



TRANSPORTFOLYAMATOK ÁLTAL VEZÉRELT ÖNSZERVEZŐDÉS AUTOKATALITIKUS REAKCIÓKBAN
K 72365 számú OTKA pályázat
szakmai zárójelentés

Vezető kutató: Dr. Tóth Ágota
Időszak: 2008. szeptember 1 - 2013. szeptember 30

1. Célkitűzés

Autokatalitikus reakciók térbeli lejátszatása során kialakuló frontok alakját és mozgását nagy mértékben befolyásolja a kémiai összetétel változása, valamint a reakcióhő miatti hőmérséklet-változás okozta sűrűségváltozás által indukált közegmozgás. A pályázat keretében a széles reakcióedényekben létrejövő vízszintesen haladó két-, illetve három-dimenziós mintázatok viselkedését térképeztük fel és jellemeztük mennyiségileg a jodát-arzénessav és a klorit-tetrationát rendszerben, valamint csapadékképződéssel járó reakciókban. Konvekciómentes közegben a diffúzióarányok játszanak jelentős szerepet a mintázatok létrejöttében, ezért a kulcsfontosságú részecskék diffúziós együtthatóit is meghatároztuk különböző mátrixokban pulzusgradiens-spinecho NMR módszerrel.

2. Kutatási tervtől való eltérés

A közegmozgás áramlásának tanulmányozása során olyan érdekességekre bukkantunk, aminek a részletes vizsgálata a tervezettnél több ráfordítást igényelt és így a diffúzióállandó NMR-rel történő meghatározása a tervezettől egy kicsit elmaradt, de jelenleg is folyamatban van.

A vezető kutató hirtelen betegsége, hosszú utókezelése miatt a másik szenior kutató vette át az irányítási feladatokat 2011-2012 években, ezért egy év hosszabbítást kértünk és kaptunk a Műszaki és Természettudományi Kollégium Elnökétől, így a kutatás időtartama névlegesen 5 évre nőtt.

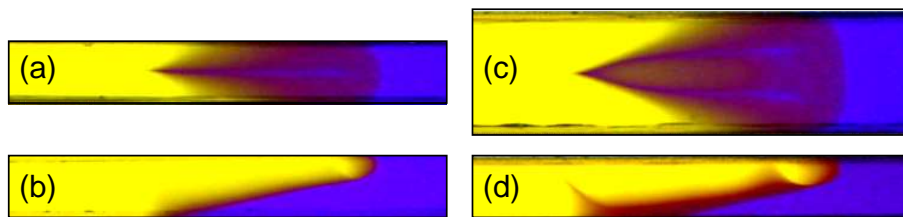
3. Eredmények

3.1. Három térbeli dimenzióban létrejövő mintázatok

Kimutattuk, hogy a konvektív instabilitás két eklatáns példájában, a jodát-arzénessav és a klorit-tetrationát rendszerben, létrejövő frontok alakját jellemző keveredési hossz oldatmagasságtól való függése egy hatványfüggvénnyel írható le. Olyan kémiai összetételt alkalmazva, ahol a kémiai front vékony, azaz a front "tolt" (pushed), a hatványfüggvényre érvényes egy univerzális kitevő, melynek értéke $1,32 \pm 0,08$ izoterm körülmények között.

Ha az exoterm reakciókban fejlődő hő disszipációja és a falon történő leadása összemérhetővé válik, akkor keskeny oldatrétegben egy állandóan változó mintázat jön létre. A vastagságot növelve azonban a hőfejlődés stabilizálja a mintázatot: megfelelően vastag reakcióedényekben a klorit-tetrationát rendszerben létrejövő frontok felül- és oldalnézeti párhuzamos követésekor időben állandó, valamint állandó sebességgel haladó mintázatok alakulnak ki az 1. ábrán látható módon. Felülnézetből az alakzat lemaradó részén a rendelkezésre álló térnek megfelelően különböző nagyságú, de azonos nyílási szögű V formájú minták keletkeznek a reakció lejátszódása során. A front oldalnézeti képe és mennyiségi jellemzője (keveredési hossz), valamint a front elejének felülnézeti normalizált képe egy meghatározott oldatvastagság felett független a vastagságtól.



