



Konvektív instabilitás a klorit-tetrationát rendszerben

Doktori (PhD) értekezés

Bánsági Tamás

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota és Dr. Horváth Dezső

Szegedi Tudományegyetem

Szeged, 2004

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Kísérleti rész	10
3. A lineáris tartomány vizsgálata	19
3.1. Egyszerű konvekció	19
3.1.1. A cellaorientáció hatása	21
3.1.2. A résvastagság hatása	26
3.1.3. A hőelvonás hatása	30
3.1.4. A koncentrációváltozás hatása	31
3.2. Összetett konvekció	33
3.2.1. Az autokatalizátor-elvonás hatása	33
3.2.2. Frontstabilitás-változás a növekvő hőeffektus hatására	36
4. A nemlineáris tartomány vizsgálata	42
4.1. Egyszerű konvekció	42
4.2. Összetett konvekció	54
5. Összefoglalás	57
6. Summary	61
Irodalomjegyzék	64

1. fejezet

Bevezetés

Nyughatatlan világunk szűnni nem akaró folytonos változása megannyi bámulatos természeti jelenségben ölt testet. A zivatarfelhők képződése, a kontinentális lemezek vándorlása, vagy akár a forró aszfalt feletti levegő remegése mind-mind a sűrűségkülönbség következtében meginduló közegmozgás egy-egy elénk táruló formája. Az erős nyári nap által felmelegített földfelszín magasba áramló párás levegője lehülve felhővé duzzad, a mélyben zajló reakciók hője keltette kéreg alatti magmamozgás elsodorja a földrészeket, a felhevült úttest feletti légréteg pedig felkavarodik. E közismert jelenségek a föld gravitációs mezőjének és az inhomogén sűrűségeloszlást kiváltó hatásnak az együttes munkája miatt fellépő közegmozgás, a konvekció miatt jönnek létre, állandó változásban tartva a körülöttünk lévő világot.

A két, egymással nemelegyedő, eltérő sűrűségű folyadék közti határfelület mentén a gravitációs mező hatására a fenti példákhoz hasonlóan konvekció léphet fel, azaz a felület destabilizálódhat. Az alul elhelyezkedő nagyobb és a felette lévő kisebb sűrűségű folyadék határfelületének perturbációja esetén a zavar lecsengését, míg fordított elrendezésben a zavar fokozódó növekedését, a közegmozgás megindulását tapasztaljuk. E határfelület stabilitásának elméleti vizsgálatával először LORD RAYLEIGH foglalkozott a XIX. század nyolcvanas éveinek elején [1], megadva a hidrodinamikailag stabil és metastabil felületeket ért különféle hullámhosszú perturbációk viselkedését. A téma elméleti tanulmányozását SIR G. TAYLOR folytatta a XX. század közepén [2] az egymáson elhelyezett, különböző sűrűségű folyadékok határfelületének gyorsulás hatására történő destabilizálódásán keresztül, minek nyomán a sűrűségkülönbség miatti stabilitásvesztés később *Rayleigh-Taylor instabilitás* néven vált ismertté. A folyadékok közti határfelület instabilitását először a G. TAYLOR-ral szoros együttműködésben álló D. J. LEWIS vizsgálta kísérleti úton [3], aki a H. S. HELE-SHAW által a XIX. század utolsó éveiben kifejlesztett – a folyadékmozgást, két egymástól kis távolságra lévő párhuzamos üveglap közé zárva, kétdimenziós formában megjelenítő – ún. Hele-Shaw cella [4] felhasználásával készített sorozatfelvételeket a konvekció által indukált határfelületi mintázatképződésről a víz–benzol, víz–glicerin és a

víz-szén-tetraklorid rendszerekben.

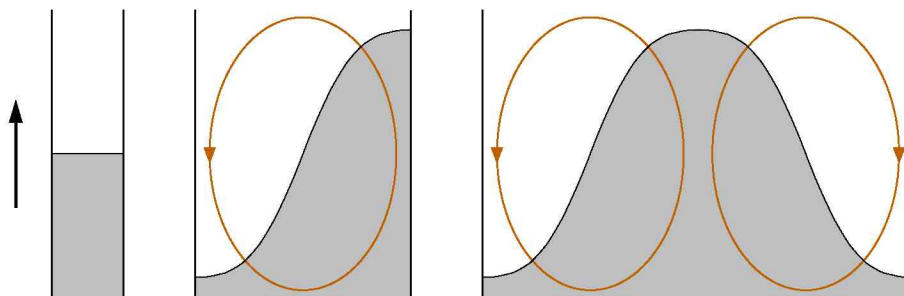
Előbbivel analóg viselkedés tapasztalható két különböző viszkozitású, egymással nem-elegyedő folyadék mozgó határfelületén is; a nagyobb viszkozitású folyadék és az alatta lévő kisebb viszkozitású folyadék határfelülete ugyancsak metastabil. E felület instabilitásának elméleti és kísérleti vizsgálatát a múlt század ötvenes éveinek végén G. TAYLOR és P. G. SAFFMAN végezte el a víz-olaj és a glicerín-olaj rendszerben [5]. Sokat idézett munkájukban kimutatták, hogy a sűrűség- és viszkozitáskülönbség okozta instabilitás esetén, a folyadékok közti felületet ért perturbáció hullámhosszának létezik egy olyan értéke, mely alatt a felületi feszültség a határfelületet stabilizálni képes, azaz a küszöb alatti hullámhosszúságú perturbációk nagysága időben csökken. A viszkozitáskülönbség hatására meginduló konvekció vezérelte mintázatképződés jelensége utóbb *Saffman-Taylor instabilitás* néven vonult be a tudományos köztudatba¹.

A folyadékon belüli sűrűségkülönbséget, s ezáltal a konvekciót, lehet azonban termikus úton is kelteni. H. BÉNARD a XIX. század végén emlékezetes kísérletében [8] az alulról fűthető vízszintes fémlapon elhelyezkedő, milliméternél is vékonyabb olajréteg levegővel érintkező szabad felületén a fémfelület hőmérsékletének emelésekor olyan hexagonális rács alakú mintázat képződését tapasztalta, melyben a szabályos hatszögek közepén az olajfelszín bemélyedt, a szélein pedig kiemelkedett. A megfigyelések szerint mindez annak a következménye, hogy a forró fémfelszínnel érintkező meleg folyadékrész kisebb sűrűsége folytán felfelé, míg a nagyobb sűrűségű, levegővel határos folyadékrész lefelé áramlik konvekciós gyűrűket keltve, melyek a rendszerhez adott $20\ \mu\text{m}$ átmérőjű korpafű-por mozgásán keresztül vizuálisan is megfigyelhetők voltak. A sík folyadékfelszín hőhatás miatti stabilitásvesztésének elnevezése, első megfigyelője után, *Bénard-instabilitás* formában terjedt el a szakirodalomban.

Az elektronikus számítógépek megjelenését követően a múlt század hatvanas éveiben útjára indult numerikus szimulációk e témában is komoly előrehaladást hoztak. Az egyre bonyolultabb rendszerekben végzett, mind kevesebb elhanyagolással élő modellszámítások, s a nem ritkán ezek által inspirált kísérleti vizsgálatok egymást erősítő hatása ezen a területen is új távlatokat nyitott meg. R. A. WOODING 1969-ben megjelent munkájában [9] már az elegyedő folyadékok határfelületének numerikus és kísérleti vizsgálatával foglalkozott. A víz és a kálium-permanganát híg vizes oldata közti határfelület tanulmányozásakor arra a megállapításra jutott, hogy az elegyedő folyadékok Rayleigh-Taylor instabilitása esetén a kishullámhosszú perturbációk stabilizációját a diffúzió okozza.

A kémikusok ekkortájt kezdtek megismerni az ún. Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióval [10, 11, 12], melyben a malonsav savas közegű, ferroin katalizálta bromát általi

¹A nevüket viselő instabilitást azonban nem P. G. SAFFMAN és G. TAYLOR írta le először, a jelenséget S. HILL tollából ismerhette meg a világ 1952-ben [6], sőt a nagyfrekvenciás módusok felületi feszültség miatti stabilizációjának vizsgálata sem tőlük, hanem R. L. CHOUKE és munkatársaitól származik [7].



1.1. ábra. Különbféle csőátmérők esetén megfigyelhető frontalakok. A nyilakkal ellátott ellipszisek a közegmozgást és annak irányát szimbolizáló konvekciós gyűrűket jelenítik meg. A felfelé haladó reakciófront felett helyezkedik el a nagyobb sűrűségű reaktáns-, alatta pedig a kisebb sűrűségű termékelegy. A lefelé haladó front minden keresztmetszetben megőrzi síkalkatát.

oxidációját a katalizátor, a bromidion és a brómosav oszcillációja kíséri. A. M. ZSABO-TYINSZKIJ 1968-as prágai előadása szemléletváltást hozott a reakciókinetikában, melynek részeként az addig egzotikusnak tartott kémiai rendszerek vizsgálata fokozatosan előtérbe került. A nemlineáris kémiai dinamika iránti növekvő érdeklődés azonban nemcsak az addig ismeretlen jelenségek felfedezéséhez, hanem a korábban visszhang nélkül maradt írások újra felfedezéséhez is vezetett. Így kerültek reflektorfénybe a múlt század hetvenes éveinek vége felé az, R. LUTHER által már 1906-ban közzé tett, oldatokban megfigyelt reakció-diffúzió frontok [13, 14, 15], melyek a következő módon írhatók le: egyes autokatalitikus kémiai reakciók lejátszódása során – nemkevert, homogén közegben – a reaktáns- és a termékelegy között éles határvonal figyelhető meg, mely állandó sebességgel halad. Abban az esetben, ha a jelenség a reakcióban keletkező autokatalizátor diffúziójának következménye, e képződményt reakció-diffúzió frontnak nevezik [16].

Számos reakciófrontot adó rendszer felfedezésére [17, 18, 19, 20] és vizsgálatára került sor az 1980-as évektől fogva, melynek keretében a kapillárisokban haladó reakció-diffúzió frontokat tanulmányozva megállapították, hogy a frontok terjedésének sajátosságai egy bizonyos keresztmetszet felett függnak a haladási irány függőlegestől való eltéréstől [21, 22, 23] ami világossá tette, hogy a jelenségre a gravitációs erőter is hatással van. Megfigyelték továbbá, hogy nagyobb csőátmérő esetén, szemben a szilikagél és üvegpör töltetű csövekkel, melyekben a hidrodinamikai áramlás hatása semlegesítődik, a töltet nélküliekben a függőlegesen haladó reakció-diffúzió front síkalkata az egyik irányban torzul [24, 25]. A modellszámítások [26, 27] és a kísérletek [25] eredményei kimutatták, hogy az átmérő növekedésével előbb aszimmetrikus, majd szimmetrikus – az 1.1. ábrán bemutatott – frontalakok jelennek meg attól függően, hogy az egyre szélesebb keresztmetszetbe egy vagy két konvekciós gyűrű fér el. Egyes kémiai rendszerekben tehát adott haladási irányban a reakciófront által kettéválasztott oldatrészek határfelülete destabilizálódhat, ami

izoterm esetben a termék- és a reaktánsselegy sűrűségkülönbsége² folytán fellépő Rayleigh-Taylor instabilitás következménye. Nem izoterm körülmények között viszont számolni kell a frontot kísérő reakcióhő okozta sűrűségváltozás hatásával is, mely szintén a konvektív közegmozgás megindulásával jár³, ami a frontalak torzulásához, aszimmetrikus és szimmetrikus szerkezetek kialakulásához, ezáltal nagyobb frontmenti keveredéshez, így végső soron nagyobb sebességű fronthoz vezet [29, 30, 31, 32, 33]. A reakciófrontot kísérő hőváltozás miatt meginduló áramlás tehát a már ismert Bénard-instabilitás reagáló rendszerekben tapasztalt megnyilvánulási formája. E két önmagában is konvekciót kiváltó hatás ráadásul együttesen is jelentkezhet a kémiai frontok konvektív instabilitásának változatos tárgykörét létrehozva. A termék- és a reaktánsselegy közti sűrűségkülönbség, valamint a reakcióhő előjele, e mennyiségek egymáshoz viszonyított nagysága, továbbá a front haladásának iránya gazdag variációs lehetőséget kínál a frontmenti instabilitás létrejöttéhez.

A reagáló rendszerekben fellépő konvekció elméletileg mégis mindössze két alapesetre vezethető vissza. Abban az esetben, ha az izoterm sűrűségkülönbség és a reakcióhő azonos előjelű *egyszerű konvekció*-ról, ha pedig e két mennyiség egymással ellentétes előjelű, akkor *összetett konvekció*⁴-ról beszélünk. Mindez gyakorlatilag annyit jelent, hogy egyszerű esetben a termék- és a reaktánsselegy eltérő összetételéből adódó sűrűségkülönbség ($\Delta\rho_c$), ami azonos az izoterm sűrűségkülönbséggel, és a felszabaduló reakcióhő hatására történő sűrűségcsökkenés ($\Delta\rho_T$) egymás hatását erősítik, tehát mindkettő negatív. Az összetett esettel viszont ténylegesen csak akkor találkozhatunk, ha a hőtágulás miatti sűrűségváltozás pozitív frontmenti eredő sűrűségváltozással párosul. Az első instabilitási forma táган értelmezve azonban – a fentebb említetten túl – tartalmazza egyrészt magát az izoterm körülmények között fellépő stabilitásvesztést, másrészt az izoterm sűrűségkülönbség és a felszabaduló reakcióhő ellentétes előjelű azon esetét, melyben az oldatexpansióból adódó sűrűségcsökkenés nagyságát meghaladja az összetétel-változás okozta sűrűségnövekedés, azaz $\Delta\rho_c$ dominál. A második típusú stabilitásvesztés viszont tulajdonképpen csak a $|\Delta\rho_T| > |\Delta\rho_c|$ reláció fennálltára korlátozódik.

A kémiai front által létrehozott konvekció numerikus szimulációja a kilencvenes évek közepén a Rayleigh-Taylor instabilitás vizsgálatán keresztül fokozatosan a kiterjedtebb, Hele-Shaw cellában fellépő mintázatképződés leírása felé fordult. A modellalkotás azonban maga mögött hagyva a kísérleti vizsgálatokat nagy lépetekkel haladt előre, aminek rövid időn belül az lett a következménye, hogy a modellek empirikus visszaigazolás nélkül maradtak. Mindez nagyban hátráltatta az elméleti számolások továbbfejlesztését, mert

²Híg oldatokról lévén szó, a termék- és a reaktánsselegy közti viszkozitáskülönbség a köztük lévő sűrűségkülönbséghez képest elhanyagolható.

³A füstszűrőjével felfelé fordított cigarettaszál 30 %-kal gyorsabban ég mint megfordítva, ugyanis a forró gázok felfelé áramolva jelentősen meggyorsítják az égést [28].

⁴Az összetett konvekció elnevezés helyett az irodalomban multikomponens, vagy dupladiffúz konvekcióval találkozhatunk. További megjegyzés, hogy eddig csak olyan frontreakciók ismertek, melyekben a reakcióhő negatív (exoterm frontreakció).

az egymással versengő nézetek megalapozottságáról, vagy alkalmazhatóságuk korlátairól nem álltak rendelkezésre az elméleti számításokkal számszerűen összevethető kvantitatív kísérleti eredmények. Ezen modellek közül, a folyadékmozgás rövid áttekintése után, két-tőt emelek ki részletesebb formában, mivel munkánk során ezek érvényességét vizsgáltuk kísérleti úton.

A reagáló rendszerekben fellépő konvektív instabilitást leíró modellek két, összenyomhatatlan folyadék lamináris áramlására vonatkozó egyenletre támaszkodnak, melyek közül az első a porózus testeken keresztüli áramlásra H. DARCY által kidolgozott ún. Darcy-törvény kiterjesztett formája [34]:

$$\nabla p = -\frac{\mu}{K} \mathbf{v} + \rho \mathbf{g}, \quad (1.1)$$

ahol p a nyomás, μ a rendszer dinamikai viszkozitása, K a közeg permeabilitása, $\mathbf{v}$ a sebességvektor, $\mathbf{g}$ a nehézségi gyorsulás vektora, valamint ρ a folyadék sűrűsége. A második, az alábbi Navier–Stokes-egyenlet [35]:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) + \mathbf{g}, \quad (1.2)$$

melyben ν a folyadék kinematikai viszkozitása. A modellalkotók a haladó kémiai front következtében fellépő sűrűséginhomogenitást az (1.1) és az (1.2) egyenletekben a sűrűségeken keresztül veszik figyelembe, a $\rho(c_1, c_2, \dots)$ alakban, ahol c_i az i -edik komponens koncentrációja. A bemutatott egyenletek csak izoterm esetben használhatók, így az olyan rendszerek leírására, melyekben kémiai reakció zajlik, a közeg hőtágulásának modellbe foglalása is szükséges lehet, amennyiben a felszabaduló reakcióhő annyira nagy, a környezet hőelnyelése pedig olyan kicsi, hogy a hőmérsékletváltozás figyelmen kívül hagyása jelentős hibát okozna. A Hele-Shaw cellákra vonatkozó, akkor még jelentős gépidőt igénylő, ráadásul kevéssé exoterm reakciókra készült kétdimenziós szimulációk során az izotermicitás feltételezése elfogadható volt.

Az elméleti modellek gyökerei egészen az 1950-es évekig, P. G. SAFFMAN és G. TAYLOR munkájáig nyúlnak vissza, melyben a szerzők a fluidum mozgását a Darcy-törvénnyel kezelve, a két egymással nemelegyedő folyadék között lévő instabil határfelületen megjelenő l hullámhosszú perturbáció ω növekedési ütemére az alábbi

$$\frac{12}{a^2} \omega(\mu_1 + \mu_2) = \frac{2\pi}{l} \left\{ \frac{12u}{a^2} (\mu_1 - \mu_2) + g(\rho_1 - \rho_2) \right\} - \frac{8\pi^3 \Sigma}{l^3} \quad (1.3)$$

összefüggést [5] fogalmazták meg, melyben a a Hele-Shaw cella résvastagsága, u a lefelé haladó folyadék ezirányú sebességkomponense, g a nehézségi gyorsulás, μ_1 és μ_2 a két folyadék dinamikai viszkozitása, valamint Σ a két folyadék határfelületén fellépő felületi feszültség.

P. D. RONNEY és munkatársai ehhez a modellhez visszatérve, a biszulfid-jodát reakciórendszerben elméleti és kísérleti úton is vizsgálták a konvektív instabilitás jelenségét [36]. Egymással nemelegyedő reaktáns- és termékelegyeket feltételezve, először az (1.3) egyenletet változatlanul hagyva, azt csupán átrendezve adták meg explicit formában a reakciófrontot ért perturbáció növekedési ütemét annak $k = 2\pi/l$ hullámszáma függvényében a következő

$$\omega = \left[\frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} u + \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\mu_1 + \mu_2} \right) \frac{ga^2}{12} \right] k - \frac{a^2 \Sigma}{12(\mu_1 + \mu_2)} k^3 \quad (1.4)$$

alakban. Továbbá ezen, a front menti elegyedést egy kiterjedés nélküli sávban figyelembe véve, azaz a vékonyfront-közelítéssel élve, az (1.4) összefüggés felületi feszültséget tartalmazó tagját $k^2 D$ -re cserélve, ahol D a reaktánsok – azonosnak vett – diffúziós állandója, valamint u helyébe az általuk tanulmányozott reakció-diffúzió front sebességét írva az alábbi

$$\omega = \left[\frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} u + \left(\frac{\rho_1 - \rho_2}{\mu_1 + \mu_2} \right) \frac{ga^2}{12} \right] k - k^2 D \quad (1.5)$$

összefüggéshez jutottak. Vizsgálataik során a Hele-Shaw cellában megfigyelt kezdeti mintázatok vizuális úton meghatározott átlagos hullámhosszai alapján megállapították, hogy a diffúzióval szemben a felületi feszültség – mint a kishullámhosszú, azaz nagyfrekvenciájú perturbációk stabilizációját okozó hatás – figyelembe vétele sokkal inkább alkalmas a mintázatképződés leírására.

J. HUANG és B. F. EDWARDS ezzel szemben a kémiai reakció okozta Rayleigh-Taylor instabilitás elméleti leírásakor a folyadékáramlást a Navier-Stokes-összefüggésen, a kémiai átalakulást pedig a vékonyfront-közelítésen keresztül vették figyelembe [37, 38] miután B. F. EDWARDS és munkatársai egy másik munkájukban rámutattak arra, hogy a Darcy-törvény csupán kis résvastagság esetén alkalmazható [39]. Modelljükben a lineáris stabilitásvizsgálat eredményeként egy c_0 sebességgel haladó instabil reakciófronton lévő q hullámhosszú kezdeti perturbáció σ növekedési üteme a következő,

$$\frac{\delta \rho g a^3}{\nu D_C} q [2q + (q_+ - q_-)] - 2 \left(q^2 + \frac{\sigma \nu}{D_C} \right) (q_+ - q_-) [2q^2 + 12 + \sigma + q(q_+ - q_-)] = 0, \quad (1.6)$$

implicit dimenziómentes összefüggéssel fejezhető ki, melyben

$$q_{\pm} = -\frac{3V_0}{5} \pm \sqrt{q^2 + 12 + \sigma + \frac{9V_0^2}{25}}, \quad (1.7)$$

valamint $\delta \rho = (\rho_t - \rho_r)/\rho_r$, ahol ρ_t és ρ_r a termék- és a reaktánsanyag sűrűsége, $V_0 = c_0 a / \nu$, ahol ν a rendszer kinematikai viszkozitása, továbbá D_C az autokatalizátor diffúziós együtthatója.

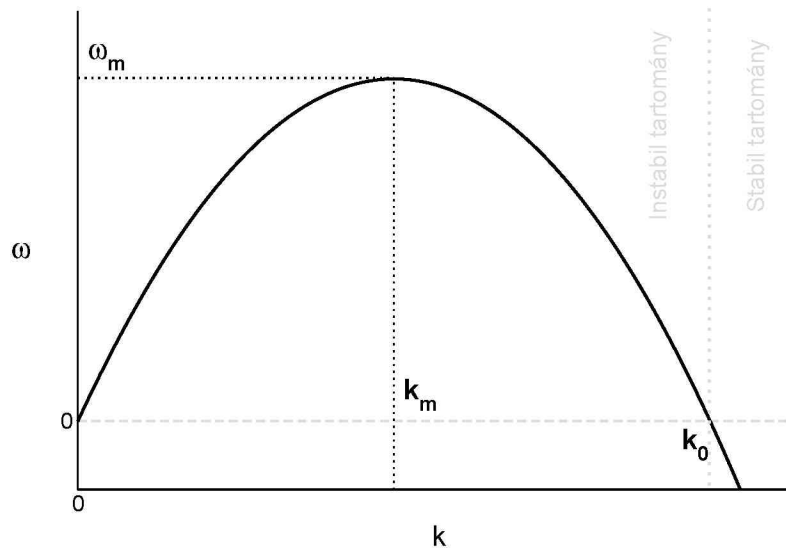
A kiterjedtebb rendszerekben fellépő mintázatképződés kísérleti úton történő mennyi-

ségi tanulmányozása szintén az 1990-es évek közepén kezdődött meg [40, 41], melynek keretében elsőként a frontalak átlagos hullámszámának a Hele-Shaw cella vastagságától való függése került meghatározásra [42], ami csupán a leginstabilabb módus becslését tette lehetővé. A síkfrontot ért kezdeti perturbáció különféle hullámhosszú komponenseinek növekedési üteme azonban sokáig nem volt kísérletileg meghatározható, holott ez lett volna a leginformatívabb kapocs a számolások és az empirikus vizsgálatok között, a jelenséget leíró modellek szelekciójának kézenfekvő módja. A várt áttörés 2000-ben következett be, amikor M. BÖCKMANN-nak és S. C. MÜLLER-nek az egyszerű konvekciót adó jodát-arzénessav rendszerben sikerült a különféle hullámhosszú perturbációk növekedési ütemét kísérleti úton meghatározni [43], a korábban folyadékok határfelületén képződő ujjszerű mintázat jellemzésére alkalmazott ún. diszperziós reláció formájában [44, 45], ezáltal közvetlen számszerű összehasonlítást lehetővé téve a kísérletek és a modellszámítások eredményei között [46, 47].

A hidrodinamikában már a múlt század ötvenes éveinek végétől ismert volt a diszperziós kapcsolat [7], mely elnevezés az optikából származik, ahol akkor beszélnek a fényhullámok diszperziójáról, ha a különböző frekvenciájú hullámkomponensek sebessége eltérő. A hullám alakja ekkor nem marad meg, a hullámcsomag „szétfolyik” [48]. A hasonlóságot alkalmazva a folyadék-folyadék határfelületet ért perturbáció hullámkomponenseinek eltérő ütemű növekedésére, diszperziós relációnak nevezzük a perturbáció hullámszáma és növekedési sebességének kapcsolatát, melyet folytonos hullámszámeloszlás esetén ábrázolva az ún. diszperziós görbét kapjuk (ld. 1.2. ábra). A jellemzően parabola alakú görbe a végtelen hullámhosszú, azaz a sík komponens stabilitása folytán az origóból indul, majd a hullámszám növekedésével egy maximumon áthaladva csökkenni kezd, végül negatívvá válik, jelezvén, hogy a perturbációk között létezik egy olyan, mely a kialakuló mintázat arculatát leginkább meghatározza, tehát a leggyorsabban erősödik, s egy olyan, mely az instabilitás tartományát a stabiltól elválasztja. Előbbit az ω_m maximális növekedési ütemű k_m maximális hullámszámnak, utóbbit k_0 marginális hullámszámnak nevezik.

A frontreakciók indukálta konvektív instabilitás vizsgálatába időközben csoportunk is bekapcsolódott a klorit-tetrationát reakció tanulmányozásán keresztül, melynek mechanizmusa bár mostanáig tisztázatlan volt [49], mégis annak empirikus sebességi egyenlete már csaknem húsz éve ismert [50]. A rendszerben fellépő reakció-diffúzió front sajátosságainak egyidejű numerikus és empirikus leírása után [51] a figyelem a konvektív instabilitás felé fordult. Célul tűztük ki a klorit-tetrationát reakcióban fellépő Rayleigh-Taylor instabilitás egyszerű és összetett esetének kísérleti tanulmányozását, melynek keretében a mintázatképződés kezdeti és hosszútávú alakulásának mennyiségi – az elméleti modellek eredményeivel közvetlenül összehasonlítható – leírását kívántuk megadni.

Mindeközben A. DE WIT a Darcy-törvényt felhasználva, valamint a reaktáns- és a termékelegy közti folytonos sűrűségátmenetet, azaz a teljes frontot figyelembe véve egy



1.2. ábra. Diszperziós görbe. Az abszcisszán (k) a perturbáció hullámszáma, az ordinátán (ω) a perturbációk növekedési üteme szerepel. A görbe jellegzetes pontjai: k_m a leginstabilabb, ω_m maximális növekedési ütemű perturbáció hullámszáma, valamint k_0 a stabil és instabil tartományt elválasztó, nulla növekedési ütemű perturbáció hullámszáma, vagy másként a marginális hullámszám.

