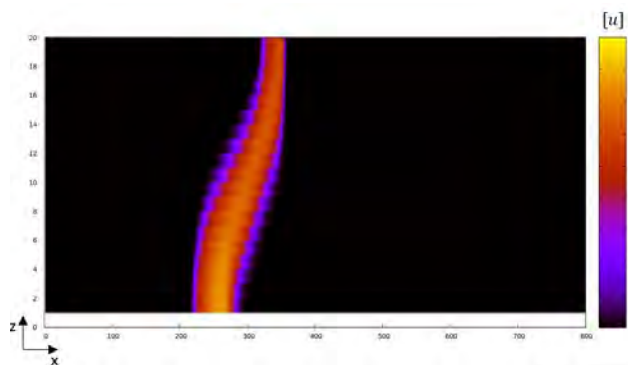
(a) $Ra=0$ (b) $Ra=4000$ (c) $Ra=8000$ (d) $Ra=12000$

Figura 3.5: Forma de un pulso en una caja de $N = 800$ con $Ma = 7000$ a diferentes valores de $Ra > 0$

al variar los valores de Ra , de la figura 3.6-a se puede observar que los valores de E_k son casi constantes cuando Ra es pequeño, pero mientras va aumentando aparecen comportamientos oscilatorios en E_k como se ve en la figura 3.7-b donde para valores de Ra mayores a 15000 existen oscilaciones en la energía las cuales nos muestran un comportamiento no periódico. Podemos entonces concluir que los rollos de convección en sentido horario generan oscilaciones no periódicas formadas por el gradiente de densidades.

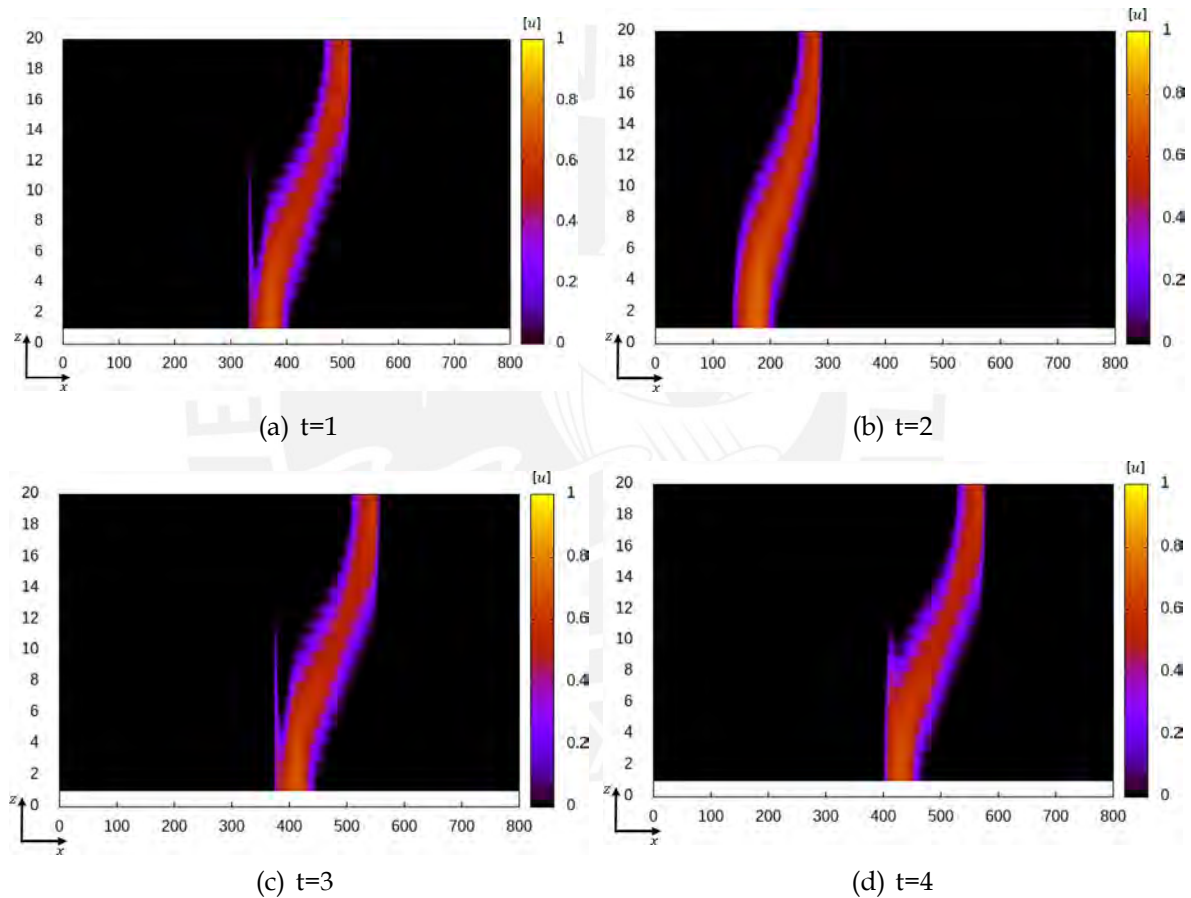
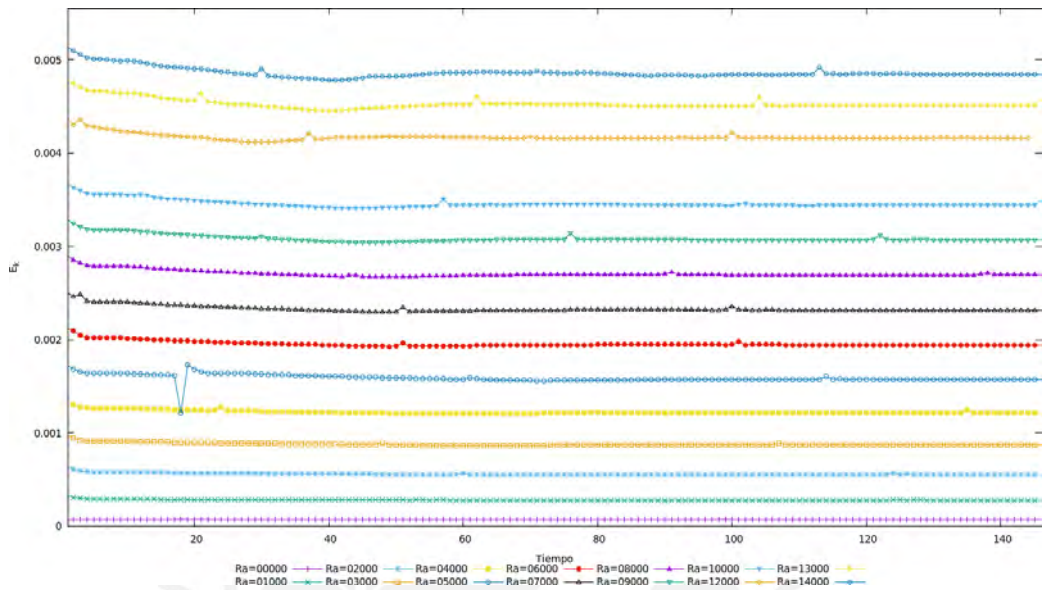
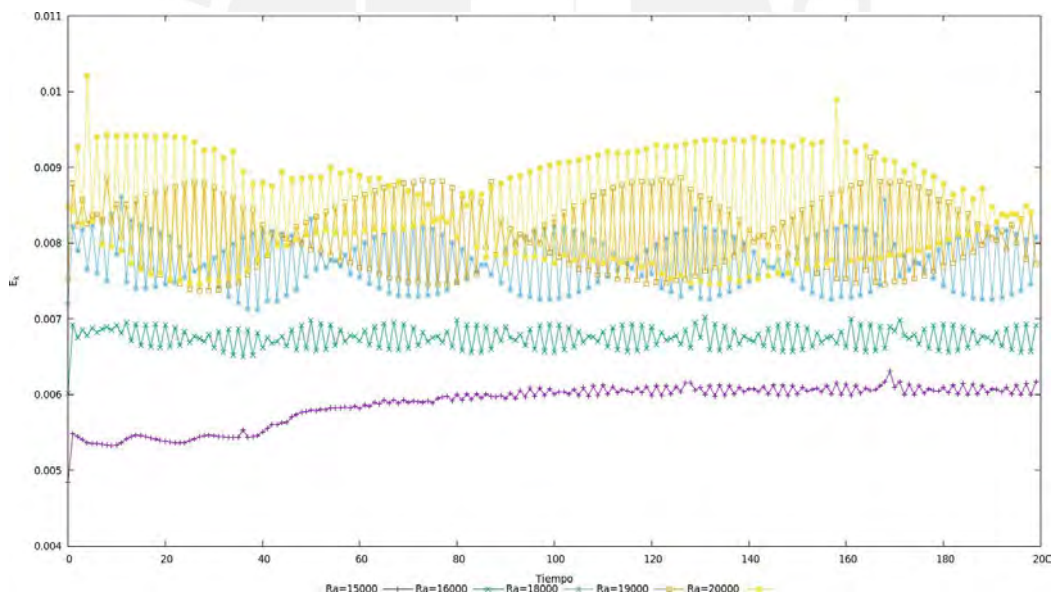


Figura 3.6: Pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = 5000$ y $Ra = 20000$

Ahora para determinar cómo afectan estos gradientes a la velocidad de propagación del pulso es necesario analizar los promedios de velocidades para las diferentes longitudes de cajas N , recordando que la longitud de la caja representa la distancia de separación entre pulsos y esto a su vez delimita también la velocidad de propagación. En la figura 3.8 podemos observar los promedios de velocidades para distintos casos de Ma en diferentes longitudes de caja N , en estas las velocidades aumentan continuamente debido a que ambas convecciones generan rollos que van en la dirección

(a) Para $Ra = 0$ a $Ra = 14000$ (b) Para $Ra = 15000$ a $Ra = 20000$ **Figura 3.7:** gráfico de E_k vs t para una caja de $N = 800$ a $Ma = 5000$

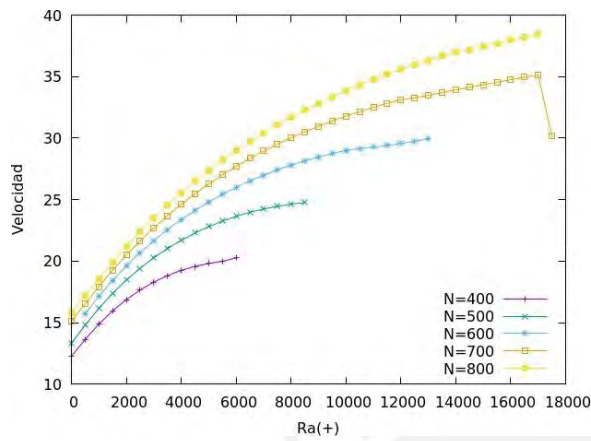
de propagación del pulso, esto también podemos apreciarlo en la figura 3.9 donde para distintos números Ma también se puede apreciar un aumento de velocidades. Además, debemos tener en cuenta que la distancia entre pulsos no solo cambia la velocidad a la que estos se propagan sino también cuanto efecto convectivo puede soportar el pulso. Como podemos ver en la figura 3.8-a para la caja $N = 400$ a medida que aumentamos el valor Ra mayor es la velocidad de propagación, pero para valores

mayores a $Ra = 6000$ el pulso u ha desaparecido esto se debe a que al deformarse el pulso también aumenta la interacción entre la parte posterior y anterior del pulso v generando una menor distancia entre ellos y eliminando al pulso, a diferencia de la caja $N = 800$ donde aparte de tener una mayor velocidad de propagación este puede aguantar hasta valores de $Ra = 17000$, esto sucederá para los distintos valores de Ma . Entonces la distancia entre pulsos no solo afecta a la velocidad de propagación sino también a que tanto efecto convectivo puede aguantar un tren de pulsos.

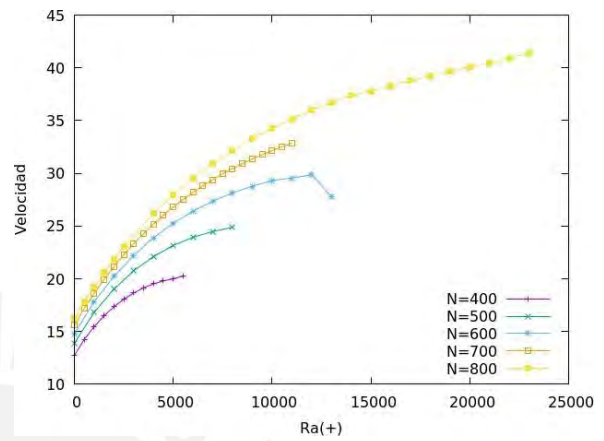
De igual forma se busca saber si existen para todos los casos oscilaciones en la forma del pulso, para ello usaremos los promedios de E_k . En la figura 3.10 se mostrarán los valores del promedio de E_k para distintos Ma y en la figura 3.10-a podemos observar que los valores de energía E_k tienen un comportamiento parecido al de promedio de velocidades aumentando continuamente, esto se apreciará mejor en los primeros valores de Ra hasta $Ra = 5000$ (ver figura 3.11-a), esto se debe a que estas energías dependen del campo de velocidades y como los rollos de convección están en la misma dirección el campo aumenta de forma continua para distintos valores de Ma y Ra . Además, al agrupar los promedios E_k por el tamaño de la caja (ver figura 3.12), podemos observar la existencia de un salto abrupto que rompe la forma de la recta para los casos de $N = 600$, $N = 700$ y $N = 800$ pero no para $N = 400$ y $N = 500$, este punto nos muestra el inicio de las oscilaciones en la forma del pulso, es decir que para los valores $N = 400$ y $N = 500$ no hay presencia de oscilaciones, esto se debe a que los pulsos se eliminan antes de llegar a valores altos de Ra . Con esto podemos decir que no todas las ondas químicas poseen oscilaciones.

3.2. Para $Ma > 0$ y $Ra < 0$

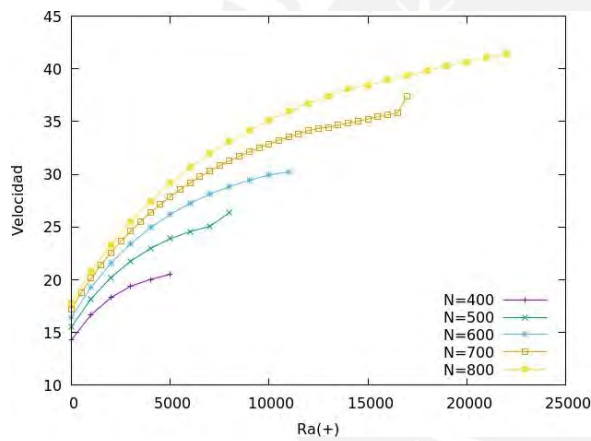
Para este caso se considera dos rollos de convección en direcciones contrarias, el gradiente de tensión superficial Ma genera un rollo en sentido horario al lado derecho del pulso mientras el gradiente de densidad genera un rollo en sentido anti-horario al lado derecho del pulso. Esto genera cambios en la forma del pulso que dependerá de que tan fuerte es el efecto de convección. En la figura 3.13 podemos observar la forma de un pulso químico para una caja $N = 800$ con $Ma = 7000$ a distintos valores de Ra ; al inicio la contribución es únicamente de la tensión superficial deformando suavemente el pulso y desplazando la parte superior de este hacia la derecha debido al rollo de convección de la tensión superficial (ver figura 3.13-a), pero a medida que aumentamos el



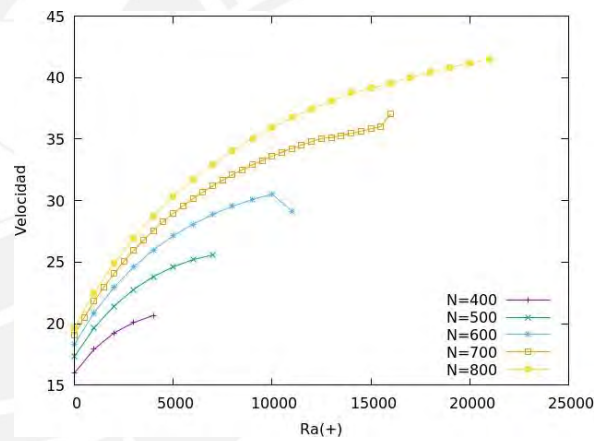
(a) Velocidad a $Ma = 0$



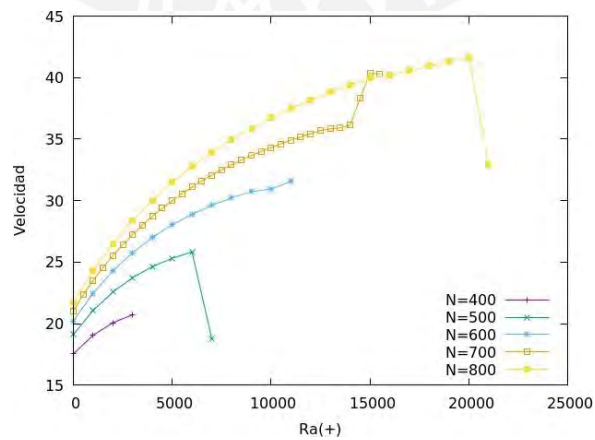
(b) Velocidad a $Ma = 1000$



(c) Velocidad a $Ma = 3000$

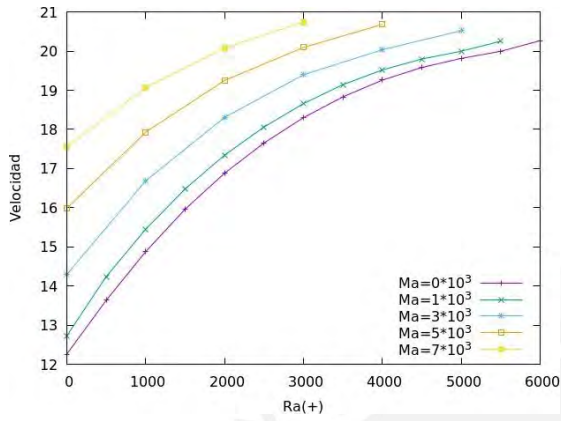


(d) Velocidad a $Ma = 5000$

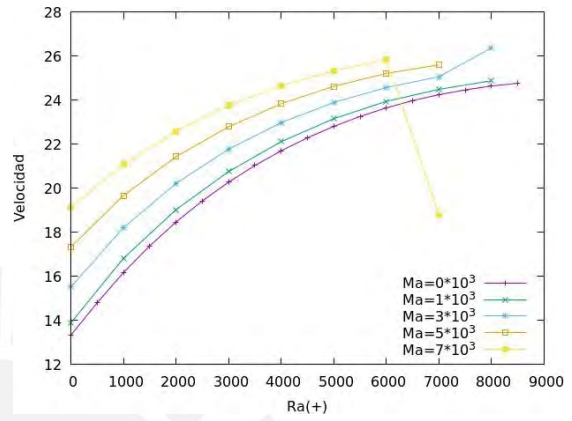


(e) Velocidad a $Ma = 7000$

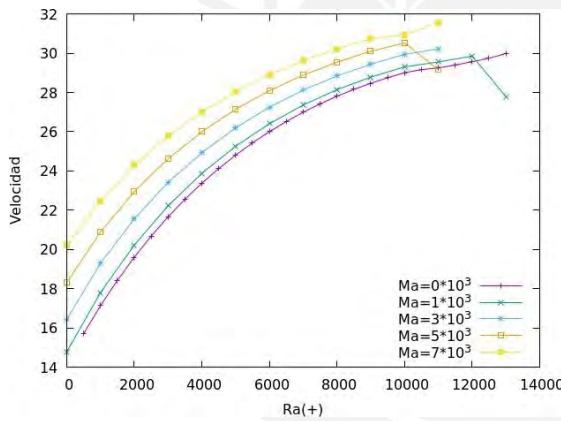
Figura 3.8: Velocidad a distintos valores de $Ma > 0$, con $Ra > 0$



