

# **A reakcióedény paramétereinek hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Tóth Tamara**

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota, *egyetemi docens*  
Dr. Horváth Dezső, *egyetemi docens*

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék

2009



# 1. Bevezetés

A közegmozgás az egyik állandó mozgatórugója világunknak, melyre számos példát tudunk említeni a környezetünkben is, elég csak a földkéreg tektonikus mozgásaira, az óceáni áramlatokra, a légköri mozgásokra (pl. tornádó, légköri frontok), vagy az óceáni és a talajban lévő szennyeződések terjedésére gondolnunk. A közegmozgást három belső tényező befolyásolja: a sűrűségkülönbség, a viszkozitás és a felületi feszültség változása. A három tényező közül csak a legegyszerűbbet, a sűrűségkülönbség hatását tanulmányozzuk kísérletileg kémiai reakciók segítségével.

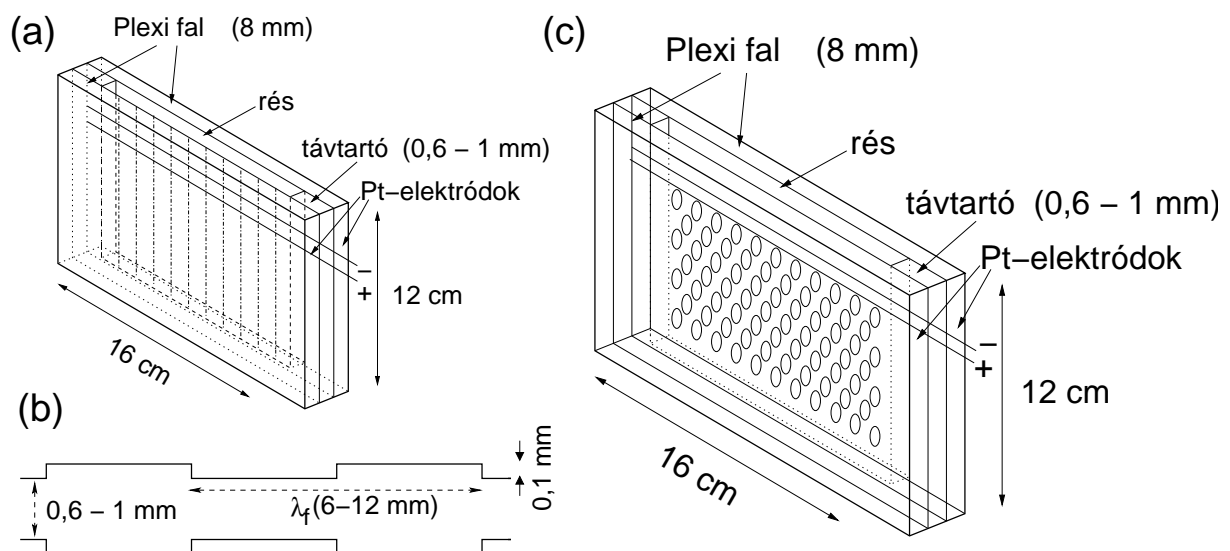
A konvekció okozta mintázatképződés jelenségének tanulmányozása autokatalitikus rendszerekben körülbelül három évtizede vált jelentőssé. Kezdetben a frontsebesség változását, majd a cellás szerkezet kialakulását vizsgálták kapillárisokban és üvegcsövekben. A számítástechnika rohamos fejlődése lehetővé tette elméleti modellek kidolgozását is. A közegmozgás elméleti modellezésében úttörő jelentőségű volt Anne De Wit munkája, aki a konvekció hatását tanulmányozta autokatalitikus reakciókban a reakciófront teljes figyelembevételével. Mivel a modellek egyre nagyobb számban jelentek meg, és így azok kísérleti alátámasztása elmaradt, csoportunk is bekapcsolódott a konvekció okozta mintázatképződés kísérleti vizsgálatába.