újabb modellt alkotott meg [52], támaszkodva a fordulatot hozó jodát-arzénessav rendszerben fellépő mintázatképződés kísérleti úton meghatározott mennyiségi leírására. A zárt alakban nem megadható elméleti diszperziós görbék az empirikus vizsgálatok eredményével minőségi egyezést mutattak, ami azonban korántsem nyújtott megfelelő támpontot a kidolgozott elméleti megközelítés alkalmazhatóságának eldöntésére. A. DE WIT és csoportja ráadásul rövid időn belül a klorit-tetrationát reakciórendszerben létrejövő Rayleigh-Taylor instabilitás első elméleti leírását is közzé tette [53], ami csak tovább fokozta a kvantitatív kísérleti vizsgálatok iránt megnyilvánuló igényt. Gyorsan világossá vált tehát, hogy a kémiai reakció létrehozta konvektív instabilitás kellő mélységű megértéséhez – ezen belül az egyes modellek érvényességének tisztázásához – a jelenséget befolyásoló paraméterek egész sorának alapos kísérleti tanulmányozásán keresztül vezet az út.

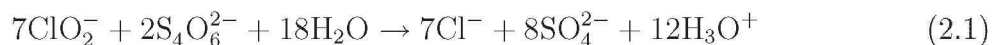
Erről az útról számolok be disszertációmban, melyben leírom miként próbáltuk meg kísérleti úton a klorit-tetrationát reakción át megfejteni a reagáló rendszerekben megfigyelhető közegmozgás miatt fellépő mintázatképződés sajátosságait befolyásoló tényezők hatását, és ezen keresztül elvégezni a kidolgozott modellek szelekcióját. Dolgozatomban először az általunk választott modellrendszer tulajdonságai, a használt kísérleti eszközök és módszerek, valamint a mennyiségi leíráshoz szükséges kiértékelési eljárások kerülnek tárgyalásra. Disszertációm ezt követően a mintázatképződés kezdeti tartományának leírásával folytatom, melyben a perturbált síkfronton kialakuló mintázat karakterisztikáját determináló paraméterek hatásáról számolok be különválasztva egymástól az egyszerű és

az összetett konvekció esetét. Mindezek után a konvektív instabilitás további, hosszútávú alakulásának tanulmányozásáról, az erre a tartományra ható tényezőkről, az elméleti számolásokkal összevethető kvantitatív mennyiségek meghatározásáról ejtek szót, megtartva a konvekció egyszerű és összetett esetének korábbi tagolását. Dolgozatomat egy magyar és egy angol nyelvű összefoglalással zárom, melyekben a munkánk során született fontosabb eredményeket elevenítem fel újra, röviden kitekintve a jövőben előttünk álló célokra és feladatokra.

2. fejezet

Kísérleti rész

A konvektív instabilitás jelenségét a klorit-tetrationát reakcióban vizsgáltuk, melynek sztöchiometriája és sebességi egyenlete [50] kis klorition-felesleg esetén a



$$r = k[\text{ClO}_2^-][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]^2 \quad (2.2)$$

alakban adható meg, melyben $k = 10^9 \text{ mol}^{-3}/\text{dm}^9$, a folyamat reakcióentalpiája $\Delta H_r = -3960 \pm 50 \text{ kJ/mol}$ [54]. A kísérleteinkhez ioncserélt vizet, analitikai tisztaságú nátrium-hidroxidot, kongóvörös indikátort, és kálium-tetrationátot (REANAL), valamint 98 %-os nátrium-kloritot használtunk. Ez utóbbit 80 %-os tisztaságú vegyszer (ALDRICH) tisztításával és átkristályosításával állítottuk elő. Ennek során a telített kloritoldatból a domináns karbonátszennyezést telített bárium-klorid-oldat hozzáadásával bárium-karbonát csapadék formájában választottuk le. Ezt követően a Ba(II)-feleslegtől kevés telített nátrium-szulfát-oldat hozzáadásával tisztítottuk meg az oldatot, majd abból a kloritot azt kétszer – négyszeres térfogatú só-jég, vagy ammónium-nitrát-jég keverékkel hűtött, kb. -8°C hőmérsékletű – 96 %-os etil-alkoholba csepegtetve kristályosítottuk át. A klorit tisztaságát végül jodometriásan határoztuk meg.

Kísérleteinket a 2.1. táblázatban közölt koncentrációtartományokban végeztük légköri nyomáson és szobahőmérsékleten. A reaktánskelegyekhez a reakció nemkívánatos idő előtti beindulásának elkerülése céljából nátrium-hidroxidot, a front láthatóvá tételéhez pedig kongóvörös indikátort adtunk, melynek színe a front előtti lúgos közegben piros, míg a frontot követő savas termékelegyenben kék. A (2.2) egyenlet érvényességének megfelelően [51] kísérleteink során mindvégig a $[\text{NaClO}_2]_0/[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 4$ koncentrációarányal dolgoztunk.

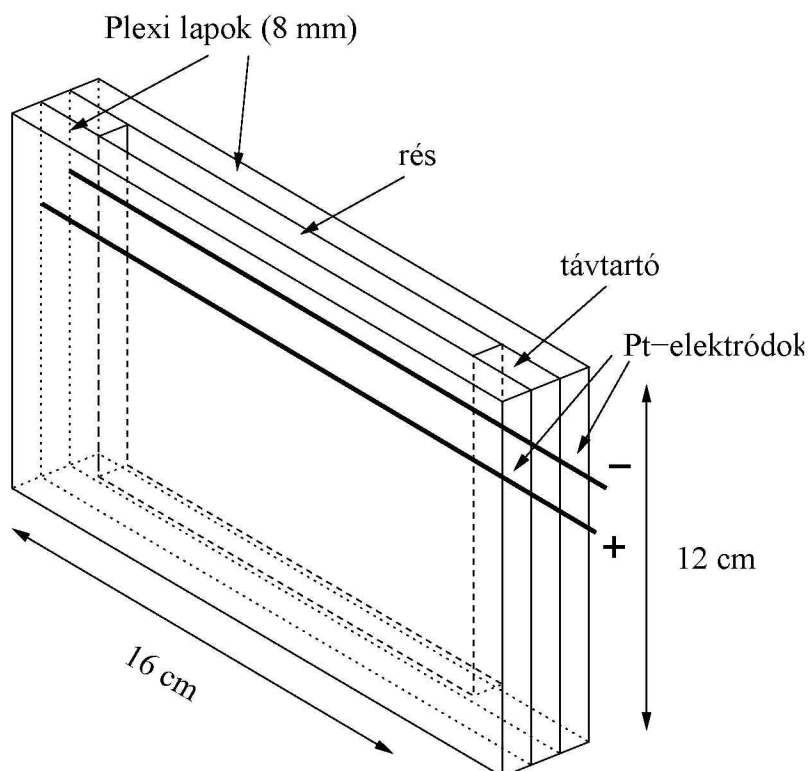
A reaktánskelegyeket buborékmentesen beletöltöttük a 2.1. ábrán látható Hele-Shaw cellába, ami esetünkben két párhuzamos plexilapból és a köztük lévő távtartóból áll, melyek együttesen egy vékony és széles reakcióedényt alakítanak ki, a kialakuló min-

2.1. táblázat. Reaktánskegyek összetételei mmol/dm³-ben

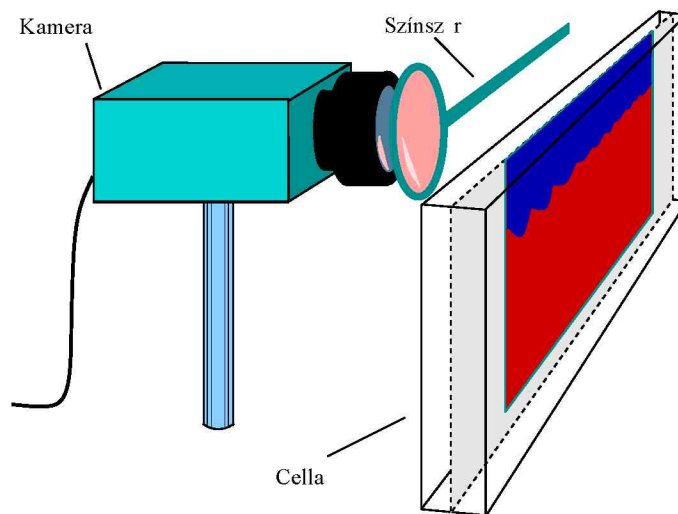
[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvörös]
2,5 – 7,5	10,0 – 30,0	1,0 – 20,0	2,9 – 5,7

tázaot kétdimenziós formában megjelenítve. Az edényben két párhuzamos platinadrót helyezkedik el, amelyek a kellően sík front indítására szolgálnak. A cellát minden kísérlet után gondosan megtisztítottuk: szétszereltük, lapjait, a távtartót és a platina drótpárt mosogatószerrel és izopropil-alkohollal tisztítottuk, desztillált vízzel leöblítettük, végül papírvattával szárazra töröltük.

Az optikai padon rögzített – 150 W teljesítményű halogén lámpa szórt áteső fényével megvilágított – feltöltött cella drótjait tápegységhez (Elektroflex EF1307) csatlakoztattuk, az alsót anódként, a felsőt katódként kapcsoltuk. A reakciófrontot 0,5–2 s-ig tartó 3–6 V feszültségkülönbség hatására az anódon fejlődő hidroxóniumionokkal indítottuk, majd az egyes frontalakokat képfeldolgozó rendszerhez kapcsolt fekete-fehér CCD kamerával (Panasonic WV-BP310) 0,40 – 2,00 másodpercenként, 768×576 képpont felbontásban rögzítettük a 2.2. ábrán bemutatott elrendezésben. A jobb kiértékelhetőség érdekében



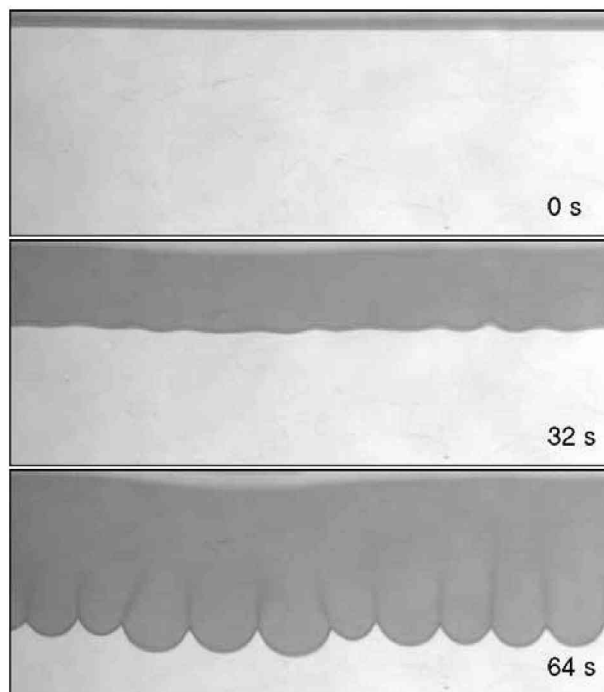
2.1. ábra. A Hele-Shaw cella sematikus rajza.



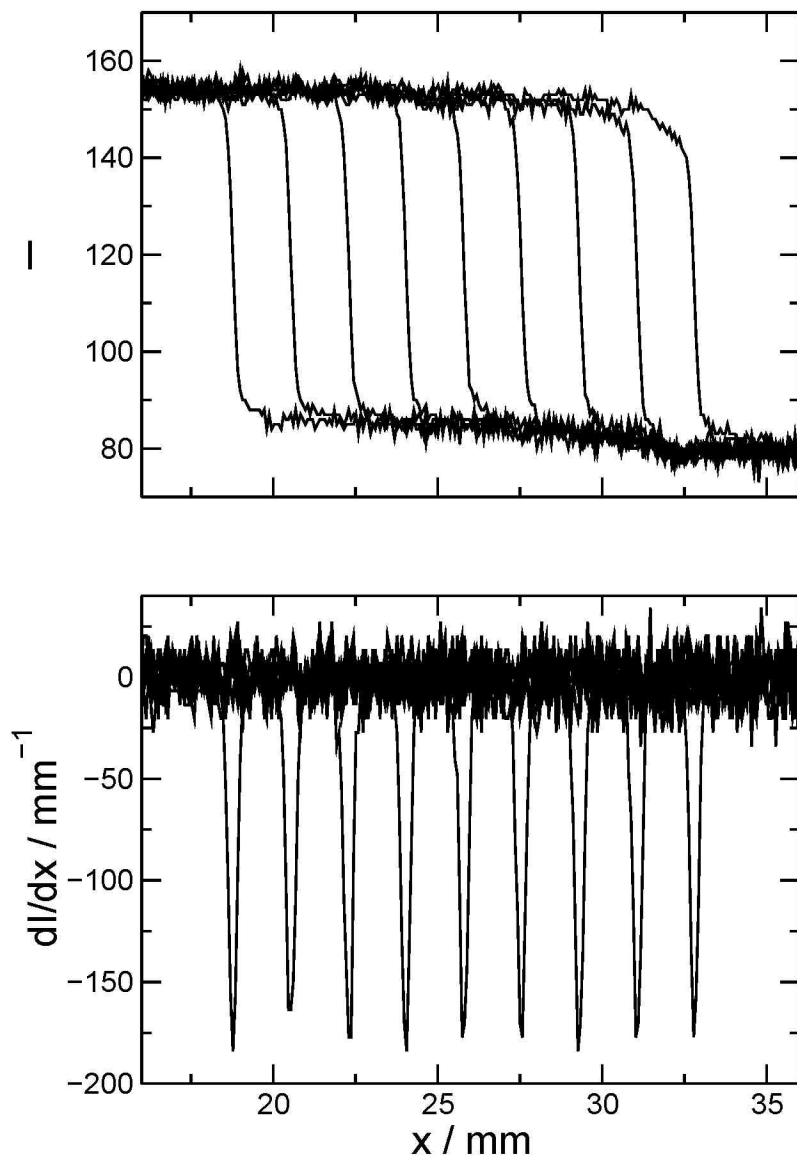
2.2. ábra. A kísérleti elrendezés vázlatos rajza.

a kamera és a cella közti fényútba színszűrőt ($\lambda = 509 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 91 \text{ nm}$) helyeztünk. Az analóg videojelet képfeldolgozó kártyával (Matrix Vision MVdelta) digitalizáltuk 8 bites fekete-fehér képekké (ld. 2.3. ábra), melyeken számítógépes program segítségével határoztuk meg a haladó fronton keletkező mintázat rajzolatát.

A 256 árnyalatú felvételeken – melyeken a fehér színnek a 255, a feketének a 0 fe-

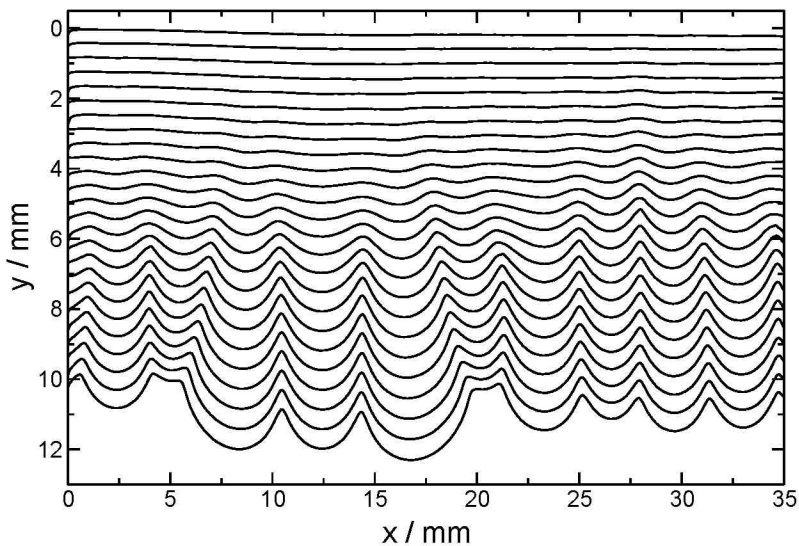


2.3. ábra. Képek a mintázat kialakulásáról; a világos tartomány a reaktáns-, a sötét a termékelegynek felel meg; képméret: $35 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$.



2.4. ábra. Frontpozíciók meghatározása függőleges képpontsoron. A felső ábrán, egy a front haladási irányára merőleges metszet mentén felvett intenzitás értékek, az alsó ábrán annak helyszerinti deriváltjai láthatók. A reakciófront jobbról balra halad, $\Delta t = 25$ s.

lel meg – a frontalak pontjainak helyét a kép teljes szélességében (768 képpont), a front haladási irányában vett metszetek mentén kapott szürkeségi értékek változásán keresztül kaphatjuk meg. A kongóvörös indikátor színváltozásának megfelelően a világos, nagyobb fényintenzitású reaktáns- és a sötétebb, kisebb intenzitású termékelegy közti reakciófrontnak a 2.4. ábra felső részén látható intenzitáscsökkenés tartományai felelnek meg. Egy felvételen lévő mintázat éles rajzolatát, a sötét és világos tartományt egymástól elválasztó hullámvonalat, az adott frontpozíciót, tehát a kép teljes szélessége mentén, a front helyét metszetről metszetre a szürkeségi értékek deriváltjának minimumaként meghatározva kap-

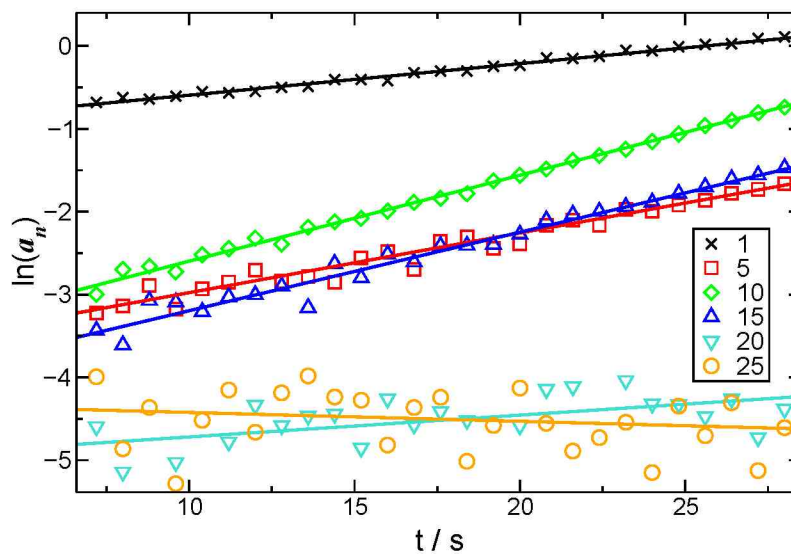


2.5. ábra. A 2.3. ábra képei alapján meghatározott frontpozíciók; $\Delta t = 3,2$ s.

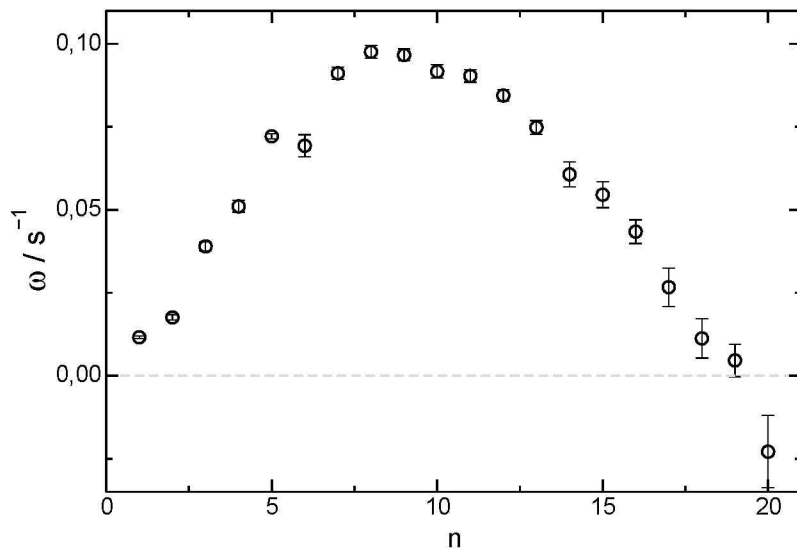
hatjuk meg legpontosabban.

Az adott időközönként rögzített képek előbbi módon meghatározott, a 2.5. ábrán bemutatott frontpozícióinak mindegyikén gyors Fourier-transzformációt (FFT) [55, 56, 57] hajtottunk végre a frontalakok elemi módusokra történő felbontása érdekében. A transzformációs ablak éhatásának csökkentését, több ablak kipróbálása után, Hann-ablak használatával végeztük [57].

A mintázatképződés kezdeti szakaszában az n -edik módushoz tartozó a_n amplitúdó



2.6. ábra. Az elemi módusok növekedési együtthatóinak meghatározása. A jelmagyarázatban az egyes módusok sorszámait találhatók; a folytonos vonalak a módusok időben változó amplitúdóinak logaritmusára illesztett egyeneseket jelölik.

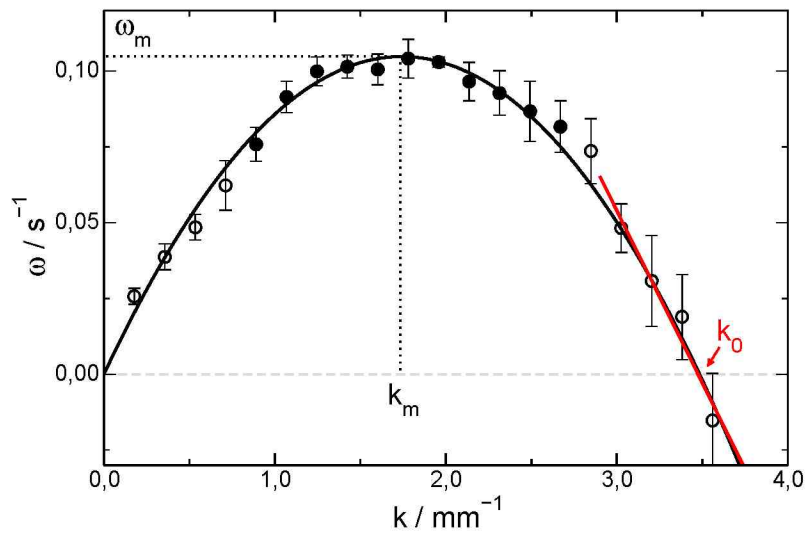


2.7. ábra. Az egyes elemi módusokhoz tartozó növekedési együtthatók egy adott kísérletben.

növekedése exponenciális, így az ω_n növekedési együtthatókat az $\ln(a_n)-t$ görbék meredekségeként határoztuk meg a 2.6. ábrán látható módon. Megfigyelhető, hogy a hullámszám növekedésével az egyes módusok növekedési együtthatói, azaz az egyenesek meredekségei, kezdetben egyre nagyobbak, majd csökkenni kezdenek, s végül negatívvá válnak. A hullámszám növekedésével azonban a módusok hullámhossza rövidül, azok egyre kevesebb képpont hosszúságúak, s így az amplitúdók egyre bizonytalanabbul határozhatóak meg; az $\ln(a_n(t))$ pontok egyenes körüli szóródása növekszik (ld. 2.6. ábra), aminek következtében a növekedési együtthatók is egyre nagyobb hibával lesznek terhelvek (ld. 2.7. ábra).

Az n -edik módus k hullámszámát a $k = 2\pi n/L$ képlettel számítottuk, ahol L a transzformáció tartománya, esetünkben a rögzített képek szélessége. Legkevesebb hat kísérlet növekedési együtthatóit átlagoltuk, majd a 2.8. ábrán látható módon az instabil tartomány középső harmadába eső módusok együtthatóira illesztett origón átmenő parabola maximumából a maximális növekedési együtthatót (ω_m) és az ehhez tartozó maximális hullámszámot (k_m), a nullához közeli növekedési együtthatójú módusokra illesztett egyenes és az abszcissa metszéspontjaként pedig a marginális hullámszámot (k_0) határoztuk meg. Kísérleti eredményeinkből a frontsebesség – mint a nulladik módus pozíciójának időegység alatti elmozdulása – szintén számítható volt.

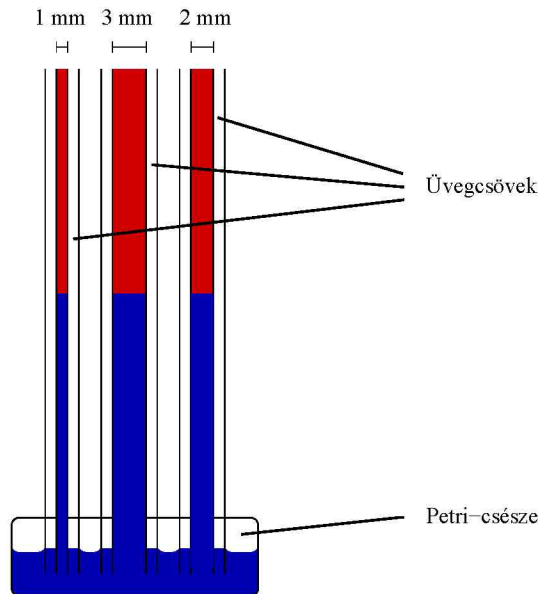
Mindezek mellett a már klasszikusnak mondható módon is meghatároztuk a konvekciómentes frontsebességeket izoterm körülmények között (ld. 2.9. ábra). A reakcióelegyet vékony 1 – 3 mm belső átmérőjű és 2 mm falvastagságú, Petri-csészébe állított üvegcsövekbe szívtuk, majd a reakciót egy csepp termékeleggyel, vagy 10 %-os kénsav-oldattal beindítottuk, s a konvekciómentes felfelé haladó reakciófrontokat számítógéphez kapcsolt videokamerával követtük. Az 1,00 – 2,00 másodpercenként rögzített képek alapján a



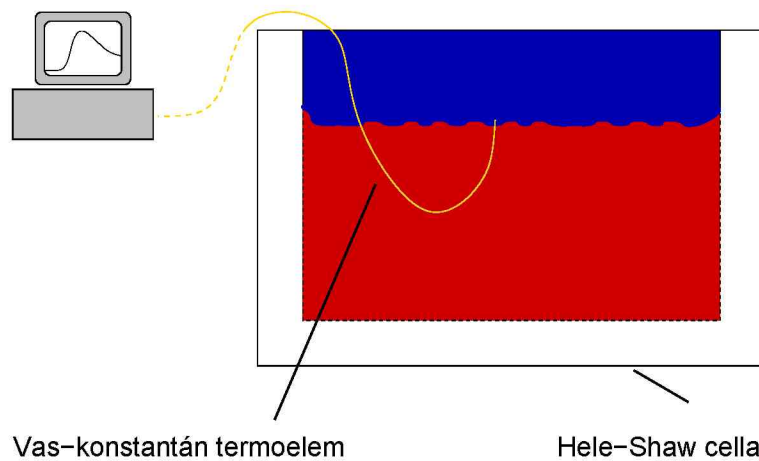
2.8. ábra. A diszperziós görbe jellegzetes pontjainak meghatározása. A növekedési együtt-hatók átlagának (○) középső harmadára (●) illesztett parabolát fekete; a nagyfrekvenciás módusok együttthatóira illesztett egyenest piros vonal jelöli.

frontsebességeket a frontpozíció időegység alatti elmozdulásaként határoztuk meg.