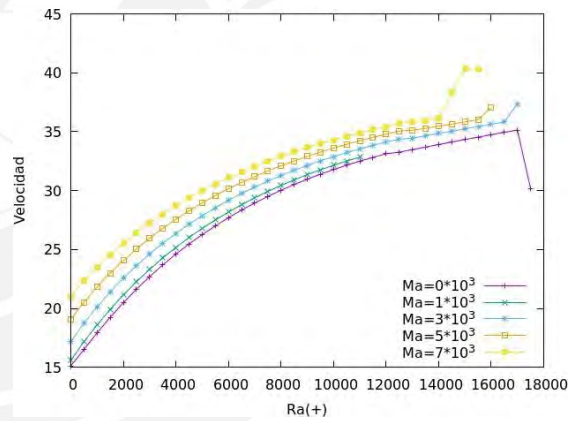
(a) Velocidad para una caja de $N = 400$



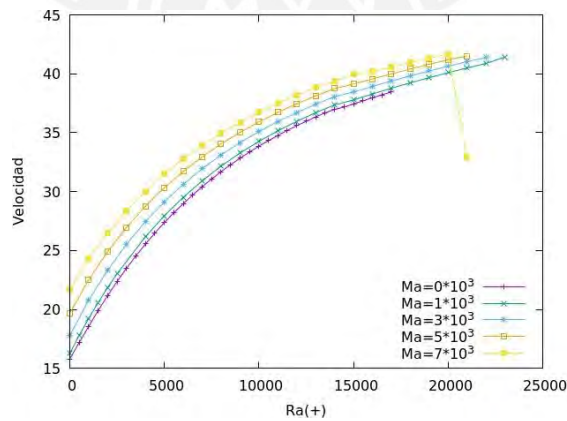
(b) Velocidad para una caja de $N = 500$



(c) Velocidad para una caja de $N = 600$



(d) Velocidad para una caja de $N = 700$



(e) Velocidad para una caja de $N = 800$

Figura 3.9: Velocidad para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra > 0$

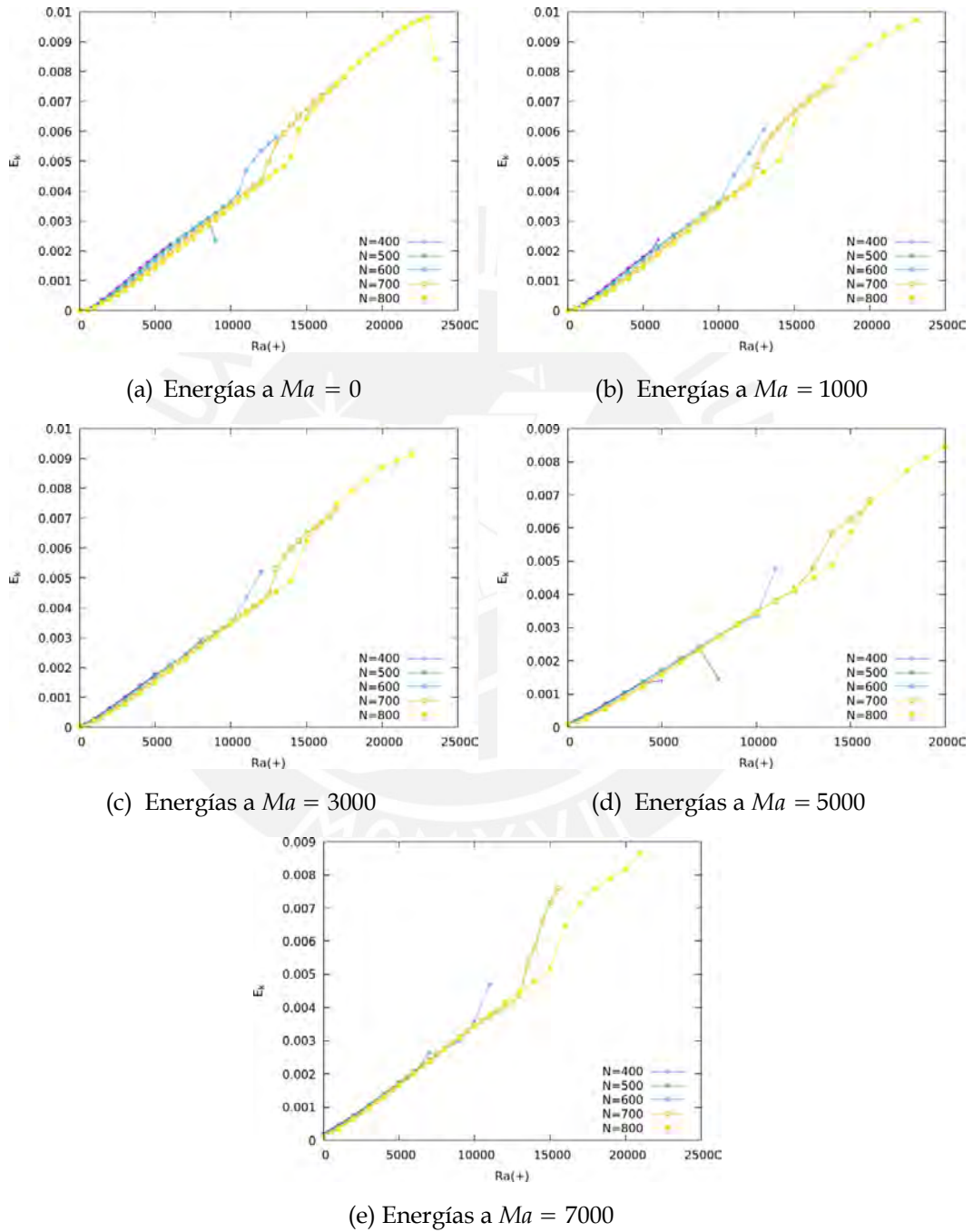


Figura 3.10: Energías a distintos valores de $Ma > 0$, para $Ra > 0$

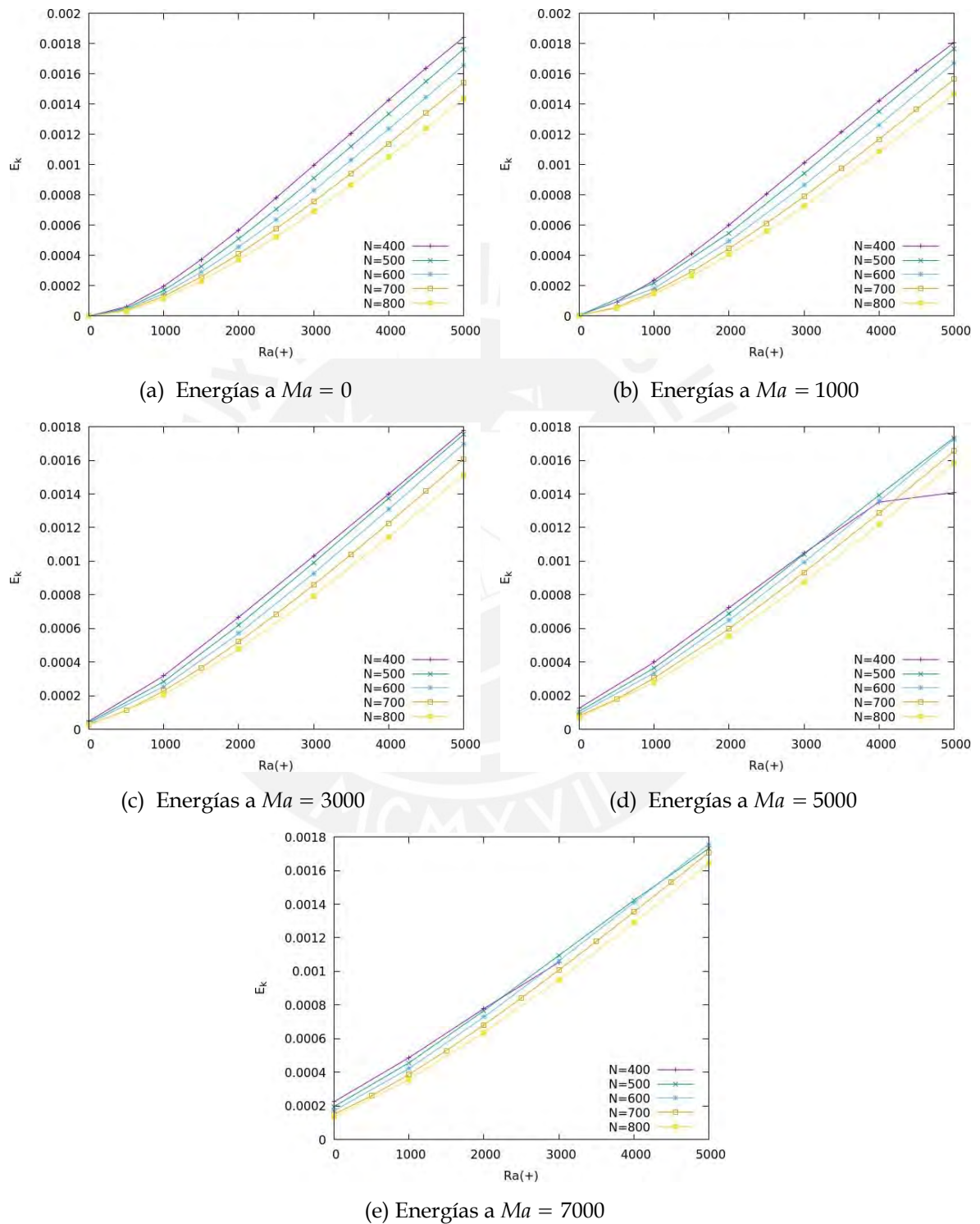
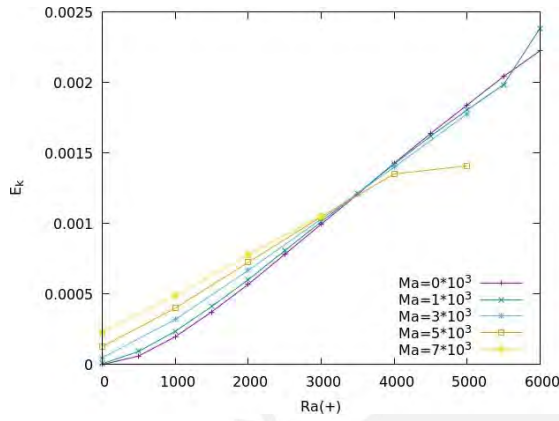
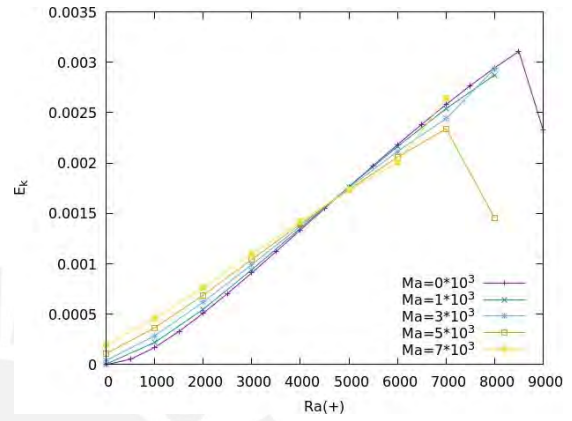


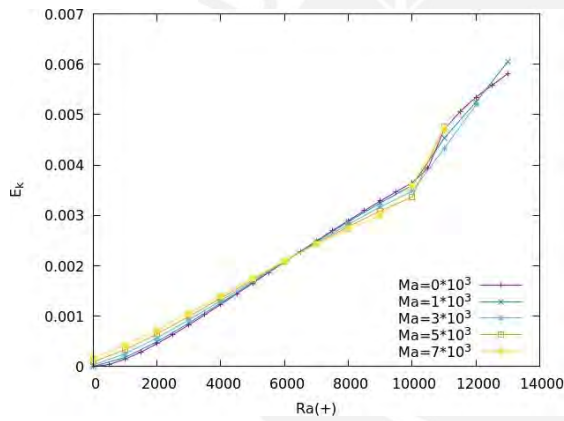
Figura 3.11: Vista mas cercana a los primeros valores de Energías a distintos valores de $Ma > 0$



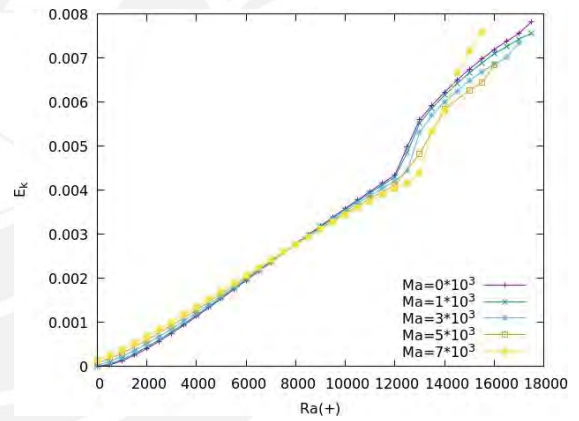
(a) Energía para una cada de $N = 400$



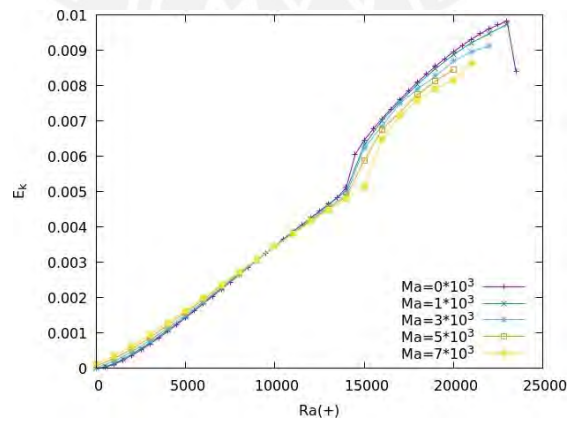
(b) Energías para una cada de $N = 500$



(c) Energías para una cada de $N = 600$



(d) Energías para una cada de $N = 700$



(e) Energías para una cada de $N = 800$

Figura 3.12: Energía para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra > 0$

efecto convectivo del gradiente de densidad el pulso tiende a deformarse en dirección contraria desplazando la parte superior del pulso hacia la izquierda y a medida que el valor Ra aumenta será mayor la deformación. Para cuando $Ra = 13000$ el pulso tiene una forma amplia en la parte superior de este mientras en la parte inferior es delgada (ver figura 3.13-d). Los efectos convectivos en direcciones contrarias cambiarán la forma del pulso según el nivel de intensidad de estos efectos, mientras la convección del gradiente de tensión superficial sea mayor la parte superior del pulso se desplazará hacia la derecha pero cuando la convección del gradiente de densidad es mayor a la del gradiente de tensión superficial esta se deforma ampliamente en la parte superior del pulso desplazándolo hacia la izquierda. Así podemos decir que la forma suave del pulso depende de la convección del gradiente de tensión superficial relacionado al número $Ma > 0$ y la deformación del pulso a la convección del gradiente de densidad relacionado al número $Ra < 0$.

Para valores de Ra muy altos podemos encontrar oscilaciones en el pulso como se aprecian en la figura 3.14, estas aparecen en la parte superior posterior del pulso con un comportamiento oscilante pero no periódico, esto podemos confirmarlo al ver los comportamientos de las E_k de la figura 3.15 donde para valores de Ra menores a 12500 no se presentan oscilaciones. Además, para Ra menores a 1500 la E_k disminuye para luego aumentar a valores mayores de $Ra = 2000$. Esto se debe a los efectos convectivos en direcciones contrarias, una forma más clara de apreciar esto es analizando los promedios de velocidades de propagación. En la figura 3.16 observamos que las velocidades promedios tienen un comportamiento de desaceleración para luego empezar a acelerar. Si observamos la figura 3.16-a la velocidad solo aumenta, esto es predecible debido a que la convección de la tensión superficial es $Ma = 0$, entonces la velocidad aumenta gracias a la convección del gradiente de densidad. Pero en las figuras 3.16-c, 3.16-d, 3.16-e y 3.16-f las velocidades de propagación del pulso disminuye hasta ciertos valores de Ra para luego aumentar la velocidad para números mayores de Ra , esto se debe que al inicio la convección de tensión superficial genera un rollo en sentido horario que obliga al pulso a tener una velocidad final menor que la que tendría un pulso que se propagara sin convección, pero cuando la convección del gradiente de densidad Ra supera al de la tensión superficial el pulso presenta una velocidad final mayor, debido a que los efectos del gradiente de densidad dominan sobre el de tensión superficial. En la figura 3.17 podemos observar este comportamiento de la velocidad final de propagación para distintos valores de Ra , Ma y N . Esto nos confirma que los efectos convectivos en direcciones contrarias pueden separarse en dos puntos, cuando la convección de la tensión superficial es mayor al de densidad y cuando el

de densidad supera al de tensión superficial. Además, la convección del gradiente de densidad es más fuerte que el de tensión superficial, esto se debe a que la tensión superficial solo actúa en la tapa de la caja mientras que la densidad actúa en todo el fluido generando una convección mayor.

El comportamiento de los promedios de velocidad de propagación es parecido al comportamiento de los promedios de E_K donde para valores pequeños de Ra la energía disminuye para luego empezar a aumentar (ver figura 3.18) de igual forma podemos observar que existe un quiebre donde comienzan a aparecer oscilaciones no periódicas en la forma del pulso, esto se aprecia mejor cuando agrupamos los promedios de E_K según el tamaño de la caja N (ver figura 3.19). En este caso las oscilaciones aparecen en cajas más pequeñas comparado con el caso $Ma > 0$ y $Ra > 0$, en la caja $N = 500$ ya son apreciables las oscilaciones (ver figura 3.19-b), esto podemos saberlo porque existe un salto abrupto en la forma de la recta, mientras que en el caso de $Ma > 0$ y $Ra > 0$ en la caja $N = 500$ el pulso se destruye antes de presentar oscilaciones. Concluimos que las velocidades de propagación están relacionadas a la energía cinética del campo de velocidades.

