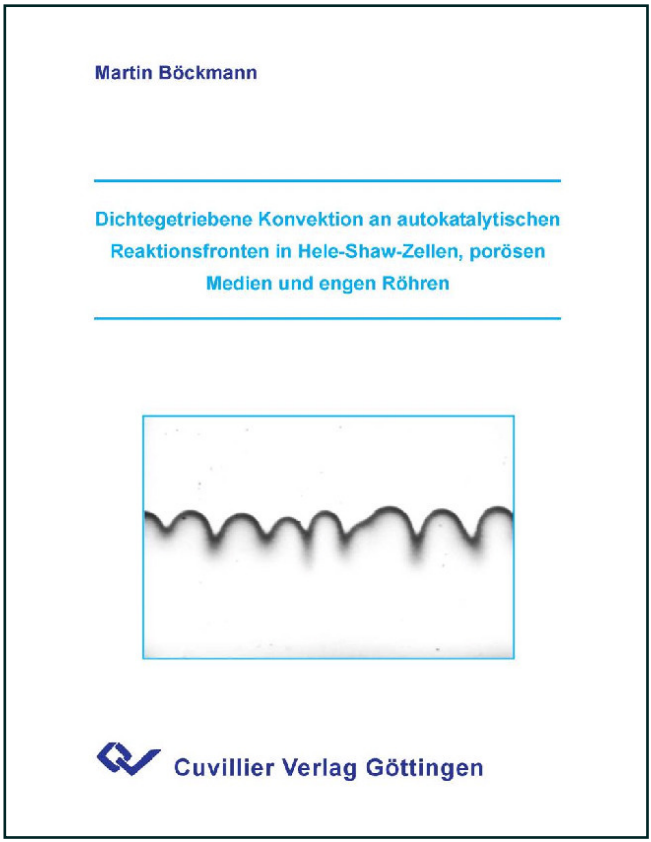
Martin Böckmann (Autor)

Dichtegetriebene Konvektion an autokatalytischen Reaktionsfronten in Hele-Shaw-Zellen, porösen Medien und engen Röhren



https://cuvillier.de/de/shop/publications/3671

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: https://cuvillier.de

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten dreißig Jahren hat sich die Untersuchung von Strukturbildung fern vom thermodynamischen Gleichgewicht als eines der fruchtbarsten Gebiete der modernen Physik erwiesen. Mehr noch als andere Konzepte hat ihre Sichtweise darüber hinaus Bedeutung in vielen anderen Wissenschaften gewonnen. Neben Chemie und Biologie hat sich die räumliche und zeitliche Organisation in periodisch geordnete oder deterministisch chaotische Systeme auch in scheinbar so entfernten Wissenschaften wie der Medizin, ja sogar den Wirtschafts- und Sozialwissenschaften behauptet.

Reaktions-Diffusions-Strukturen sind in den letzten zwei Jahrzehnten in einer Vielzahl chemischer, vor allem aber biologischer Systeme zutage getreten. Außer bei Amöben des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* [Sie89] und in Eiern von Krallenfröschen [Lec91] wurde auf der Hirnrinde, dem Cortex, die Ausbreitung von Erregungswellen beobachtet, wo sie mit bestimmten Formen von Migräne in Verbindung gebracht wird [Bra97]. Die Kontraktion des Herzens geht ebenfalls mit Erregungswellen einher [Dav92]. Diese Wellen breiten sich gemeinhin mit einer wohldefinierten Geschwindigkeit und einem konstanten Profil aus, das durch eine räumlich begrenzte starke

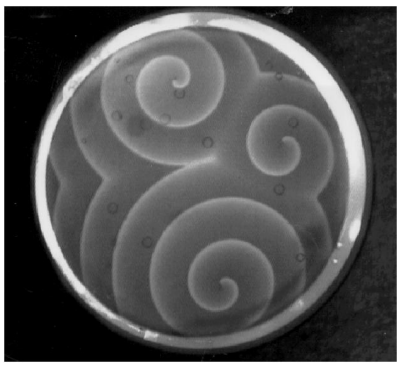


Abbildung 1.1: Spiralwellen in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (F. Krüger, MPI Dortmund, 1994)

Änderung des lokalen Zustandes charakterisiert ist. Sie lassen sich im Labor sehr einfach in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion realisieren (vgl. Abb. 1.1).