A frontot kísérő hőmérséklet-változás mérésének érdekében, a 2.10. ábrán látható módon, a függőleges helyzetű Hele-Shaw cellába vékony, zománcozott vas-konstantán termoelement merítettünk, melyet korábban a 23–27 °C-os hőmérséklet-tartományban 0,5 °C-onként termosztát segítségével (Polystat cc1) kalibráltunk be. A cellát feltöltöttük, majd a reaktánsanyag fenti, szabad széléhez egy termékeleggyel, vagy 10 %-os kénsav-oldattal



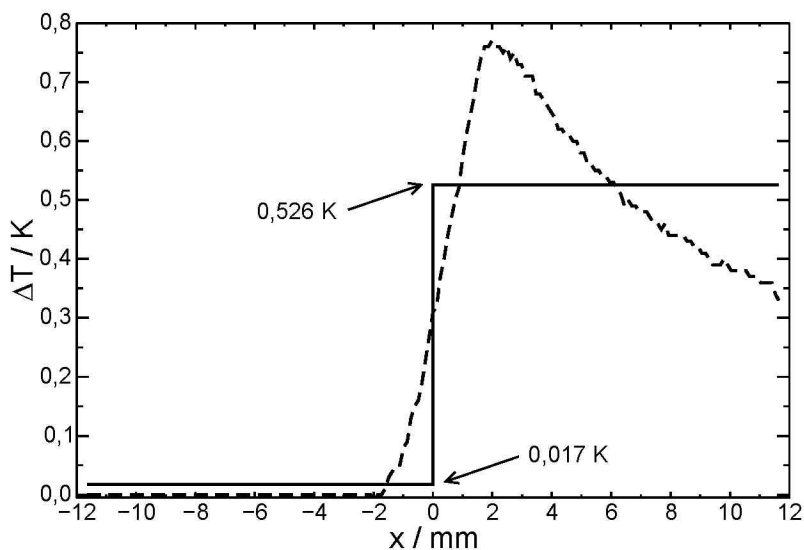
2.9. ábra. A konvekciómentes, izoterm frontsebesség meghatározása.



2.10. ábra. A front haladását kísérő hőeffektus mérésének sematikus rajza.

átitatott szűrőpapírt helyezve indítottuk be a vizsgálandó reakciófrontot. A termoelem két sarka erősítőhöz csatlakozott, s a 7500-szorosára erősített feszültségjelek egy AD-DA konverteren keresztül kerültek számítógépes rögzítésre és feldolgozásra.

Mérési eredményeinkből két hőmérséklet-különbséget számítottunk: $\Delta_m T$ -t, azaz a maximális hőmérséklet-különbséget a termoelem által mért maximális hőmérséklet és a front előtti hőmérséklet-alapvonal különbségeként, $\Delta_a T$ átlagos hőmérséklet-különbséget pedig a 2.11. ábrán látható módon a reakciófront előtti és utáni tartomány átlagos hő-



2.11. ábra. Az átlagos hőmérsékletkülönbség $\Delta_a T$ meghatározása. A szaggatott vonal a mért hőmérséklet-változást, míg a fekete a tartomány átlaghőmérsékletét jelöli. Az ordináta a reakciófront haladási irányában, egy termoelemnél vett metszetet szimbolizál. Az $x = 0$ pont jelöli a front helyét.

mérsékletei közötti különbségeként.

Az ábrán az $x = 0$ hely jelöli a front helyét, azt a pontot, ahol a reakciófront épp áthalad a termoelemen. Tőle jobbra és balra helyezkedik el a két egyenlő hosszúságú átlagolási tartomány, melynek nagysága megegyezik a lineáris tartomány fizikai hosszúságával, azaz azzal a távolsággal, amin belül az indítást követően még fennáll a módusok szabad növekedésének kritériuma. Így tehát a tartományok mérete minden kísérleti rendszerre más és más, de a mintázatképződés szempontjából azonos. A megfelelő átlaghőmérséklet az adott görbe alatti terület és a tartományhossz hányadosaként került kiszámításra.

A hőmérséklet-emelkedés hatására bekövetkező sűrűségcsökkenést $\Delta\rho_T$ -t, mivel híg oldatokkal dolgoztunk, a víz hőtágulása alapján [58] a

$$\Delta\rho_T = -2,57 \cdot 10^{-4} \text{ g}/(\text{cm}^3 \text{ K}) \cdot \Delta T \quad (2.3)$$

képlettel számítottuk. Az összetétel-változás okozta $\Delta\rho_c$ izoterm sűrűségkülönbséget pedig a reaktáns- és a termékelegy digitális sűrűségmérővel (AP Paar DMA 58) 25 °C-on $10^{-5} \text{ g}/\text{cm}^3$ pontossággal mért sűrűségeinek különbségeként számoltuk ki.

Az egyes cellavastagság értékeket a Hele-Shaw cella térfogatmérésén keresztül határoztuk meg, vagy állítottuk be. A különféle – plexi, PVC, teflon, vagy polietilén – távtartók közül a kívánt vastagság elérésének céljából egyet, vagy különféle párosításokban kettőt felhasználva szereltük össze celláinkat, majd azokat bürettából vízzel feltöltöttük. E metódust legalább háromszor megismételve, a mért térfogatokat átlagolva, valamint ismerve a cella szélességét és mélységét a megfelelő cellavastagságok kiszámíthatók voltak. A Hele-Shaw cella vastagsága kísérleteink során 0,40, 0,51, 0,59, 0,71, 0,81, 0,91, 1,04 és 2,05 milliméter volt a távtartótól függően; a vastagság meghatározás hibája 0,01 mm nagyságú.

3. fejezet

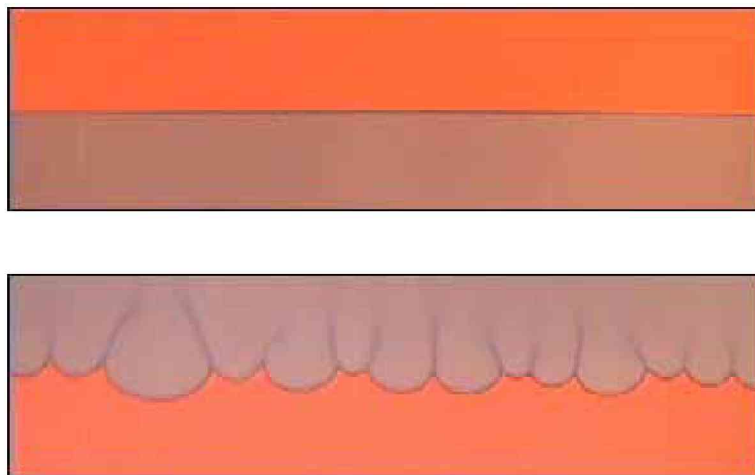
A lineáris tartomány vizsgálata

E fejezetben a mintázatképződés kezdeti szakasza kerül tárgyalásra, melyet más néven lineáris tartománynak neveznek, mert benne az elemi módusok egymástól függetlenül nőnek, vagy csökkennek, amplitúdójuk időben exponenciálisan változik, azaz a jelenséget leíró differenciálegyenlet-rendszer lineáris.

3.1. Egyszerű konvekció

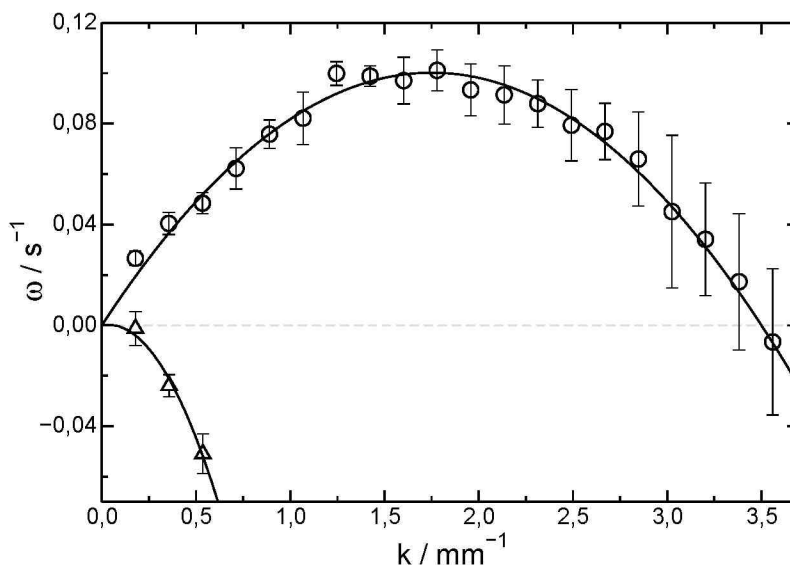
A klorit-tetrationát reakciórendszerben a termékelegy sűrűsége nagyobb a reaktánskelegyénél, így a rendszerre az izoterm sűrűségkülönbség pozitív ($\Delta\rho_c > 0$) [51]. Az exoterm frontot kísérő hőfelszabadulás miatti sűrűségváltozás negatív ($\Delta\rho_T < 0$), mivel kísérleteinket 4 °C felett végeztük, ahol az általunk használt híg vizes oldatok hőtágulása pozitív. Az ellentétes sűrűségváltozásnak megfelelően az egyszerű konvekció tanulmányozásakor, az egyszerűbbtől az egyre összetettebb esetek felé haladva, előbb fizikai, majd kémiai paramétereket változtatva, mindvégig olyan kísérleti rendszerek kerülnek tárgyalásra, amikben az összetétel-változás miatti sűrűségkülönbség ($\Delta\rho_c$) dominál, azaz csak a lefelé haladó front veszti el stabilitását.

Az ilyen rendszerekben a 3.1. ábrán látható módon a felfelé haladó front stabilitása a kezdeti perturbált frontalak kisimulásában és az ellentétes irányú reakciófront stabilitásvesztésében nyilvánul meg. Az ábrán bemutatott kísérleti felvételek is jól illusztrálják mindezt: a kék színű termék- és a piros színű reaktánskelegy által közrezárt reakciófront síkalkata felfelé megmarad, lefelé haladva viszont a meginduló konvekció folytán meg bomlik, cellás mintázat alakul ki. Mindkét irányban meghatározva a mintázatképződés karakterisztikáját a 3.2. ábrán látható diszperziós kapcsolatokhoz jutunk, melyeken tisztán megmutatkozik a kísérletileg megfigyelt kettős viselkedés. A felfelé haladó frontot ért perturbáció komponensei csupa negatív növekedési együtthatóval rendelkeznek, s így az óhatatlanul zajos frontindítás is síkfrontot eredményez. Lefelé viszont a marginális hullámszámig terjedő komponensek erősödését látjuk; a módusok növekedési együttha-



3.1. ábra. Egyszerű konvekció. Fel és lefelé haladó reakciófrontok a klorit-tetrationát rendszerben. Képméret: $4,6 \times 1,1$ cm. $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00$ mmol/dm³; $a = 1,04$ mm. A piros szín a reaktáns-, a kék a termékelegynek felel meg.

tója az origóból indulva nő, majd maximumon halad át, végül negatívvá válik. A 3.1. ábra alsó felvételén látható mintázat és az instabilitást reprezentáló diszperziós kapcsolat szoros összetartozása a következő módon ellenőrizhető. A maximális hullámszám $k_m \approx 1,75$ mm⁻¹ körül van, melyből visszaszámolva a $\lambda_m = 2\pi/k_m$ képletet felhasználva kapjuk meg a leginstabilabb módus hullámhosszának valós értékét, mely hozzávetőleg $\lambda_m \approx 3,6$ milliméternek adódik, ami a 3.1. ábra képszélességének nagyjából tizenharmad része. A növekedési együtthatók középső harmadára illesztett parabola maximumaként



3.2. ábra. Diszperziós görbék egyszerű konvekció esetén. A felfelé haladó frontot (△), a lefelé haladót (○) jelöli. $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00$ mmol/dm³; $a = 1,04$ mm [59].

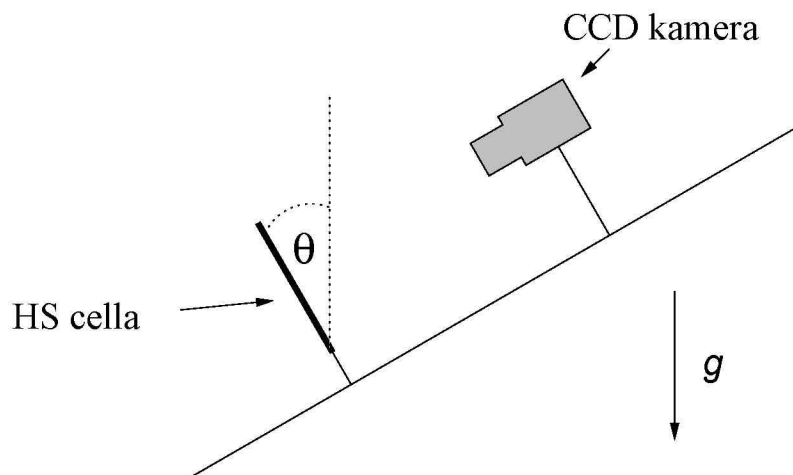
meghatározott domináns perturbáció hullámszáma tehát hűen tükrözi a kialakuló mintázat karakterét.

3.1.1. A cellaorientáció hatása

Kísérleteinket a front haladási irányának függőlegestől való eltérésének, azaz az orientáció hatásának tanulmányozásával kezdtük, mivel a dőlésszög-változtatás van a legkisebb áttételes hatással a mintázatképződést meghatározó egyéb paraméterekre. Vizsgálataink során az 1,04 mm résvastagságú Hele-Shaw cella orientációját $0,3 \leq \cos \theta \leq 1$ között változtattuk a 3.3. ábrán látható elrendezésben úgy, hogy a reaktánsok kiindulási koncentrációi mindvégig változatlanok voltak (értékeik a 3.1. táblázatban találhatók). A rendszerben a mért összetétel-változás miatti sűrűségnövekedés $\Delta\rho_c = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, a frontmenti maximális hőmérséklet-emelkedés okozta sűrűségváltozás $\Delta\rho_T = -2,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ volt, így a nettó sűrűségkülönbség értéke $\Delta\rho = \Delta\rho_c + \Delta\rho_T = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ -nek adódott.

Kísérleteink azt mutatták, hogy az orientáció változásával párhuzamosan a fronton kialakuló mintázat jellemzői fokozatosan megváltoznak. A reakciófront haladási irányának függőlegestől való nagyobb mértékű eltérése esetén, a 3.4. ábra felvételein látható módon, a cellás szerkezet kialakulásához hosszabb időre van szükség, a mintázatképződés üteme lassul, az átlagos hullámhossz csaknem duplájára emelkedik, és a cellák amplitúdója is csökken, tehát a front stabilitásvesztése mérséklődik.

E tendenciák, a minőségi leírás mellett a számított mennyiségi jellemzők alakulásában is tisztán megmutatkoznak. A dőlésszög növekedésének hatására a kísérletek alapján meghatározott paraméterek, a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható is egyaránt csökken, ahogy az egy másik dőlésszögpárra



3.3. ábra. A dőlésszög hatásának vizsgálatokor használt kísérleti elrendezés vázlatos rajza. A Hele-Shaw cella és a kamera mindvégig egymással párhuzamosan helyezkedtek el, a függőlegessel bezárt szögük azonos volt.

3.1. táblázat. Reaktánsanyag-összetétel mmol/dm³-ben

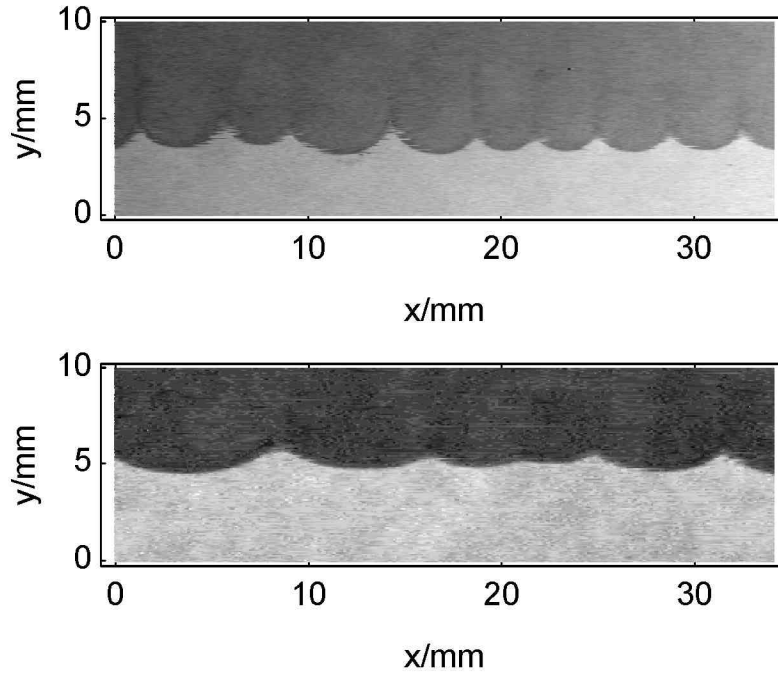
[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvíz]
5,00	20,00	1,00	0,57

vonatkozó kísérletek eredményeiből számított diszperziós görbéken is megfigyelhető (ld. 3.5. ábra). Mindezek alapján megállapíthatjuk, hogy a dőlésszög növekedésével a reakciófront egyre inkább stabilizálódik, sőt a rendelkezésre álló k_m , k_0 és ω_m adatok alapján az egyes elméleti modellek alkalmazhatóságát is eldönthetjük.

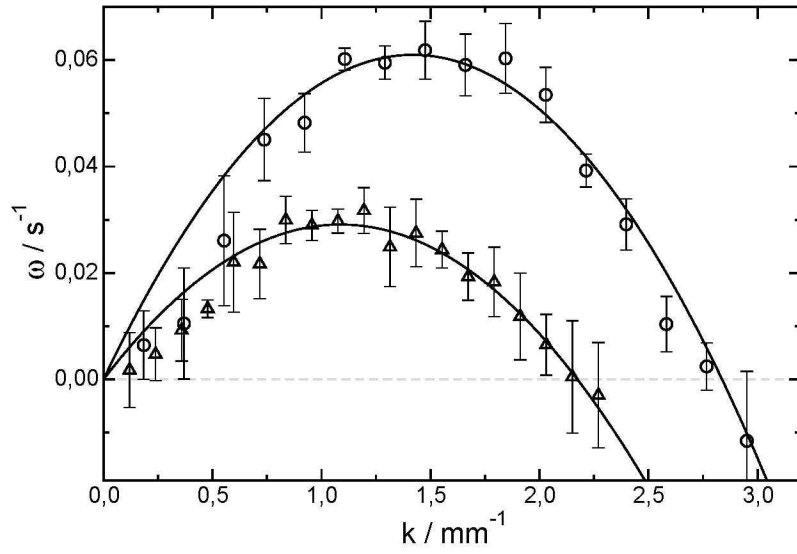
Ennek érdekében először a P. G. SAFFMAN és G. TAYLOR által levezetett (1.3) egyenletet – melyet P. D. RONNEY és munkatársai alkalmaztak az instabil reakciófrontokon keletkező mintázatok jellemzésére – írjuk át a számunkra megfelelő alábbi

$$\omega = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2} k u + \frac{a^2}{12(\mu_1 + \mu_2)} (\Delta \rho g k - \Sigma k^3) \quad (3.1)$$

alakba, ahol $\Delta \rho$ a termék- és a reaktánsanyag sűrűségkülönbsége, ω az l hullámhosszú perturbáció erősödésének nagysága, azaz a növekedési együttható, $k = 2\pi/l$, a hullámszám transzformáltja, a a Hele-Shaw cella résvastagsága, u a lefelé haladó folyadék ezirányú



3.4. ábra. Mintázat kis és nagy dőlésszög esetén. A felső képen: $\cos \theta = 0,896$ ($t = 69$ s), az alsó képen: $\cos \theta = 0,295$ ($t = 184$ s). A reaktánsanyagot a világos, a termékelegyet a sötét tartomány reprezentálja [54].



3.5. ábra. Különbféle cellaorientációhoz tartozó diszperziós görbék; $\cos \theta = 0,400$ (Δ), $\cos \theta = 0,798$ ($\circ$) [54].

sebességkomponense, g a nehézségi gyorsulás, μ_1 és μ_2 a két folyadék dinamikai viszkozitása és Σ a két folyadék határfelületén fellépő felületi feszültség, amelyből bevezetve a $\mu = \mu_1 = \mu_2$ konstans viszkozitást és a szögfüggést kapjuk az alábbi

$$\omega = \frac{a^2}{24\mu}(\Delta\rho g \cos \theta k - \Sigma k^3) \quad (3.2)$$

explicit diszperziós összefüggést. A mintázatképződés karakterisztikáját jellemző adatok (ω_m, k_m, k_0) e függvény maximumának és zérushelyének kiszámításával határozhatók meg. Ennek megfelelően a $d\omega/dk = (a^2/24\mu)(\Delta\rho g \cos \theta - 3\Sigma k_m^2) = 0$, valamint az $\omega = (a^2/24\mu)(\Delta\rho g \cos \theta k_0 - \Sigma k_0^3) = 0$ egyenletet kielégítő $\Sigma = \Delta\rho g \cos \theta / k^2$ -ből a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható az alábbi

$$k_m = \sqrt{\frac{\Delta\rho g \cos \theta}{3\Sigma}}, \quad k_0 = \sqrt{\frac{\Delta\rho g \cos \theta}{\Sigma}}, \quad \omega_m = \frac{a^2}{36\mu} \sqrt{\frac{(\Delta\rho g \cos \theta)^3}{3\Sigma}} \quad (3.3)$$

alakban adható meg, így – a felületi feszültség értékének ismerete nélkül is – látható, hogy a kémiai megfontolásokat nem tartalmazó modell szerint minden esetben

$$k_0/k_m = \sqrt{3}. \quad (3.4)$$

P. D. RONNEY és munkatársainak a Darcy-törvényt és a vékonyfront-közelítést tartalmazó modellje (ld. (1.5) egyenlet) az előzőhöz hasonló átalakítás után a következő

$$\omega = \frac{a^2 \Delta \rho g \cos \theta}{24\mu} k - k^2 D \quad (3.5)$$

összefüggést fogalmazza meg, melyben D a reaktánsok – azonosnak tekintett – diffúziós együtthatója. Ebből a mintázatképződésre jellemző adatokra, hasonlóan az előbbi esethez, a $d\omega/dk = (\Delta \rho g a^2 \cos \theta / 24\mu) - 2k_m D = 0$, továbbá az $\omega = (\Delta \rho g a^2 \cos \theta / 24\mu) k_0 - k_0^2 D = 0$ feltételeknek megfelelően adódik, hogy

$$k_m = \frac{\Delta \rho g a^2 \cos \theta}{48\mu D}, \quad k_0 = \frac{\Delta \rho g a^2 \cos \theta}{24\mu D}, \quad \omega_m = D \left(\frac{\Delta \rho g a^2 \cos \theta}{48\mu D} \right)^2, \quad (3.6)$$

melyek alapján könnyen megállapítható, hogy e modellre a marginális és a maximális hullámszám hányadosa

$$k_0/k_m = 2. \quad (3.7)$$

A J. HUANG és B. F. EDWARDS által levezetett (1.6) dimenziómentes implicit diszperziós összefüggést osztva a^5 -nel és felhasználva, hogy $\nu = \mu/\rho$, ahol μ a rendszer dinamikai viszkozitása, valamint bevezetve, hogy $k = q/a$ és $\omega = \sigma\nu/a^2$ adódik az alábbi

$$\frac{\Delta \rho g}{\mu D} k [2k + (k_+ - k_-)] - 2 \left(k^2 + \frac{\omega}{D} \right) (k_+ - k_-) \left[2k^2 + \frac{12}{a^2} + \frac{\omega \rho}{\mu} + k(k_+ - k_-) \right] = 0, \quad (3.8)$$

egyenlet, ahol

$$k_{\pm} = -\frac{3c_0\rho}{5\mu} \pm \sqrt{k^2 + \frac{12}{a^2} + \frac{\omega\rho}{\mu} + \frac{9c_0^2\rho^2}{25\mu^2}}, \quad (3.9)$$

melyben c_0 a reakciófront sebességét jelöli. Mivel a (3.9) egyenletben a gyökjel alatti utolsó tag $(3c_0\rho a/(5\mu))^2 \approx 5 \cdot 10^{-3} \ll 12$, tehát elhanyagolhatóan kicsi, így azt elhagyhatjuk. A megmaradó részt visszahelyettesítve a (3.8) egyenletbe, valamint a szögfüggést figyelembe véve adódik a következő

$$\frac{\Delta \rho g \cos \theta}{\mu D} k - 2 \left(k^2 + \frac{\omega}{D} \right) \left(k^2 + \frac{12}{a^2} + \frac{\omega \rho}{\mu} + k \sqrt{k^2 + \frac{12}{a^2} + \frac{\omega \rho}{\mu}} \right) = 0 \quad (3.10)$$

diszperziós összefüggés, melyet – a diszperziós görbék, illetve a k_m , k_0 és ω_m számítása érdekében – numerikusan oldottunk meg a Newton–Raphson-módszert alkalmazva [60, 61], a víz viszkozitását, a kísérletileg mért sűrűségkülönbséget és a $D = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [51] diffúziós együtthatót felhasználva.

A modellek érvényességének eldöntése céljából először a leginstabilabb módus orientációfüggésének elméleti úton jósolt adatait vetettük össze kísérleti eredményeinkkel az

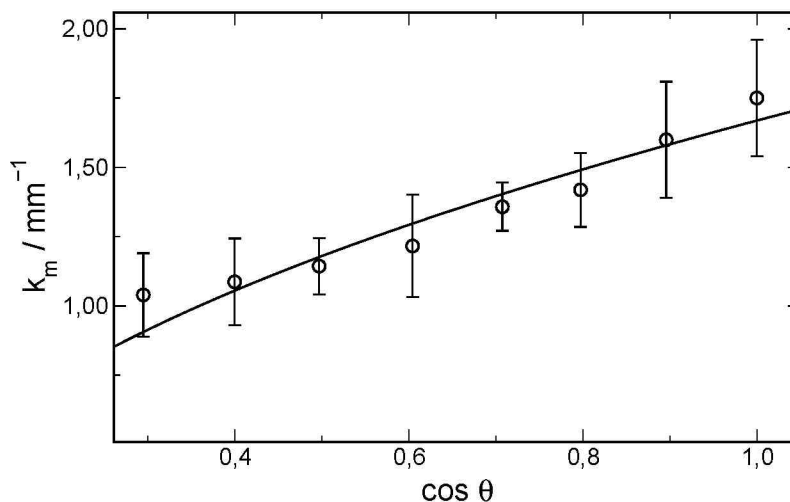
alábbi

$$k_m \propto \cos^p \theta, \quad \omega_m \propto \cos^r \theta \quad (3.11)$$

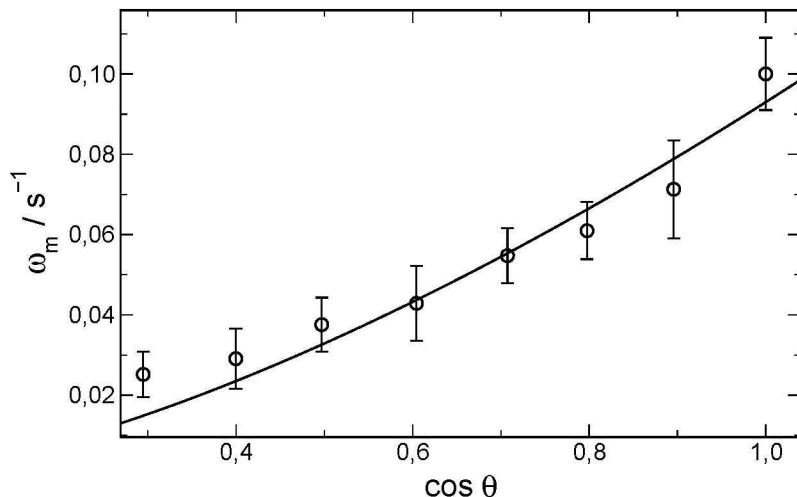
hatványfüggvények felhasználásával. Az általunk meghatározott diszperziós görbék alapján a maximális hullámszám szögfüggésére $p = 0,44 \pm 0,11$ adódott (ld. 3.6. ábra), ami jó egyezésben van a Navier–Stokes-összefüggés és a vékonyfront-közelítés együtteséből álló modell szerinti $p = 0,46$ -dal. Hibán belüli egyezést kaptunk azonban a nagyfrekvenciás módusok felületi feszültség általi stabilizációját javasoló modell (3.3) egyenletből adódó $k_m \propto \cos^{0,5} \theta$ -val is, ellentétben a De Wit-modellből származó $p = 0,62$ -dal [53], és a Darcy-törvényt valamint a vékonyfront-közelítést tartalmazó modell (3.6) egyenlete szerinti $p = 1$ -gyel. Következésképpen megállapíthatjuk, hogy csak két, a Huang–Edwards és a felületi feszültséget tartalmazó Ronney-modell alkalmas a maximális hullámszám szögfüggésének leírására.