3.3. Para $Ma < 0$ y $Ra > 0$

Este caso tiene parecido al caso anterior $Ma > 0$ y $Ra < 0$ donde se tienen rollos de convección en direcciones opuestas, pero para este caso el gradiente de tensión genera un rollo en sentido anti-horario a la derecha del pulso y el gradiente de densidad en sentido horario. Si consideramos únicamente el efecto convectivo del gradiente de tensión superficial el pulso se deformaría en la parte superior de una forma muy notoria y desplazado hacia atrás, al mismo tiempo en la parte inferior el efecto no sería demasiado notorio y quedaría como un pulso plano delgado (ver figura 3.20-a). Al añadir la convección producida por el gradiente de densidades, el pulso se deformará en la parte inferior y a su vez se desplazará hacia la parte posterior del pulso mientras la parte superior del pulso se vuelve delgada y semi-plana (ver figuras 3.20-b, 3.20-c y 3.20-d), esto se debe a que en la parte superior la acción de la convección del gradiente de tensión superficial contrarresta en mayor medida el efecto convectivo del gradiente de densidad. Para valores de Ra altos aparecen estructuras delgadas que nacen de la parte inferior del pulso como se puede apreciar en la figura 3.20-d. Podemos ver que la forma del pulso con una parte plana y la otra deformada está determinada

por la convección de $Ma < 0$ mientras que la dirección en donde encontraremos una mayor deformación y desplazamiento estará determinada por la convección $Ra > 0$. Además, estas estructuras delgadas que aparecen tienen un comportamiento oscilatorio no periódico como podemos apreciar en la figura 3.21 para una caja $N = 500$ con $Ma = -5000$ y $Ra = 20000$ mientras el pulso se propaga esta estructura delgada va apareciendo y desapareciendo. Al analizar para valores menores a $Ra = 7000$ se observa que la E_k va disminuyendo, esto debido a que la convección producida por la tensión superficial es mayor a la obtenida por el gradiente de densidad (figura 3.22-a), pero para Ra mayores a 8000 la energía empieza a aumentar (figura 3.22-b) y empiezan a observarse oscilaciones para valores mayores a $Ra = 13000$. En las figuras 3.23 y 3.24 se observa que el promedio de la velocidad de propagación del pulso disminuye para números Ra pequeños para luego aumentar, este comportamiento responde a la compensación de convecciones. Mientras al analizar los promedios de E_k para distintos números Ma en la figura 3.25 la variación de E_k es muy amplia. Para los distintos valores de N (ver figura 3.26) se observa que mientras menor es el valor de $Ma < 0$ mayor será el valor $Ra > 0$ que puede soportar el pulso. Por ejemplo, para $N = 400$ en la figura 3.26-a cuando $Ma = -10000$ la convección del gradiente de densidad puede llegar hasta $Ra = 7000$ mientras para $Ma = -60000$ el máximo valor de Ra es 16000. Podemos concluir que a diferencia del caso $Ma > 0$ y $Ra < 0$ la compensación entre las convecciones es más lenta, dando como resultado que mientras menor sea el valor Ma mayor será la cantidad de Ra que permite la formación de una onda con convección.

3.4. Para $Ma < 0$ y $Ra < 0$

Habiendo realizado el estudio para los otros 3 casos anteriores, es factible suponer que sucederá con este último. Debido a que los valores de convección están en la misma dirección (anti-horario a la derecha del pulso) ambos gradientes aportarán en la deformación del pulso. Como $Ma < 0$ la forma del pulso será delgada en la parte inferior del pulso y deformada en la parte superior del pulso (ver figura 3.27-a), al incluir el efecto de $Ra < 0$ el pulso tendrá una mayor deformación en la parte superior del pulso, además de generar una estructura delgada en la parte superior (ver figuras 3.27-b y 3.27-c). Con esto se confirma que la forma del pulso viene dada por la convección de la tensión superficial, cuando $Ma > 0$ el pulso tendrá una forma suave mientras que si $Ma < 0$ el pulso tendrá una deformación en una

parte y en la otra parte una forma plana. Además, la mayor deformación del pulso viene determinado por la convección del gradiente de densidad. Cuando $Ra > 0$ la deformación se encuentra en la parte inferior del pulso y este se desplaza hacia la izquierda, mientras para $Ra < 0$ la deformación se encuentra en la parte superior del pulso y esta se desplaza hacia la izquierda. Existirán oscilaciones no periódicas en la estructura delgada generada por el gradiente de densidad (ver figura 3.29) mientras el pulso se propaga dicha estructura aparece y desaparece de forma no periódica. Esto lo podemos confirmar viendo los valores de la E_k de la figura 3.29 donde para una caja $N = 800$ a $Ma = -230000$ se observa que para valores mayores a $Ra = -14000$ no hay presencia de oscilaciones pero para valores menor existen oscilaciones no periódicas. Con esto podemos concluir que el efecto del gradiente de densidad puede generar oscilaciones no periódicas, las cuales están relacionadas al comportamiento de E_k durante el tiempo. Para las velocidades como ambas convecciones son en la misma dirección, estas aumentan mientras aumentamos los valores Ma y Ra (ver figuras 3.30 y 3.31 donde están agrupados por distintos valores Ma y ver figura 3.32 donde están agrupados por distintos tamaños de la caja N). Además, los valores máximos de Ma y Ra que permiten la formación de una onda con convección y su velocidad de propagación dependen de la separación entre pulsos N , de modo que si N aumenta, los valores máximos permitidos Ma y Ra serán mayores así como la velocidad de propagación. Por último si analizamos las E_k promedios estas tendrán un comportamiento similar a las velocidades de propagación promedio, es decir al igual que las velocidades la E_k aumentará mientras mayor sea el efecto de Ma y Ra (ver figuras 3.33 y 3.34 donde están agrupados por distintos valores Ma y ver figura 3.35 donde están agrupados por distintos tamaños de la caja N). Con esto concluiremos que los comportamientos de la E_k y la velocidad de propagación están relacionados y que dependerán de la dirección de las convecciones de los gradientes al igual que los otros casos.

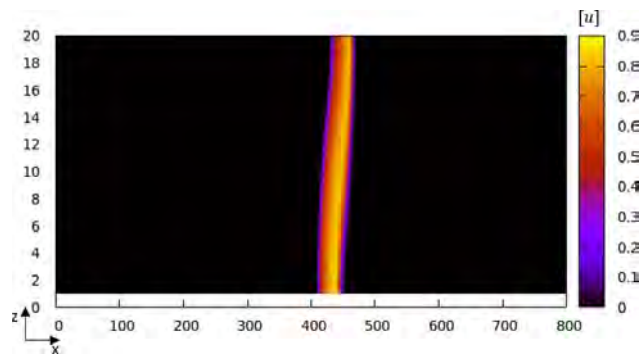
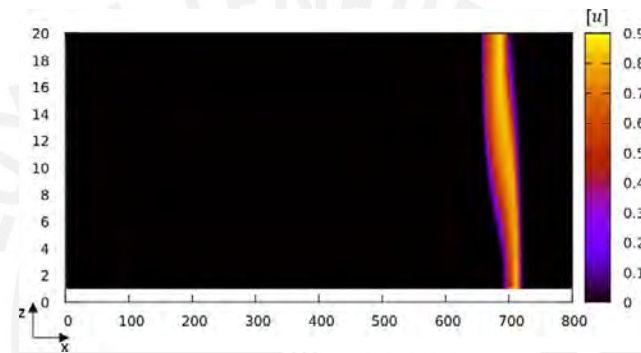
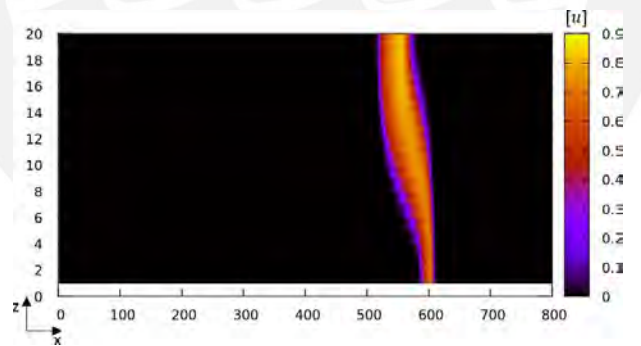
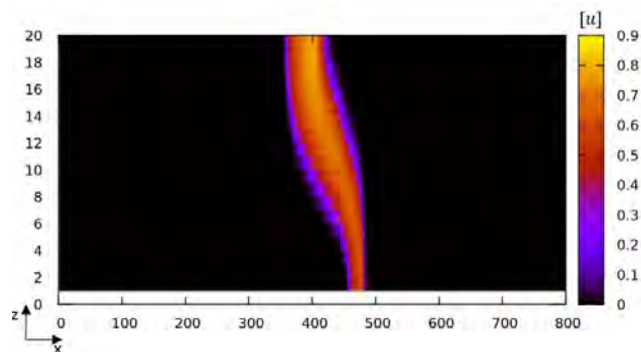
(a) $Ra=0$ (b) $Ra=-3000$ (c) $Ra=-7000$ (d) $Ra=-13000$

Figura 3.13: Forma de un pulso en una caja $N = 800$ con $Ma = 7000$ para distintos valores de $Ra < 0$

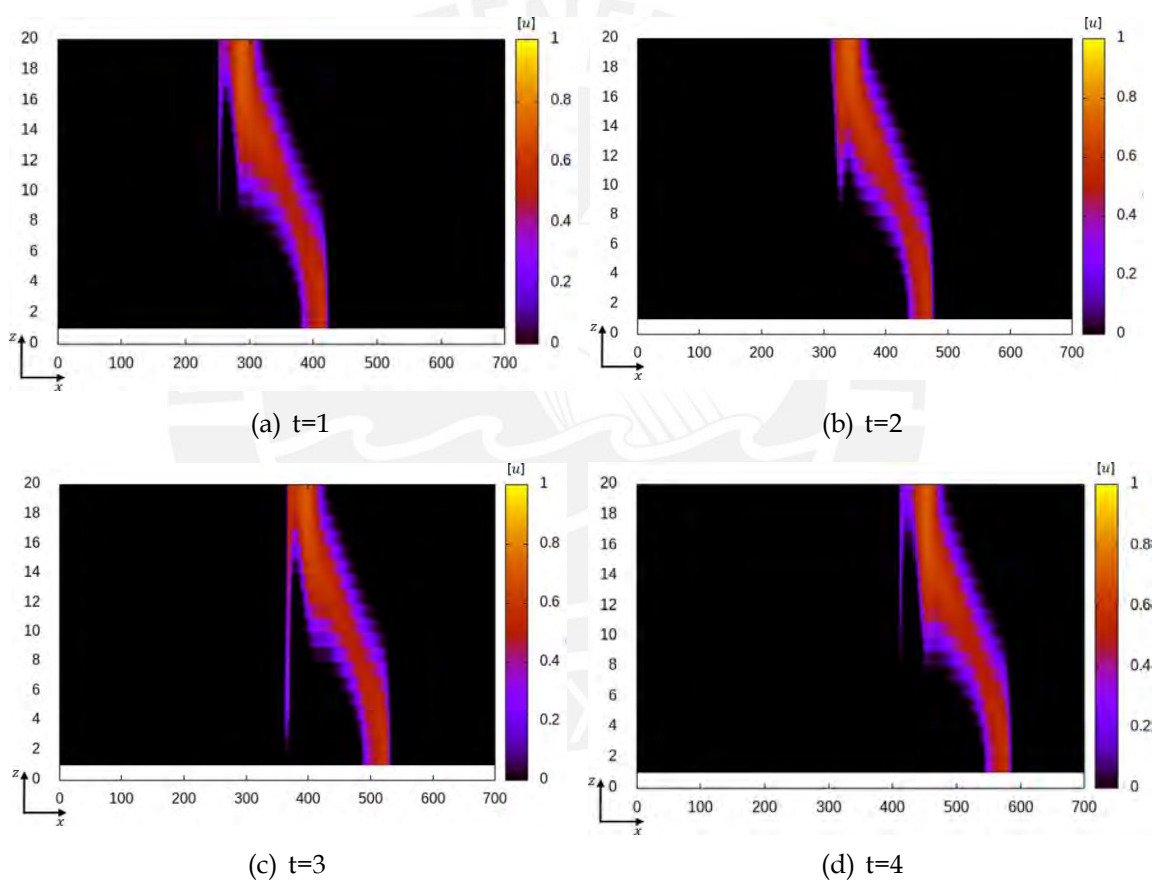
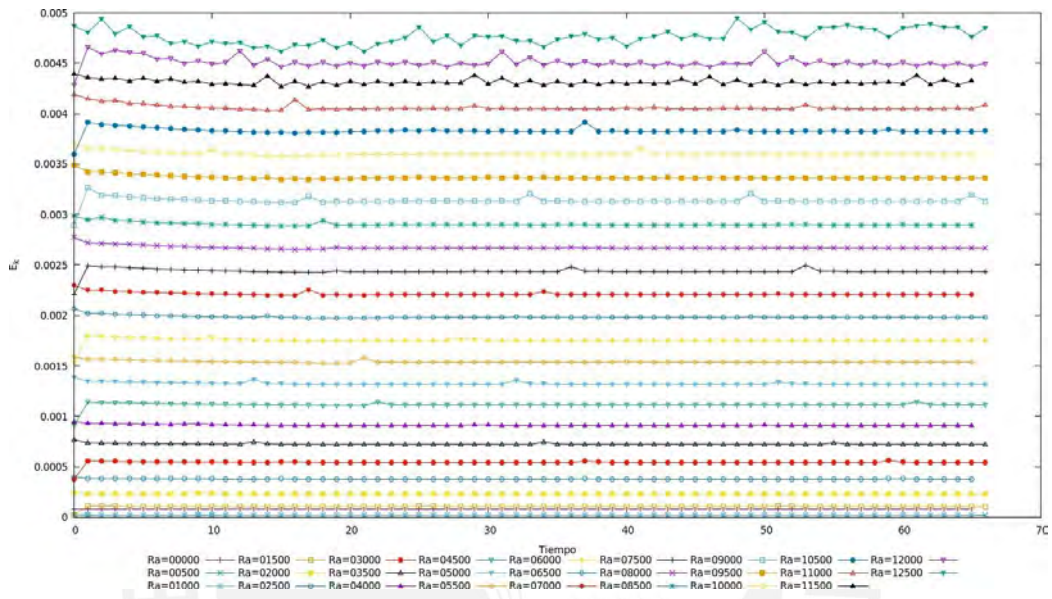
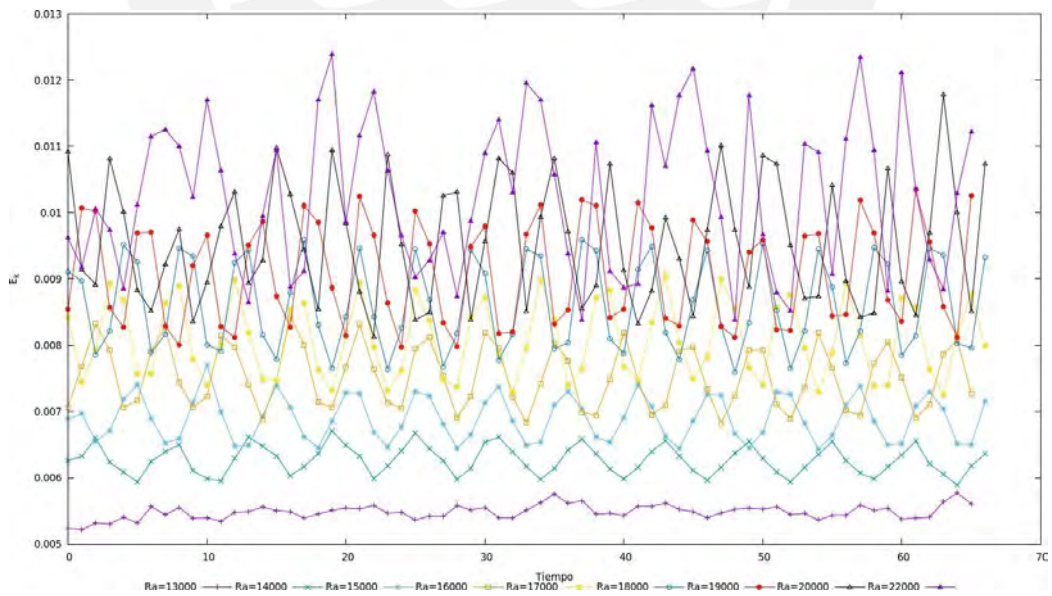


Figura 3.14: Pulso dentro de una caja de $N = 700$ con $Ma = 5000$ y $Ra = -22000$

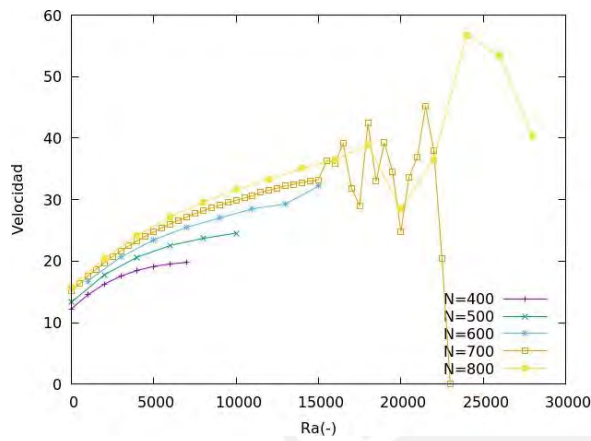


(a) Para $Ra = 0$ a $Ra = 12500$

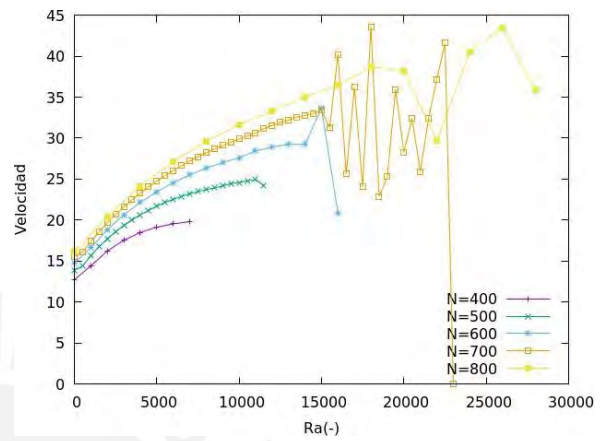


(b) Para $Ra = 13000$ a $Ra = 22000$

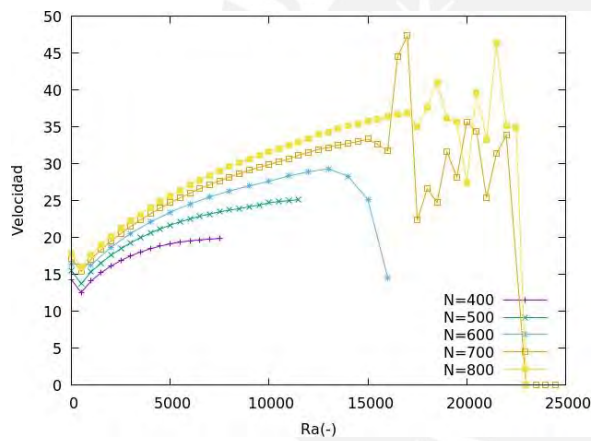
Figura 3.15: gráfico de E_K vs t para una caja de $N = 700$ a $Ma = 5000$