A konvekció okozta mintázatképződést autokatalitikus reakció segítségével vizsgáltuk, mert ennek térbeli lejátszódása frontszerű, ami éles határvonallal rajzolja ki a mintázatot, és a reakció során állandó sűrűségkülönbség alakul ki a határfelület két oldalán. A kísérleteket a klorit-tetratonát reakcióval végeztük, melynél a termékelegy sűrűsége nagyobb, mint a reaktánsanyag, így a rendszerben a kémiai összetétel változásából adódó izoterm sűrűségkülönbség pozitív. A reakció erősen exoterm, ezért a front közelében a hőfelszabadulás miatti sűrűségváltozás negatív. Mivel a két hatás ellentétes előjelű mind egyszerű, mind összetett konvekció felléphet a kísérleti körülményektől függően. Egyszerű konvekciónál a felfelé haladó síkfrontok stabilak maradnak, míg a lefelé haladó frontok esetén előrehaladó és lemaradó szegmensekkel és jól definiálható hullámhosszakkal bíró cellás szerkezet alakul ki. Összetett konvekciónál a frontmenti hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségcsökkenés mindkét irányban jelentős mértékben befolyásolja a mintázatot.

Doktori munkámban először a korábbi munkák folytatásaként homogén közegben, síkfalú reakcióedényekben tanulmányoztam a konvekció okozta mintázatképződést, majd a bonyolultabb rendszerek felé haladva a reakcióedény falainak periodikus modulálásával periodikusan változó résvastagságú közegben készítettem kísérleteket, amely az első közelítés a porózus közegben fellépő közegmozgás hatásának értelmezésében.

## 2. Kísérleti rész

A reakciókat ún. Hele-Shaw edényekben hajtottam végre, amely két Plexi lapból és a közük helyezett távtartóból áll, ezáltal megfelelően vékony és széles folyadékréteg kialakítását teszi lehetővé. Az egyszerűbbtől az összetettebb rendszerek felé haladva előbb síkfalú, majd periodikusan barázdált edényekben végeztem a kísérleteket. Síkfalú reakcióedény esetén először a hőhatást vizsgáltam, amihez a reakciót  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra termosztáltam a reakcióedényre helyezett hűtőköpenyek segítségével. Az időben állandó mintázatok mennyiségi jellemzéséhez a Hele-Shaw edényt úgy módosítottam, hogy a hosszát kétszeresre növeltem, szélességét pedig 1-4 cm között változtattam. A periodikusan barázdált edényeknél a barázdákat kezdetben függőlegesen, a front haladási irányával párhuzamosan helyeztem el (lásd az 1.(a) ábrát), majd a rétegvastagság modulálását a másik irányban is alkalmazva az 1.(b) ábrán látható kör alakú bemélyedésekkel módosítottam a reakcióteret. A reakciót az edényben elhelyezett platinadrótkra kapcsolt feszültségkülönbség hatására elektrolízissel iniciáltam. A front előrehaladását kamerához kapcsolt képfeldolgozó rendszer segítségével rögzítettem.



1. ábra. Egy irányban periodikusan barázdált Hele-Shaw edény sematikus rajza (a), és annak felülnézeti képe (b). A két irányban modulált rétegvastagságú Hele-Shaw edény rajza (c).

## 3. Kiértékelési módszerek

A mintázatképződés kezdeti és hosszú távú változását is tanulmányoztam; a rögzített képekből kvantitatív jellemzőket nyertem. A mintázat kialakulásának mennyiségi leírásához az egyes képekből meghatározott frontalakokat gyors Fourier-transzformációval különböző hullámhosszú komponensekre bontottam, majd ezek amplitúdóinak időbeli változása alapján kiszámítottam az egyes komponensek növekedési együtthatóit. A növekedési együtthatókat a kompo-

nensek hullámszámának függvényében ábrázolva kaptam meg a diszperziós görbéket, melyeket két empirikus paraméterrel jellemeztem: a görbe maximumához tartozó maximális növekedési együtthatóval és a hozzá tartozó hullámszámmal, amelyek megadják a leginstabilabb komponens. A mintázat hosszú távú viselkedésének jellemzésére a keveredési hosszt és az átlagos frontalakot használtam. A keveredési hosszt az átlagos frontalak szórásaként definiáltam, amely a front összes pontját figyelembe veszi. Az átlagos frontalak elkészítéséhez pedig az átlagos frontpozíciót kivontam minden pozícióból, majd a görbéket a front terjedési irányára merőleges irányba eső koordinátái szerint átlagoltam. A barázdált edényekben tapasztalt térben periodikus mintázat mennyiségi jellemzésére az autokorrelációs függvényt alkalmaztam.