A maximális növekedési együttható orientációfüggésére kísérletileg $r = 1,26 \pm 0,18$ adódott (ld. 3.7. ábra). Ugyanerre, a Huang–Edwards-modell 1,41-ot, a De Wit [53] valamint a felületi feszültséget tartalmazó modell – a (3.3) egyenletnek megfelelően – pedig egyaránt 1,5-et adott, ellentétben a Darcy-törvényt a vékonyfront-közelítéssel kombináló Ronney-moddellel, melyben a (3.6) egyenletből adódóan $r = 2$. Kijelenthetjük tehát, hogy az utóbb említett kivételével mindhárom elmélet hasonlóan jól modellezi a maximális növekedési együttható szögfüggését.

A marginális és a maximális hullámszámok aránya alapján azonban további megállá-



3.6. ábra. A maximális hullámszám orientációfüggése. A (○) a kísérletek alapján meghatározott maximális hullámszámot, a folytonos vonal az illesztett hatványfüggvényt reprezentálja [54].



3.7. ábra. A maximális növekedési együttható orientációfüggése. A (○) a kísérletek alapján meghatározott maximális növekedési együtthatót, a folytonos vonal pedig az illesztett hatványfüggvényt jelöli [54].

pításokat is tehetünk. A kísérletileg meghatározott k_0/k_m arány $2,06 \pm 0,08$ -nak adódott, amit összevetve a (3.4) és a (3.7) egyenletekben szereplő hányadosokkal, valamint a J. HUANG és B. F. EDWARDS (3.10) egyenlete alapján számoltakkal, mely szerint k_0/k_m értéke 2,23-ról 2,03-ra csökkent a dőlésszög növekedésével párhuzamosan, kijelenthetjük, hogy a nagyfrekvenciás módusok stabilizációját nem a felületi feszültség, hanem a diffúzió okozza, tehát a frontreakció okozta konvektív instabilitás jelenségének leírására a nemelegyedő folyadékok közti határfelület modellje nem terjeszthető ki. Kérdés viszont továbbra is – a Navier–Stokes-összefüggés nyilvánvaló érvényessége mellett – a Darcy-törvény és a vékonyfront-közelítés alkalmazhatósága. Mindezek tisztázásának érdekében, a kémiai paramétereken továbbra sem változtatva, a cellavastagság hatásának vizsgálatával folytattuk munkánk.

3.1.2. A résvastagság hatása

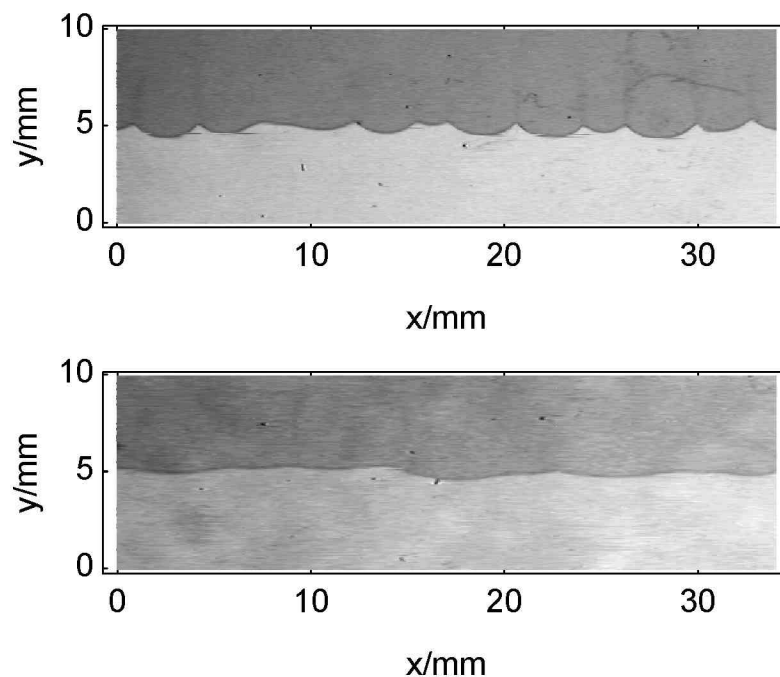
Az orientáció hatásának vizsgálata után a cellavastagság hatásának tanulmányozásával folytattuk munkánkat. Kísérleteink során a 3.1.1. részben leírt kiindulási koncentrációkkal dolgoztunk, miközben a Hele-Shaw cella vastagságát 0,40 és 1,04 mm között változtattuk, melynek eredményeként $\Delta_m T$ és $\Delta_a T$ (ld. 3.2. táblázat), s így az egyes $\Delta \rho_T$ -k is megváltoztak, de a kisebb cellavastagságok, s az ennek köszönhető jobb hőelvonás miatt továbbra is fennállt a $|\Delta \rho_T| < |\Delta \rho_c|$ reláció.

Kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a mintázatképződés kezdeti szakaszában a cellavastagság csökkentése a front stabilizálódásával jár, a cellás frontalak megjelenésének üteme lassul, az átlagos hullámhossz nő, ahogy az a 3.8. ábrán jól nyomon követhető. A

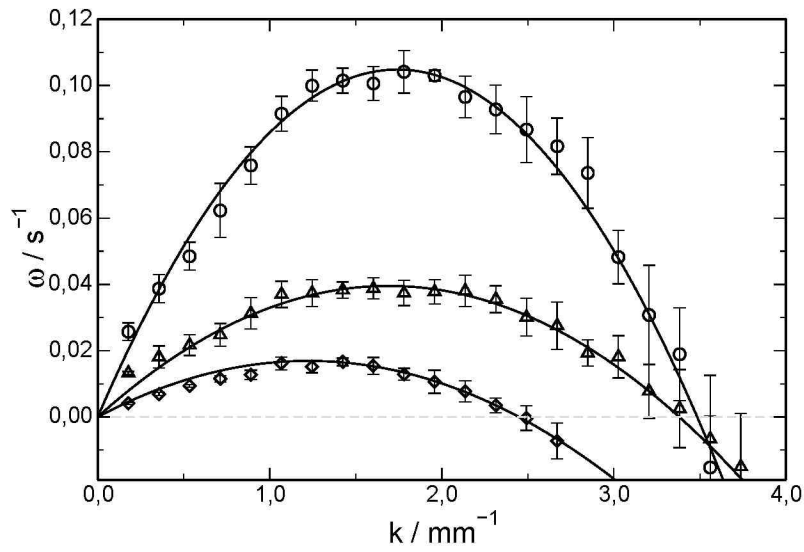
3.2. táblázat. Hőmérséklet-változás különféle résvastagságok esetén (átlagos: ΔT_a és maximum: ΔT_m) [59]

a/mm	$\Delta T_a/\text{K}$	$\Delta T_m/\text{K}$
0,40	0,28	0,53
0,51	0,34	0,54
0,59	0,33	0,52
0,71	0,51	0,78
0,81	0,67	0,87
0,91	0,68	0,95
1,04	0,73	0,94

mintázatképződést mennyiségileg jellemző diszperziós görbék azonban ennél lényegesen többet mondanak. A front stabilitásvesztésének csökkenését a 3.9. ábrán figyelemmel kísérve látható, ahogy a cellavastagság csökkenésével párhuzamosan előbb csak a növekedési együttthatók csökkennek, azaz a mintázat rajzolata nem változik, csak annak kialakulásához van egyre több időre szükség. A cella további vékonyodására a maximális hullámszám is csökkenni kezd, jelezve ezzel e cellás szerkezet külső megjelenésének módosulását. Mindezek mellett, a marginális hullámszámokat is rendre meghatározva, $k_0/k_m = 2,04 \pm 0,04$ adódott, ami alapján megerősíthetjük korábbi – a 3.1.1 rész végén megfogalmazott –



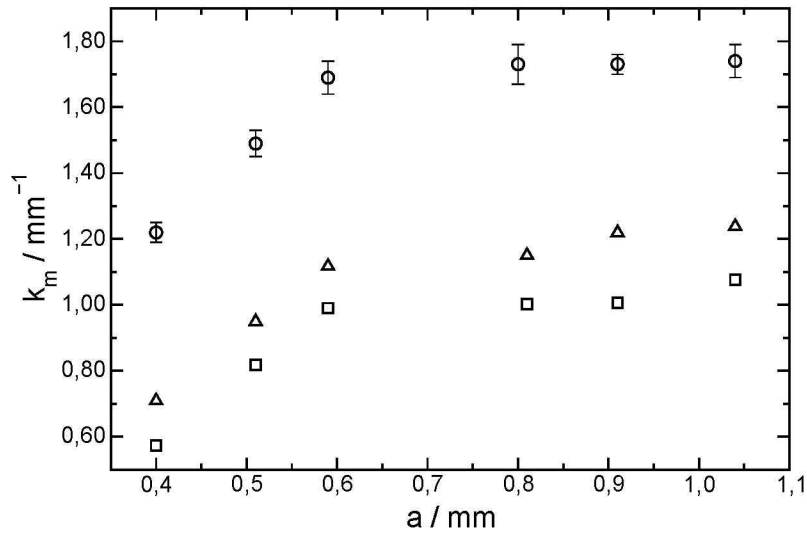
3.8. ábra. Reakciófronton kialakuló mintázatok kis és nagy cellavastagság esetén; a felső képen: $a = 0,81 \text{ mm}$ ($t = 184 \text{ s}$); az alsó képen: $a = 0,40 \text{ mm}$ ($t = 54 \text{ s}$) [59].



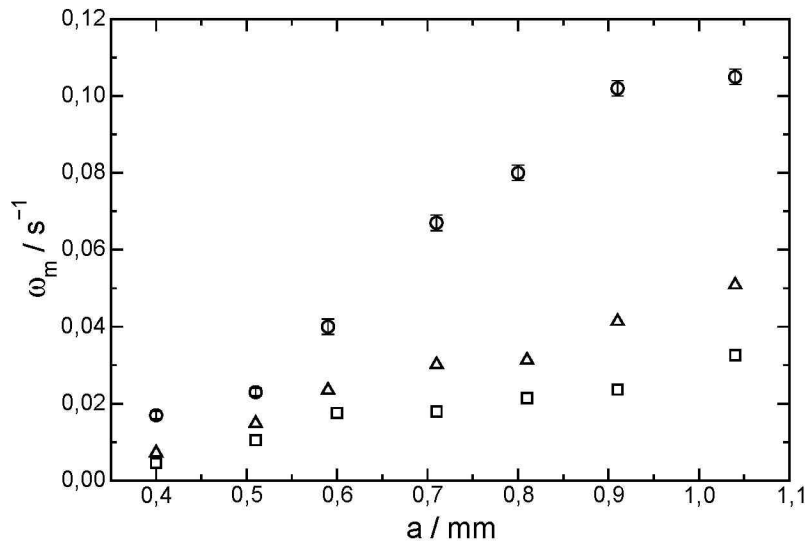
3.9. ábra. Különbféle résvastagsághoz tartozó diszperziós görbék, $a = 0,40$ mm ($\diamond$), $a = 0,59$ mm ($\triangle$), $a = 1,04$ mm ($\circ$) [59].

állításunkat, mely szerint a nagyfrekvenciás módusok stabilizációját a diffúzió okozza.

A modellszámításokkal összevetve továbbá megállapítottuk, hogy a Navier–Stokes-összefüggést és a vékonyfront-közelítést tartalmazó modell minőségi egyezésben áll kísérleti eredményeinkkel. A 3.10. ábrán látható módon, a maximális hullámszám esetén, a számolt elméleti pontok – az izoterm sűrűségkülönbséget ($\Delta\rho_c$) egyrészt a frontmenti ma-



3.10. ábra. A maximális hullámszám résvastagság-függése. A ($\circ$) a kísérletek alapján meghatározott maximális hullámszámokat jelöli. A Navier–Stokes-egyenlet és a vékonyfront-közelítés által számolt résvastagság-függést a frontmenti maximális hőmérséklet-változást figyelembe véve ($\square$), az átlagos hőmérséklet-emelkedést figyelembe véve ($\triangle$) szimbolizálja.



3.11. ábra. A maximális növekedési együttható résvastagság-függése. A (○) a kísérletek alapján meghatározott maximális növekedési együtthatókat jelöli. A Navier–Stokes-egyenlet és a vékonyfront-közelítés által számolt résvastagság-függést a frontmenti maximális hőmérséklet-változást figyelembe véve (□), az átlagos hőmérséklet-emelkedést figyelembe véve (△) szimbolizálja.

ximális hőmérséklet-emelkedésből (ΔT_m) számított sűrűségváltozással (□), másrészt az átlagos hőmérséklet-változásból (ΔT_a) adódó sűrűségváltozással korrigálva (△) – az empirikus meghatározást hűen követve, telítésbe mennek át, szemben a Darcy-törvényt és a vékonyfront-közelítést kombináló modellel, mely a (3.6) egyenlet értelmében k_m négyzetes cellavastagság-függését jósolja.

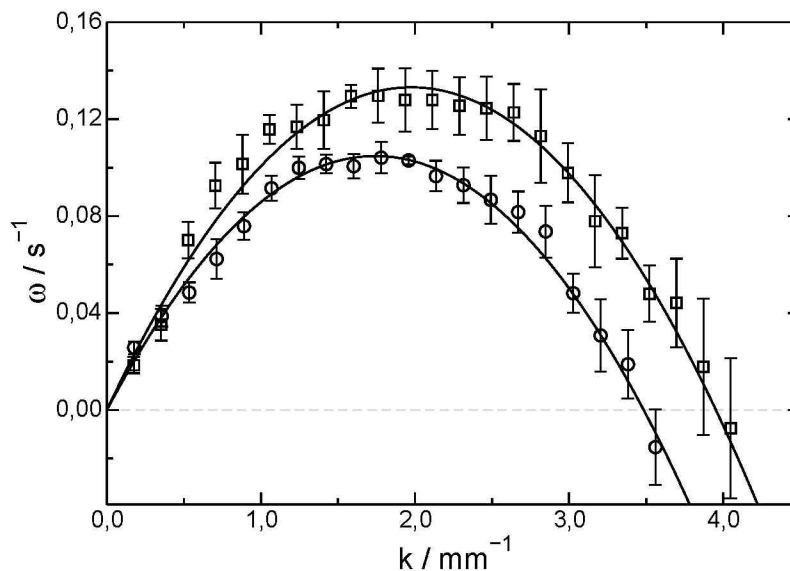
Ezen elmélet érvényességi köre tehát – szintén a 3.10. ábrának megfelelően – csak 0,6 mm cellavastagságig terjedhet. Ugyanezt állapíthatjuk meg a maximális növekedési együttható cellavastagság-függése alapján is, hiszen a (3.6) egyenletből adódó, az ω_m cellavastagságtól való a^4 szerinti függése, a 0,6 milliméternél nagyobb cellavastagság esetén – a 3.11. ábra alapján – láthatóan nem érvényes. A Huang–Edwards-modell szerint a maximális növekedési együttható a kezdeti exponenciális cellavastagság-függést követően – minőségi összhangban a kísérleti eredményekkel – viszont kisebb ütemben növekszik tovább. A legfrissebb modellszámítások [62], melyekben a folyadékmozgást leíró Darcy-törvényt és a Brinkmann-egyenletet is kombinálták a vékonyfront-közelítéssel, illetve a teljes front figyelembe vételével, nagyban alátámasztják a Darcy-törvényen és a vékonyfront-közelítésen alapuló elmélet érvényességi körére vonatkozó előbbi megállapításainkat. Kísérleti eredményeinket az elméleti modellekből származó adatokkal összevetve azonban megfigyelhető, hogy a Navier–Stokes-egyenleten és a vékonyfront-közelítésen alapuló modell és a kísérletileg meghatározott maximális hullámszámok illetve növekedési együtthatók tendenciáik között 1 milliméteres résvastagsághoz közeledve eltérés tapasztalható, ami az

egyre markánsabbá váló hőmérséklet hatásnak tudható be. Ennek kiküszöbölésére növelni kell a környezet hőelvonását, közelítve ezzel az izotermnek tekinthető mintázatképződés tartománya felé, amire tulajdonképpen az említett modell is vonatkozik.

3.1.3. A hőelvonás hatása

Az orientáció, valamint a cellavastagság-változás hatásának szisztematikus vizsgálatát követően a hőelvonás mintázatképződésre gyakorolt hatásának kísérleti tanulmányozásának irányába haladtunk tovább. Ebben a részben – az előzőtől eltérő módon azonban – a környezetnek való nagyobb hőátadás nem a cellaszélesség csökkenésének szükségszerű következménye. Jelen esetben, e hatást a Hele-Shaw cella egyik falának plexiről alumíniumra történő cserélésével értük el. (A kétféle anyag hőkapacitás és hővezetés adatai a 3.3. táblázatban találhatók.)

Kísérleteink, melyeket továbbra is a 3.1. táblázatban rögzített összetételű rendszerrel, $a = 1,04$ mm cellavastagság mellett végeztünk, azt mutatták, hogy a hőelvonás növekedésének hatására, mely során a frontot kísérő maximális hőmérséklet-változás nagysága 0,94 K-ről a kísérleti zaj szintjére, azaz lényegében nullára csökkent, a lefelé haladó front tovább destabilizálódik, a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható egyaránt növekszik (ld. 3.12. ábra). Mindezt azzal magyarázhatjuk, hogy azonos hőfejlődés, de nagyobb mértékű hőleadás mellett a frontot kísérő hőváltozás csökken, azaz $\Delta T_{Al} < \Delta T_{plexi}$, így $|\Delta \rho_{T,Al}| < |\Delta \rho_{T,plexi}|$, tehát a



3.12. ábra. A hőelvonás hatása a mintázatképződésre. A Hele-Shaw cella mindkét oldala plexi (○); illetve ha az egyik fala plexi, a másik alumínium (□). $[K_2S_4O_6]_0 = 5,00$ mmol/dm³; $a = 1,04$ mm. [59]

3.3. táblázat. A Hele-Shaw cella falainak hőkapacitás és hővezetési adatai

	alumínium [63]	plexi [64]
c_p (J/gK)	0,900	0,190
κ (W/m·K)	220	1,40

rendszerünkre fennálló $\Delta\rho = \Delta\rho_c + \Delta\rho_T$ összefüggésből következően $\Delta\rho_{Al} > \Delta\rho_{plexi}$. A nagyobb hőelvonásnak köszönhetően izotermnek tekinthető körülmények között, a maximális hullámszám $k_{m,T} = 1,98 \pm 0,08 \text{ mm}^{-1}$ -nek, a maximális növekedési együttható pedig $\omega_{m,T} = 0,133 \pm 0,003 \text{ s}^{-1}$ -nek adódott. Ezen adatokat elhelyezve a 3.10. és a 3.11. ábrakon a Navier–Stokes-egyenlet és vékonyfront-közelítést tartalmazó modell érvényessége még inkább kirajzolódik előttünk. A kísérletileg meghatározott és a modellből számított mennyiségek tendenciái közötti eltávolodás a hőelvonás növelése révén elért további destabilizációnak köszönhetően csökken, tovább erősítve a 3.1.2. részben tárgyalt kvalitatív egyezést.

3.1.4. A koncentrációváltozás hatása

A hőelvonás hatásának tanulmányozása után a reaktánsok kezdeti koncentrációinak mintázatképződésre gyakorolt hatásának vizsgálata felé fordítottuk figyelmünket. Munkánk során a 3.4. táblázatban közölt rendszerek viselkedésével foglalkoztunk. A cellavastagság mindvégig $a = 1,04 \text{ mm}$ volt.

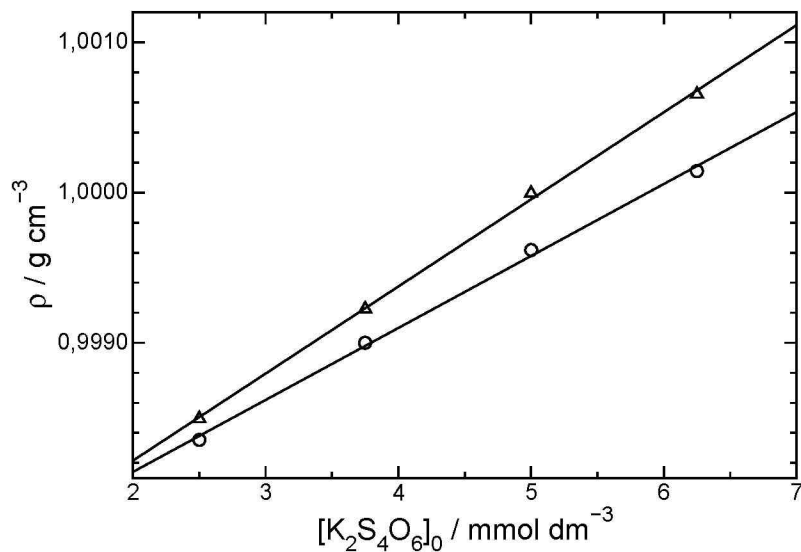
A Reaktánselegy-összetételének változásával párhuzamosan a mintázatképződés kontrollparaméterei is fokozatosan módosultak. A kiindulási reaktánskoncentrációk növekedésének hatására a mért izoterm sűrűségkülönbség lineárisan nőtt (ld. a 3.13. ábra), míg a felszabaduló reakcióhő növekvő mértéke miatt $\Delta\rho_T$ értéke egyre negatívabbá vált. A két sűrűségváltozás különbségeként előálló $\Delta\rho$ nettó sűrűségkülönbség pozitív voltárol, azaz $\Delta\rho_c$ dominanciájáról, minden esetben a felfelé haladó front stabilitásának ellenőrzésével győződöttünk meg.

Kísérleteink alapján megállapíthatjuk, hogy a reaktánskoncentrációk növekedésével a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható is

3.4. táblázat. Reaktánselegy-összetételek mmol/dm³-ben

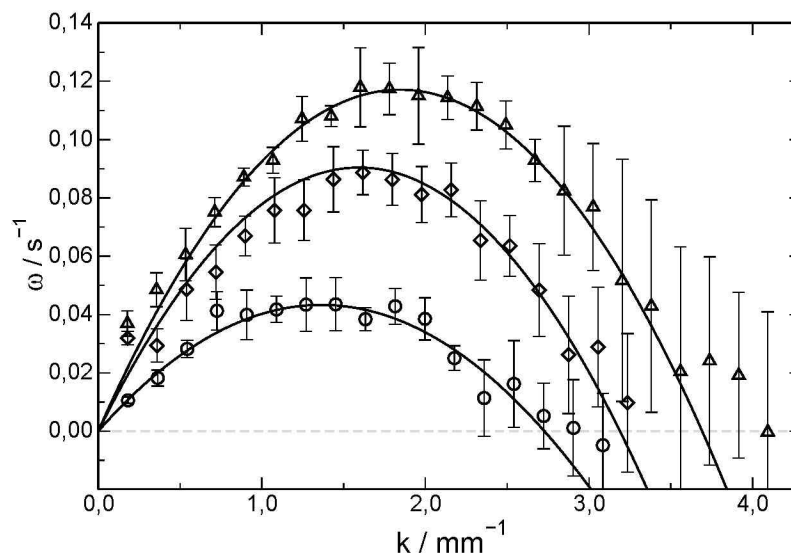
[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvörös]
2,50 – 6,25	10,00 – 25,00	1,00	0,57

([NaClO₂]₀/[K₂S₄O₆]₀ = 4)



3.13. ábra. A termék- (Δ) és a reaktánsanyag ($\circ$) sűrűségei a reaktánskoncentrációk változásának függvényében. Kísérleteink során a reaktánsok kezdeti koncentrációinak aránya $[\text{NaClO}_2]_0/[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 4$ [65].

nő, a lefelé haladó reakciófront instabilitása fokozódik. Az előbbi megfigyelés összhangban van az in situ mért, frontot kísérő hőmérséklet-változás adatokkal is, melyek azt mutatták, hogy a növekvő hőfelszabadulás miatti lokális sűrűségcsökkenés üteme kisebb az összetétel-változás okozta sűrűségnövekedés üteménél, így a nettó sűrűségkülönbség $\Delta\rho$



3.14. ábra. A kiindulási koncentráció változásának mintázatképződésre gyakorolt hatása. $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 6,25 \text{ mmol/dm}^3$ (Δ); $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mmol/dm}^3$ ($\diamond$); $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$ ($\circ$). A reaktánsok kezdeti koncentrációinak aránya $[\text{NaClO}_2]_0/[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 4$ [65].

még ha az összetétel-változás hatása miatti sűrűségváltozás $\Delta\rho_c$ -nél kisebb mértékben is, de fokozatosan nő.

Ennek megfelelően a 3.14. ábrán látható módon a kiindulási koncentrációk növekedésével párhuzamosan nő az instabil tartomány nagysága, a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható is egyaránt növekszik, azaz az egyre gyorsabb ütemben kialakuló mintázat rajzolata fokozatosan a kisebb átlagos hullámhosszak felé tolódik el.

3.2. Összetett konvekció

Az előző részben mindvégig az egyszerű konvekció eseteivel foglalkoztunk. Olyan rendszerekkel találkoztunk, melyek mindegyikében döntően az összetétel-változás miatt fellépő sűrűségkülönbség hatása érvényesült. Ebben a részben ezzel szemben azzal az esettel ismerkedünk majd meg, ahol a frontmenti hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségcsökkenés a konvektív instabilitás jelenségében már minőségi változásokat hoz. A reakcióhő markánsabb hatása miatt így a most tárgyalásra kerülő rendszerekben a front közvetlen közelében $|\Delta\rho_T| > |\Delta\rho_c|$, a reakciófront mögött pedig az eddigiekben vizsgált $|\Delta\rho_T| < |\Delta\rho_c|$ sűrűségreláció áll fenn.