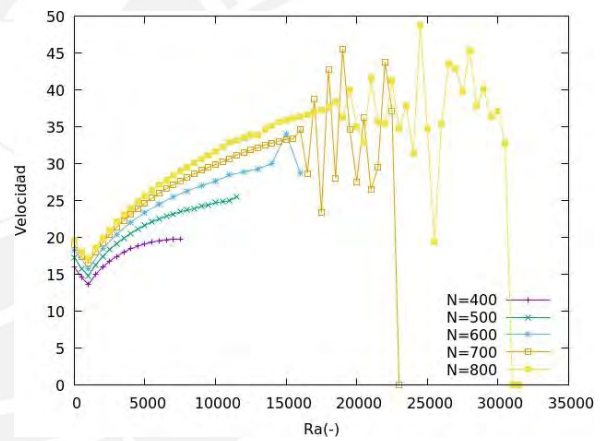
(a) Velocidad a $Ma = 0$



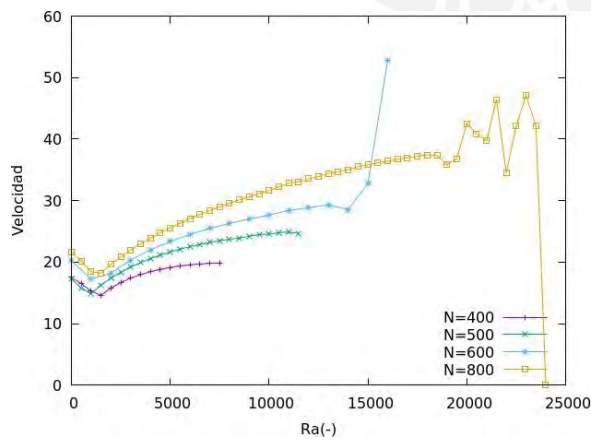
(b) Velocidad a $Ma = 1000$



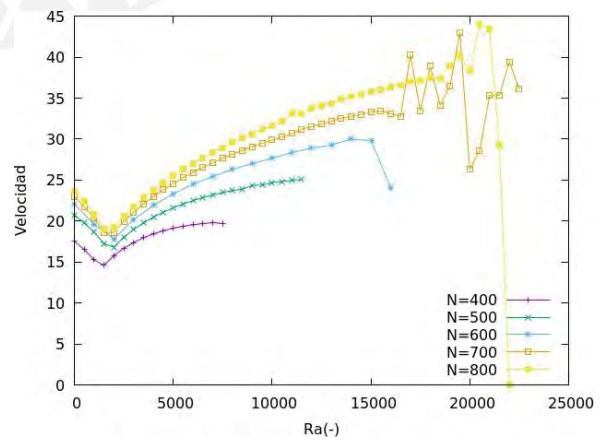
(c) Velocidad a $Ma = 3000$



(d) Velocidad a $Ma = 5000$

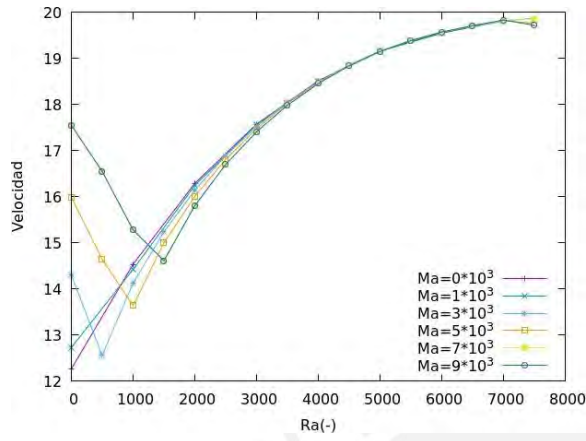


(e) Velocidad a $Ma = 7000$

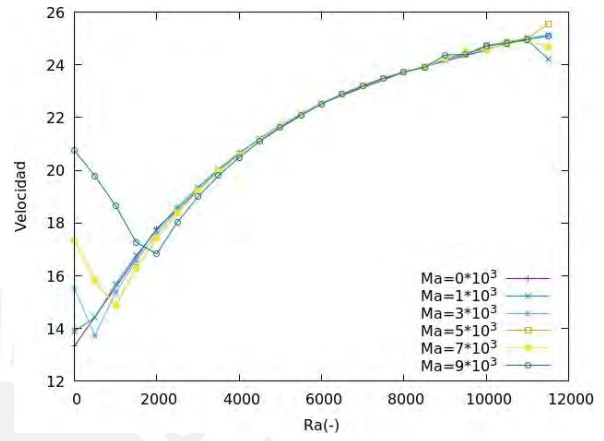


(f) Velocidad a $Ma = 9000$

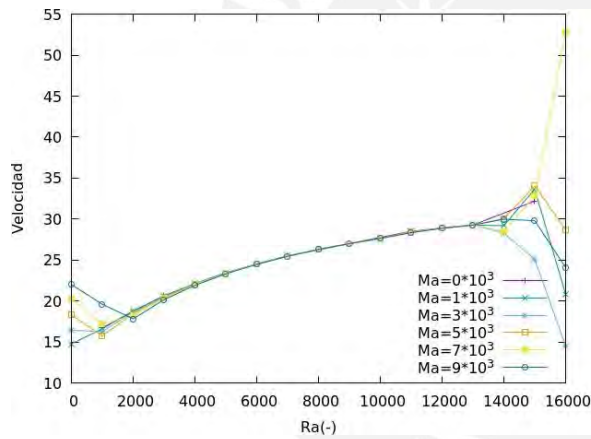
Figura 3.16: Velocidad a distintos valores de $Ma > 0$, para $Ra < 0$



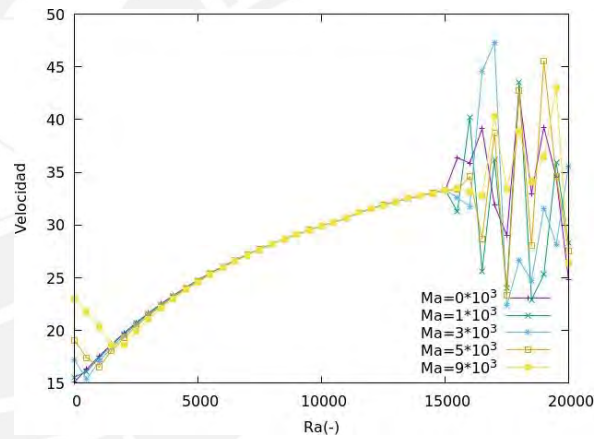
(a) Velocidad en $N = 400$



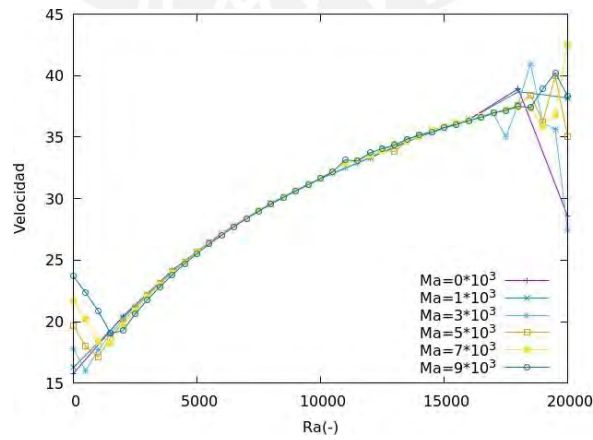
(b) Velocidad en $N = 500$



(c) Velocidad en $N = 600$

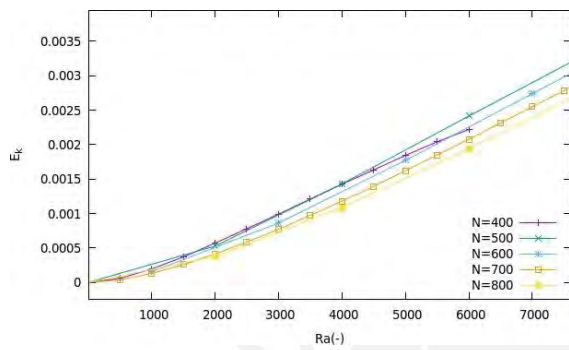


(d) Velocidad en $N = 700$

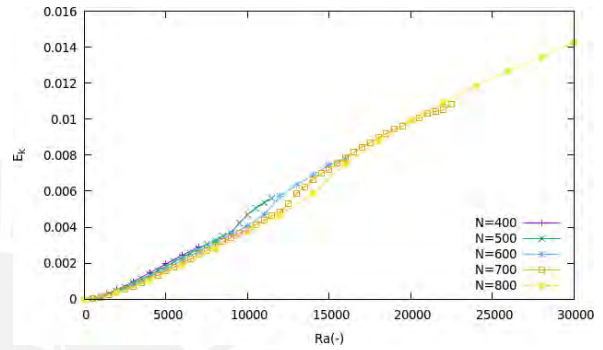


(e) Velocidad en $N = 800$

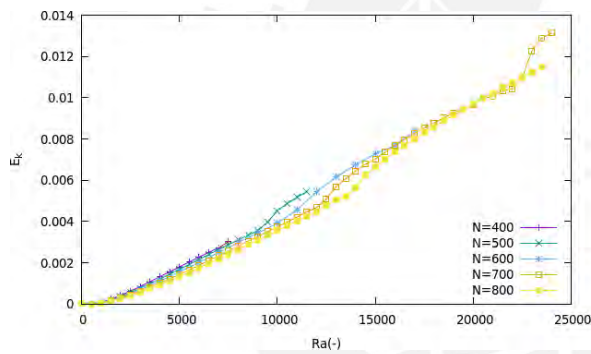
Figura 3.17: Velocidad para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra < 0$



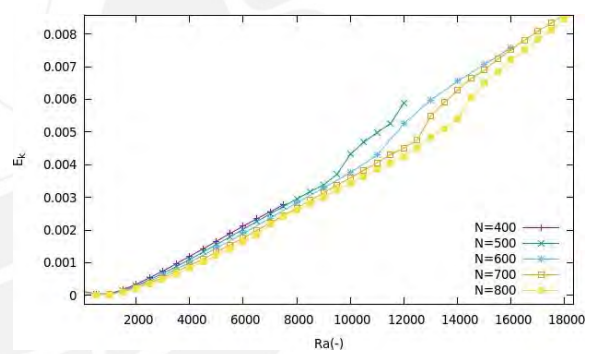
(a) Energías a $Ma = 0$



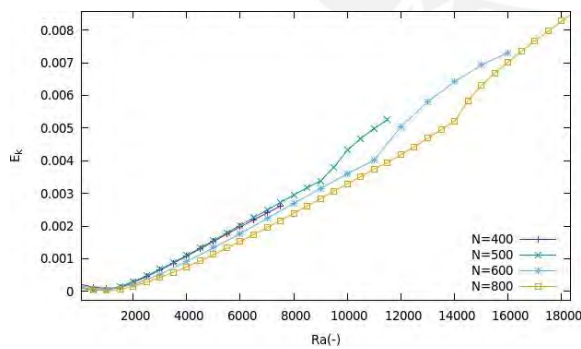
(b) Energías a $Ma = 1000$



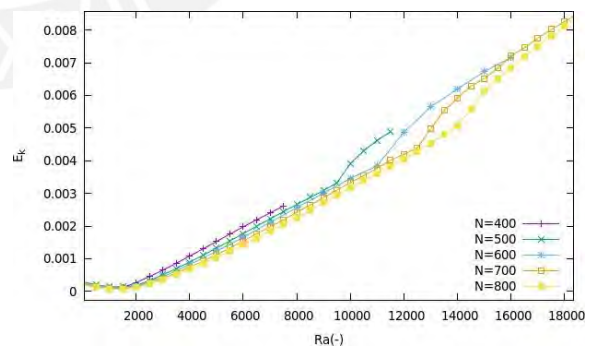
(c) Energías a $Ma = 3000$



(d) Energías a $Ma = 5000$

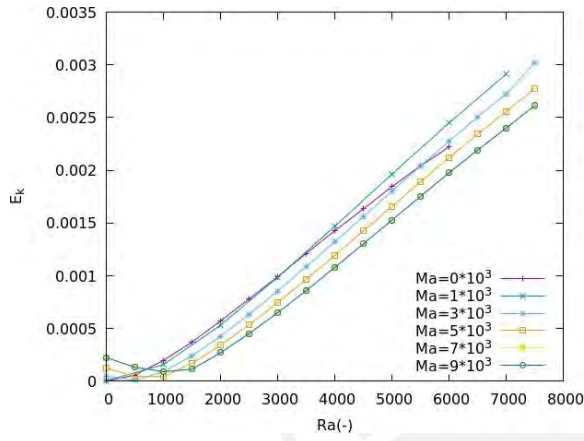


(e) Energías a $Ma = 7000$

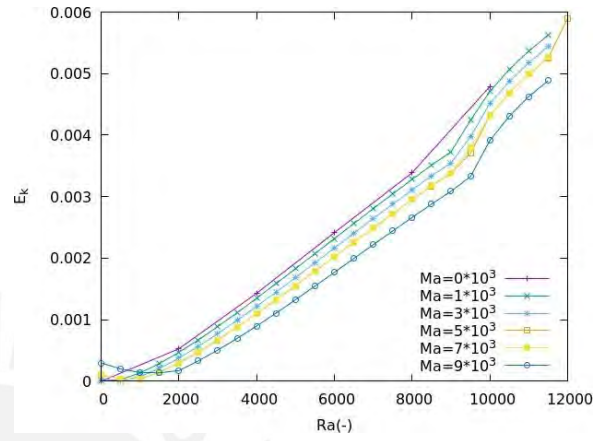


(f) Energías a $Ma = 9000$

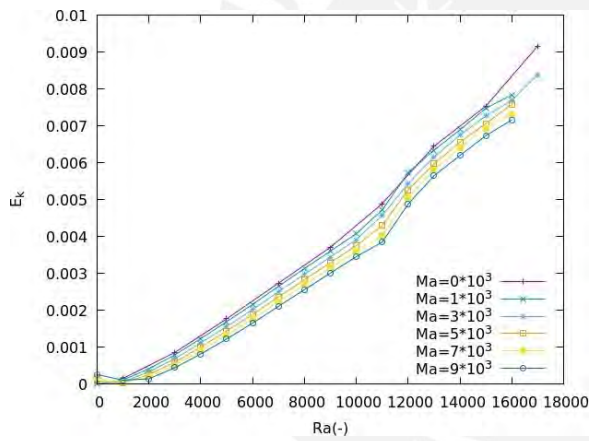
Figura 3.18: Energías a distintos valores de $Ma > 0$, para $Ra < 0$



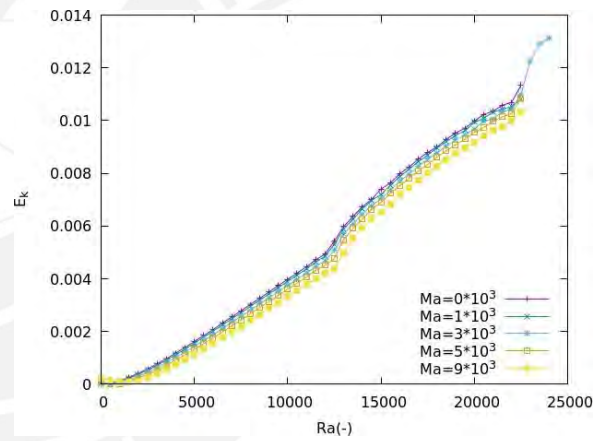
(a) Energías para una caja de $N = 400$



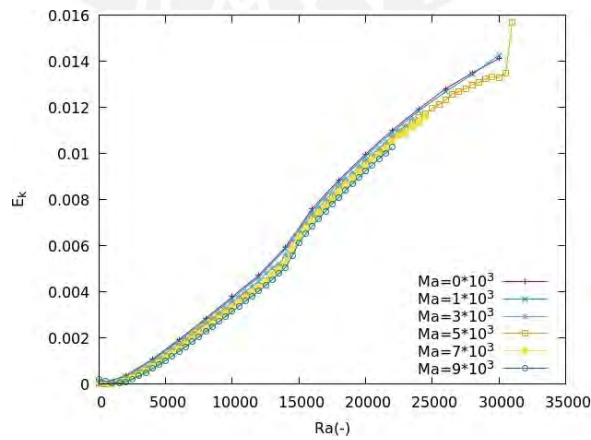
(b) Energías para una caja de $N = 500$



(c) Energías para una caja de $N = 600$

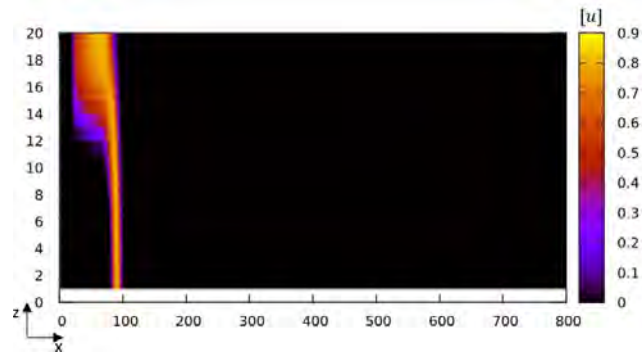
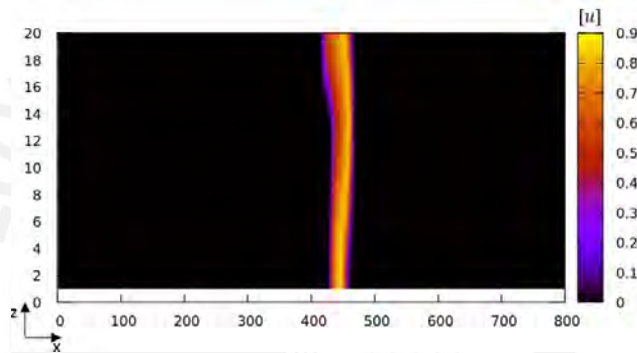
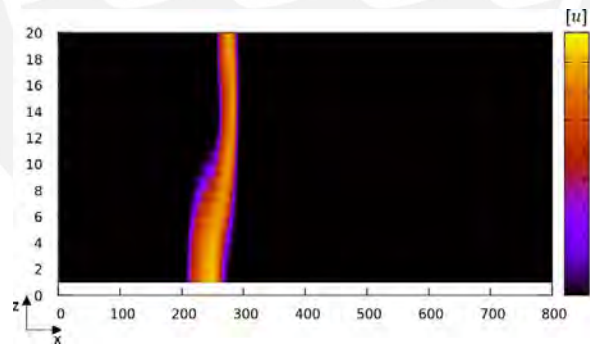
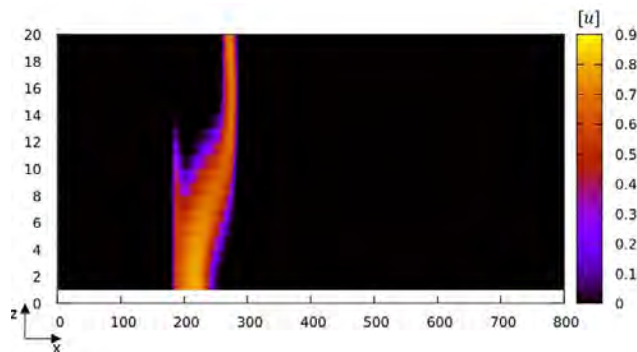


(d) Energías para una caja de $N = 700$



(e) Energías para una caja de $N = 800$

Figura 3.19: Energía para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra < 0$

(a) $Ra = 0$ (b) $Ra = 6000$ (c) $Ra = 12000$ (d) $Ra = 18000$ **Figura 3.20:** forma del pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = -50000$ para $Ra > 0$