Im täglichen Leben noch sichtbarer gegenwärtig sind hydrodynamische Instabilitäten. In einer flachen Bratpfanne erhitztes Öl zeigt hexagonale Strömungszellen, die durch lokale Änderungen von Dichte und Oberflächenspannung angetrieben werden. Dieses Phänomen wird als Bénard-Marangoni-Instabilität bezeichnet. Wellen auf der Wasseroberfläche entstehen durch ein Wechselspiel von Oberflächenspannung und Viskosität, der Kelvin-Helmholtz-Instabilität. Presst man eine Orange vorsichtig aus in ein mit Grapefruitsaft gefülltes Glas, so schichtet sich ihr Saft für kurze Zeit als eine zweite Phase darüber. Da Orangensaft eine höhere Dichte besitzt, setzt jedoch bald eine Konvektionsströmung ein, die die beiden Flüssigkeiten fortschreitend durchmischt. Auch beim Schichten von Wasser über Salatöl tritt eine solche Konvektion auf. Grenzflächenspannung verhindert hier allerdings die Durchmischung; am Ende wird sich das Öl oberhalb des Wassers befinden. Diese von der Schwerkraft angetriebene Instabilität zweier Flüssigkeitsphasen trägt die Namen zweier der größten Strömungsphysiker, Lord Rayleigh und G.I. Taylor.

Abbildung 1.2: Finger erstarrter Lava, Las Cañadas, Teneriffa

In restriktiveren Situationen, die nur kleine Strömungsgeschwindigkeiten zulassen, treten häufig fingerartige Strukturen auf. Ein Flüssigkeitsfilm, der von der Schwerkraft getrieben eine Schräge hinunterläuft, zerfällt in mehr oder weniger periodische Tropfen [Jer92]. Zu dick aufgetragene Farbe neigt zur Bildung von "Lacknasen" - eine Erfahrung, die so mancher bereits unfreiwillig bei Reparaturen am Kotflügel seines Autos gemacht hat. Die "Tränen", in denen Wein auf der Innenseite eines Glases hinunterläuft, missfallen uns wesentlich weniger, sie

können dem Kenner sogar etwas über dessen Qualität verraten. Im großen Maßstab lassen sich ähnliche Strukturen auch an Lava beobachten, die einen Vulkankegel hinabgleitet. Die Finger erstarrter Lava auf Teneriffa besitzen einen Abstand von mehreren hundert Metern (Abb. 1.2). Auch in porösem Material lassen sich Finger an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten beobachten, wenn diese im Schwerefeld aufgrund unterschiedlicher Dichten oder durch einen Druckunterschied bei einem Viskositätssprung instabil wird. Bei der Ölförderung mit einem hohen Wasserdruck vermindert die Saffman-Taylor-Instabilität der Grenzfläche (Abb. 3.1) die Erträge empfindlich. Um die dort auftretenden "Finger" leichter beobachten zu können, greift man oft statt des porösen Materials auf eine enge Hele-Shaw-Zelle aus zwei parallelen Glasplatten zurück, weil sich die Strömung in beiden unter geeigneten Voraussetzungen durch die selben Gleichungen beschreiben lässt. Für die durch Dichte ebenso wie die durch Viskosität verursachte Instabilität ist das Verhalten sehr unterschiedlich, je nachdem, ob die beiden Flüssigkeiten wie Wasser und Öl durch eine Grenzflächenspannung getrennt werden oder wie Orangen- und Grapefruitsaft ineinander diffundieren.

Was passiert nun, wenn die Konzentrationsänderung an einer Reaktions-Diffusions-Front eine ebenso plötzliche Dichteänderung verursacht? Im Schwerefeld kann dann eine Instabilität wie zwischen zwei verschiedenen Flüssigkeiten auftreten, wenn sich die Front in einer Richtung ausbreitet, in der ein Bereich geringerer Dichte unter einen höherer Dichte gerät. Die Strömung verformt die Front dann sichtbar; es zeigt sich aber auch, dass sie effektiv die Diffusion und damit die Ausbreitungsgeschwindigkeit erhöht.

Die vorliegende Arbeit untersucht diese chemisch getriebene Konvektion experimentell in verschiedenen Anordnungen, die kleine Strömungsgeschwindigkeiten erzwingen. In einer senkrecht stehenden, sehr engen Röhre wird Konvektion durch die Viskosität vollständig unterdrückt. Sie setzt erst oberhalb eines gewissen Durchmessers ein [Vas92, Mas94]. Die Kenntnis dieses Einsatzpunktes hilft, die schwer zu messende Dichteänderung an Wellen der

Belousov-Zhabotinsky-Reaktion abzuschätzen.

Interessanter noch ist die Konvektion in einer Hele-Shaw-Zelle. Dort wird die Front in eine Reihe fingerartiger Strukturen ähnlich denen in der Saffman-Taylor-Instabilität verformt [Car96] (Abb. 1.3). Diese Strukturbildung steht im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit. Eines der wesentlichsten Ergebnisse stellt die Vermessung der exponentiellen Wachstumsraten kleiner Störungen in Zellen verschiedener Weite dar. Sie erlauben einen Vergleich des Experiments mit aus den beschreibenden Gleichungen abgeleiteten linearen Stabilitätsanalysen. Die theoretische Beschreibung dieser Strukturbildung ist bereits mehrfach untersucht worden, steht jedoch auch im Blickpunkt aktueller Arbeiten [Hua96, Zhu98, Wit01b, Mar01d]. Darüber hinaus wird das an den Einsatz der Instabilität anschließende Regime untersucht, das durch eine Auslese der Finger gekennzeichnet ist. Dort wird die zeitliche Entwicklung einzelner Finger ebenso wie diejenige der mittleren Wellenlänge der Frontform charakterisiert. In einem dritten Experiment wird überprüft, inwieweit sich in einem porösen Medium tatsächlich vergleichbare Strukturen wie in der Hele-Shaw-Zelle ergeben. Auch die Auswirkung des Mediums auf konvektionsfreie Fronten wird untersucht.