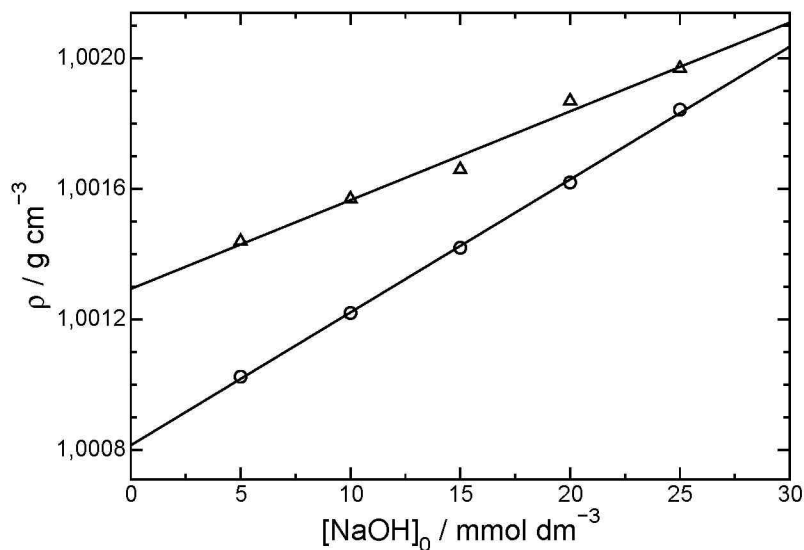
3.2.1. Az autokatalizátor-elvonás hatása

A nátrium-hidroxid kezdeti koncentrációjának növelésével (ld. 3.5. táblázat) elérhető, hogy a reakció során keletkező autokatalizátor – azaz a hidroxóniumion – koncentrációja az egyre nagyobb mértékű közömbösítés folytán fokozatosan csökkenjen, lehetővé téve ezzel az autokatalizátor-elvonás mintázatképződésre gyakorolt hatásának kísérleti tanulmányozását.

A lúgkoncentráció növelésével párhuzamosan azonban egyes kontrollparaméterek nagysága számottevően változik: a mért izoterm sűrűségkülönbség csökken (ld. 3.15. ábra), a reakciófront lassul, és – a felszabaduló reakcióhő csökkenése, valamint a fokozódó közömbösítés miatti hőfejlődés növekedése folytán – $\Delta\rho_T$ értéke is változik. Mivel azonban az autokatalizátor-megkötés kiváltotta reakcióhő felszabadulásának csökkenése nagyobb, mint az ezt kiváltó közömbösítés általi hőmérséklet-emelkedés, ezért összességében

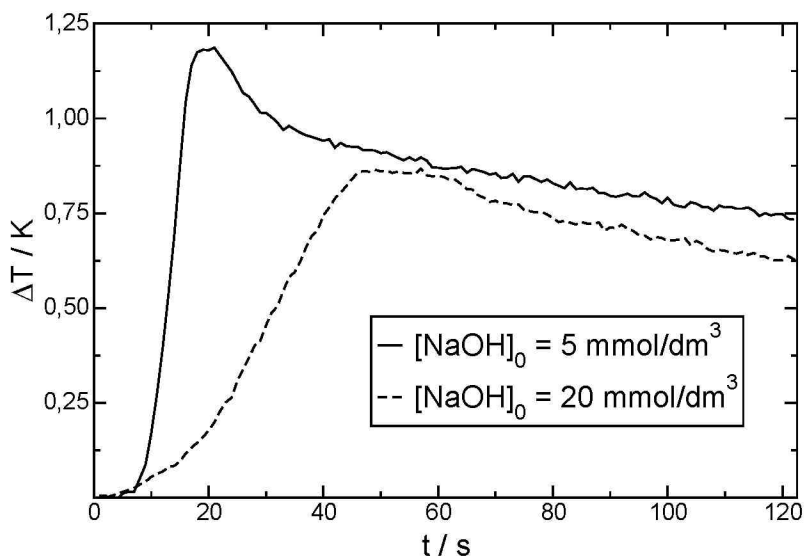
3.5. táblázat. Reaktánsanyag-összetételek mmol/dm³-ben

[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvíz]
7,50	30,00	5,00 – 20,00	0,57

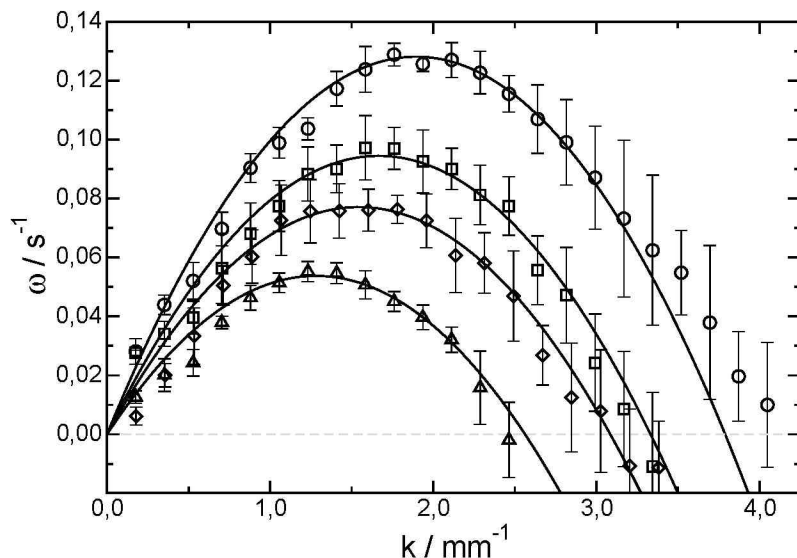


3.15. ábra. Az izoterm sűrűségkülönbség változása a nátrium-hidroxid koncentráció függvényében. A termékelegy sűrűségét (Δ), a reaktánskeletyét ($\circ$) jelöli [65].

– a 3.16. ábrán látható módon – állandó cellavastagság mellett ($a = 1,04$ mm) a nátrium-hidroxid koncentrációjának növekedésével egyre laposabb és elnyúltabb formában jelentkezik a frontot kísérő hőmérséklet-változás lefutása. A kísérletileg mért ΔT_m maximális hőmérséklet-változásokból számolt sűrűségcsökkenés mértéke viszont mindvégig kisebb volt az összetétel-változás miatti sűrűségnövekedés mértékénél. A $\Delta\rho = \Delta\rho_c + \Delta\rho_T$ nettó sűrűségkülönbség fokozatosan csökkent, de értéke végig pozitív volt. A $[\text{NaOH}]_0 = 5$ mmol/dm³ esetben $\Delta\rho \approx 9 \cdot 10^{-5}$ g/cm³-nek; a $[\text{NaOH}]_0 = 20$ mmol/dm³ esetben vi-



3.16. ábra. A reakciófrontot kísérő hőmérséklet-változás lefutása az autokatalizátor-elvonás növekedésének következtében.



3.17. ábra. Az autokatalizátor-elvonás mintázatképződésre gyakorolt hatása. $[\text{NaOH}]_0 = 5,00 \text{ mmol/dm}^3$ ($\triangle$); $[\text{NaOH}]_0 = 10,00 \text{ mmol/dm}^3$ ($\diamond$); $[\text{NaOH}]_0 = 15,00 \text{ mmol/dm}^3$ ($\square$); $[\text{NaOH}]_0 = 20,00 \text{ mmol/dm}^3$ ($\circ$) [65].

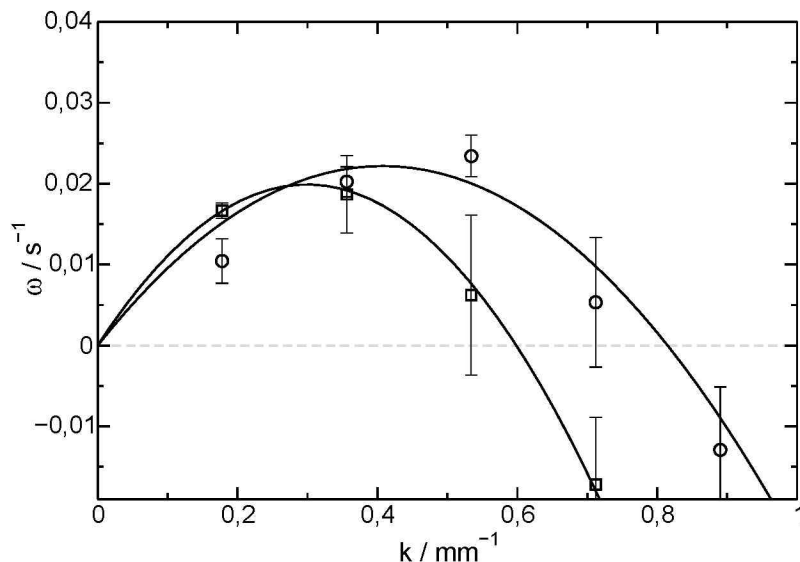
szont már csak $\Delta\rho \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ -nek adódott, ami figyelembe véve a hőmérséklet-, illetve a sűrűségmérés hibáját, gyakorlatilag nullának tekinthető.

Vizsgálataink során az autokatalizátor-elvonás növekedésével párhuzamosan a lefelé haladó front stabilitásvesztésének csökkenését tapasztaltuk. Az instabil tartomány nagysága egyre kisebb lett, a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható is csökkent, viszont a diszperziós görbék alakja nem változott meg, ahogy az a 3.17 ábrán is jól látszik.

Mindezekkel párhuzamosan megfigyelhető volt a felfelé haladó reakciófront fokozatos stabilitásvesztése is. A mindkét haladási irányban fellépő konvektív instabilitás megjelenésével így átléptünk az összetett konvekció tartományába. A felfelé haladó frontokon tapasztalható mintázatképződésre az eddig tett megállapításaink közvetlenül alkalmazhatók. A 3.18. ábrán látható diszperziós görbék, csakúgy mint eddig, hűen tükrözik a növekvő

3.6. táblázat. Az autokatalizátor-elvonás hatása a mintázatképződés karakterisztikájára

$[\text{NaOH}]_0 / \text{mmol/dm}^3$	k_m / mm^{-1}	ω_m / s^{-1}	k_0 / mm^{-1}
5,00	$1,89 \pm 0,07$	$0,128 \pm 0,003$	$4,05 \pm 0,35$
10,00	$1,67 \pm 0,07$	$0,094 \pm 0,003$	$3,25 \pm 0,28$
15,00	$1,56 \pm 0,08$	$0,076 \pm 0,003$	$3,07 \pm 0,42$
20,00	$1,28 \pm 0,04$	$0,054 \pm 0,002$	$2,43 \pm 0,25$



3.18. ábra. A felfelé haladó reakciófront stabilitásvesztése; $[\text{NaOH}]_0 = 5,00 \text{ mmol/dm}^3$ (□); $[\text{NaOH}]_0 = 20,00 \text{ mmol/dm}^3$ (○) [65].

sűrűségkülönbség hatására fellépő mintázatképződés sajátosságait. A nátrium-hidroxid jelenlétének növekedésével párhuzamosan nőtt a maximális és a marginális hullámszám, valamint a maximális növekedési együttható is (ld. 3.6. táblázat).

Érdemes lenne tehát most a nátrium-hidroxid koncentráció növelésével a lefelé haladó front további stabilizálódását nyomon követni. Ezt azonban ezen a módon nem sikerült megvalósítanunk, mert a fokozódó közömbösítés miatt a frontindításához szükséges egyre nagyobb mennyiségű hidroxóniumionok elektrokémiai generálásakor egy idő után olyannyira nagy töltéssűrűséget kellett alkalmazni, amin már az anódon gázfejlődés indult meg, ami a kiértékeléshez szükséges kellően sík front indítását lehetetlenné tette.

3.2.2. Frontstabilitás-változás a növekvő hőeffektus hatására

A multikomponens konvekció további kísérleti vizsgálatát, azaz a lefelé haladó front további stabilizációját, valamint a felfelé haladó front fokozódó stabilitásvesztését $\Delta\rho_c$ izoterm sűrűségkülönbség változatlansága mellett, a frontot kísérő hőeffektus nagyságának fokozásával igyekeztünk megvalósítani. Ennek keretében, az előző 3.2.1. részben használt reaktánskoncentrációkkal dolgoztunk rögzített nátrium-hidroxid koncentráció mellett (ld. 3.7. táblázat), a cellavastagságot megduplázva tanulmányoztuk mind a lefelé, mind a felfelé haladó fronton képződő mintázat sajátosságait. Az $a = 2,05 \text{ mm}$ -es cellavastagságnak köszönhető kisebb hőelvonás miatt a $\Delta\rho_T$ frontmenti hőfelszabadulás okozta sűrűségcsökkenés nagysága is, a nátrium-hidroxid kezdeti koncentrációjának csökkenése miatt pedig a $\Delta\rho_c$ izoterm sűrűségkülönbség is megnövekedett. A 3.19. ábrára tekintve jól láthatjuk amint a cellavastagság növekedésének hatására a maximális hőmérséklet-változás

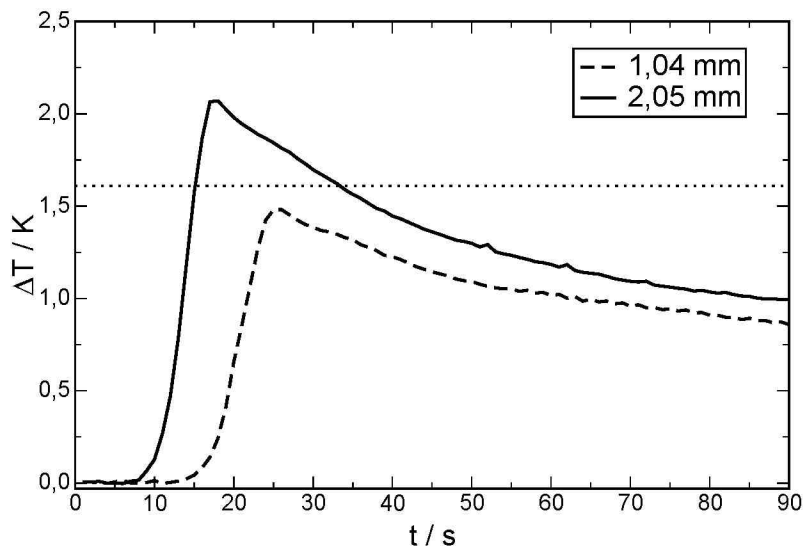
3.7. táblázat. Reaktánsanyag-összetételek mmol/dm³-ben

[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvörös]
7,50	30,00	2,00	0,57

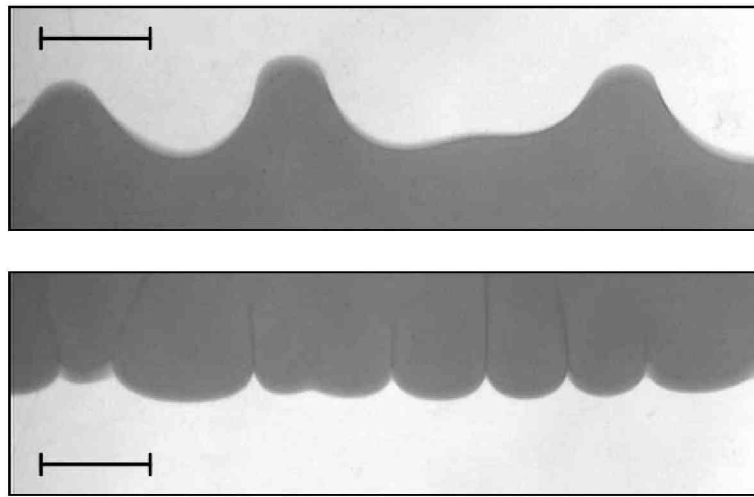
nagysága 0,6 K-nel emelkedik, ami elegendő ahhoz, hogy a frontot kísérő hőmérséklet-emelkedés miatti sűrűségcsökkenés nagysága meghaladja az összetétel-változás okozta sűrűségkülönbség nagyságát, tehát, hogy átlépje a 3.19. ábrán pontozott vonallal jelölt $|\Delta\rho_c| = |\Delta\rho_T|$ egyenlőség határát.

A reakciófrontot kísérő hőeffektus alapján $\Delta\rho_T = -5,4 \cdot 10^{-4}$ g/cm³-nek adódott, a mért izoterm sűrűségkülönbség $\Delta\rho_c = 4,0 \cdot 10^{-4}$ g/cm³ volt, így összességében a lokális nettó sűrűségkülönbség értéke $\Delta\rho = -1,4 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, ami alapján joggal várhatjuk a lefelé haladó front stabilizálódását, valamint a felfelé haladó reakciófront jelentős mértékű stabilitásvesztését. Mindezek azonban a 3.20. ábra képeinek megfelelően, úgy tűnik mintha csak részben teljesültek volna. A felfelé haladó front jól láthatóan destabilizálódik, rajta kishullámszámú ($\bar{\lambda}_\uparrow \approx 1,26$ cm) cellák fejlődnek ki, a lefelé haladó viszont továbbra is instabilnak mutatkozik ($\bar{\lambda}_\downarrow \approx 0,36$ cm).

Meghatározva az egyes módusok növekedési együtthatóit kiderült azonban, hogy a lefelé haladó front hőeffektus miatti stabilizációja teljesen más formában folytatódik, mint ahogy azt a korábban tárgyaltak alapján gondolnánk. Ez esetben a diszperziós görbe alakja változik meg. Megfigyelve a 3.21. ábrát, tisztán látszik, ahogy pont azon kis hul-



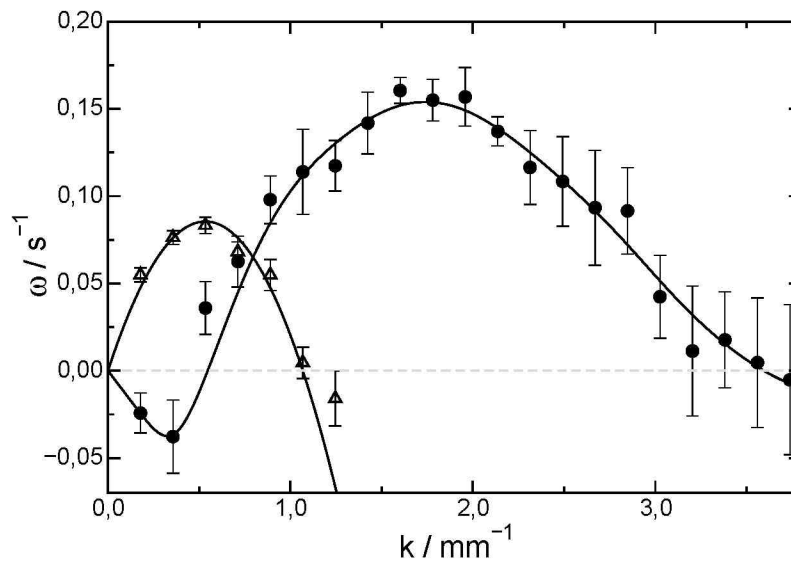
3.19. ábra. A cellavastagság megkétszereződésének hatása a frontot kísérő hőmérséklet-emelkedésre. A pontozott vonal a $|\Delta\rho_c| = |\Delta\rho_T|$ egyenlőséget jelöli. A kezdeti koncentrációk a 3.7. táblázatban találhatók.



3.20. ábra. Összetett konvekció a klorit-tetrasodium rendszerben. A felső képen a felfelé ($t = 55$ s), az alsó képen a lefelé haladó front ($t = 36$ s) látható. A fekete szakasz 5 milliméternek felel meg [66].

lámszámok esetén, ahol a felfelé haladó front stabilitásvesztése – az eddigiekben tapasztalt formában – megjelenik, ott csökkennek az egyes módusok növekedési együtthatói, némelyek annyira, hogy negatívvá válnak. Az ábrából mindemellett az is kitűnik, hogy a lefelé haladó front karakterisztikus hullámszáma a felfelé haladó fronténak körülbelül háromszorosa, ami teljes összhangban áll a 3.20. ábra képein látottakkal. A lefelé haladó front korábban még le nem írt alakváltozása a következőképpen értelmezhető.

A 3.2.1. részben használt reaktánskoncentrációkkal – de alacsonyabb nátrium-hidroxid



3.21. ábra. A multikomponens konvekciót leíró diszperziós görbék. A felfelé haladó frontot ($\triangle$), míg a lefelé haladót ($\bullet$) jelöli [66].

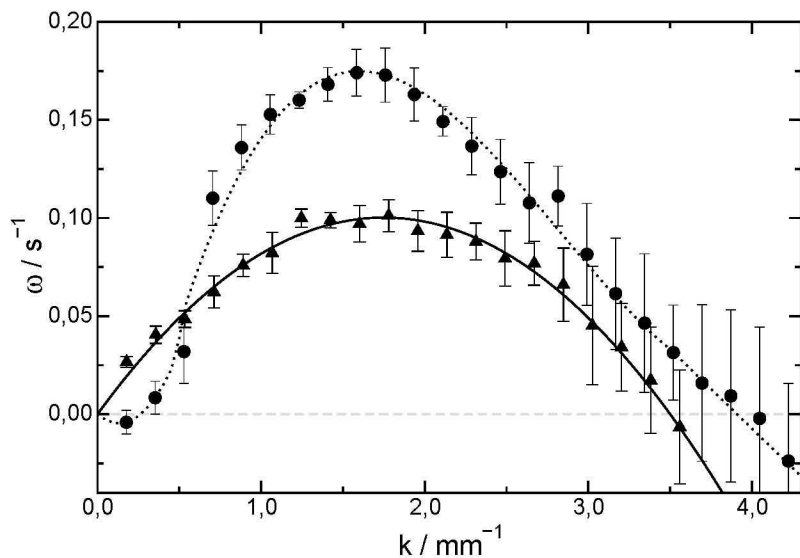
mennyiséggel, azaz kisebb autokatalizátor-elvonás mellett – végezve kísérleteinket a 3.17. ábrának megfelelően fokozódó stabilitásvesztést, azaz nagyobb maximális növekedési együtthatót és karakterisztikus hullámszámot kell tapasztalnunk. Mindez teljesül is, lévén egy adott front mögötti pontban a termékelegy hőmérsékletének csökkenése folytán a lokális sűrűségkülönbség az izoterm sűrűségkülönbség értékéhez tart, amely eredendően jelentős instabilitást okoz. A front hidrodinamikailag stabil keskeny sávját a felette elhelyezkedő lehűlőben lévő nagysűrűségű termékelegy szorítja lefelé, létrehozva az egyszerű konvekció esetéhez hasonló mintázatot a maga karakterisztikus növekedési együtthatójával és hullámszámával. A kishullámszámú tartományban látható változások, fordított irányban ugyan, de követik a kis sűrűségkülönbségek esetén korábban is látottakat. Ott ugyanis a kis karakterisztikus hullámszámú és növekedési együtthatójú mintázattal rendelkező felfelé haladó front a vele ellentétes irányban haladó stabil fronttal párosul, melyet a nulla módus kivételével csupa negatív növekedési együttható jellemez. A 3.2. ábrán látható kishullámszámú tartomány tulajdonképpen megfelel a 3.21. ábra azonos részének abszcisszára tükrözött képének. Mindezeknek megfelelően megfogalmazhatjuk, hogy a lefelé haladó front eddigiektől eltérő alakú diszperziós görbéje a frontmenti stabilitás és a makroszkopikus destabilitás eredőjeként áll elő.

A multikomponens konvekció teljesebb megfigyelésének céljából ezek után két, korábban már vizsgált rendszerben (ld. 3.8. táblázat) $a = 2,05$ milliméteres cellavastagság mellett is meghatároztuk a lefelé haladó front diszperziós görbéit. A kapott eredmények azt mutatták, hogy mindkét esetben a cellavastagság növekedésének hatására megváltozik a diszperziós görbe alakja, jelezvén az összetett konvekció fellépését. Az első rendszerben, melyet már a 3.1.1–3.1.3. részekben is behatóan tanulmányoztunk, a 3.22. ábrán látható módon az 1 milliméteres cellavastagsághoz képest jelentősen megnőtt a maximális növekedési együttható, míg a maximális hullámszám szinte változatlan maradt, ami – lévén ezek a mennyiségek az egyszerű konvekcióval is szoros összefüggésbe hozhatók – megfelel a 3.10. és a 3.11. ábrákon található cellavastagság-függés vizsgálatok kiterjesztésének is. A három ábrát egymással összevetve érvényesülni látszanak a karakterisztikus mennyiségek korábban feltárt tendenciái.

Tovább növelve a kiindulási koncentrációkat, a 3.8. táblázat alsó sorában jellemzett rendszerrel folytatva, megállapítottuk, hogy a nagyobb reaktánskoncentráció nagyobb sta-

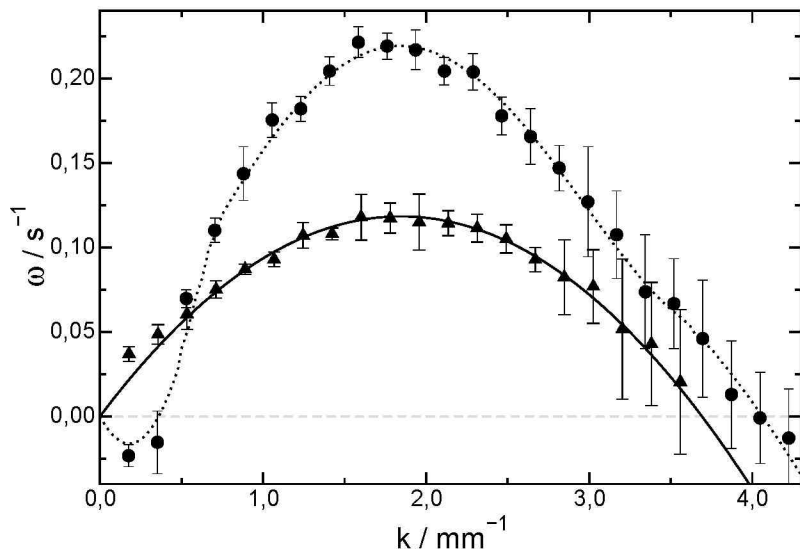
3.8. táblázat. Reaktánsanyag-összetételek mmol/dm³-ben

[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvrös]
5,00	20,00	1,00	0,57
6,25	25,00	1,00	0,57

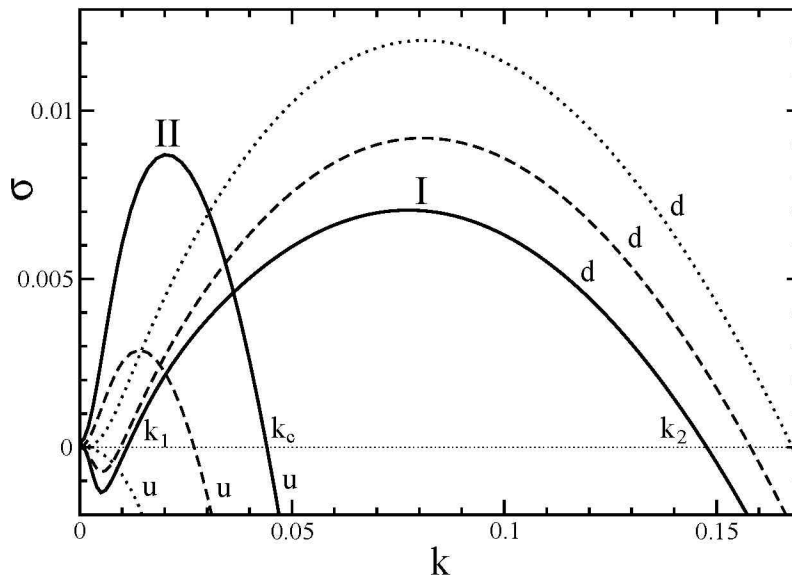


3.22. ábra. Egyszerű ($\blacktriangle$, $a = 1,04$ mm) és multikomponens ($\bullet$, $a = 2,05$ mm) konvekció. $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00$ mmol/dm³.

bilitáshoz vezet a kishullámszámú tartományban, köszönhetően az erőteljesebb frontmenti felmelegedés okozta sűrűségcsökkenésnek. A nagyobb kiindulási koncentrációk egyben jelentősebb izoterm sűrűségkülönbséget is indukálnak növelve ezzel a maximális és a marginális hullámszámot, valamint a maximális növekedési együtthatót (ld. 3.23. ábra), ami egyúttal kiterjeszti a 3.1.4. részben megfogalmazott – egyszerű konvekcióra érvényes – tendenciát is.