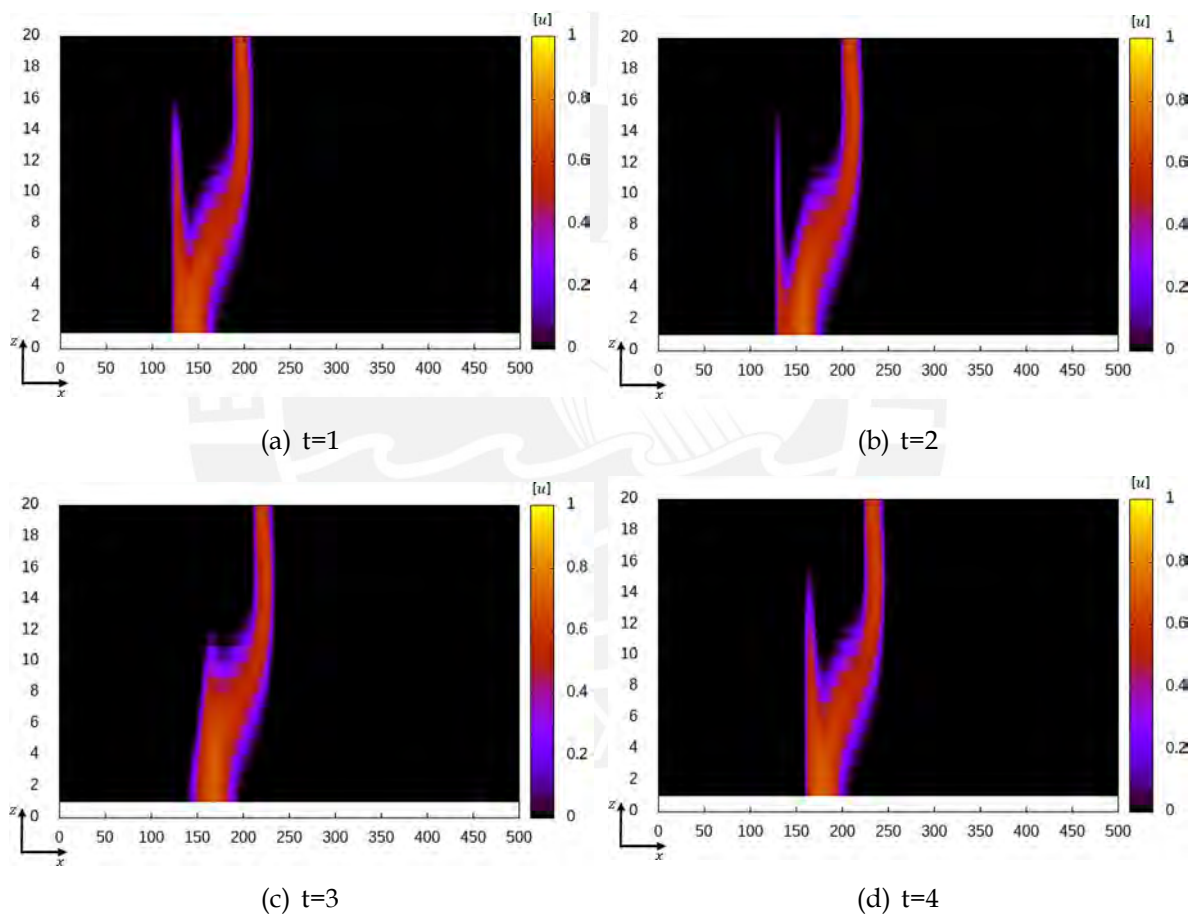
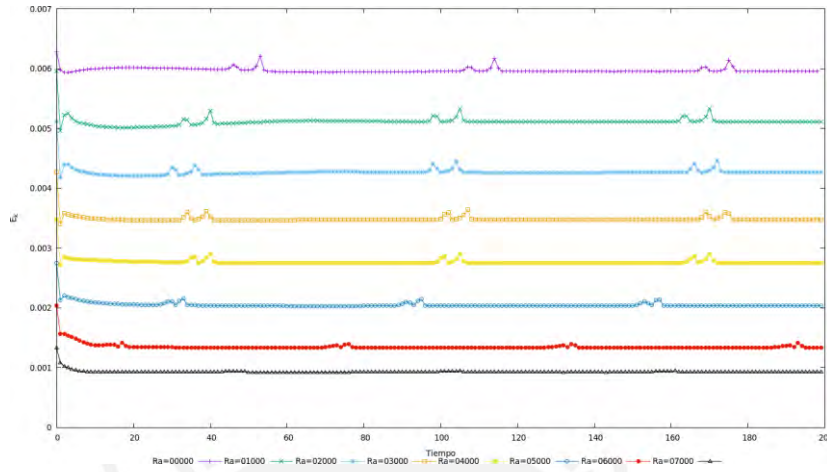
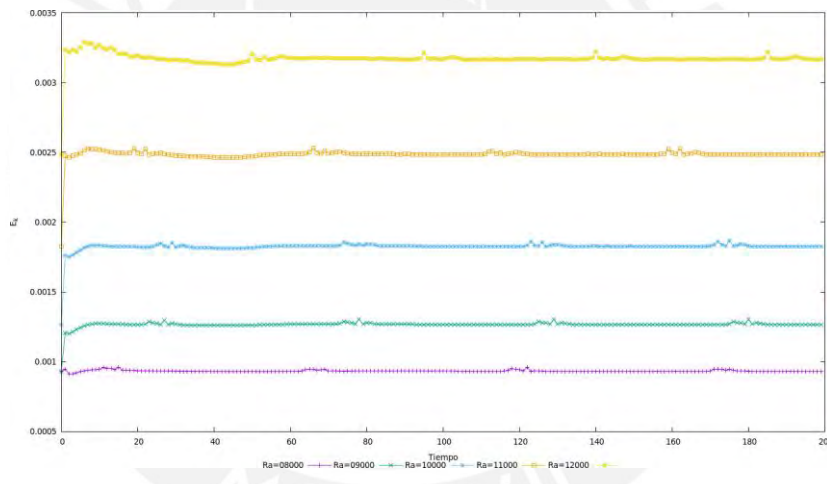


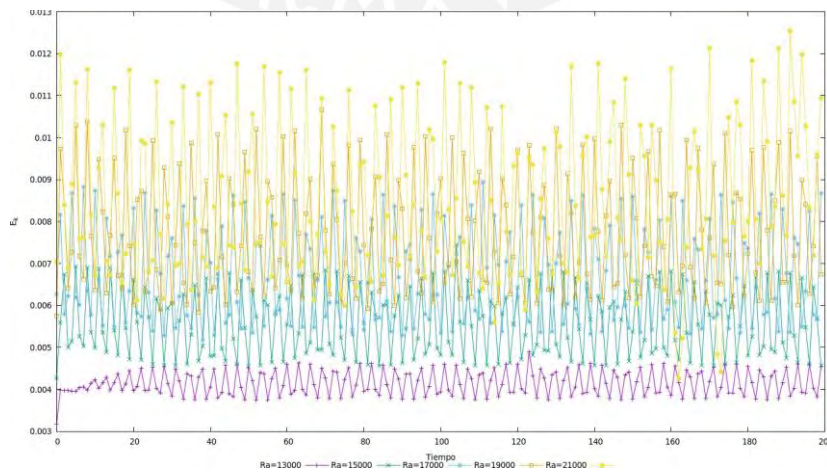
Figura 3.21: Pulso dentro de una caja de $N = 500$ con $Ma = -50000$ y $Ra = 20000$



(a) Para $Ra = 1000$ a $Ra = 7000$

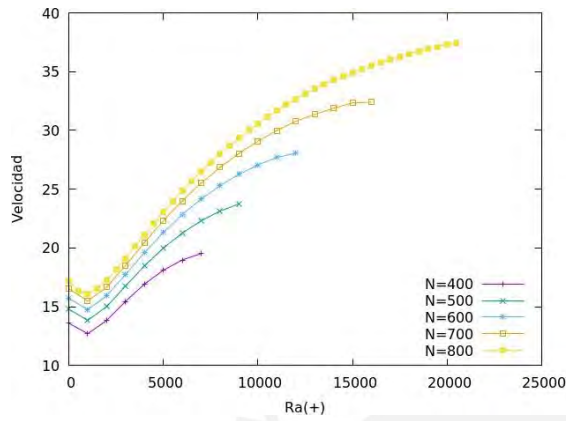


(b) Para $Ra = 8000$ a $Ra = 13000$

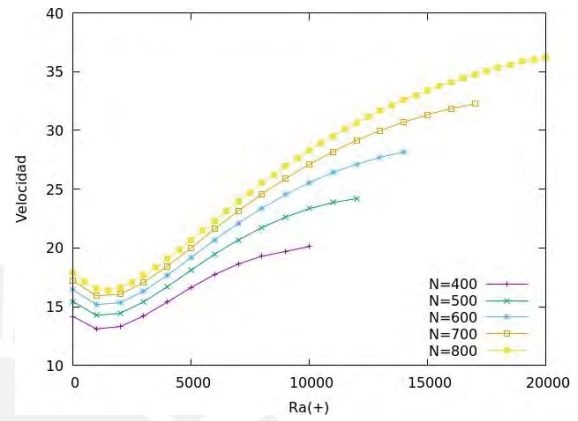


(c) Para $Ra = 13000$ a $Ra = 22000$

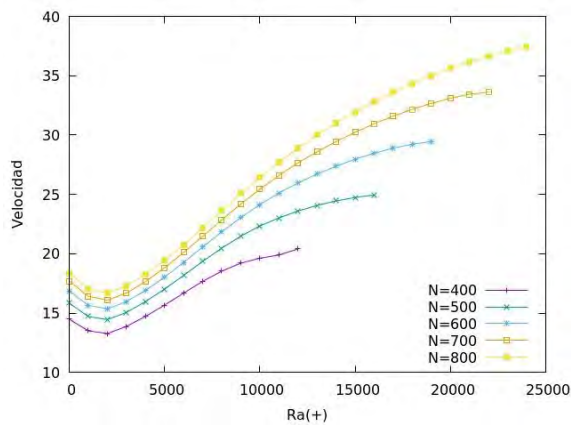
Figura 3.22: grafico de E_k vs t para una caja de $N = 500$ a $Ma = -50000$



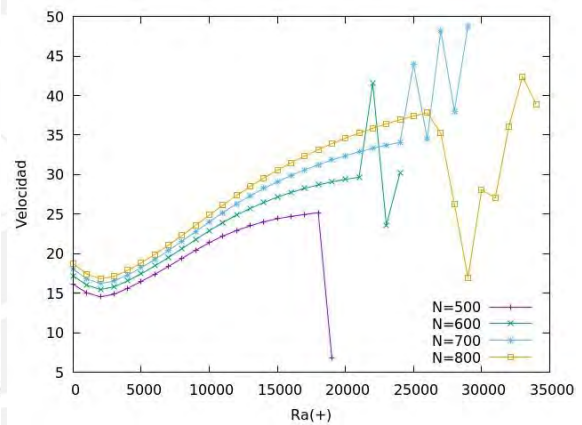
(a) Velocidad a $Ma = -10000$



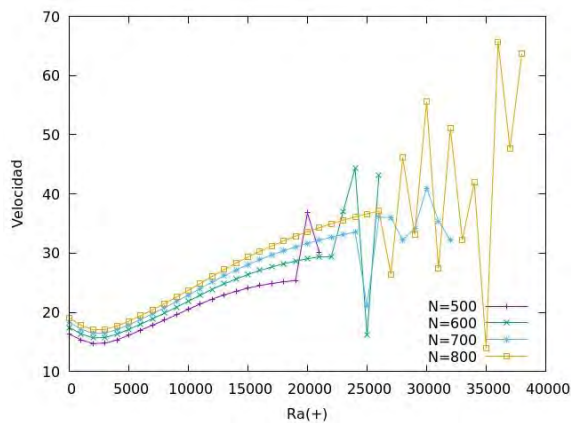
(b) Velocidad a $Ma = -20000$



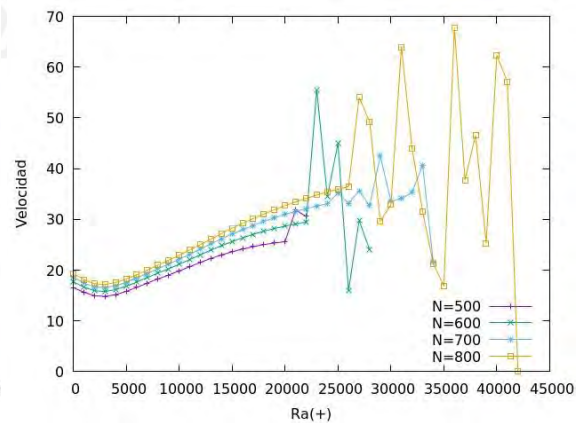
(c) Velocidad a $Ma = -30000$



(d) Velocidad a $Ma = -40000$

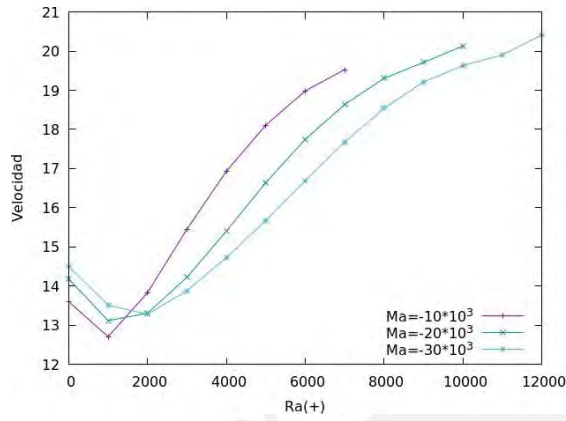


(e) Velocidad a $Ma = -50000$

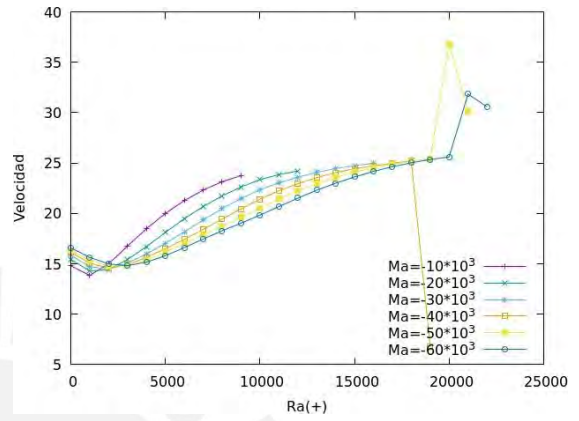


(f) Velocidad a $Ma = -60000$

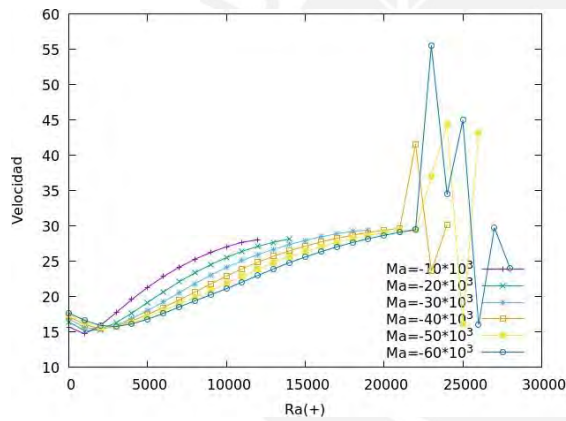
Figura 3.23: Velocidad a distintos valores de $Ma < 0$, para $Ra > 0$



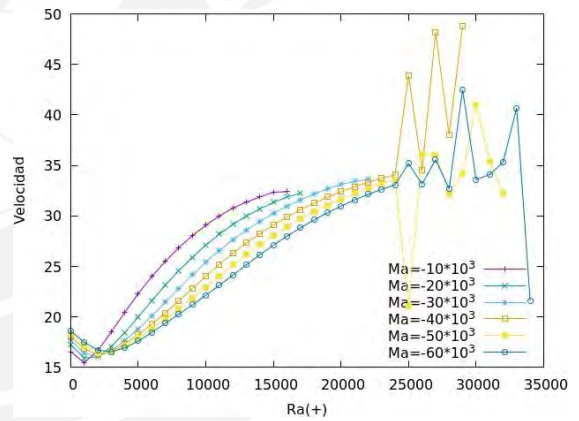
(a) Velocidad para una caja de $N = 400$



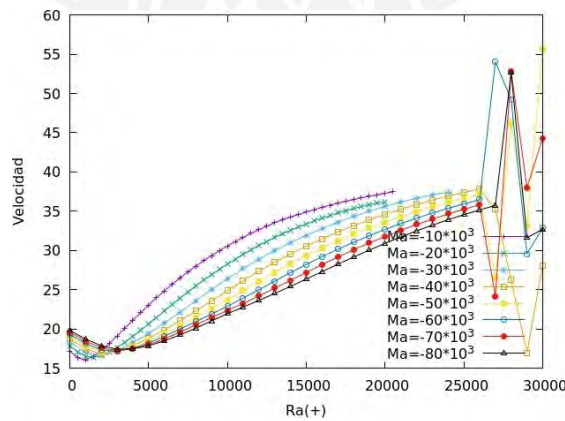
(b) Velocidad para una caja de $N = 500$



(c) Velocidad para una caja de $N = 600$



(d) Velocidad para una caja de $N = 700$



(e) Velocidad para una caja de $N = 800$

Figura 3.24: Velocidad para distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra > 0$