## 4. Új tudományos eredmények

I. *A reakció során fellépő hőfelszabadulás a mintázatképződés kezdeti szakaszában stabilizálja a kis hullámszámú komponenseket.* [1]

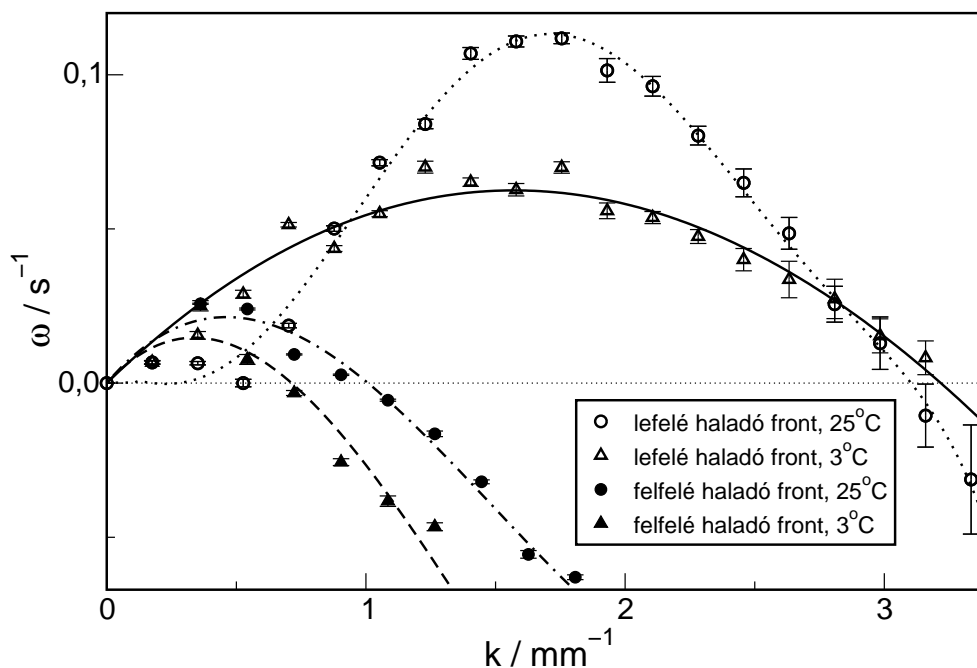
Az 1 mm vastag reakcióedényben, ahol a harmadik térbeli dimenzió hatása elhanyagolható, a mintázat kialakulását jellemző diszperziós görbéknél (lásd a 2. ábrát) szobahőmérsékleten felfelé haladó frontok esetén (pontosított-szagatott vonal) a kis hullámszámú komponensek destabilizációját tapasztaltuk, míg lefelé haladó frontoknál (pontosított vonal) ugyanott stabilizáció jelentkezett. A kis hullámszámoknál észlelt változások 3 °C-on (folytonos és szaggatott görbe), ahol a hőmérséklet-változás okozta sűrűségváltozás minimális, nem jelentkeztek.

II. *A mintázat hosszú távú változása során az állandó sebességgel és alakkal jellemezhető szerkezet stabilizálásában a hőhatás dominál.* [1]

Az állandó sebességgel és alakkal jellemezhető stabil egycellás szerkezet kialakításához 4 cm széles edényekben nagyobb reaktánskoncentrációra és edényvastagságra volt szükség, mert az így az exoterm reakció miatt jelentősebb a hőfejlődést. A rétegvastagság növelésével azonban a harmadik térbeli dimenzió hatása is szignifikánssá válhat. A kísérletet 3 °C-on elvégezve nem alakul ki időben állandó mintázat, a cellák folyamatos felhasadását tapasztaltuk, vagyis az állandó alakkal bíró mintázat stabilizálásában a hőhatás dominál a harmadik térbeli dimenzió hatásával szemben.