3.23. ábra. Egyszerű ($\blacktriangle$, $a = 1,04$ mm) és multikomponens ($\bullet$, $a = 2,05$ mm) konvekció. $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 6,25$ mmol/dm³.



3.24. ábra. Az összetett konvekció elméleti diszperziós görbéi. A lefelé haladó frontokat (d), míg a felfelé haladókat (u) jelöli. A pontozott vonal ($\gamma_T' = -1$) az egyszerű konvekciót, a szaggatott ($\gamma_T' = -2$) illetve folytonos vonal ($\gamma_T' = -3$) pedig a multikomponens konvekciót ábrázolja [66].

Az összetett konvekció kísérleti vizsgálatát a De Wit csoporttal rendszeresen konzultálva végeztük, melynek eredményeként sikerült a jelenség, empirikus eredményekkel minőségi egyezésben lévő, első elméleti leírását megadni. A Darcy-törvényen alapuló a teljes frontot, valamint a hőfejlődést és a hővezetést figyelembe vevő, ugyanakkor a környezetnek történő hőleadást nem tartalmazó modellel számított $(\sigma - k)$ dimenziómentes diszperziós görbék a 3.24. ábrán kerülnek bemutatásra. Jól látható, ahogy az egyre kisebb dimenziómentes termikus expanziós koefficiens ($\gamma_T' = \Delta\rho_T/\Delta\rho_c$) hatására az egyszerű konvekcióból a multikomponens konvekció tartományába lépünk át. A felfelé haladó front egyre nagyobb mértékben veszti el stabilitását, miközben az ellentétes irányban fokozódó stabilizáció jelenik meg a kishullámszámú tartományban, egyezően kísérleti eredményeinkkel. Jelentős eltérés azonban – összehasonlítva a 3.22–3.24. ábrákat – az elmélet és a kísérlet között a maximális növekedési együttható ellentétes változása a lefelé haladó front esetében. Ennek oka, hogy a modellből hiányzik a környezet hőelvonásának figyelembe vétele. Ha nincs megfelelő hőmérséklet-csökkenés a front mögötti termékelegyen, azaz a hő csak a rendszeren belül diffundál, onnan nem távozik, akkor annak sűrűsége sem tud kellő mértékben közelíteni az izoterm terméksűrűség értékéhez, miként a front feletti oldattömb sem tud olyan jelentős hatással lenni a mintázatképződésre. Az egyszerű konvekció esetéhez képest tehát a modellben az instabilitás tartománya csökken, szemben a kísérletileg tapasztalt növekedéssel.

4. fejezet

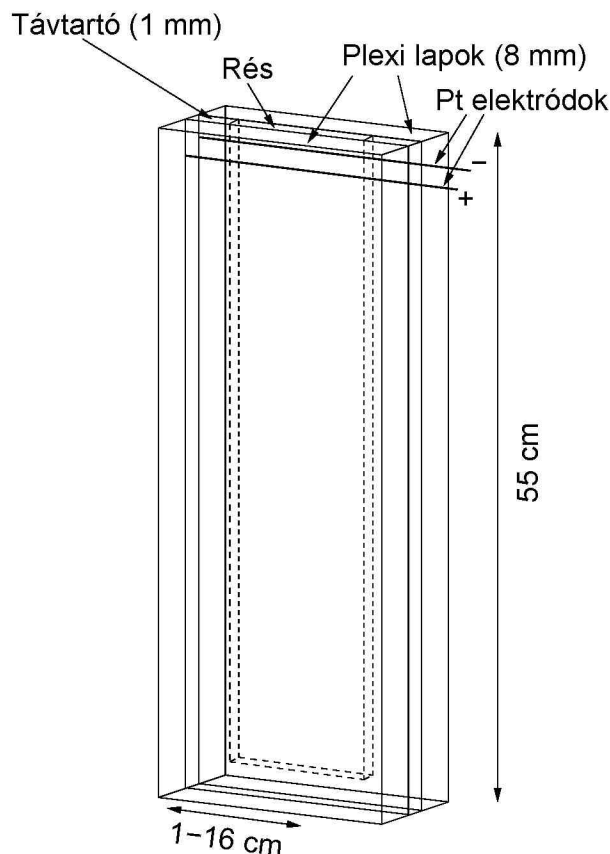
A nemlineáris tartomány vizsgálata

A mintázatképződés kezdeti szakaszában a perturbált instabil síkfronton a különféle hullámhosszú elemi módusok exponenciálisan változó mértékben járulnak hozzá a változó frontalakhoz: egymástól függetlenül nőnek, vagy csökkennek. A haladó fronton a leginstabilabb módus hullámhosszának megfelelő, állandó cellaszámú és egyre nagyobb amplitúdójú mintázat alakul ki, ezért a lineáris tartományban ezen mintázat egy időben állandó diszperziós görbével jellemezhető. A reakciófront haladását hosszabb távon követve azonban az eddigiektől minőségileg eltérő jelenségeket figyelhetünk meg, melyek jelzik, hogy a kezdeti linearitás a későbbiekben már nem érvényesül. Ebben a fejezetben a mintázatképződés ezen, a front indításától időben és térben is távoli, nemlineáris tartományával foglalkozunk.

4.1. Egyszerű konvekció

Ebben a részben, az egyszerű konvekció indukálta mintázatképződés hosszútávú alakulásának vizsgálatakor, olyan rendszerek kerülnek tárgyalásra, melyekben csak a lefelé haladó front veszti el stabilitását. A reakciófrontokat a nemlineáris tartomány tanulmányozásának keretében lényegesen hosszabb ideig követtük, mint korábban. Míg a mintázatképződés kezdeti alakulását a frontindítás helyétől mért tipikusan 5-15 mm, addig a frontalak hosszútávú viselkedését 100-120 milliméteres távolságig követtük nyomon, amihez a 4.1. ábrán bemutatott Hele-Shaw cellát használtuk.

A nemlineáris tartományt vizsgálva eltérően a korábbiaktól, ahol csak a karakterisztikus hullámhossznak megfelelő cellás szerkezet amplitúdói változtak, minden esetben először azt tapasztaltuk, hogy a gyorsabban növekvő cellák a lassabbakat közrezárva, azokat egyre összébb szorítva terülnek szét a fronton. A jelenség részletes tanulmányozásának céljából a Hele-Shaw cella szélességét változtatva követtük nyomon a 4.1. táblázatban ismertetett összetételű rendszerek viselkedését. Ennek keretében először a legkisebb koncentrációjú kiindulási elegyben lejátszódó mintázatképződést kísértük figyelemmel. A



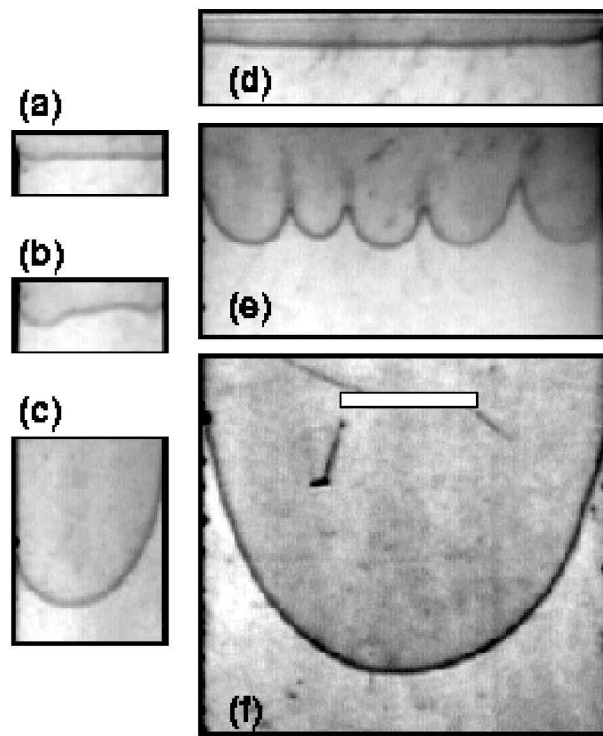
4.1. ábra. A konvektív instabilitás jelenségének hosszútávú alakulásához használt Hele-Shaw cella vázlatos rajza.

kísérletekről készült képeken (ld. 4.2. ábra) jól megfigyelhető az instabil frontokat ért indításkori perturbáció fokozatos erősödése, továbbá, hogy a cellaszámcsökkenés idővel mindkét rendszerben egyetlen cellát eredményez. A látottak kvantitatív leírása azonban ennél sokkal többet mond.

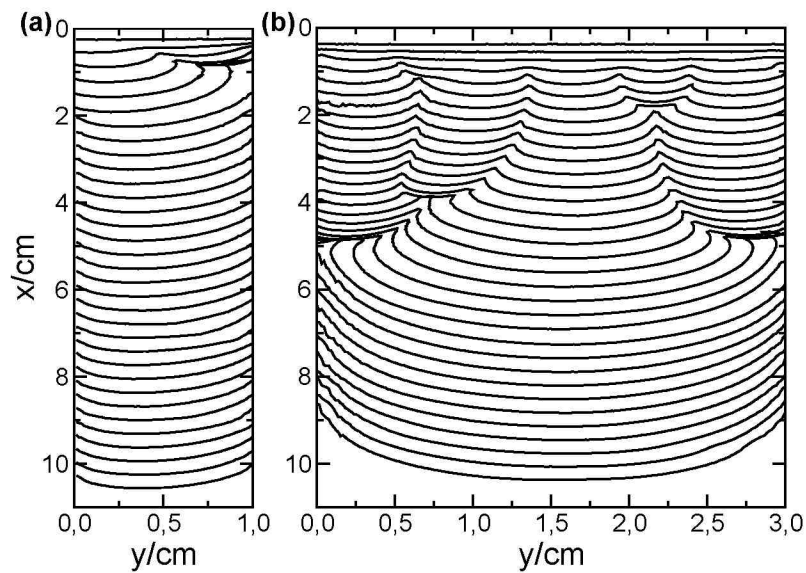
A frontindítást követően a 4.3. ábrán az 1,0 cm szélességű cellában két cella megjelenését figyelhetjük meg, ami jó összhangban van a 3.1.4. részben kapott eredményeinkkel. A korábbiakban tanulmányozott, azonos reaktánskoncentrációjú, a kongóvörös és a nátrium-hidroxid mennyiségére nézve azonban kissé eltérő rendszerben a karakterisztikus hullámszám $k_m = 1,36 \text{ mm}^{-1}$ -nek adódott, mely a $\lambda_m = 2\pi/k_m$ képlet alapján $\lambda_m = 4,61$ milliméteres átlagos hullámhossznak felel meg, ami az 1,0 cm-es cellaszélesség közel fele,

4.1. táblázat. Reaktánsselegy-összetételek mmol/dm³-ben

[K ₂ S ₄ O ₆]	[NaClO ₂]	[NaOH]	[Kongóvörös]
2,50 – 6,25	10,00 – 30,00	1,50	0,29
([NaClO ₂] ₀ /[K ₂ S ₄ O ₆] ₀ = 4)			



4.2. ábra. Képek egy lefelé haladó frontról 1 cm széles cellában, az indítás utáni: 20 s, 48 s, 320 s elteltével (a)-(c), valamint 3 cm széles cellában, az indítás utáni: 40 s, 200 s, 1200 s elteltével (d)-(f). A fehér vonal 1 cm-t jelöl és $[K_2S_4O_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$. A sötétebb tartomány a termék-, a világosabb a reaktánsanyag felel meg [67].



4.3. ábra. A lefelé haladó fronton létrejövő mintázat hosszútávú változása. Az egyes frontpozíciók között eltelt idő $\Delta t = 40 \text{ s}$. Az egyes cellaszélességek: 1,0 cm (a) és 3,0 cm (b), valamint $[K_2S_4O_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$ [67].

azaz kezdetben két cella alakul ki. Hasonlóan jó egyezést találunk a 3,0 cm-es szélességű cella esetén is, mivel ebben a rendszerben a frontindítást követően 5-6 cella kifejlődése tapasztalható (ld. 4.3. b ábra). Hosszabb távon azonban a két eset között eltérések figyelhetők meg: az 1,0 cm cellaszélességnél kialakult mintázat amplitúdója kisebb, a cella aszimmetrikus, továbbá, hogy a végső stabil, időben állandó frontalak eléréséhez lényegesen kevesebb idő is elegendő.

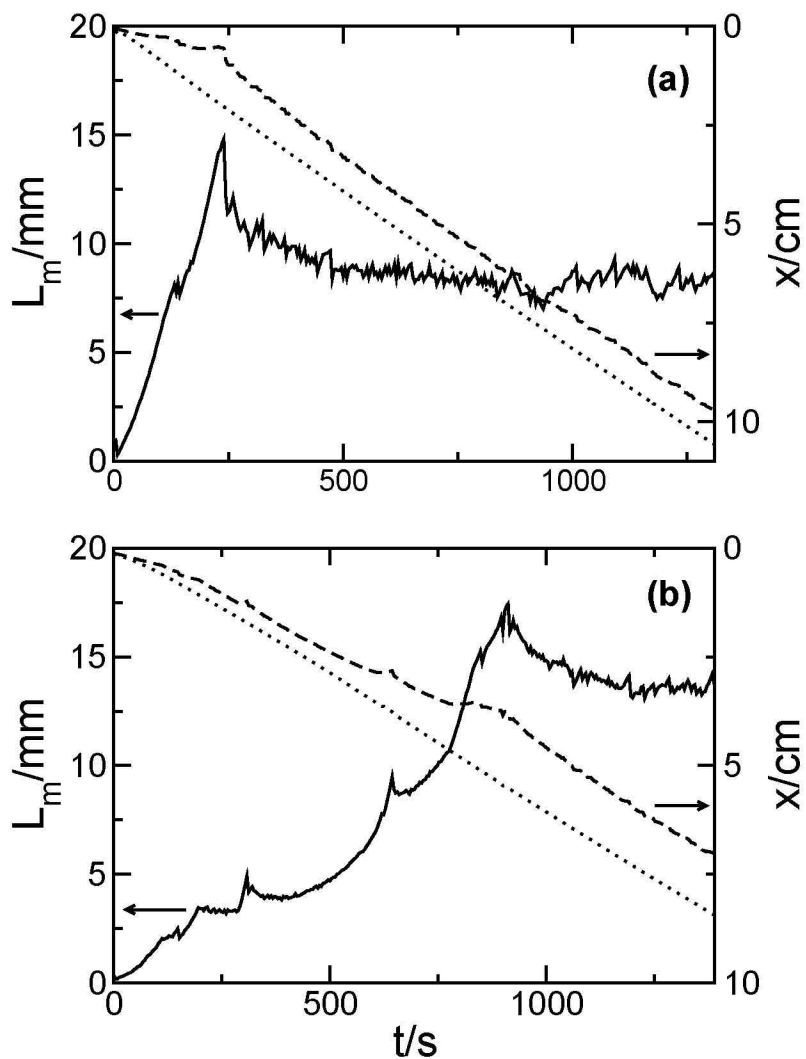
Mindezek kvantitatív jellemzésének, valamint a kísérletek és elméleti modellek összehasonlításának céljából két, az eddigiekben nem szereplő mennyiséget használtunk. Frontamplitúdónak (L_m) nevezzük a front haladási irányában, a reakciófront legelőrehaladottabb és leglemaradottabb része közt mért távolságot, melyet a hidrodinamikában, két egymásba hatoló nemelegyedő folyadéknál keveredési távolságnak neveznek [68]. A másik, mintázatképződést kvantitatíven jellemző mennyiség az $\langle n \rangle$ átlagos hullámszám, melyet az alábbi

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N i |c_i|^2}{\sum_{i=1}^N |c_i|^2} \quad (4.1)$$

képlettel számítottunk ki, melyben c_i az i -edik elemi módushoz tartozó Fourier-együttható értéke. Vizsgálataink során mindvégig $N = 60$ módust vettünk figyelembe, ami mellett eredményeink függetlenek voltak N nagyságától. Mindkét mennyiséget a kísérletekről készült képek alapján meghatározott frontpozíciókból számítottuk. E két kvantitatív jellemző mellett, a korábbiakkal egyező módon, a nulla módus pozíciójának időegység alatti helyváltoztatásából az egyes frontsebességeket is meghatároztuk, melyek értékei a 4.2. táblázatban kerülnek bemutatásra. Az adatok tanulsága szerint a keskeny és hosszú cellákban haladó frontok sebessége nagyobb, mint az egyszerű reakció-diffúzió frontoké [51], jelezvén a konvekció okozta nagyobb frontmenti keveredést.

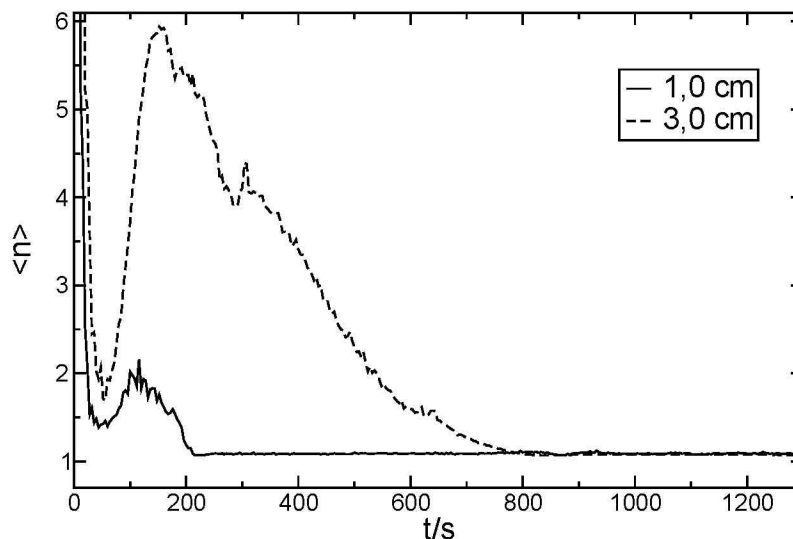
4.2. táblázat. Különböző cellaszélességekhez tartozó frontsebességek: (a) $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$, (b) $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mmol/dm}^3$, (c) $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00 \text{ mmol/dm}^3$. A felső index A az aszimmetrikus, S a szimmetrikus végső frontalakokra vonatkozó értékeket jelöli. A többi esetben időben állandó végső frontalak nem volt megfigyelhető [67].

cellaszélesség	Frontsebesség mm s^{-1} -ben		
	a	b	c
1,0 cm	$0,082 \pm 0,004^A$	$0,138 \pm 0,005^A$	$0,173 \pm 0,006^A$
2,0 cm	$0,083 \pm 0,006^A$	$0,143 \pm 0,014$	$0,175 \pm 0,008$
3,0 cm	$0,087 \pm 0,002^S$	$0,179 \pm 0,012$	$0,209 \pm 0,029$



4.4. ábra. A frontamplitúdók (—), valamint a front legelőrehaladottabb ($\cdots$) és a leglemaradottabb (---) részének pozíciói az idő függvényében. A Hele-Shaw cella szélessége: (a) 1,0 cm; (b) 3,0 cm; $[K_2S_4O_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$ [67].

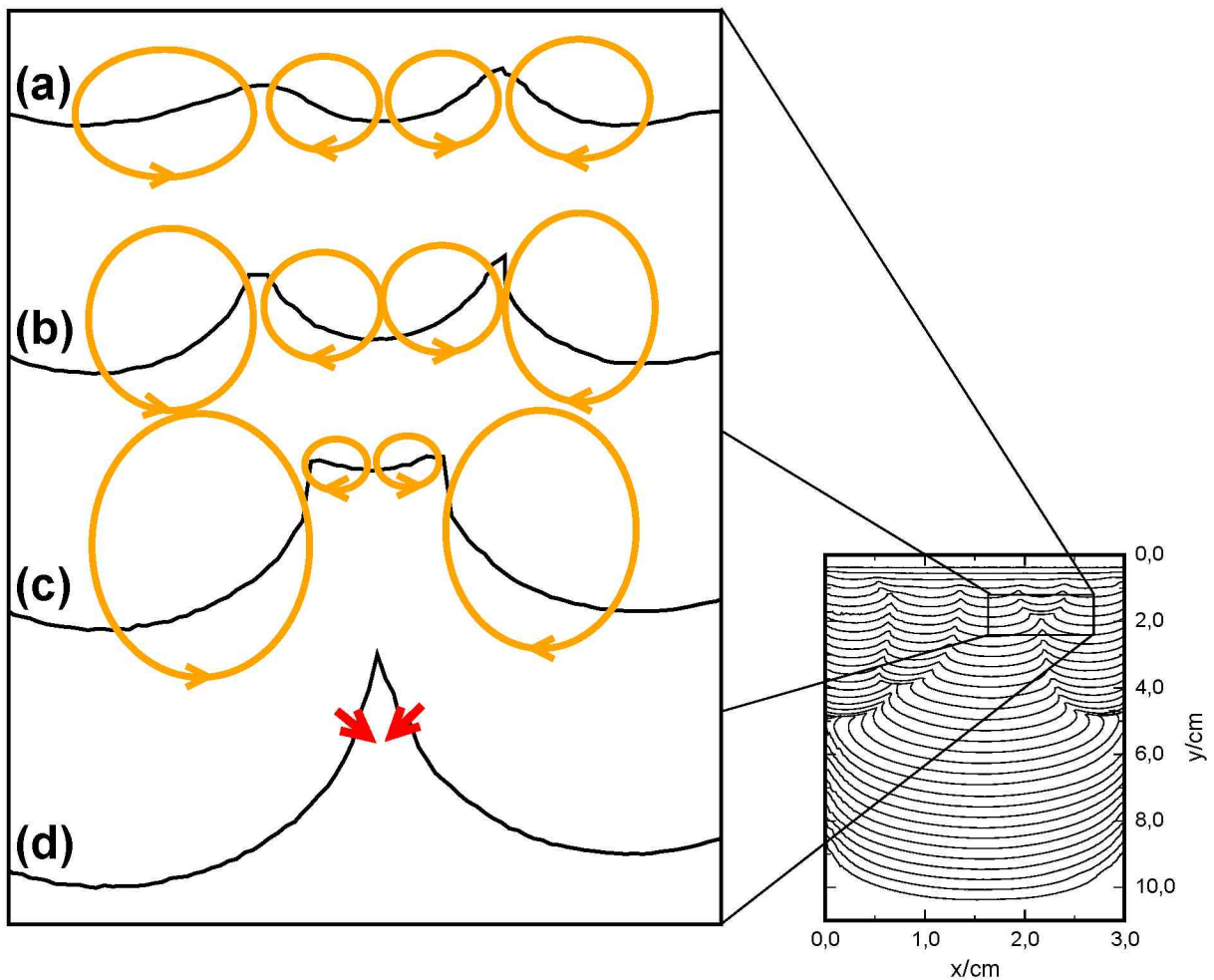
A frontamplitúdó időbeli változását a 4.4. ábrán nyomon követhetjük jól megfigyelhető a mintázatképződés alakulása. Az ábra felső részén a folytonos vonalat, mely a pontozott vonallal jelölt előrehaladó és a szaggatottal jelzett lemaradó frontrészek különbségét mutatja, követve látható, ahogy az 1,0 cm szélességű cellában nulláról indulva fokozatosan nő a távolság a front legelőrehaladottabb és leglemaradottabb részei között, majd egy maximumon átjutva, ami az egyik cella eltűnésének pillanatára esik, a frontamplitúdó egy állandó értékre csökken, jelezve a stabil, időben állandó mintázat létrejöttét. Hasonló, ám a végső stacionárius frontalakot lassabban elérő folyamat figyelhető meg az ábra alsó részén. A frontamplitúdó szintén nulláról indulva fokozatosan nő, miközben a cellaszám lépcsőzetes csökkenése mellett, több lokális maximumon is áthaladva éri el állandó értékét.



4.5. ábra. Az átlagos hullámszám időbeli alakulása ($[K_2S_4O_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$). Az egyes cellaszélesség értékek az ábra jelmagyarázatában találhatók [67].

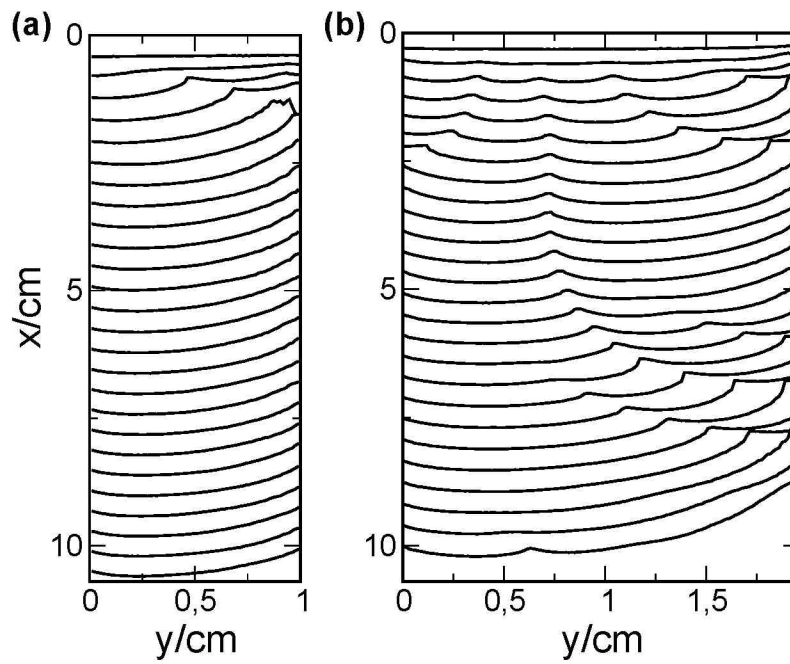
Az átlagos hullámszám időbeli alakulása, mely a 4.5. ábrán kerül bemutatásra, is jól illusztrálja a különböző szélességű Hele-Shaw cellákban végbemenő folyamatokat. A front indítását követően az átlagos cellaszám mindkét esetben a perturbált síkfront a zajos, kis hullámhosszú, nagy cellaszámú értékről, hirtelen a kiértékelhető tartományba érve lecsökken, majd közel azonos időben felveszi a lineáris tartomány karakterisztikus hullámszámának megfelelő értéket, és végül eltérő ütemben, 200 s illetve 880 s elteltével beáll mindkét rendszerben az $\langle n \rangle = 1,08 \pm 0,01$ érték, ami az egy cellából álló stabil frontalak létét mutatja.