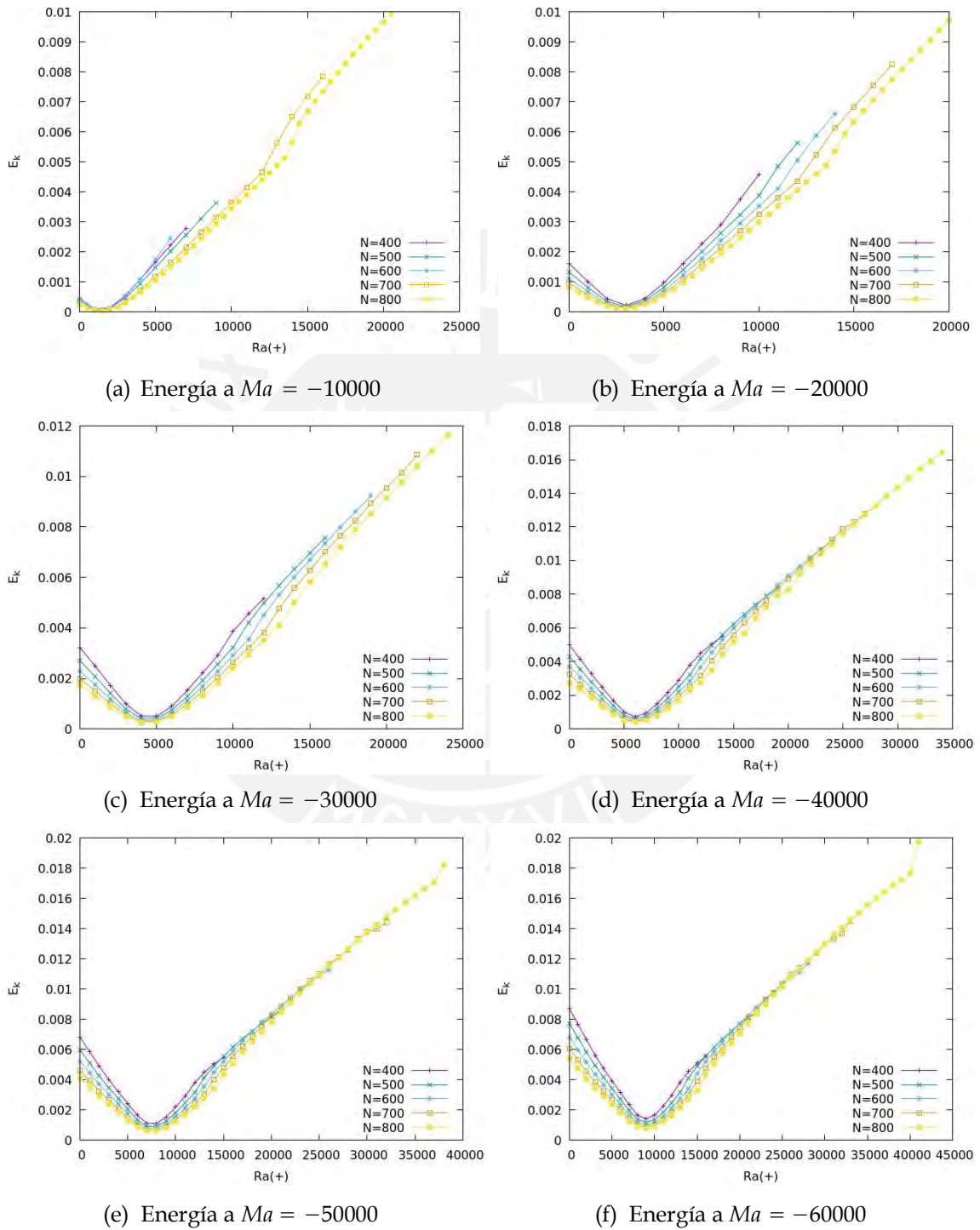
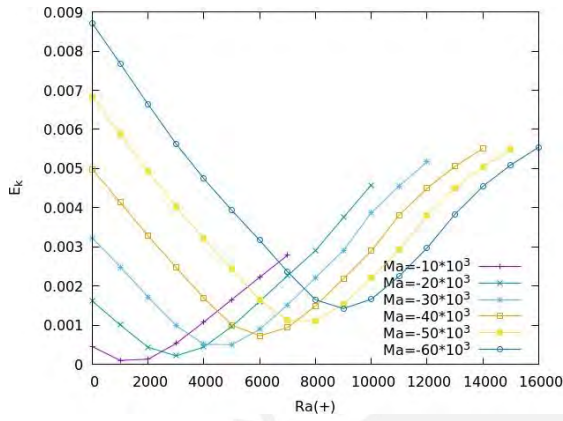
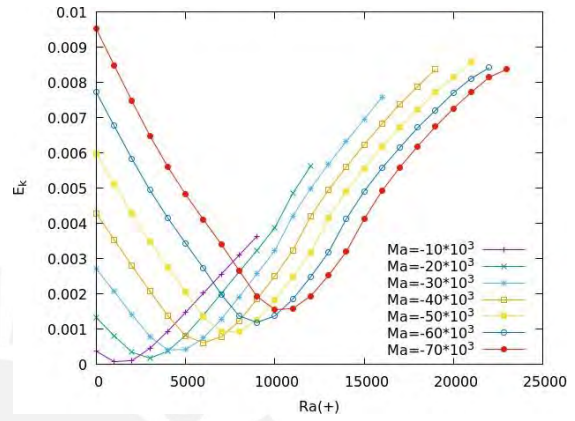


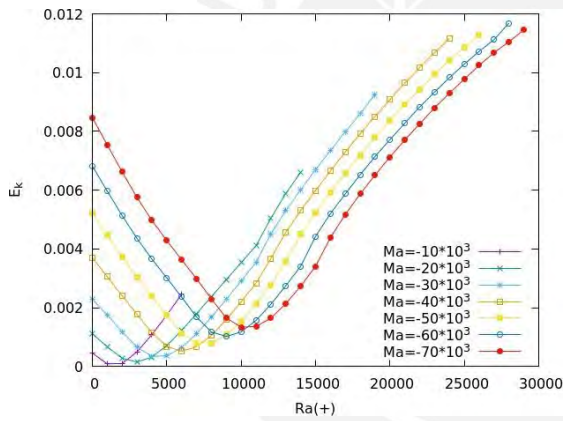
Figura 3.25: Energía a distintos valores de $Ma < 0$, para $Ra > 0$



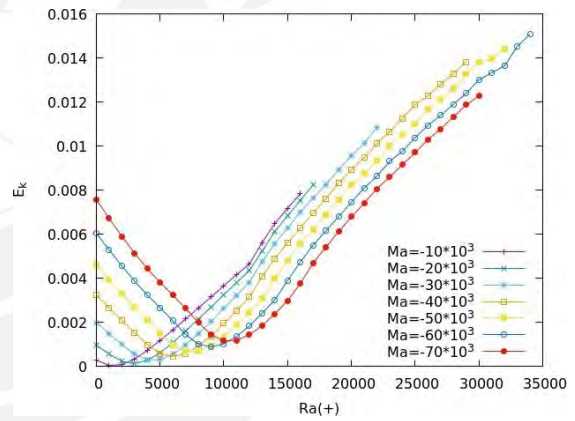
(a) Energía para una caja de $N = 400$



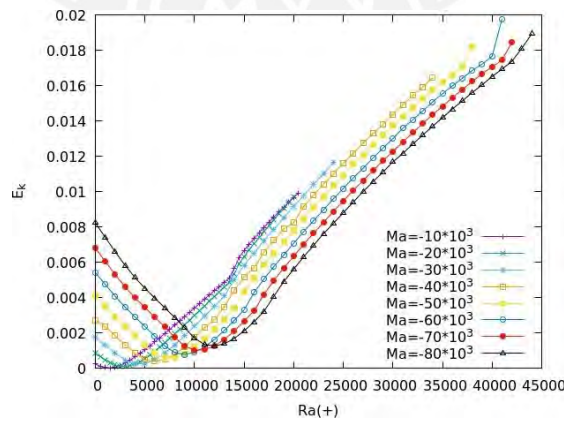
(b) Energía para una caja de $N = 500$



(c) Energía para una caja de $N = 600$

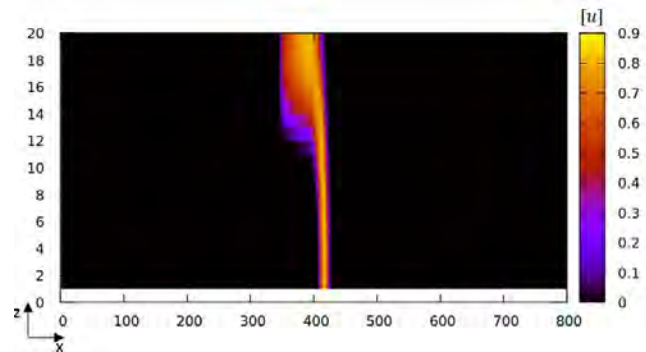
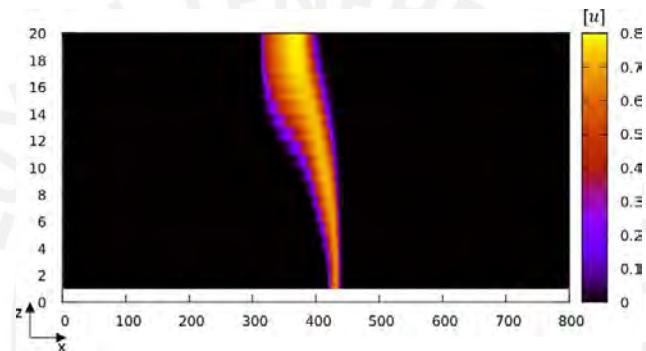
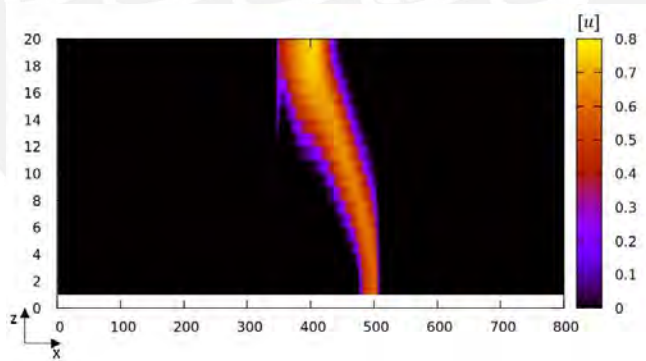
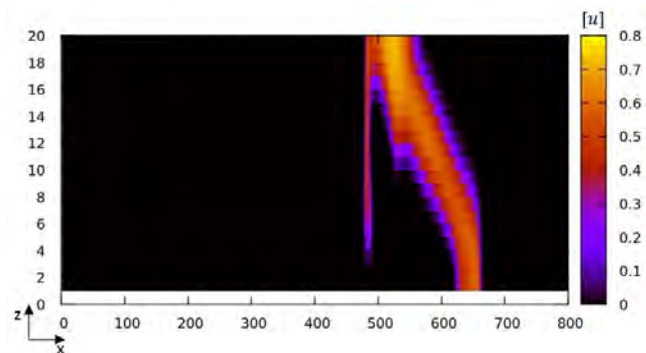


(d) Energía para una caja de $N = 700$



(e) Energía para una caja de $N = 800$

Figura 3.26: Energía a distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra > 0$

(a) $Ra = 0$ (b) $Ra = -6000$ (c) $Ra = -12000$ (d) $Ra = -18000$ **Figura 3.27:** Forma de un pulso en una caja de $N = 800$ con $Ma = -50000$ para $Ra < 0$

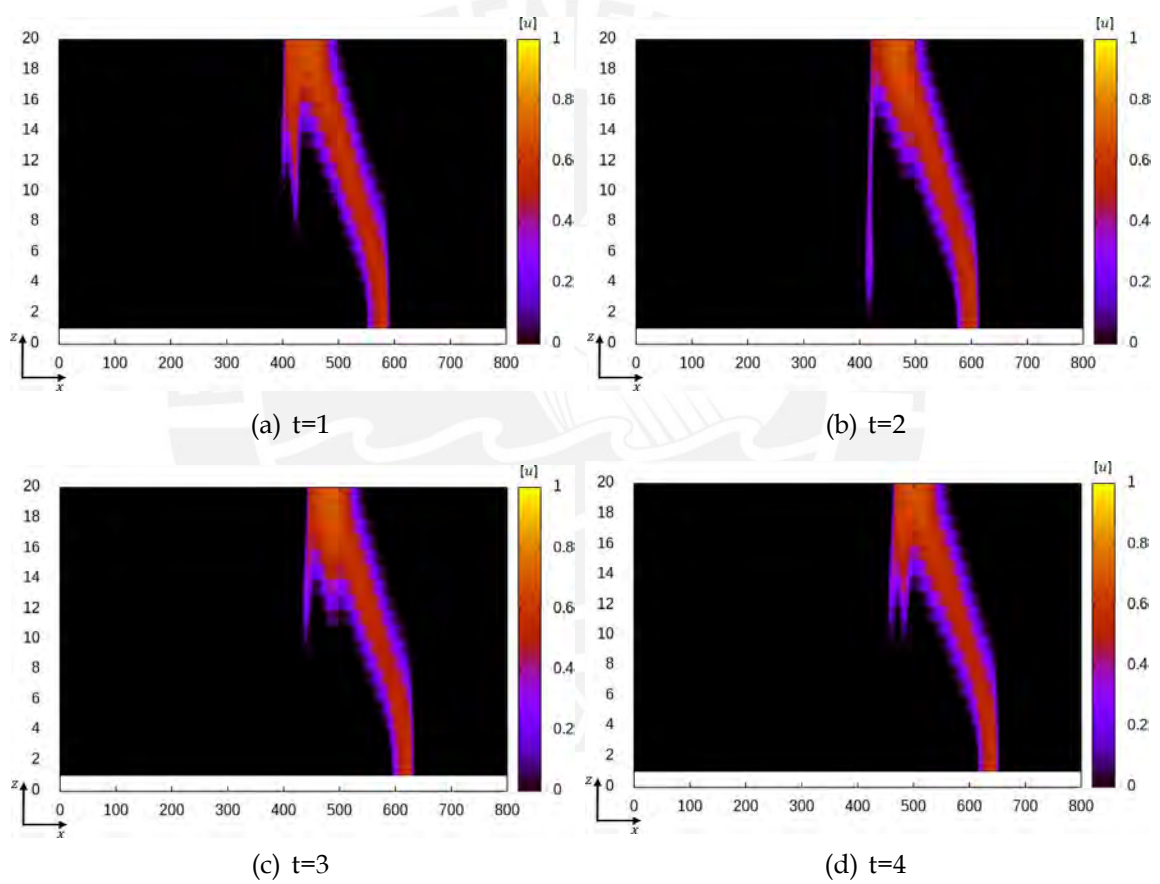
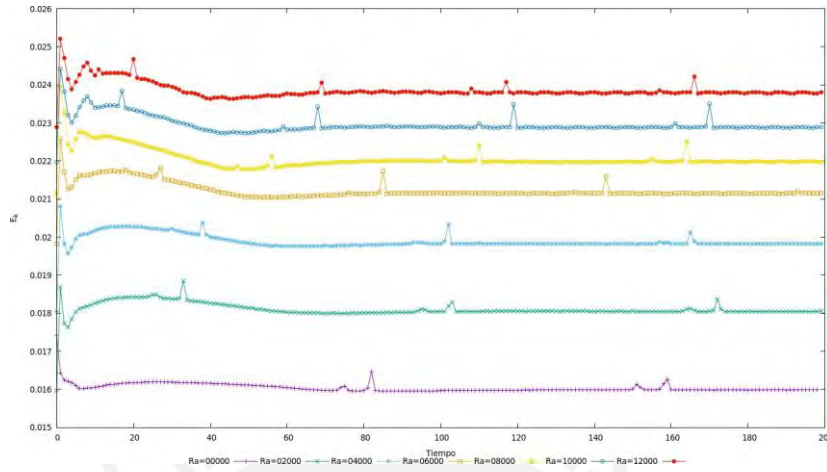
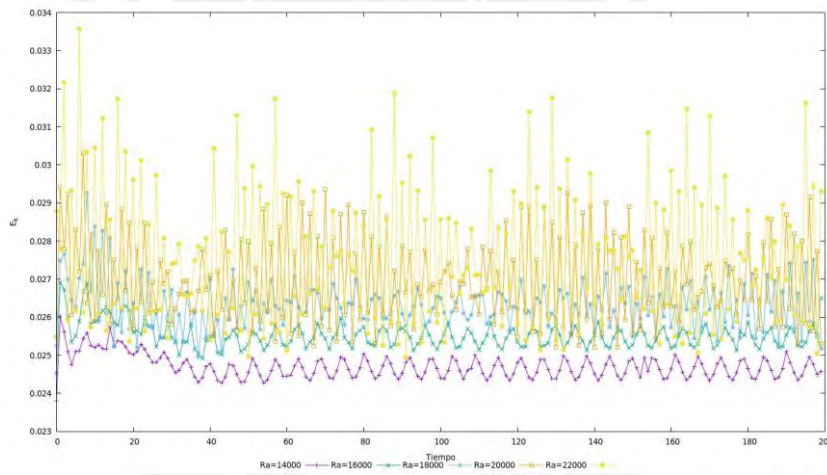


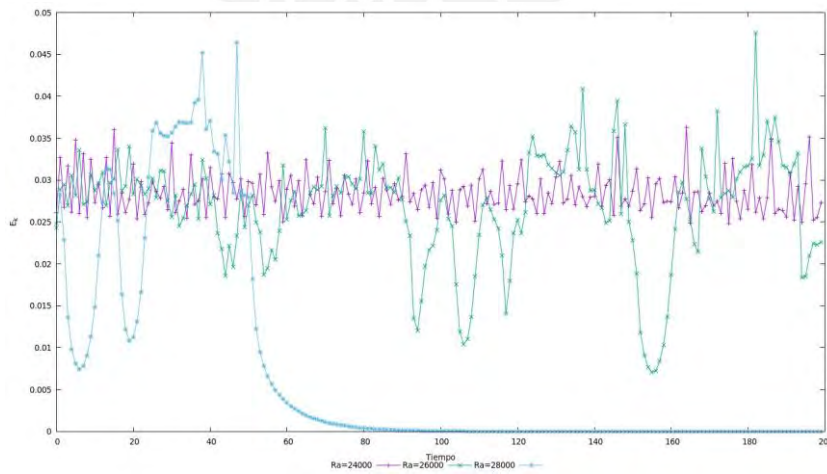
Figura 3.28: Pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = -230000$ y $Ra = -24000$



(a) Para $Ra = 0$ a $Ra = -12000$



(b) Para $Ra = -14000$ a $Ra = -22000$



(c) Para $Ra = -24000$ a $Ra = -28000$

Figura 3.29: grafico de E_k vs t para una caja de $N = 800$ a $Ma = -230000$

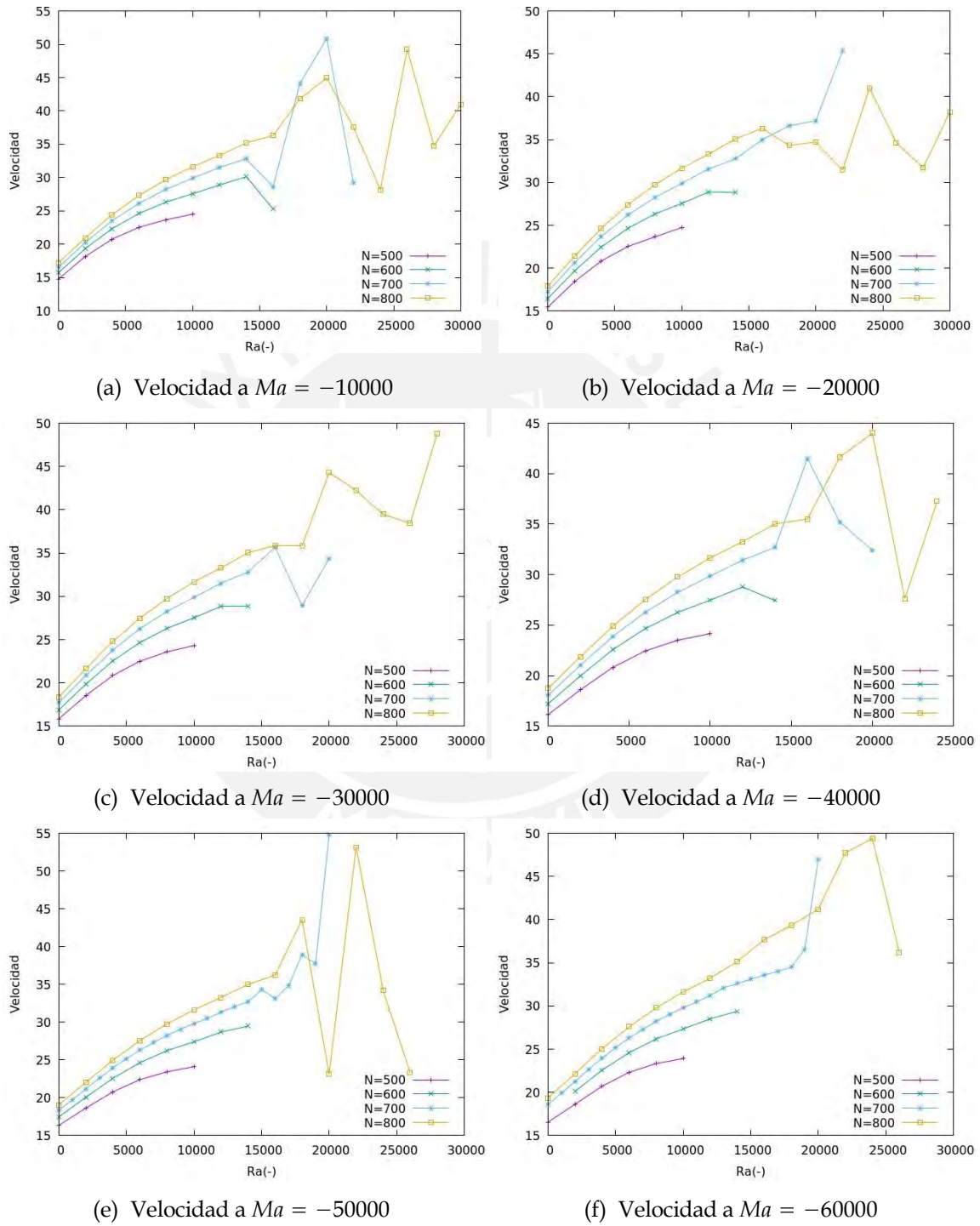


Figura 3.30: Velocidad a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -10000$ hasta $Ma = -60000$, para $Ra < 0$