III. *Az időben állandó mintázatok mennyiségi jellemzője lineárisan változik az edény szélességével, valamint független az edény dőlésszögétől a  $\theta = 0-60^\circ$ -os tartományban.* [3]

Az időben állandó egycellás szerkezetek 3 cm-nél keskenyebb edényekben képződtek, melyek mennyiségi jellemzésére az átlagos frontalakot elkészítve, és azokat a megfelelő edényszélességekkel elosztva az ún. normalizált frontalakokat kapjuk. Ezek jó átfedést mutatnak a közepső faltól távol eső térrészben mindhárom alkalmazott koncentrációnál, ami az elméletileg jóslott lineáris skálázás helyességét igazolja. Az edény dőlésszögét a

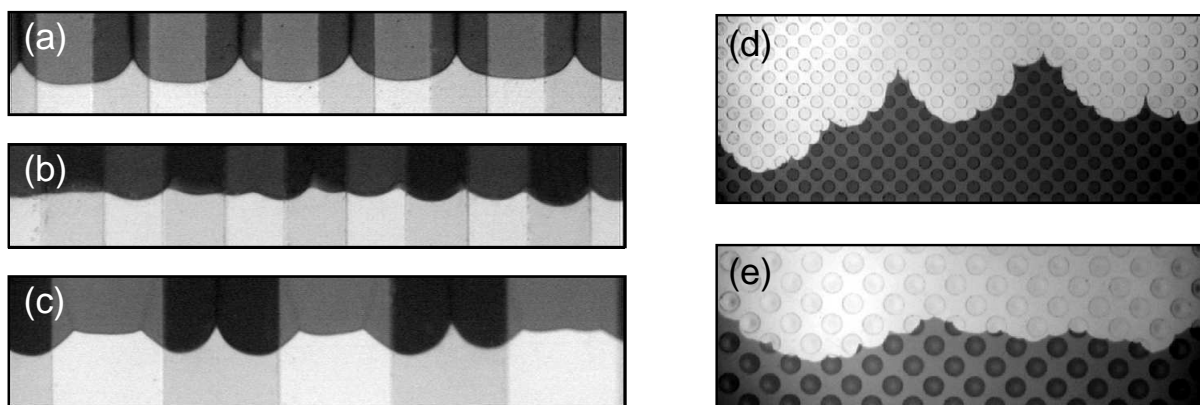


2. ábra. Diszperziós görbék 3 °C-on és szobahőmérsékleten felfelé és lefelé haladó frontok esetén,  $[K_2S_4O_6]_0 = 6,25 \text{ mM}$ ,  $[NaClO_2]_0 = 25 \text{ mM}$  és  $[NaOH]_0 = 20 \text{ mM}$  összetételnél.

függőleges irányhoz képest  $\theta = 0-60^\circ$ -os szögig változtatva azonos edényszélesség mellett a normalizált frontalakok szintén átfedik egymást, vagyis a mintázat hosszú távú viselkedését nem befolyásolja a dőlésszög változása a vizsgált tartományban.

IV. *A függőlegesen barázdált edényekben a kémiai összetétel és az edény paramétereinek változtatásával a mintázatképződés kezdeti szakaszában háromféle mintázat alakul ki, amit a keresztirányú moduláció vezérel. [2]*

A reakcióedény-vastagság, a barázdák hullámhossza és a nátrium-hidroxid koncentráció változtatásával a 3.(a-c) ábrán szemléltetett háromféle mintázathoz juthatunk. Az első mintázat esetén (3.(a) ábra) a cellák előrehaladó részei a vékonyabb edényrészekben, a befűződő részek pedig a vastagabbakban helyezkednek el. A 3.(b) képen látható mintázatnál kétszer annyi cella van; minden vastagabb és vékonyabb edényrészben található egy cella, a befűzések pedig a barázdák széleihez esnek. A barázdaszélesség növelésével egy érdekes mintázat jön létre (lásd a 3.(c) ábrát): a vékonyabb edényrészben nem alakul ki cella, míg a vastagabbban kettő is megjelenik. Mindhárom mintázat térben periodikusan ismétlődik. Az autokorrelációs függvény segítségével meghatározva a periodikus mintázat hullámhosszát megállapíthatjuk, hogy a kapott értékek jól egybeesnek az alkalmazott barázdák hullámhosszával, vagyis a mintázatképződést a front haladási irányára merőleges moduláció vezérli.



3. ábra. A függőlegesen barázdált reakcióedényben végrehajtott kísérletek képei, a barázdák hullámhossza  $\lambda = 6$  mm (a,b) és  $\lambda = 12$  mm (c). Két irányban modulált rétegvastagságú edényben elvégzett kísérletek képei  $\lambda = 6$  mm (d) és  $\lambda = 12$  mm (e).