A cellaszámcsökkenés lépéseit a 4.6. ábrán követve látható, ahogy a termék- és a reaktánsselegy sűrűségkülönbségének hatására az előrehaladó és a lemaradó frontszakaszok között egyre nagyobb távolság alakul ki. Az átlagos hullámszám változatlansága mellett az addig nagyjából hullámalakot formáló front jellege kezd megváltozni. A különböző hullámhosszúságú frontszakaszok mentén eltérő nagyságú közegmozgás jön létre. Az ábra (a) részén megfigyelhető, ahogy a nagyobb hullámhosszú frontszegmensek mentén jelentősebb az áramlás, mint a köztük elhelyezkedő kisebb hullámszámú szegmensnél. A cellák azonban e szakaszban még képesek egymás visszaszorítása nélkül növekedni a (b) frontpozíción látható módon; az egyre nagyobb mértékű közegmozgás miatt továbbra is növekszik az előrehaladó és a lemaradó frontszakaszok közötti távolság. A nagyobb méretű cellák mentén az áramlás mértéke azonban egyre inkább meghaladja az általuk közrezárt kisebb cellához tartozó közegmozgás mértékét. A reakciófront haladása közepén a két oldalról keltett, felfelé irányuló áramlás következtében fokozatosan lassul, a közrezárt cella amplitúdója egyre inkább csökken, a lemaradó és előrehaladó részek közti távolság nő, s kialakul a (c)-vel jelölt frontszerkezet. A két nagyamplitúdójú cella végül teljesen



4.6. ábra. A cellaszám csökkenés menete. Az egyes frontpozíciók a 4.3. ábra (b) részének méretarányosan kinagyított részletéből származnak. A narancssárga ellipszisek a közegmozgást megjelenítő konvekciós gyűrűket, a piros nyilak a front egy adott szakaszának haladási irányát jelölik.

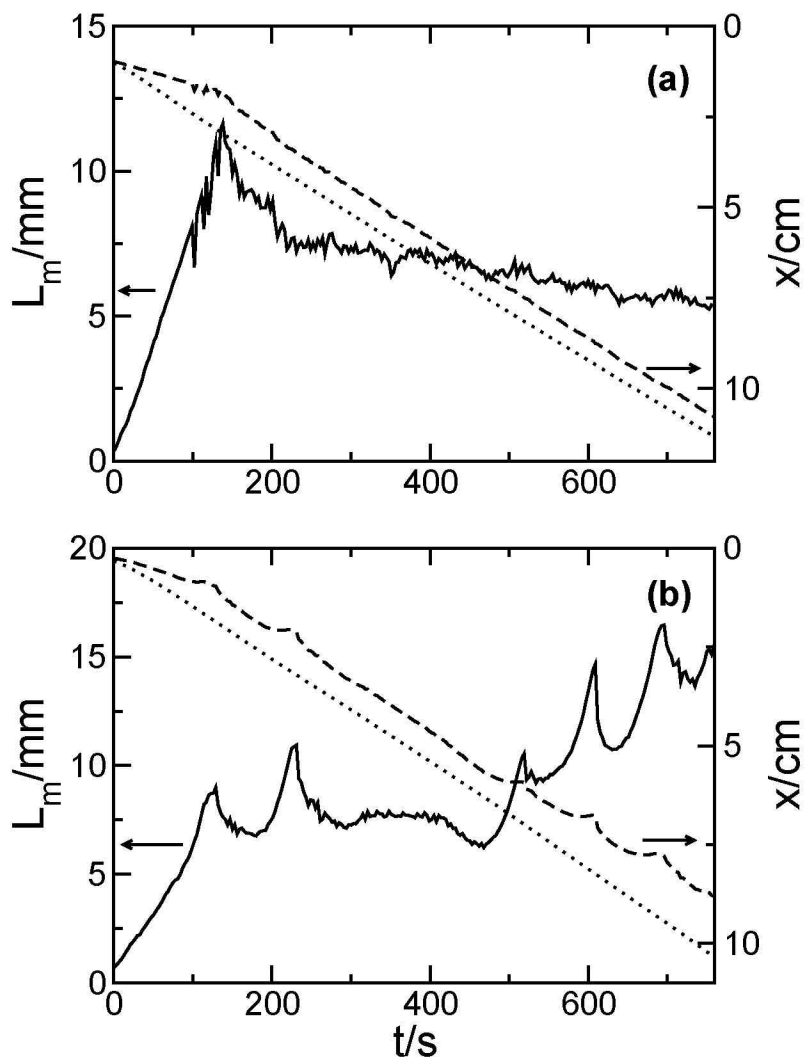
összeszorítja a közrefogott, egyre csökkenő amplitúdójú cellát, s a front rajzolata a (d) alaknak megfelelő formát ölti. A cellaszám eggyel csökken, miközben a visszaszorított cella helyén mély betüremkedés marad, aminek hossza a kétoldról összezáródó frontnak köszönhetően gyorsan lerövidül, amit a (d) frontalakon az egymással szembe mutató piros nyilak szimbolizálnak. A cellaszámcsökkenés azonban ezzel még nem ér véget. A cellák továbbra sem egyforma méretűek, jelezvén a továbbra is fennálló frontmenti közegmozgás nagyságának inhomogenitását, ami az előbbieken leírt cellaszám-csökkenési folyamat megismétlődéséhez vezet. A cellaszám egészen addig csökken, míg a reakcióedényben végül csupán egyetlen cella marad. A folyamat során az előrehaladó rész sebessége állandó, míg a lemaradó rész helyének időbeli változása a cellaszám-csökkenés fázisától függ: a kisamplitúdójú cella visszaszorulásának szakaszában lassabb, majd a keletkező befűződés lerövidülésekor gyorsabb, miként az a 4.4. ábrán is bemutatásra került.



4.7. ábra. A mintázatképződés hosszútávú alakulása a $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mmol/dm}^3$ rendszerben. Az egyes frontprofilok 30 másodpercenként követik egymást. Az egyes cellaszélességek: 1,0 cm (a) és 2,0 cm (b).

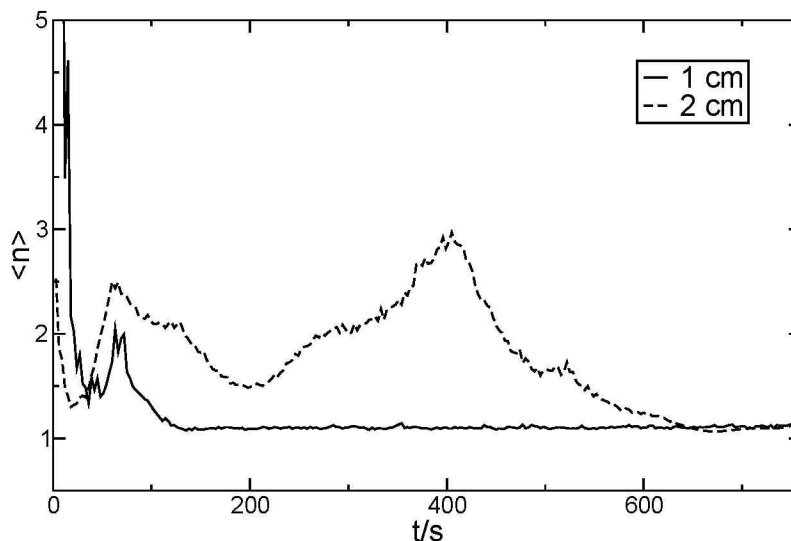
A kiindulási koncentrációt növelve a mintázatképződés alakulásának hasonlóságát tapasztaltuk az 1,0 cm-es cellaszélességnél. A $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mmol/dm}^3$ -es rendszerben, nagyobb frontsebesség és sűrűségkülönbség mellett, ugyancsak egy cellából álló stabil, időben állandó frontalak kifejlődését figyeltük meg, annak kialakulásához azonban kevesebb időre volt szükség, mint az előzőekben. A 4.7. ábra frontpozícióira tekintve is megfigyelhető a cellás szerkezet gyorsabb ütemű kialakulása. Az ábrán alig észrevehetően, de látható, hogy a lineáris tartomány cellaszáma kettőnél nagyobb, ami egyezésben áll a 3.1.4. részben kapott $k_m = 1,59 \text{ mm}^{-1}$ karakterisztikus hullámszámnak megfelelő 2,5-es cellaszámmal. A mintázatképződés további alakulása is gyorsabb, hiszen míg a $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 2,50 \text{ mmol/dm}^3$ -es rendszerben 200 s, addig e rendszerben csupán 120 s is elegendő volt a szintén aszimmetrikus, időben állandó, stabil frontalak kialakulásához, ahogy ez a 4.8. (a) ábrán a frontamplitúdó időbeli alakulásában is megmutatkozik.

Szélesebb Hele-Shaw cellában figyelve a mintázatképződés kezdeti alakulását továbbra is az előbbiekben tárgyalt hasonlóságok mutatkoznak meg. A perturbált síkfront instabilitása a karakterisztikus hullámhosszból adódó 5 cella megjelenésével járt. Hosszabb távon azonban a korábbiakban nem tapasztalt ingadozás figyelhető meg a cellaszámban, mely a fronton keletkező befűződés következménye. A 4.8. (b) ábrán jól nyomon követhető ahogy a frontamplitúdó fokozatosan emelkedik, aztán egy kisebb és egy nagyobb lokális maximumon halad át, miközben a cellaszám előbb eggyel, majd kettővel csökken, és a 300



4.8. ábra. A frontamplitúdók (—), valamint a front legelőrehaladottabb (···) és a leglemaradottabb (---) részének pozíciói az idő függvényében. A Hele-Shaw cella szélessége: (a) 1,0 cm; (b) 2,0 cm. $[K_2S_4O_6]_0 = 3,75 \text{ mmol/dm}^3$

s környékén stabilnak tűnő kétcellás frontalak megjelenésénél állandó értéket vesz fel. A létrejött frontalak azonban nem stabil, mert a változások 100 s elteltével folytatódnak, a frontamplitúdó csökkenni kezd, jelezvén, hogy a fronton egy új cella van megjelenőben. A létrejött háromcellás struktúra viszont nem stabil, a cellaszám ismét csökkenésnek indul, amit a frontamplitúdó növekedése kísér. A kétcellás szerkezet azonban nem valósul meg, mivel a harmadik cella eltűnésével egyidőben egy újabb cella jelenik meg, így 520 s körül csak egy kisebb maximumon halad át a frontamplitúdó, mialatt a cellaszám gyakorlatilag nem változik. A cellaszám azonban tovább csökken, előbb kettőre, majd egyre. Az egycellás struktúra az előzőekben tapasztaltaktól eltérően viszont nem stabil, felhasad. A frontamplitúdó most is szépen tükrözi a 2,0 cm cellaszélességű Hele-Shaw cellában zajló



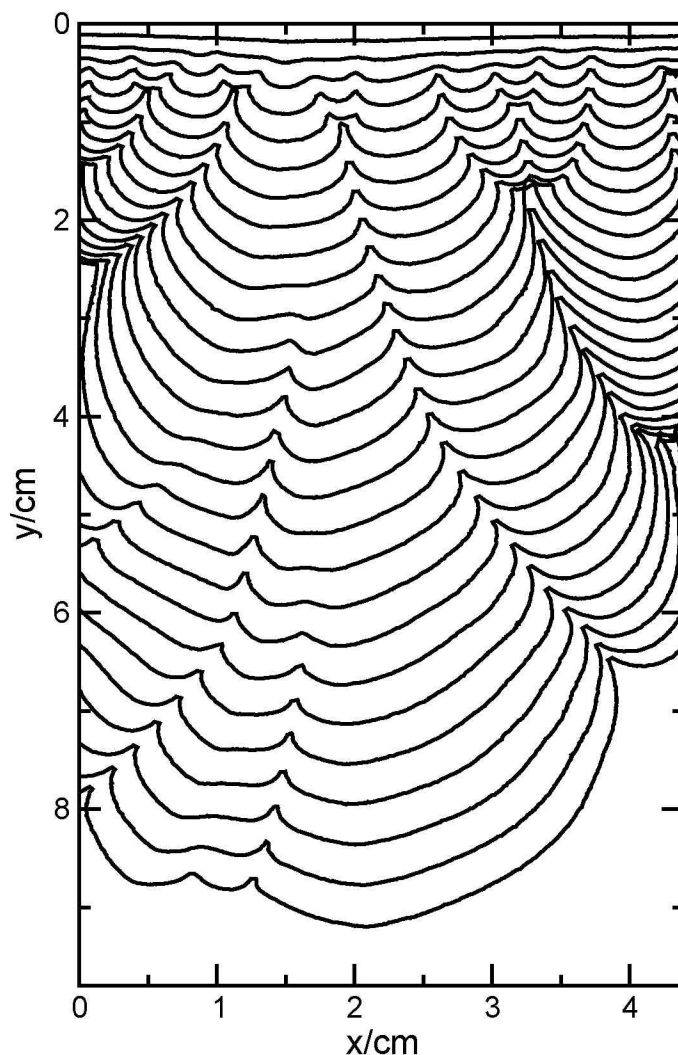
4.9. ábra. Az átlagos hullámszám időbeli alakulása ($[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 3,75 \text{ mmol/dm}^3$). Az egyes cellaszélesség értékek az ábra jelmagyarázatában találhatók.

folyamatokat. Értéke a cellaszám csökkenés hatására két csúcson áthaladva fokozatosan emelkedik, de végül nem állapodik meg, jelezve a létrejött egycellás struktúra instabilitását.

Az átlagos hullámszám az 1,0 cm-es cellaszélesség esetén a front indítása után sokkal kettő körüli értéket vesz fel (ld. 4.9. ábra), majd fokozatosan beáll a stabil, egycellás frontalaknak megfelelő $\langle n \rangle = 1,11 \pm 0,01$ szintre. A 2,0 centiméteres Hele-Shaw cellában megfigyelt mintázatképződés menete ezzel szemben ettől eltérően alakul; az átlagos hullámszám nem veszi fel a lineáris tartomány cellaszámának megfelelő értékeket. Mindez akkor következhet be, ha egy frontpozíció alakját alapvetően egy nagyhullámhosszú módus határozza meg, ugyanis ekkor az annál sokkalta kisebb hullámhosszú módusok hatása a Fourier-amplitúdók négyzetes összegzéséből következően alig jelenik meg a 4.1. képlettel számolt átlagos hullámszám értékében.

A mintázatképződésről készült kifelbontású képeken¹ a kezdeti zaj okozta egész front-hosszra kiterjedő görbületek jobban látszódnak, mint a lineáris tartomány karakterisztikus frontszerkezete (ld. 4.7. (b) ábra második frontpozícióját). A torzulás Fourier-amplitúdója a kezdetben kialakuló mintázat komponenseinek amplitúdóihoz képest olyan nagy, hogy azok az átlagos hullámszám értékét nem képesek a valós képet tükröző szintre emelni. Később, a markánsan jelen lévő két, majd három cella alkotta frontalak jól kivethető. Az átlagos hullámszám a mintázat alakulását követve változik egészen addig, míg a cellaszám közel egyre nem csökken. Ekkor ugyanis a cellafelhasadás eredményeként előálló két kisebb cella, a korábbi nagyamplitúdójú cella görbületére illeszkedve jelenik meg.

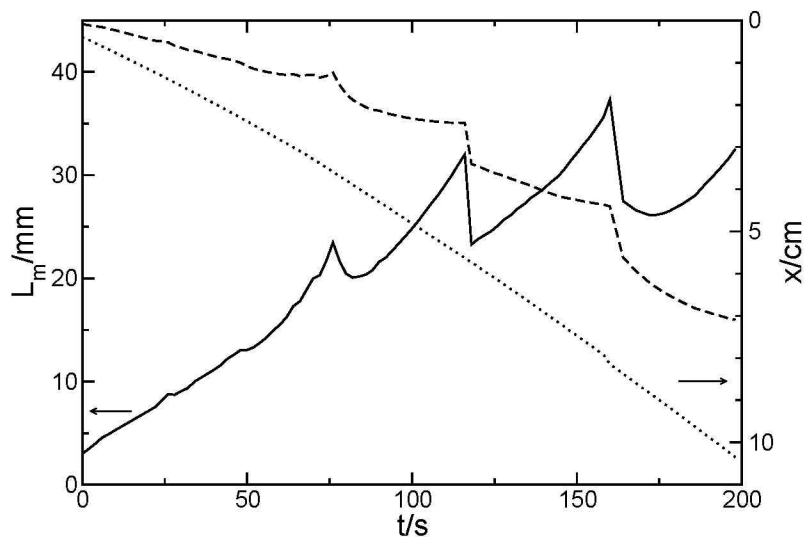
¹A hosszútávú vizsgálatoknál kb. tízszer akkora területről készítettünk felvételeket, mint a lineáris szakasz tanulmányozásakor.



4.10. ábra. A lefelé haladó fronton létrejövő mintázat hosszútávú alakulása. Az egyes frontpozíciók közt eltelt idő $\Delta t = 8$ s. A cellaszélesség 16,0 cm, melyből a megfigyelt tartomány szélessége 4,4 cm, valamint $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5,00 \text{ mmol/dm}^3$ [67].

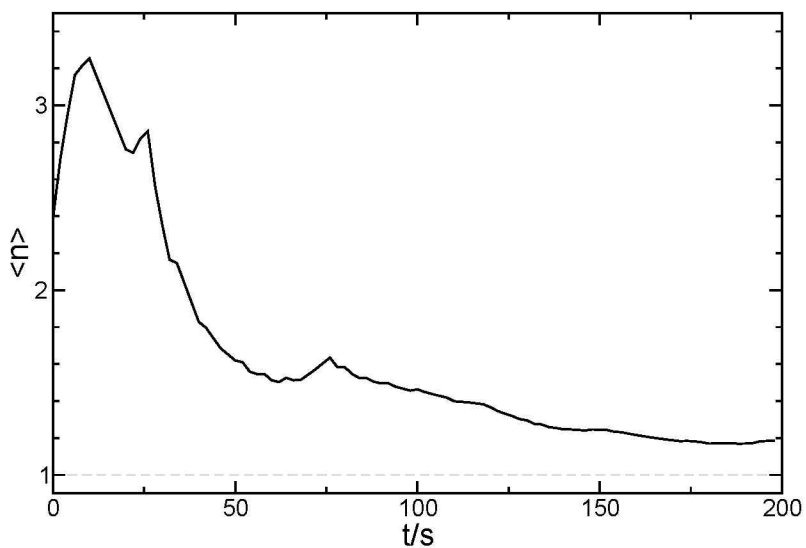
Az átlagos hullámszám enyhén megemelkedik, de a nagyhullámhosszú módus jelentős dominanciája folytán, $\langle n \rangle$ értéke az egycellás szerkezetre jellemző szinten marad.

Tovább növelve a kiindulási elegy reaktánskoncentrációit, valamint szélesebb Hele-Shaw cellában követve a mintázatképződés alakulását, az előbbieken tapasztalt viselkedés fokozódását figyeltük meg. Az indítást követő átmeneti cellaszám-csökkenés után a cellák száma növekedni kezdett, így a korábbi esetek mindegyikében létrejövő egycellás szerkezet még rövid időre sem alakulhatott ki. A 4.10. ábrán látható, hogy a kezdetben kialakuló mintázat cellaszáma a 3.1.4. részben kapott $k_m = 1,75 \text{ mm}^{-1}$ karakterisztikus hullámszámnak megfelelően 12 körül alakul, majd fokozatosan csökken. Mindez addig folytatódik, míg a megfigyelt területen a cellák száma kettőre nem esik vissza. A kisebb



4.11. ábra. A frontamplitúdók (—), valamint a front legelőrehaladottabb (···) és a leglemaradottabb (- - -) részének pozíciói az idő függvényében; $[K_2S_4O_6]_0 = 5,00 \text{ mmol/dm}^3$ [67].

görbületű cella ekkor felhasad, a cellaszám előbb háromra, majd az újonnan létrejött cellákon keletkezett befűződéseknél köszönhetően ötre emelkedik. A cellák számának növekedése itt megtorpan, majd számuk csökkenni kezd és a rendszerben nem alakul ki stabil, időben állandó mintázat, a front jellege folyamatosan változik. Mindezt jól szemlélteti a 4.11. ábra, melyen látható, hogy a frontamplitúdó értéke, összhangban az eddig tett megfigyeléseinkkel, a kezdeti emelkedés után sehol sem állandósul.



4.12. ábra. Az átlagos hullámszám időbeli alakulása ($[K_2S_4O_6]_0 = 5,00 \text{ mmol/dm}^3$). A szaggatott vonal az egycellás, időben állandó mintázathoz tartozó átlagos hullámszám értékét jelöli [67].

Az átlagos hullámszám 4.12. ábrán látható alakulása jól mutatja, hogy a kezdetben kialakuló cellás mintázat hullámkomponenseinek Fourier-együtthatói a nagyhullámhosszú torzulás miatt alig érvényesülnek az amplitúdók négyzetes összegzésében. Az átlagos hullámszám nagysága így mindvégig elmarad a frontpozíciók alapján várhatótól, értéke azonban, jelezvén a mintázat állandó változását, a cellák eltűnésének és megjelenésének folytonos ismétlődését, nem stabilizálódik az egy cellából álló végső frontalaknak megfelelő $\langle n \rangle \approx 1$ körüli szinten.

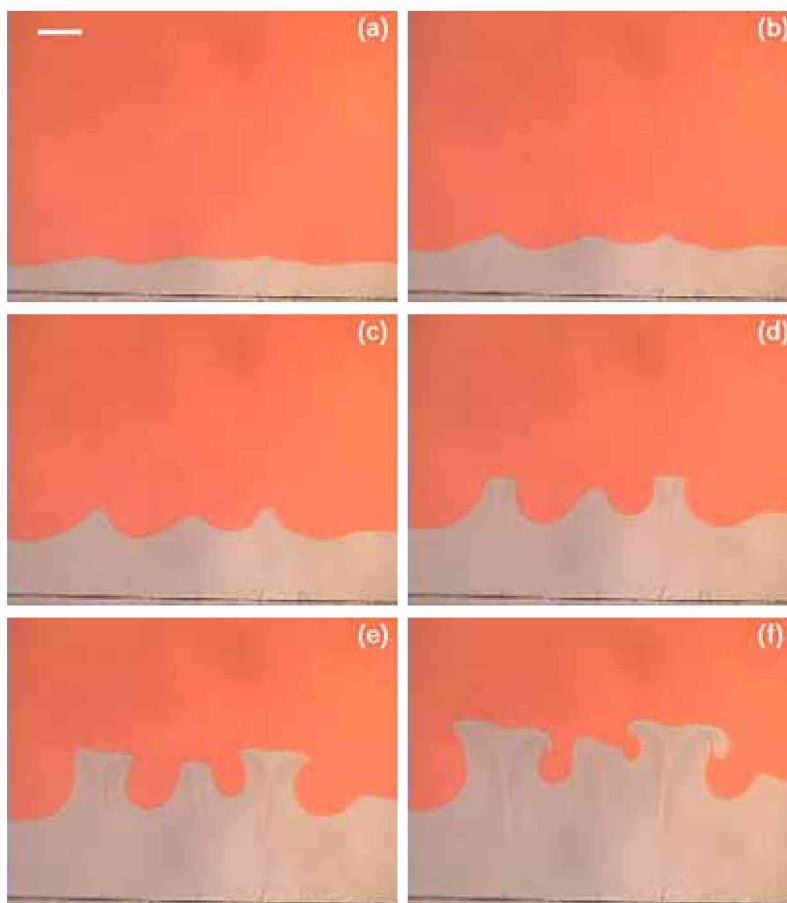
A kísérletileg megfigyelt mintázatképződést az azt leíró mennyiségekkel összevetve megállapíthatjuk, hogy a nemlineáris tartomány kvantitatív jellemzésére önmagában csak a frontamplitúdó használható. Az átlagos hullámszám alkalmazása nagy körütekintést igényel, mivel annak számítása a nagyhullámhosszú kezdeti zajokra meglehetősen érzékeny.

4.2. Összetett konvekció

Összetett konvekció esetén a felszabaduló reakcióhő okozta lokális felmelegedés miatt a front közelében sűrűségcsökkenés tapasztalható, aminek mértéke megfelelő körülmények között meghaladhatja a termék- és a reaktánsselegy izoterm sűrűségkülönbségét. Ilyen esetben a felfelé haladó reakciófront is elveszti stabilitását, ami diszperziós görbével kvantitatíven jellemezhető.

Hosszú távon, a frontindítástól időben és térben távolodva azonban a kialakuló mintázat formája jelentősen eltér a lefelé haladó fronton képződő, eddig megfigyelt frontalakoktól, ahogy az a 4.13. ábrán bemutatott felvételeken jól nyomon követhető. A felfelé haladó fronton kezdetben kialakuló cellás szerkezet jellege fokozatosan megváltozik, a cellák kicsúcsosodnak, majd gombára emlékeztető alakot öltenek.

A mintázat kialakulásának kezdeti szakasza nagyban hasonlít a lefelé haladó front egyszerű konvekció indukálta stabilitásvesztésének korai tartományára: a cellás szerkezet mindkét esetben mennyiségileg jellemezhető diszperziós görbék segítségével. A 4.14. ábra legalsó (A) frontpozíciójának külső megjelenése épp olyan, mint a 4.10. ábrán a frontindítást követő néhány frontalaké. Az összetett konvekciónak köszönhetően azonban a mintázatképződés másképp alakul. A kétdimenziós reakcióedényben a 4.14. ábra (A) frontpozícióján piros nyilakkal jelölt irányokban terjed a felszabaduló reakcióhő, ami a görbült frontalaknak köszönhetően nem egyenletesen oszlik el az előrehaladó frontszakasz előtt és után, ezért a reakciófront alatti, eleve magasabb hőmérsékletű termékelegy, az előrehaladó szegmenst követően a görbület nagyságával arányosan egyre melegebb, mint a felette elhelyezkedő reaktánsselegy. Ennek megfelelően az előrehaladó frontszegmens mögötti oldatrész sűrűsége a görbület növekedésével egyre inkább csökken, ami a frontszakasz fokozottabb destabilizációját okozza. A szegmens ennek hatására tovább csúcsosodik, a

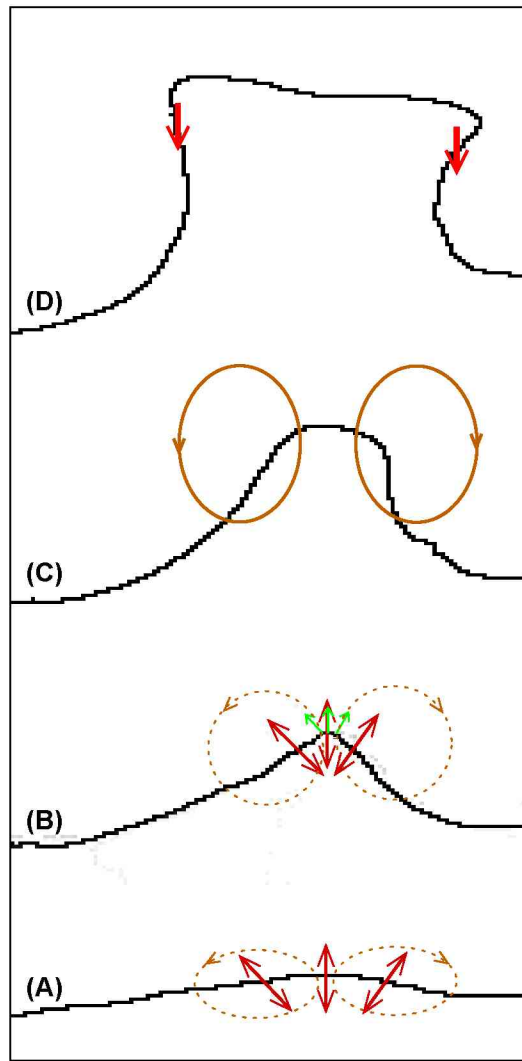


4.13. ábra. Mintázatképződés a nemlineáris tartományban felfelé haladó reakciófront esetén. Az egyes kiindulási koncentrációk: $[K_2S_4O_6]_0 = 7,5 \text{ mmol/dm}^3$, $[NaClO_2]_0 = 30,0 \text{ mmol/dm}^3$, $[NaOH]_0 = 25,0 \text{ mmol/dm}^3$. A felvételek rögzítése közt eltelt idő: $\Delta t = 60 \text{ s}$. A fehér vonal 1 cm-nek felel meg, a reaktánskegység piros, a termékegység kék színű, a cellavastagság 1,04 mm [65].

görbület nő, a folyamat tehát önmagát erősítve, az eddig megszokottaktól eltérő jellegű mintázatot eredményez.