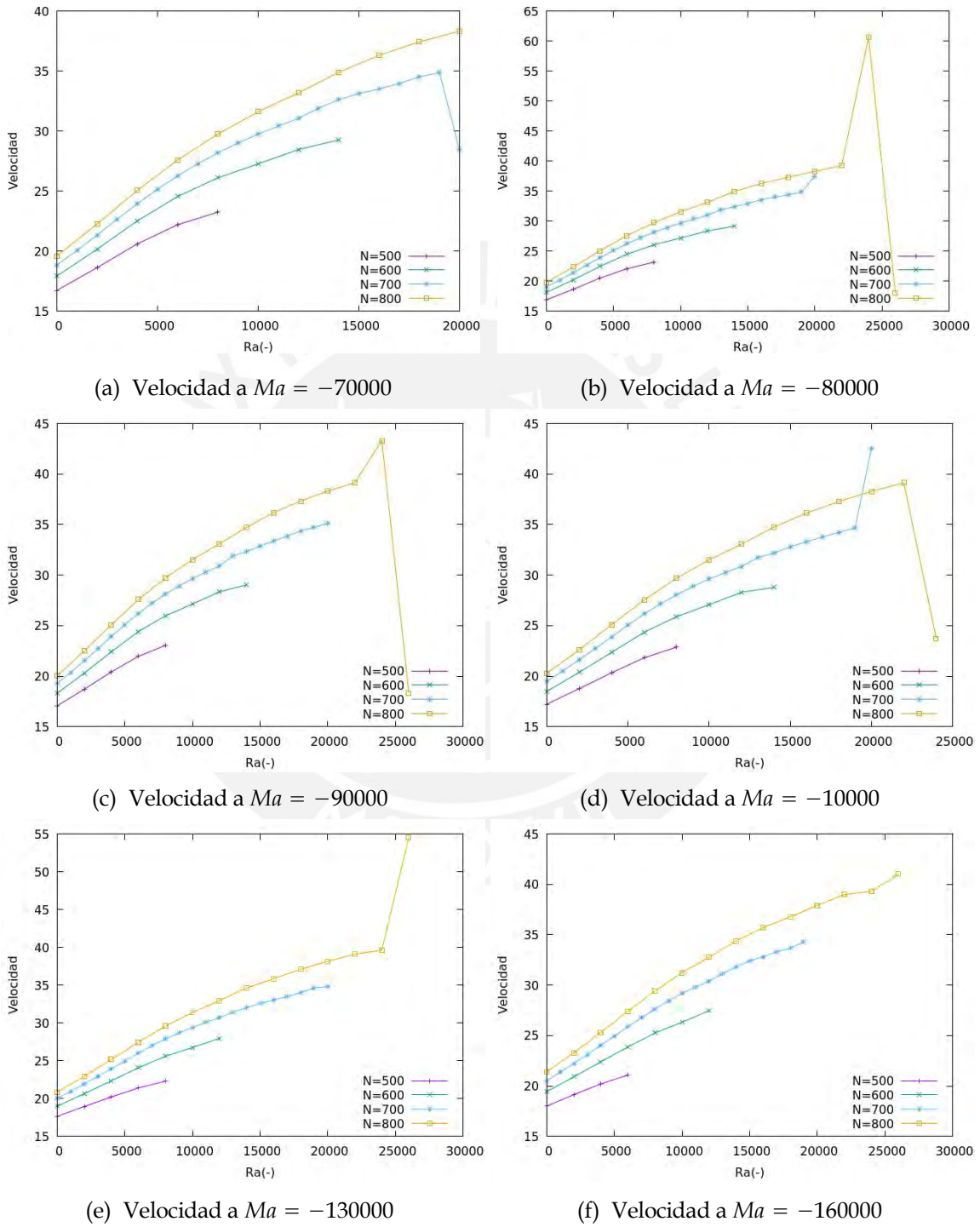


Figura 3.31: Velocidad a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -70000$ hasta $Ma = -160000$, para $Ra < 0$

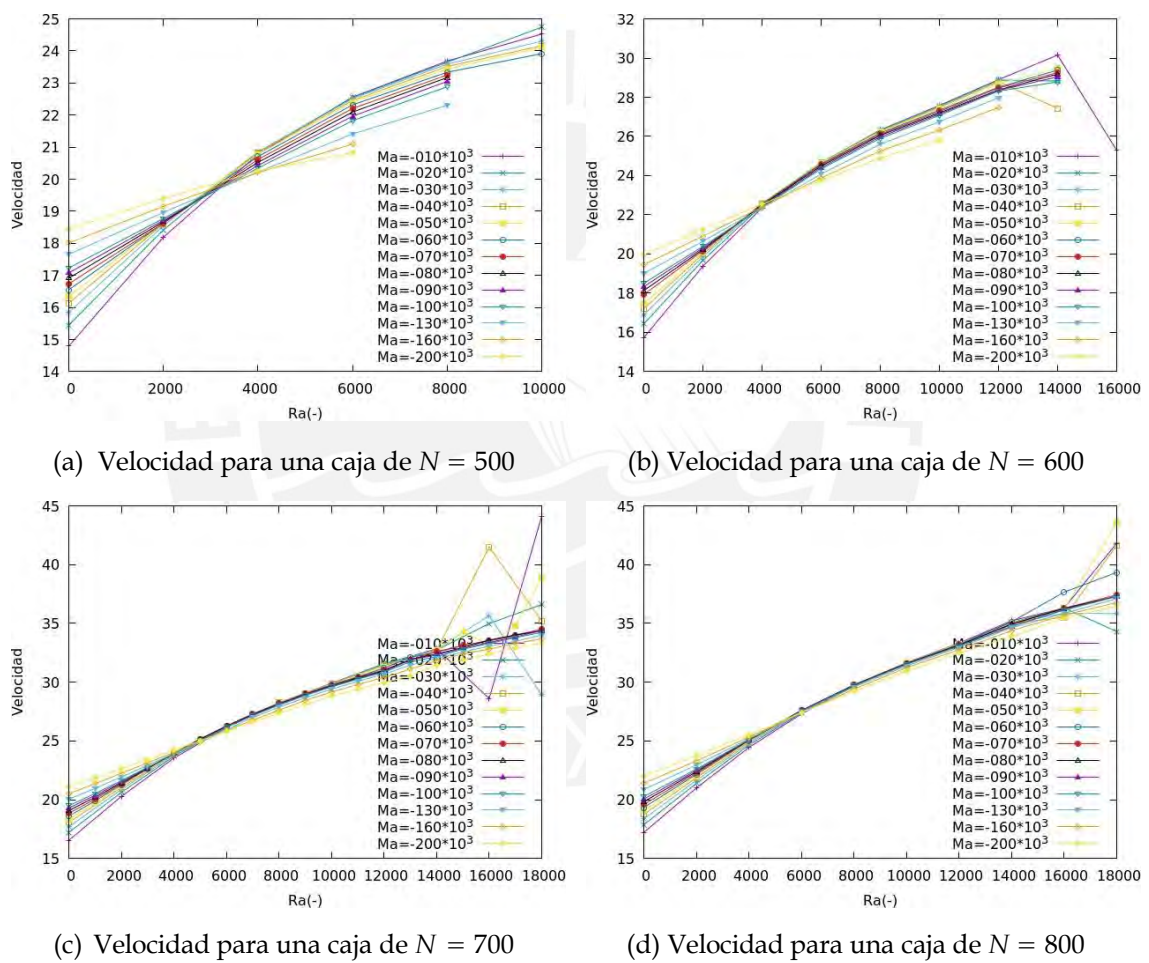
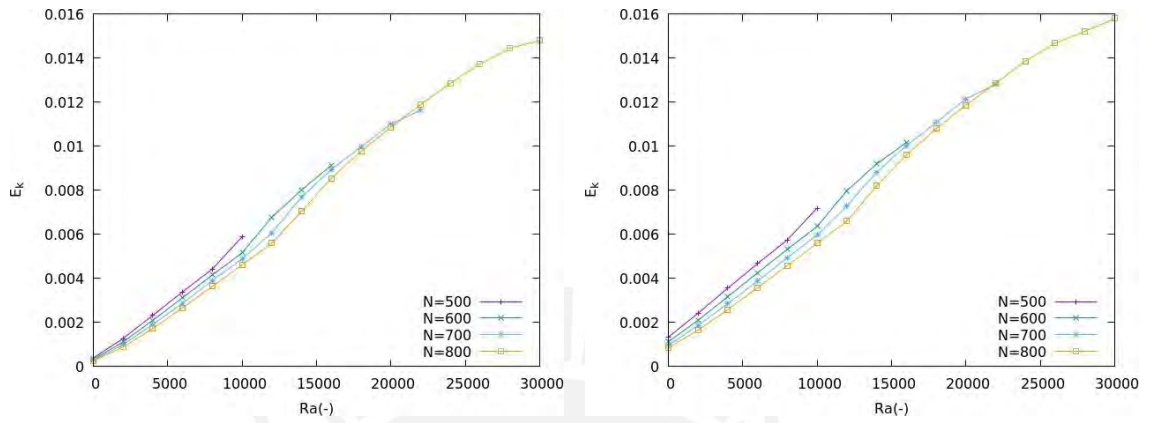
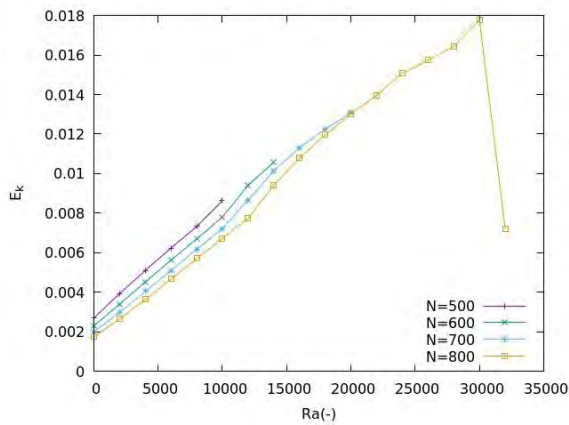


Figura 3.32: Velocidad para distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra < 0$

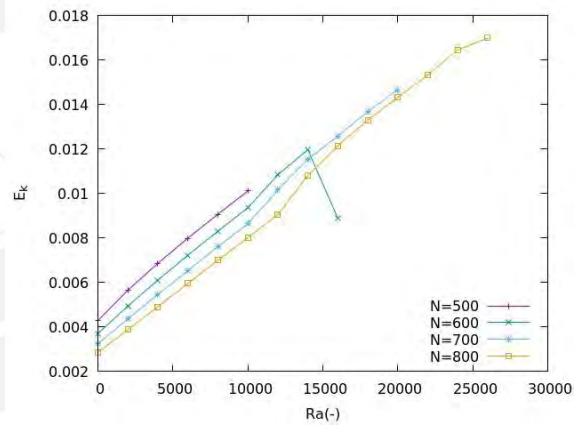


(a) Energía a $Ma = -10000$

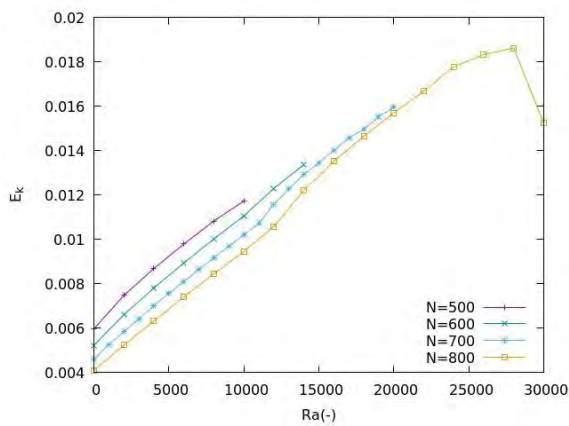
(b) Energía a $Ma = -20000$



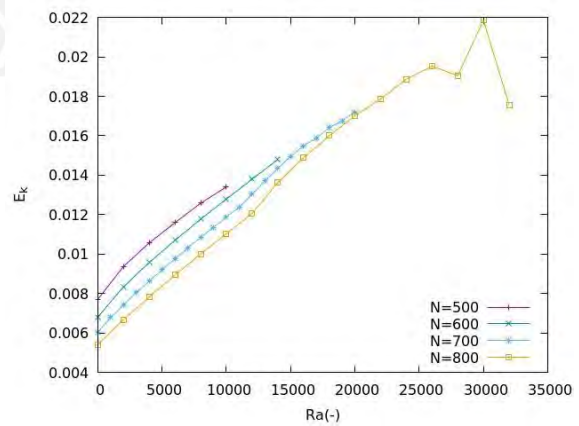
(c) Energía a $Ma = -30000$



(d) Energía a $Ma = -40000$

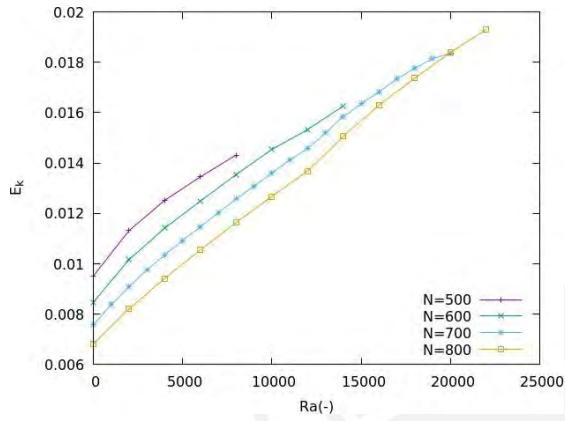


(e) Energía a $Ma = -50000$

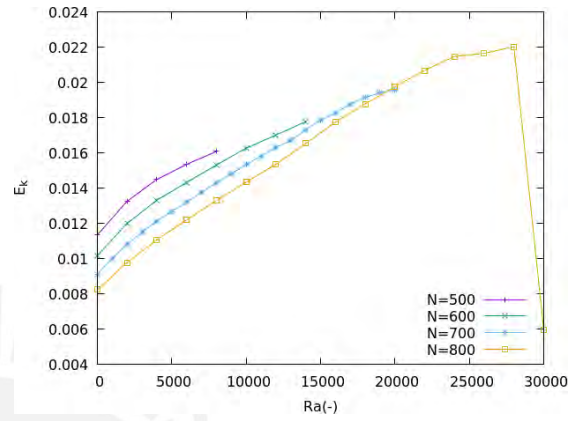


(f) Energía a $Ma = -60000$

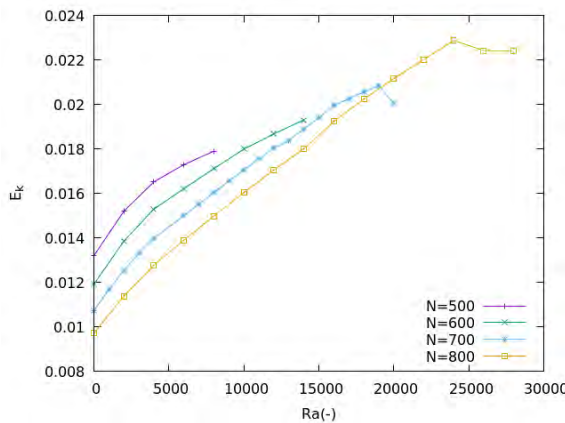
Figura 3.33: Energía a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -10000$ hasta $Ma = -60000$, para $Ra < 0$