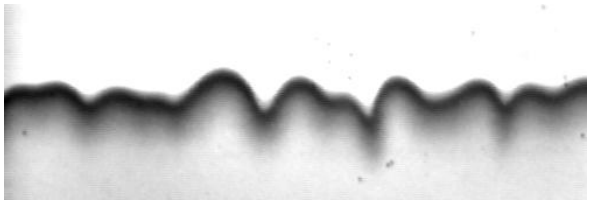


Abbildung 1.3: Dichtegetriebene Konvektion einer autokatalytischen Front in einer Hele-Shaw-Zelle

Die Verbindung von Reaktionsfronten und hydrodynamischen Instabilitäten erfordert es, den Aufbau dieser Arbeit mit einer etwas ausführlicheren Vorstellung der Probleme zu beginnen, zumal mit der Reaktion von Jodat und arseniger Säure und der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion zwei chemische Systeme mit recht verschiedenen Eigenschaften zur Verwendung kommen. Daher werden im kommenden Kapitel zunächst Fronten und Wellen in Reaktions-Diffusions-Systemen anhand der beiden verwendeten Reaktionen besprochen. Für die erste Reaktion lässt sich dabei ein einfaches Modell ableiten, das Konzentrationsprofil und

Geschwindigkeit der Fronten beschreibt. Beide Reaktionen weisen eine einfache, stabilisierend wirkende Beziehung zwischen lokaler Geschwindigkeit und Krümmung der Front auf.

Das dritte Kapitel widmet sich mit der Rayleigh-Taylor-Instabilität der Hydrodynamik. Um die Strömung in einem porösen Stoff oder einer engen, zweidimensionalen Zelle kennen zu lernen, wird jedoch zuvor die Saffman-Taylor-Instabilität vorgestellt. In beiden muss der mischbare vom nicht mischbaren Fall unterschieden werden. A priori ist nicht klar, welcher von beiden die Situation an einer Reaktionsfront angemessener beschreibt.

Hydrodynamische Instabilitäten von Reaktionsfronten, insbesondere durch Dichtegradienten, stehen im Mittelpunkt des vierten Kapitels. Nach der Vorstellung einiger Experimente aus der Literatur wird die Beschreibung solcher Probleme angerissen. Als ein leicht zu handhabendes Modell hat sich eine Beschreibung erwiesen, die die Reaktionsfront auf zwei getrennte Phasen konstanter Dichte reduziert. Seine Vorhersagen für die beiden Geometrien dieser Arbeit, eine dünne Röhre und eine Hele-Shaw-Zelle, werden hier wiedergegeben. Schließlich werden die Ergebnisse einer Stabilitätsanalyse des möglichst vollständigen, aus dem Reaktions-Diffusions-System und der Konvektion zusammengesetzten Problems vorgestellt.

Das fünfte Kapitel schildert die experimentellen Methoden und die Analysen der erhaltenen Daten für die drei verschiedenen Versuchsanordnungen. Sie untersuchen die Instabilität von Fronten der Reaktion von Jodat und arseniger Säure in einer Hele-Shaw-Zelle, in einem porösen Medium, sowie Wellen der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion in einer dünnen Röhre. Die Ergebnisse dieser drei Experimente werden im sechsten Kapitel präsentiert.

Das siebte Kapitel diskutiert die Konsequenzen aus den Ergebnissen. Die gemessenen Wachstumsraten werden verglichen mit drei einfachen Modellen, die die Stabilisierung der Front auf eine hypothetische Grenzflächenspannung, auf das Wirken der Diffusion oder einen für Reaktions-Diffusions-Fronten spezifischen Effekt zurückführen. Schließlich werden sie in Beziehung gesetzt zur

Stabilitätsanalyse des vollständigen Problems von Konvektion, Reaktion und Diffusion. Zudem wird die Auswirkung des porösen Mediums auf hydrodynamisch instabile, aber auch auf stabile Fronten untersucht.

Mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf verbleibende Fragen und mögliche weitere Untersuchungen schließt diese Arbeit. Im Anhang finden sich die Herleitung der zweidimensionalen Navier-Stokes-Darcy-Strömungsgleichung und einige Gedanken zu immanenten Problemen der diskreten Fourier-Transformation.

Es sei darauf hingewiesen, dass im Verlauf des Textes die Einführungen von **Bezeichnungen** fett gedruckt sind, während kursiv gedruckte Stellen einfache *Hervorhebungen* kennzeichnen.