A front előrehaladó részeinek kicsúcsosodása azonban csak addig folytatódik, amíg a görbület növekedése miatt az autokatalizátor fluxusa a szegmens hegyén jelentősen le nem csökken (ld. 4.14. ábra **(B)** frontpozícióját). A kis zöld nyilakkal jelzett fluxuscsökkenés következtében az előrehaladó frontszakasz csúcsának emelkedése némileg lassul, viszont a mellette kétoldalt elhelyezkedő szegmenstartományok – a továbbra is fennálló, önmagát erősítő destabilizációnak köszönhetően – fokozatosan felzárkóznak. A csúcs kisimul, az előre haladó frontszakasz kiszélesedik, a konvekciós gyűrűk lassan eltávolodnak egymástól, s létrejön a **(C)**-vel jelölt frontstruktúra.

A mintázatban az előrehaladó frontszakasz közepe fokozatosan lemarad, szélei behorpadnak gombaszerű képződményt eredményezve. A létrejött **(D)** frontalak azonban



4.14. ábra. Jellegzetes frontpozíciók a mintázatképződés nemlineáris tartományában felfelé haladó front és összetett konvekció esetén. A szaggatott, illetve folytonos vonalú ellipszisek a konvekciós gyűrűket, a $\downarrow$ -k a felszabaduló reakcióhő, a $\uparrow$ -k az autokatalizátor diffúziójának irányát, a $\downarrow$ -k a reaktánsanyag áramlásának irányát jelölik. A frontalakok durva rajzolata a VHS kamerával történt kisebb felbontású képrögzítés következménye.

fokozottan instabil, mivel az előrehaladó frontszakasz szélein a front mögötti, a hőleadás folytán lecsökkent sűrűségű oldattömeg a nála kisebb sűrűségű tartomány felett helyezkedik el. Az újonnan fellépő instabilitás miatt áramlás indul meg és a nagyobb sűrűségű termékelegy az ábrán piros nyilakkal jelölt módon süllyedni kezd.

5. fejezet

Összefoglalás

A folyadékfázisú rendszerekben tapasztalt, kémiai átalakulás keltette konvektív instabilitás egyike a nemlineáris dinamika intenzíven vizsgált területeinek. A jelenség megértését célzó, két évtizede a kapillárisokban és üvegcsövekben történő frontterjedés sajátosságainak tanulmányozásával indult kutatás az 1990-es évek elején már leginkább a frontmenti mintázatképződés kérdéseivel foglalkozott. A számítógépek rohamos fejlődése a konvektív instabilitás elméleti vizsgálatának felgyorsulásához vezetett, a kidolgozott modellek azonban kísérleti igazolás nélkül maradtak.

A jelenség kísérleti tanulmányozásába a klorit-tetrationát rendszer vizsgálatán keresztül kapcsolódtunk be. Az exoterm, sav által autokatalizált reakció sajátossága, hogy a frontmenti hőfelszabadulás okozta sűrűségcsökkenéssel ellentétes az összetétel-változás miatti sűrűségváltozás, így megfelelő körülmények között a rendszerben az egyszerű és az összetett konvekció okozta mintázatképződés egyaránt tanulmányozható. Ennek fényében munkánk célja a két konvekciótípus keltette mintázatképződés kezdeti és hosszútávú tartományának mennyiségi leírása, valamint ennek segítségével az egyes modellek alkalmazhatóságának megállapítása volt. Munkánk során képfeldolgozó rendszer segítségével rögzítettük a folyadékmozgást kétdimenziós formában megjelenítő Hele-Shaw cellában lejátszódó frontterjedést, majd a felvételek alapján kiszámítottuk a mintázatképződés kvantitatív jellemzőit, nyomon követtük a frontot kísérő hőeffektust, megmértük a termék- és a reaktánsanyagok izoterm sűrűségkülönbségét, továbbá bizonyos esetekben a konvekciómentes frontsebességeket is meghatároztuk.

A mintázatképződés kezdeti szakaszának mennyiségi leírásához a haladó frontról készült egymást követő felvételeken meghatároztuk az egyes frontalakokat, amiket azután Fourier-transzformáció segítségével elemi módusokra bontottunk, majd ezek amplitúdóinak időbeli változása alapján kiszámítottuk a különböző hullámszámú (k) perturbációk növekedésének ütemét (ω), megadva ezáltal a mintázat kialakulására jellemző $(\omega - k)$ diszperziós kapcsolatot. A frontokon megjelenő mintázatok rajzolatát determináló, gyorsan növekvő perturbációk növekedési együtthatóira illesztett parabola maximumaként keres-

tük meg a maximális növekedési együtthatót (ω_m) és az ahhoz tartozó maximális hullámszámot (k_m). Mindemellett a nullához közeli módusokra illesztett egyenes és az abszcissa metszéspontjaként meghatároztuk a marginális hullámszámot (k_0) is, ami elválasztja egymástól az időben erősödő perturbációkat tartalmazó instabil és a gyengülőket magában foglaló stabil hullámszámtartományt. E karakterisztikus mennyiségek segítségével kvantitatíven jellemeztük a mintázatképződés kezdeti tartományát, megadtuk a cellaorientáció, a cellavastagság, az autokatalizátor-elvonás, továbbá a frontmenti hőfejlődés miatti hőmérséklet-emelkedés okozta lokális sűrűségcsökkenés hatását, majd ezeken keresztül megállapítottuk a témában kidolgozott elméletek érvényességét és azok alkalmazhatósági körét.

Ennek keretében állandó kiindulási reaktánskoncentráció mellett, a cellaorientáció mintázatképződésre gyakorolt hatásának vizsgálata alapján megállapítást nyert, hogy a nagyfrekvenciás módusok stabilizációját nem a felületi feszültség, hanem alapvetően a diffúzió okozza, elvetve ezzel a megközelítést, mely szerint a reakciófront keltette konvektív instabilitás a nemelegyedő folyadékok határfelületi instabilitásával analóg. Megmutattuk továbbá, hogy a teljes front figyelembe vétele és a vékonyfront-közelítés egyaránt alkalmasak a határfelület mentén létrejövő sűrűségkülönbség modellezésére. A Hele-Shaw cella résvastagságának változtatásán keresztül kimutattuk, hogy míg a rendszeren belüli folyadékáramlás leírására a Navier–Stokes-egyenlet korlátozás nélkül, addig a Darcy-törvény mindössze 0,6 milliméteres cellavastagságig alkalmas. A reakciófrontot kísérő hőmérséklet-változás mérésével az ebből számított lokális sűrűségcsökkenés mintázatképződésre gyakorolt hatása is megállapítást nyert, mely szerint a környezet hőelvonásának fokozódása a konvektív instabilitás növekedéséhez vezet. Végül a fizikai paraméterek szisztematikus változtatásán túl különböző reaktánskoncentrációk mellett követtük nyomon az izoterm sűrűségkülönbség növekedésének és a frontmenti sűrűségcsökkenés fokozódásának együttes hatását is.

Az összetett konvekció megfigyelése céljából az izoterm sűrűségkülönbség értékét fokozatosan csökkentettük, illetve gyengítettük a környezet hőelvonásának hatását. Előbbit a rendszerhez adott nátrium-hidroxid koncentrációjának emelésével, utóbbit a cellavastagság növelésével értük el. A lúgkoncentráció növelésével megadtuk a lefelé haladó reakciófront stabilizálódásának, valamint az ellentétes irányban terjedő front destabilizálódásának mértékét is. Sikerült meghatároznunk a lefelé haladó front hőelvonás-gyengülésének hatására bekövetkező stabilizációjának formáját, ami a korábbiaktól eltérő módon a kis-hullámszámú komponensek növekedési együtthatóinak negatívvá válásával, illetve a maximális hullámszám körüli komponensek növekedésével jár. Ennek megfelelően a stabilizálódó mintázatképződést leíró diszperziós reláció alakja is megváltozik, a nagyhullámhosszú módusoknál minimum jelenik meg. Ezzel párhuzamosan a hőelvonás csökkenésének hatására bekövetkező destabilizációt is mennyiségileg jellemeztük, a felfelé haladó instabil

fronton megjelenő mintázat karakterisztikájának meghatározásával. További kiindulási koncentrációk mellett is elvégeztük a hőelvonás csökkenés mintázatképződésre gyakorolt hatásának vizsgálatát, melynek keretében többszörösen is alátámasztottuk a lefelé haladó front – korábbiaktól minőségileg eltérő diszperziós kapcsolattal jellemezhető – stabilizálódását.

Az egyszerű konvekció okozta mintázatképződés hosszútávú alakulásának vizsgálatát különböző cellaszélesség és kiindulási koncentrációk mellett végeztük el. A kísérletekről készült felvételsorozatok alapján két mennyiségi jellemzőt határoztunk meg: a hidrodinamikában keveredési hosszúnak nevezett frontamplitúdót valamint az átlagos hullámszámot. Előbbit a reakciófront legelőrehaladottabb és leglemaradottabb része közt a front haladási irányában mért távolságaként, utóbbit a Fourier-transzformációval komponensekre bontott frontalakok módusaihoz tartozó amplitúdók segítségével, az amplitúdók négyzetével súlyozott hullámszámösszeg és az amplitúdó-négyzetösszeg hányadosaként számítottuk ki. Ezeken túlmenően meghatároztuk a különböző szélességű cellákban haladó eltérő kiindulási koncentrációjú rendszerekben a frontsebességeket is.

Vizsgálataink során az előbbi mennyiségek segítségével nyomon követtük az aszimmetrikus és a szimmetrikus frontalakok kialakulásának folyamatát. Kimutattuk, hogy kis reaktánskoncentráció esetén a mintázatképződés folyamán az 1,0–3,0 cm-es cellaszélesség tartományban az instabil fronton a lineáris szakaszra jellemző cellaszám kialakulása után a cellaszám monoton csökken, majd végül stabil, időben állandó egycellás frontalak jön létre, melynek szerkezete a cella szélességének növekedésével párhuzamosan aszimmetrikusból szimmetrikussá válik. Kísérleti munkánk nyomán megállapítást nyert a növekvő kiindulási koncentráció stabil frontstruktúra kifejlődésére gyakorolt hatása is: töményedő rendszerekben egyre kevésbé alakul ki az egycellás végső frontalak, a kezdeti karakterisztikus hullámszámnak megfelelő cellaszámmaximum utáni szakaszban a cellák számának csökkenésével párhuzamosan újabb cellák jelentek meg a fronton. A mintázatképződés hosszútávú alakulásának tanulmányozása közben a frontamplitúdó és az átlagos hullámszám alkalmazhatóságát is vizsgáltuk. Ennek során megállapítottuk, hogy míg a frontamplitúdó jól reprezentálja a cellaszámváltozás folyamatát, addig az átlagos hullámszám a nagyamplitúdójú hullámkomponensek túlzott figyelembe vételével csak nagy körültekintés mellett alkalmazható a nemlineáris tartomány leírására.

Az összetett konvekció okozta mintázatképződés hosszútávú alakulását nyomon követve a felfelé haladó instabil reakciófrontokon az eddigiektől teljesen eltérő frontalakzatok kialakulását figyeltük meg. A kezdeti szakasz után az előrehaladt frontrészek fokozatosan kicsúcsosodtak, majd gombára emlékeztető alakot öltöttek. E folyamat mennyiségi leírása azonban még nem történt meg.

A disszertációmban szereplő vizsgálatok mellett időközben megkezdtük a viszkozitás mintázatképződésre gyakorolt hatásának, valamint a stabil síkfront okozta hőfejlődés és a

környezet hőelvonásának együttes numerikus szimulációját is. E témák folytatásán túl további céljaink között szerepel a nem egy cellából álló időben állandó mintázat keresése, az összetett konvekció hosszútávú viselkedésének kvantitatív jellemzése, a háromdimenziós mintázatképződés numerikus tanulmányozása, valamint annak kísérleti vizsgálata, hogy a Hele-Shaw cella térbeli inhomogenitása miként hat a rendszerben fellépő konvektív instabilitásra.

6. fejezet

Summary

Convective instability arising at the interface of chemical fronts is a greatly developing field of nonlinear dynamics. To understand the phenomenon, research on gravity effects started two decades ago by studying the changes in the orientation-dependent front velocity. In the early 1990's the modeling of front evolution altered by the fluid motion and that of the onset of convective instability were initiated parallel to the experiments. Although the development of computer science has led to the acceleration of theoretical research on density fingering, the models have been left without experimental proof.

We have investigated experimentally the density fingering in the chlorite-tetrathionate reaction. One of the characteristics of this highly exothermic and acid-autocatalyzed reaction is that the density change caused by heat evolution is the opposite of that caused by the change in the chemical composition. Therefore under appropriate conditions both simple and multicomponent convection can be observed. Our goal is to give quantitative description of the linear and the long time evolution of pattern formation induced by the fluid motion, as well as to determine the applicability of some theoretical models. We have collected images of fronts propagating in Hele-Shaw cells using standard imaging techniques and determined the quantitative characteristics describing the front development. Furthermore, we have measured the front velocity in the absence of convection.

To describe the linear regime of a propagating front quantitatively, first we determined the front shapes from consecutive images of a traveling front. The Fourier-modes of the front profiles were then calculated by fast Fourier transformation and from the temporal change of the Fourier-amplitudes, the growth rate (ω) of perturbations with different wave numbers (k) were calculated resulting in the dispersion relation ($\omega - k$) describing the evolution of pattern formation. We have obtained the wave number (k_m) and the growth rate (ω_m) of the most unstable mode from the maximum of the parabola fitted on the growth rates of the fast growing perturbations. In addition to this, from the straight line fitted to the high frequency modes near zero growth rate we obtained the marginal wave number (k_0) which separates the unstable modes from the stable ones. With these

characteristics the effects of cell orientation, gapwidth, decay of the autocatalyst and the local density decrease due to the heat evolved across the front on the spatiotemporal pattern formation were described quantitatively.

By varying the cell orientation only, we have found that the stability of high frequency modes is generated by diffusion as opposed to surface tension, disapproving the approach which considers the convective instability induced by the reaction front as an analogue to that appearing on the interface of non-miscible liquids. We have also showed that taking the entire front into consideration or using the thin-front approach is equally suitable for modeling the density difference arising at the interface. By changing the gapwidth of the Hele-Shaw cell we have detected that the Navier-Stokes equation describing the fluid motion in the system is valid without any restrictions, whereas the Darcy's law can only be applied up to 0.6 mm gapwidth. The effect of the local increase of density on the fingering has been studied by measuring the change in density due to heat evolution. Therefore the increase in heat removal leads to the increase in convective instability. Furthermore, we have not only systematically varied the physical parameters but also investigated the interaction of the isothermal and the solutal density change under various reactant composition.

To investigate multicomponent convection, we have gradually decreased the isothermal density difference and reduced the heat removal. The former was achieved by increasing the initial amount of sodium hydroxide, and the latter by increasing the gapwidth. On increasing the initial concentration of sodium hydroxide, descending fronts become more stable while ascending fronts lose stability. The dispersion relation for downward propagating fronts, describing the initial evolution of patterns, changes drastically, since modes at low wave numbers become stable, therefore this stabilization - in theory - may lead to cellular patterns of constant amplitude and wavelength. Parallel to this, we have also quantitatively described the instability arising from the reduced temperature loss by determining the characteristics of the fingering of the upward propagating unstable front. Furthermore, we have investigated the effects of the reduced heat removal on the pattern formation at different initial reactant concentrations; therefore, we have confirmed that descending fronts, characterized by a qualitatively different dispersion relation, can become stable.

The long time behavior of density fingering in simple convection has been analyzed in Hele-Shaw cells of various width and at different initial concentrations of reactants. From the experiments we have determined two quantitative characteristics: the front amplitude, so called mixing length in hydrodynamics, and the power-average wave number. The first one is measured as the distance between the foremost and the hindmost segments of the reaction front in the direction of front propagation, the latter one is calculated from the Fourier-amplitudes obtained from the Fourier transformation performed on the front

profiles. In addition to this, the front velocity from the temporal evolution of the zeroth mode was also determined.

We have shown that at low reactant concentrations and in 1.0–3.0 cm wide vessels a cellular structure evolves initially according to the corresponding dispersion relation. Cells then merge and an asymmetric stable single cell develops, which becomes symmetric on increasing the width of vessels. At higher initial concentration of the reactants, the formation of a stable single cell structure is less likely and merging and splitting of cells are observed. We have also found that the front amplitude represents the quantitative description of the continuously changing cellular pattern very well, whereas the characterization of the nonlinear regime by the power-average wave number can only be applied with great caution since the high-amplitude modes of the structure may dominate.

Tracking the long term formation of patterns due to multicomponent convection, we could observe patterns evolving in a different manner for upward propagating fronts: the foremost segments gradually start to rise and then suddenly fall resembling a thermal plume.

Besides the results shown in my dissertation, we have also working on how the change in viscosity alters the pattern formation. The numerical investigation of heat evolution and heat removal is under way. In addition, our group is searching for pattern of constant amplitude and wavelength and carrying out quantitative characterization of the longtime behavior in systems with multicomponent convection. We are also interested in how the spatial inhomogeneity of the Hele-Shaw cell affects the convective instability arising in the system.

Irodalomjegyzék

- [1] Lord Rayleigh, Proc. Math. Soc. **14**, 170 (1883).
- [2] G. Taylor, Proc. Roy. Soc. A, **201**, 192 (1950).
- [3] D. J. Lewis, Proc. Roy. Soc. A, **202**, 81 (1950).
- [4] H. S. Hele-Shaw, Nature (London) **58**, 34 (1898).
- [5] P. G. Saffman, G. Taylor, Proc. Roy. Soc. A **245**, 312 (1958).
- [6] S. Hill, Chem. Eng. Sci. **1**, 247 (1952).
- [7] R. L. Chouke, P. van Meurs, C. van der Poel, Trans. AIME **216**, 188 (1959).
- [8] C. Normand, V. Pomeau, M. Velarde, Rev. Mod. Phys. **49** 581, (1977).
- [9] R. A. Wooding, J. Fluid Mech. **39**, 477 (1969).
- [10] S. K. Scott, *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- [11] M. J. Field, M. Burger *Oscillations And Traveling Waves In Chemical Systems* (Wiley Interscience, New York, 1985).
- [12] Gy. Bazsa, *Nemlineáris Dinamika És Egzotikus Kinetikai Jelenségek Kémiai Rendszerekben* (Egyetemi Jegyzet, 1992).
- [13] R. Luther, J. Chem. Ed. **64**, 740 (1987).
- [14] K. Showalter, J. J. Tyson, J. Chem. Ed. **64**, 742 (1987).
- [15] Gy. Póta, G. Stedman, ACH - Modells in Chemistry, **131**, 229 (1994).
- [16] I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos* (Oxford University Press, Oxford, 1998).
- [17] L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, J. Am. Chem. Soc. **111**, 2842 (1989).

- [18] M. J. B. Hauser, R. H. Simoyi, Phys. Lett. A **191**, 31 (1994).
- [19] Gy. Póta, I. Lengyel, Gy. Bazsa, J. Chem. Faraday Trans. **85**, 3871 (1989).
- [20] Gy. Póta, I. Lengyel, Gy. Bazsa, J. Phys. Chem. **95**, 4379 (1991).
- [21] Gy. Bazsa, I. R. Epstein, J. Phys. Chem. **89**, 3050 (1985).
- [22] I. Nagypál, Gy. Bazsa, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. **108**, 3635 (1986).
- [23] J. A. Pojman, I. R. Epstein, J. Phys. Chem. **94**, 4966 (1990).
- [24] J. A. Pojman, I. R. Epstein, T. J. McManus, K. Showalter, J. Phys. Chem. **95**, 1299 (1991).
- [25] J. Masere, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, J. W. Wilder, K. Showalter, J. Phys. Chem. **98**, 6505 (1994).
- [26] D. A. Vasquez, B. F. Edwards, J. W. Wilder, Phys. Rev A **43**, 6694 (1991).
- [27] D. A. Vasquez, J. M. Littlely, J. W. Wilder, B. F. Edwards, Phys. Rev. E. **50**, 280 (1994).
- [28] J. A. Pojman, J. Chem. Ed. **67**, 792 (1990).
- [29] J. A. Pojman, I. P. Nagy, I. R. Epstein, J. Phys. Chem. **95**, 1306 (1991).
- [30] B. F. Edwards, J. W. Wilder, K. Showalter, Phys. Rev A **43**, 749 (1991).
- [31] J. W. Wilder, B. F. Edwards, D. A. Vasquez, Phys. Rev A **45**, 2320 (1992).
- [32] J. A. Pojman, A. Komlósi, I. P. Nagy, J. Phys. Chem. **100**, 16209 (1996).
- [33] A. Komlósi, I. P. Nagy, Gy. Bazsa, J. A. Pojman, J. Phys. Chem. A **102**, 9136 (1998).
- [34] A. De Wit, *Fingering of Chemical Fronts* (Brussels, 2003).
- [35] Zs. Fonyó, Gy. Fábry, *Vegyipari Művelettani Alapismeretek* (Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1998).
- [36] M. Abid, J. B. Liu, P. D. Ronney – kézirat.
- [37] J. Huang, D. A. Vasques, B. F. Edwards, P. Kolodner, Phys. Rev. E **48**, 4378 (1993).
- [38] J. Huang, B. F. Edwards, Phys. Rev. E **54**, 2620 (1996).
- [39] D. A. Vasques, J. W. Wilder, B. F. Edwards, J. Chem. Phys. **104**, 9926 (1996).

- [40] I. P. Nagy, A. Keresztessy, J. A. Pojman, Gy. Bazsa, Z. Noszticzius, J. Phys. Chem. **98**, 6030 (1994).
- [41] E. Lajeunesse, J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, Phys. Rev. Lett. **79**, 5254 (1997).
- [42] M. R. Carey, S. W. Morris, P. Kolonder, Phys. Rev. E **53**, 6012 (1996).
- [43] M. Böckmann, S. C. Müller, Phys. Rev. Lett. **85**, 2506 (2000).
- [44] G. M. Homsy, Ann. Rev. Fluid Mech. **19**, 271 (1987).
- [45] C. T. Tan, G. M. Homsy, Phys. Fluids **29**, 3549 (1986).
- [46] J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, M. Böckmann, S. C. Müller, J. Phys. **11**, 99 (2001).
- [47] J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, M. Böckmann, Phys. Rev. E **65**, 051605 (2002).
- [48] H. Farkas, *Kvantummechanika* (www.phy.bme.hu/~farkas/fizIIkvant.doc)
- [49] A. K. Horváth, I. Nagypál, G. Peintler, I. R. Epstein, J. Am. Chem. Soc. **126**, 6246 (2004).
- [50] I. Nagypál, I. R. Epstein, J. Phys. Chem. **90**, 6285 (1986).
- [51] D. Horváth, Á. Tóth, A. Siska, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 73 (1997).
- [52] A. De Wit, Phys. Rev. Lett. **87**, 04502 (2001).
- [53] J. Yang, A. D’Onofrio, S. Kalliadasis, A. De Wit, J. Chem. Phys. **117**, 9395 (2002).
- [54] D. Horváth, T. Bánsági, Jr., Á. Tóth, J. Chem. Phys. **117**, 4399 (2002).
- [55] G. Veress, E. Pungor, *Az Analitikai Kémiai Adatfeldolgozás Főbb Módszerei* (Tankönyvkiadó, Budapest, 1986).
- [56] Ja. B. Zeldovics, A. D. Miskisz, *Az Alkalmazott Matematika Elemei* (Gondolat, Budapest, 1987).
- [57] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [58] J. H. Perry, *Vegyészmérnökök Kézikönyve* (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968).
- [59] T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth, Phys. Rev. E **68**, 026303 (2003).

- [60] E. Bálint, *Közelítő Matematikai Eljárások* (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1966).
- [61] B. W. Kernighan, D. M. Ritchie, *A C Programozási Nyelv* (Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 2001).
- [62] D. A. Vasquez, A. De Wit, J. Chem. Phys. **121**, 930 (2004).
- [63] *Négyjegyű függvénytáblázatok* (Tankönyvkiadó, Budapest, 1980).
- [64] A plexi hőkapacitás, és hővezetési adatai a következő honlapokról származnak:
www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html;
www.goodfellow.com/csp/active/static/E/ME30.HTML;
www.dow.com/styron/design/guide/thermal.htm
- [65] T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth, Chem. Phys. Lett. **384**, 153 (2004).
- [66] T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth, J. Yang, S. Kalliadasis, A. De Wit, Phys. Rev. E **68**, 055301 (2003).
- [67] T. Bánsági, Jr., D. Horváth, Á. Tóth, J. Chem. Phys. – megjelenés alatt.
- [68] A. De Wit, Phys. Fluids **16**, 163 (2004).

Köszönetnyilvánítás

Disszertációm végén szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik hozzásegítettek e munka megszületéséhez.

- Témavezetőimnek Dr. Tóth Ágotának és Dr. Horváth Dezsőnek, akiktől szakmailag és emberileg is egyaránt sokat tanultam, sokrétű segítségükért, építő kritikájukért, türelmükért és azért mert önállóságra neveltek.
- Virányi Zsanettnek és Kiss Annának, amiért vidáman telt a laboratóriumi munka.
- Jakab Évának és Nagy Andreának, hogy bevezettek a doktoranduszélet rejtelmeibe.
- Dr. Visy Csabának és Dr. Nagypál Istvánnak, mert lehetővé tették számomra, hogy a tanszéken végezhessem munkámat.
- Szüleimnek és testvéremnek a bátorításért, a meghitt, békés családi légkör megteremtéséért, hogy számtalan botlásom és kudarcom ellenére is mindvégig támogattak és hittek bennem.