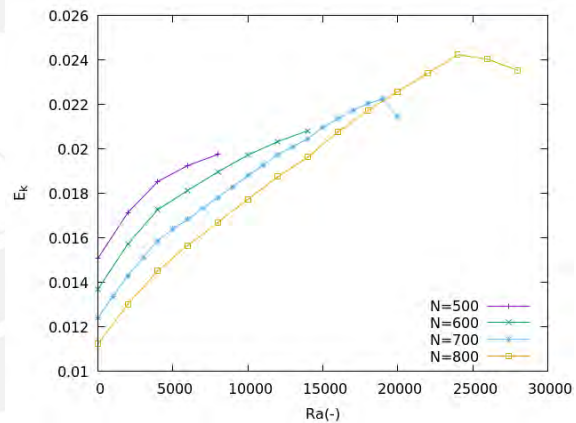
(a) Energía a $Ma = -70000$



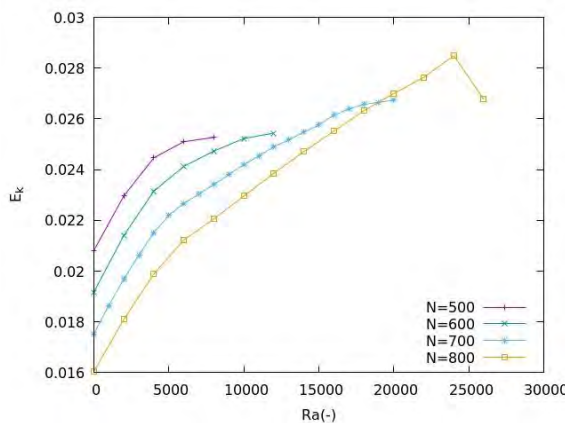
(b) Energía a $Ma = -80000$



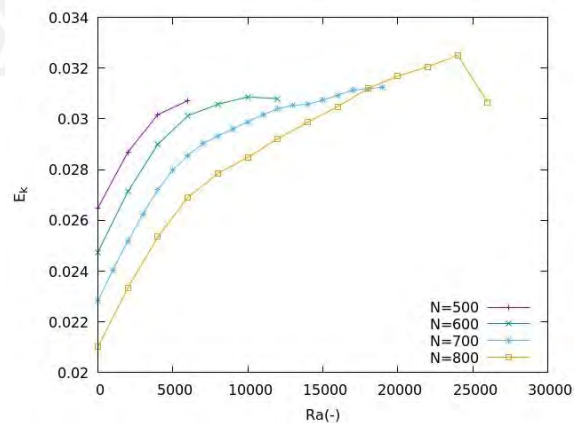
(c) Energía a $Ma = -90000$



(d) Energía a $Ma = -100000$

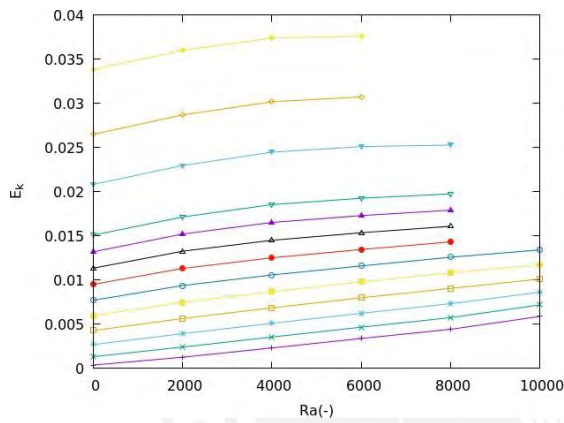


(e) Energía a $Ma = -130000$

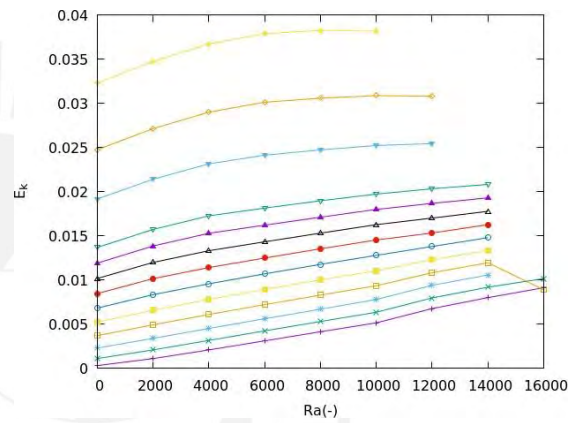


(f) Energía a $Ma = -160000$

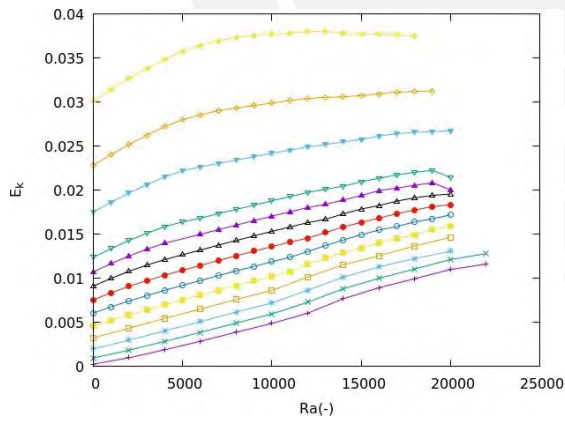
Figura 3.34: Energía a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -70000$ hasta $Ma = -160000$, para $Ra < 0$



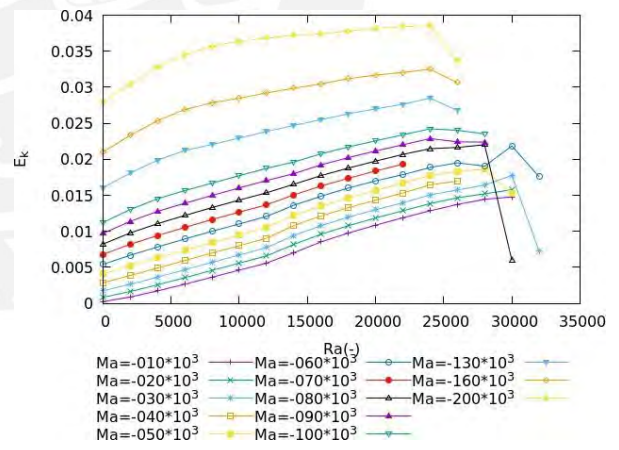
(a) Energía para una caja de $N = 500$



(b) Energía para una caja de $N = 600$



(c) Energía para una caja de $N = 700$



(d) Energía para una caja de $N = 800$

Figura 3.35: Energía para distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra < 0$

Capítulo 4

Conclusiones

En el presente trabajo se han estudiado los efectos convectivos de los gradientes de tensión superficial y densidad en función de la concentración del cerio(IV) sobre el tren de pulsos de la reacción BZ, analizándose 4 casos de estudio dependiendo de las direcciones de los rollos de convección generados por los gradientes que están relacionados a los números Ma y Ra cuando son positivos o negativos. A continuación se mostrarán las conclusiones de los cálculos realizados con los pulsos de la reacción BZ que se propagan en distintos tamaños de caja N bajo distintos valores Ma y Ra tantos positivos como negativos.

1. La velocidad de propagación de las ondas químicas depende de la distancia entre pulsos. Esto se debe a que la interacción entre la cola del pulso de la concentración v con el frente de la misma genera a su vez una variación en el pulso de concentración u , disminuyendo su velocidad de propagación. Mientras menor es la distancia de separación, representado por el tamaño de la caja N , mayor es la interacción entre ellos y por ende menor la velocidad de propagación del pulso.
2. En el caso $Ma > 0$ y $Ra > 0$, los pulsos químicos generados por los rollos de convección en la misma dirección cambian la forma del pulso. Para esto la convección de la tensión superficial cuando $Ma > 0$ da una forma suavizada al pulso, mientras la convección del gradiente de densidad cuando $Ra > 0$ deforma la parte inferior del pulso desplazándolo hacia la izquierda. También concluimos que la distancia entre pulsos no solo afecta a la velocidad de propagación sino también a la cantidad de efecto convectivo que puede mantener un tren de pulsos. Esto lo podemos ver en la figura 3.8-a donde para una caja $N = 400$ el pulso puede desarrollar convección hasta un valor máximo de $Ra = 6000$ a su vez

para la caja $N = 800$ el valor máximo permitido es el de $Ra = 17000$. Además, la convección del gradiente de densidad para altos valores de $Ra > 0$ genera oscilaciones no periódicas en la parte más deformada del pulso, pero no para todos los casos, cuando la distancia entre los pulsos es pequeña estos se destruyen antes de presentar oscilaciones.

3. En el caso $Ma > 0$ y $Ra < 0$, la convección producida por los gradientes de tensión superficial y densidad están en direcciones contrarias. La forma del pulso depende de que tan fuerte sea la convección del gradiente de tensión superficial y densidad. En este caso mientras la convección de la tensión superficial es más fuerte que la de densidad la forma del pulso será suavizado sin una deformación pronunciada (ver figura 3.13-a) pero si la fuerza de la convección de gradiente de densidad supera al de tensión superficial se deforma el pulso. Cuando $Ra < 0$ el pulso se deforma en la parte superior del pulso desplazándolo hacia la parte posterior, este cambio en la forma del frente sucede porque la convección del gradiente de densidades es mayor al del gradiente de tensión superficial. Además, el promedio de la velocidad de propagación y la variación de la energía disminuyen para valores pequeños de Ra y luego aumenta a medida que cambia el valor de $Ra < 0$ esto se da por el efecto en direcciones contrarias generado por Ra y Ma . Con lo que concluimos que el comportamiento de los promedios de velocidades del frente y de E_k están relacionados.
4. En el caso $Ma < 0$ y $Ra > 0$, las convecciones están en direcciones contrarias como en el caso $Ma > 0$ y $Ra < 0$ pero en dirección anti-horaria. La forma del pulso dependerá de la intensidad de cada una de las convecciones, cuando la convección de tensión superficial $Ma < 0$ actúa el pulso se deforma en la parte superior desplazándose hacia la izquierda mientras la parte inferior del pulso quedará sin deformar. Cuando consideramos la convección del $Ra > 0$ el pulso se deformará en la parte inferior y se desplazará hacia atrás. Con esto concluimos que la forma del pulso está relacionada a los efectos de la gradiente de tensión superficial y densidad. Donde si $Ma > 0$ la forma del pulso será suavizada mientras que si $Ma < 0$ una parte del pulso será medio plano y el otro estará deformado. Además, el número Ra determina donde se encontrará la mayor deformación y que parte del pulso se desplazará hacia atrás. Si $Ra > 0$ la mayor deformación se encontrará en la parte baja del pulso y esta se desplazará hacia la izquierda, mientras que si $Ra < 0$ la mayor deformación se encontrará en la parte superior del pulso y esta es la que desplazará hacia la izquierda, por ejemplo

en la figura 3.5 del caso $Ma > 0$ y $Ra > 0$ el pulso es suavizado con una mayor deformación en la parte baja, de tal manera que esta se desplaza hacia atrás. Otro ejemplo es en la figura 3.20 para el caso $Ma < 0$ y $Ra > 0$ el pulso es rígido en la parte superior mientras en la parte inferior está deformado y desplazado hacia atrás.

5. Por último, para el caso $Ma < 0$ y $Ra < 0$ al compararlo con el caso $Ma > 0$ y $Ra > 0$, debido que los rollos de convección están en direcciones contrarias, se espera que la forma del pulso cuando $Ma < 0$ y $Ra < 0$ sea invertida al caso de $Ma > 0$ y $Ra > 0$, es decir de una suave con una deformación en la parte superior hacia la derecha. Sin embargo el pulso presenta una forma diferente a lo esperado siendo en la parte inferior una parte plana sin deformar, mientras en la parte superior del pulso se encuentra deformado y desplazado hacia la izquierda. Esto se debe a que los rollos están en direcciones contrarias al caso inicial.



Bibliografía

- [1] S. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and chaos* (Addison-Wesley, 1994).
- [2] K. A. G. R. Chang, *Química* (McGraw-Hill, 2013).
- [3] S. y. J. R.S. Berry, *Physical Chemistry - Part 3 – Physical and Chemical Kinetics* (J. Wiley Sons, 1980).
- [4] K. Showalter, *Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos* Vol. 51 (The Journal of Physical Chemistry, 1995).
- [5] A. Pechenkin, *B P Belousov and his reaction* (Journal of Biosciences, 2009).
- [6] S. M. John Ross, *Chemical waves* (Science, 1988).
- [7] E. H. Shaun Ault, *Dynamics of the Brusselator* (J. Wiley Sons, 2003).
- [8] R. Field and R. Noyes, *Oscillation in chemical systems. IV. Limit Cycle behavior in a model of a real chemical reaction* Vol. 60 (The Journal of Physical Chemistry, 1974).
- [9] J. Tyson and P. Fife, *Target patterns in a realistic model of the Belousov–Zhabotinskii reaction* Vol. 73 (Journal of Chemical Physics, 1980).
- [10] R. y J. Ortega, *Mecánica de fluidos, Notas de clase* (ETSII - Universidad de Malaga, 2016).
- [11] C. A. Delgado, *Caos en Frentes Químicos con Flujo de Poiseuille* (Tesis de licenciatura, PUCP, 2011).
- [12] S. Macalupú, *Efectos de la inestabilidad de Rayleigh-Taylor sobre frentes de reacción descritos mediante la ecuación de Kuramoto-Sivashinky* (Escuela de Postgrado - PUCP, 2018).
- [13] S. O. Michiko Shimokawa, *Annihilative fractals of coffee on milk formed by Rayleigh-Taylor instability* (arXiv.org, 2008).

- [14] L. Rongy and A. De Wit *Steady Marangoni flow traveling with chemical fronts* Vol. 124 (The Journal of Chemical Physics, 2006), <https://doi.org/10.1063/1.2186313>.
- [15] L. R. R. Tiani*, A. De Wit, *Surface tension- and buoyancy-driven flows across horizontally propagating chemical fronts* (Advances in Colloid and Interface Science, 2017).
- [16] B. F. E. Yunqing Wu, Desiderio A. Vasquez and J. W. Wilde, *Convective chemical-wave propagation in the Belousov-Zhabotinsky reaction* Vol. 51 (PHYSICAL REVIEW E, 1995).
- [17] M. H. Nomura A., Sakurai T. and H. M., *Model for the Belousov-Zhabotinsky Reaction and Surface Flow Structure Induced by Chemical Concentration Gradients*. (International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, 2004).
- [18] J. Massey, B. S.; Ward-Smith, *Mechanics of Fluids (7th ed.)* (UK: Nelson Thornes, 1998).
- [19] K. Matthiessen, H. Wilke, and S. C. Müller, *Influence of surface tension changes on hydrodynamic flow induced by traveling chemical waves* (American Physical Society, 1996).
- [20] H. Mehrer, *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
- [21] U. of Münster, *Lecture notes - Numerical method - Chapter 8: The Reaction Diffusion equations* .
- [22] W. T. V. W. H. Press, S. A. Teukolsky and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in Fortran 90* (Cambridge University Press, 1996).
- [23] R. Fitzpatrick, *Computational Physics: An Introduction Course* (The University of Texas at Austin, 2006).

Índice de figuras

1.1. Imagen generada por el modelo del Oregonador con difusión (ecuaciones 1.6 y 1.7), donde se puede observar un patrón parecido a los experimentos, esto debido al tipo de condición inicial dada.	7
1.2. Variación de la tensión superficial γ en dos diferentes concentraciones, donde entre ambas existe un frente químico.....	11
2.1. Malla discretizada para las variables espaciales, donde los valores i son ligados al eje horizontal mientras j al vertical.....	14
2.2. Malla discretizada de la caja de longitud $Lx = N$ y $Lz = M$. Además, M y N son el número de puntos en los que discretizaremos la malla.....	16
2.3. Condiciones de frontera del problema, considerando no flujo en la tapa y fondo y periodicidad a los lados.....	17
2.4. Gráfica de las ecuaciones 2.14 que nos permiten visualizar el punto de estabilidad cuando $u = v = 0,00039984$, donde la línea morada es la función $y(u)$ y la verde $z(u)$	18
2.5. Generación del pulso para las condiciones iniciales donde $[u]$ es la concentración del ácido bromoso representado en la escala de color, en el apartado a) podemos observar la generación del pulso usando una perturbación 25 veces mayor que la concentración estacionaria, b) podemos observar como dicho pulso empieza a separarse, c) Para nuestro estudio solo usaremos el pulso que se propaga hacia derecha como condición inicial. El pulso de la izquierda se remplaza por el estado estacionario.....	19
2.6. Pulso de la reacción BZ bajo la acción de un perfil de velocidad del fluido de forma parabólica.....	21

2.7. Condición de frontera libre de esfuerzo para ψ y ω . Para ω en la superficie de la tubería se consideran la frontera de tensión superficial.	22
2.8. Curva generada usando el método de mínimos cuadrados a un conjunto de puntos	27
2.9. Vista unidimensional de un pulso BZ de la concentración u (línea morada). Se ve que es necesario interpolar continuamente entre los puntos cercanos a la concentración $u = 0,5$ (línea naranja).....	28
2.10. a) gráfico de posición vs tiempo obtenido por el método de interpolación usando la concentración $u = 0,5$ en $z = 17$ b) gráfico de velocidad vs tiempo obtenido de los datos de posición vs tiempo usando el método de mínimos cuadrados	29
2.11. a) Función de corriente relacionado a la condición de tensión superficial b) Campo de velocidad relacionado con la función de corriente usando las ecuaciones 1.14.....	31
2.12. Valores de energía en función a número de Ra para valores de $Ra = 0$, $Ra = 1000$, $Ra = 2000$, $Ra = 4000$	32
3.1. Pulsos químicos generados por la perturbación inicial donde a) es el pulso generado para el elemento u donde $[u]$ es el concentración del reactivo u y b) es el pulso generado por el reactivo v donde $[v]$ es la concentración del reactivo v	35
3.2. Pulso químico del reactivo v que se propaga en cajas de distintas longitudes N , podemos observar que la interacción entre la cola y el frente de los pulsos químicos depende del tamaño de la caja, mientras más pequeña es la caja mayor es la interacción. En la figura la línea verde representa a la concentración del estado estacionario.	36
3.3. Pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = 5000$ y $Ra = 20000$	37

3.4. Relación entre el pulso u y el rollo generado por los gradientes. a) Podemos ubicar al pulso entre los puntos $N = 380$ y $N = 420$. b) Función de corriente (ψ) generado por el gradiente de tensión superficial cuando $Ma = 1000$ representado en escala de colores, podemos observar a la derecha del pulso valores positivos de ψ mientras que a la izquierda los valores de ψ son negativos.....	38
3.5. Forma de un pulso en una caja de $N = 800$ con $Ma = 7000$ a diferentes valores de $Ra > 0$	40
3.6. Pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = 5000$ y $Ra = 20000$	41
3.7. gráfico de E_K vs t para una caja de $N = 800$ a $Ma = 5000$	42
3.8. Velocidad a distintos valores de $Ma > 0$, con $Ra > 0$	44
3.9. Velocidad para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra > 0$	45
3.10. Energías a distintos valores de $Ma > 0$, para $Ra > 0$	46
3.11. Vista mas cercana a los primeros valores de Energías a distintos valores de $Ma > 0$	47
3.12. Energía para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra > 0$	48
3.13. Forma de un pulso en una caja $N = 800$ con $Ma = 7000$ para distintos valores de $Ra < 0$	53
3.14. Pulso dentro de una caja de $N = 700$ con $Ma = 5000$ y $Ra = -22000$.	54
3.15. gráfico de E_K vs t para una caja de $N = 700$ a $Ma = 5000$	55
3.16. Velocidad a distintos valores de $Ma > 0$, para $Ra < 0$	56
3.17. Velocidad para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra < 0$	57
3.18. Energías a distintos valores de $Ma > 0$, para $Ra < 0$	58
3.19. Energía para distintos valores de N , para $Ma > 0$ y $Ra < 0$	59
3.20. forma del pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = -50000$ para $Ra > 0$	60
3.21. Pulso dentro de una caja de $N = 500$ con $Ma = -50000$ y $Ra = 20000$.	61

3.22. grafico de E_K vs t para una caja de $N = 500$ a $Ma = -50000$	62
3.23. Velocidad a distintos valores de $Ma < 0$, para $Ra > 0$	63
3.24. Velocidad para distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra > 0$	64
3.25. Energía a distintos valores de $Ma < 0$, para $Ra > 0$	65
3.26. Energía a distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra > 0$	66
3.27. Forma de un pulso en una caja de $N = 800$ con $Ma = -50000$ para $Ra < 0$	67
3.28. Pulso dentro de una caja de $N = 800$ con $Ma = -230000$ y $Ra = -24000$	68
3.29. grafico de E_K vs t para una caja de $N = 800$ a $Ma = -230000$	69
3.30. Velocidad a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -10000$ hasta $Ma = -60000$, para $Ra < 0$	70
3.31. Velocidad a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -70000$ hasta $Ma = -160000$, para $Ra < 0$	71
3.32. Velocidad para distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra < 0$	72
3.33. Energía a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -10000$ hasta $Ma = -60000$, para $Ra < 0$	73
3.34. Energía a distintos valores de $Ma < 0$ desde $Ma = -70000$ hasta $Ma = -160000$, para $Ra < 0$	74
3.35. Energía para distintos valores de N , para $Ma < 0$ y $Ra < 0$	75