V. *Adott összetételnél függőlegesen barázdált edényben rezonanciaerősítés érhető el.* [2]

Ha adott összetételnél a síkfalú edényben kapott mintázat átlagos hullámhosszát meghatározzuk, és ugyanazon összetételű reakciót az átlagos hullámhossznak megfelelő hullámhosszúságú periodikus barázdákat tartalmazó edényben játszátjuk le, akkor a mintázatban rezonanciaerősítést érhetünk el, ami a diszperziós görbén kiugróan nagy növekedési együtthatókkal jelentkezik. Egy ilyen rezonanciaerősítésnél kapott mintázat képe látható a 3.(a) ábrán. A mintázat időben nem változik, amit az autokorrelációs függvény is alátámaszt: a hullámhossz közel azonos a barázdák hullámhosszával, vagyis ténylegesen a keresztirányú moduláció vezérli a mintázat alakulását.

VI. *A két irányú moduláció nem okoz jelentős változást a mintázatképződés kezdeti szakaszában, az időben előrehaladott szakaszt viszont vezérli, azokban folytonos felhasadásokat eredményezve.* [4]

A mintázatképződés kezdeti szakaszában a mintázat a síkfalú edényben kialakuló mintázathoz hasonlít, mert a mintázat hasonló hullámhosszakkal és megközelítőleg ugyanannyi idő alatt alakul ki, szemben az egy irányban barázdált edényben megjelenő szerkezettel. Az egyirányú modulációnál annak vezérlő hatása jelentkezik: a cellás szerkezet hamarabb kialakul a moduláció által vezérelt hullámhosszakkal. A mintázat hosszú távú változása során a felhasadások válnak dominánssá (lásd a 3.(d,e) ábrát), ami a vizuális tapasztalatokból és a cellaszám időbeli változásából is kitűnik, míg a síkfalú és az egyirányú modulációt tartalmazó edényekben a cellák egyesülése a meghatározó, vagyis kisebb cellaszámú alakzatot kapunk.

## 5. Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Thermal effects in the density fingering of the chlorite - tetrathionate reaction, Chem. Phys. Lett. **442**, 289 (2007). (IF=2,207)
2. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Density fingering in spatially modulated Hele-Shaw cells, J. Chem. Phys. **127**, 234506 (2007). (IF=3,044)
3. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Scaling law of stable single cells in density fingering of chemical fronts J. Chem. Phys. **128**, 144509 (2008). (IF=3,044)
4. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Density fingering in spatially bimodulated Hele-Shaw cells. (közlésre benyújtva Chem. Phys. Lett.)

## 6. Egyéb közlemények

1. G. Schuszter, T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Convective instability in horizontally propagating chemical fronts, Phys. Rev. E **79**, 016216 (2009). (IF=2,483)
2. L. Rongy, G. Schuszter, Z. Sinkó, T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, A. De Wit: Influence of thermal effects on buoyancy-driven convection around autocatalytic chemical fronts propagating horizontally, Chaos **19**, 023110 (2009). (IF=2,188)

## 7. Előadások és poszterek az értekezés témakörében

1. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Thermal effects in the chlorite - tetrathionate reaction, Workshop of the ESA Topical Team - "Chemo-hydrodynamic instabilities at interfaces", Toulouse, France, 2007. (előadás)
2. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Thermal effects in the density fingering of chlorite - tetrathionate reaction, International Congress of Young Chemists 2007, Jurata, Poland, 2007. (poszter)
3. Tóth T., Horváth D., Tóth Á.: A hőmérséklet hatása a konvektív instabilitásra a klorit-tetrátionát rendszerben, XXX. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2007. (előadás)
4. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth: Scaling law of stable single cells in density fingering, Workshop of the ESA Topical Team - "Chemo-hydrodynamic instabilities and patterns at interfaces between reactive solutions", Paris, France, 2008. (előadás)
5. T. Tóth, G. Schuszter, Z. Sinkó, D. Horváth, Á. Tóth: Scaling law of stable single cells in density fingering of chemical fronts, 2008 Gordon Research Conference on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, Waterville, ME, USA, 2008. (poszter)



6. **Tóth T.**, Horváth D., Tóth Á: Időben állandó mintázatokra érvényes skálázási törvény kísérleti meghatározása, XXXI. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2008. (előadás)
7. **Tóth T.**: A reakcióedény paramétereinek hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Balatonalmádi, 2009. (előadás)