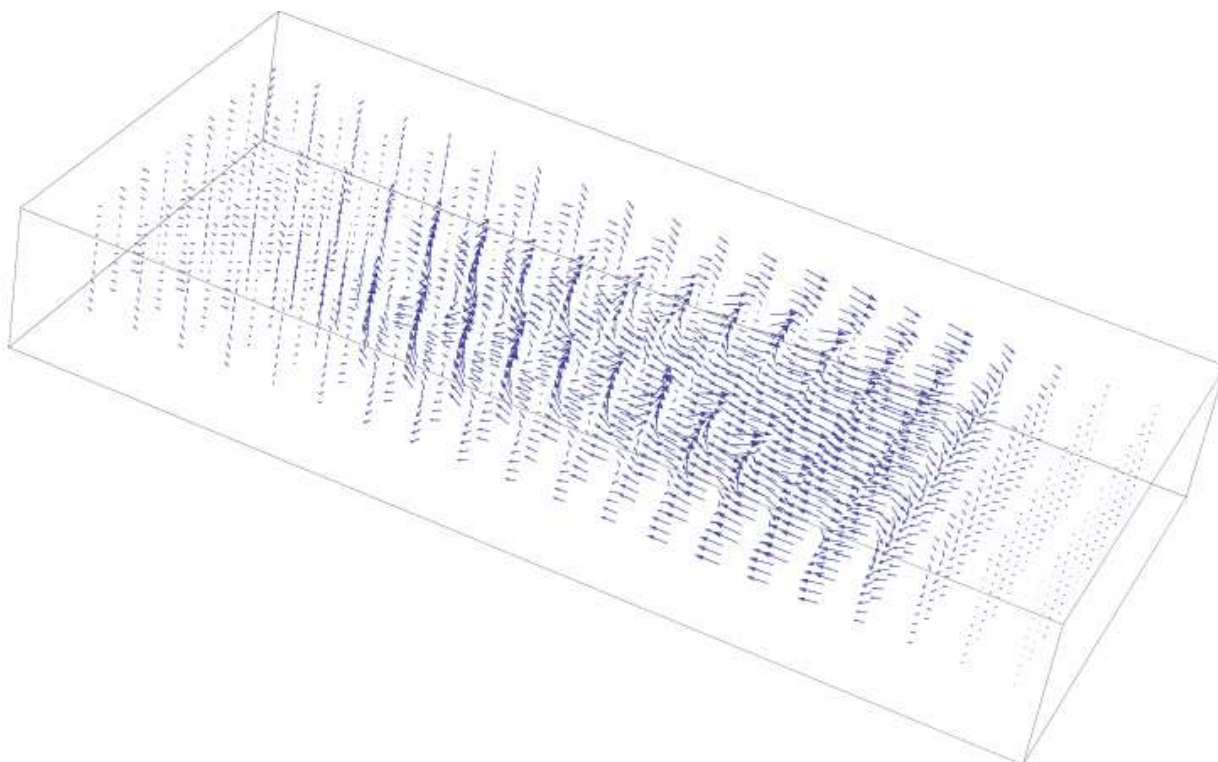


1. ábra. Balról jobbra haladó frontok oldal- (b)-(d) és felülnézeti (a)-(c) képei 100 másodperc után 11 (a)-(b) és 21 mm (c)-(d) széles küvettában elvégzett kísérletek esetén.

Ezen bonyolult közegmozgás szemléltetésére szükségessé vált a részecske-képen alapuló sebesség-meghatározó rendszer (PIV) összeállítása. A rendszert felépítettük, a szükséges kiértékelő program megírásra és tesztelésre került. Majd az áramlást a részecske-képen alapuló sebesség-meghatározási módszert alkalmazva a 2. ábra szerint láthatóvá tettük.

A klorit-tetrationát rendszerben az autokatalizátort nátrium-poliakriláttal részlegesen megkötöttük úgy, hogy laterális diffúzív instabilitás ne léphessen fel, azaz a kezdetben síkfront a reakcióedényben való haladása során megőrizze sík alakját. Mindez már 3 mm vastag oldatrétegben érdekes, a Journal of Chemical Physics tudományos folyóirat címlapjául is szolgáló, térben oszcilláló és állandó alakzat létrejöttét eredményezte. Megállapítottuk a kialakulás okait és mennyiségileg jellemeztük az alakzatokat.

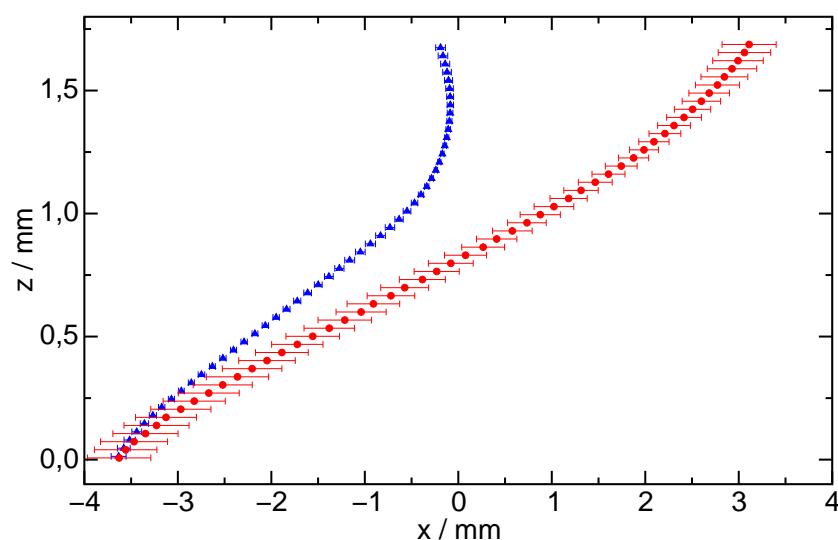
A jódát-arszénessav rendszerben a jód felületaktív anyag, mely révén a folyadék-gáz felszínén a fe-



2. ábra. A háromdimenziós áramlási profil a klorit-tetrationát reakcióban. Az ábrázolt front magassága 6,3 mm, szélessége 16 mm, hossza pedig 41 mm.

lületi feszültség változás révén kialakuló Marangoni instabilitást feltérképeztük. Megállapítottuk, hogy a légréteg megjelenése változást eredményez a mintázatképződésben (lásd a 3. ábrát), mivel a reakcióterben hosszabb mintázatok alakultak ki, hiszen a nagyobb felületi feszültségű folyadék magára húzta a kisebb felületi feszültségűt. Leírtuk, hogy milyen kémiai összetételnél dominál ezen változás a jó párolgásával szemben. Bemutattuk, hogy vékony és széles oldatrétegben az instabilitás mértéke felerősödik.

A hőmérséklet 25 °C -ról 4 °C -ra történő csökkentésével az exoterm folyamat miatti lokális hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségcsökkenés kiküszöbölhető, mely a kialakult mintázat keveredési hosszának a csökkenését eredményezi. A hőmérséklet csökkenése a felületi feszültség különbségének csökkenésével a Marangoni instabilitás megszűnését okozza, mivel a mért átlagos frontalakok a kísérleti hibán belül egybeesnek.



3. ábra. Az időben állandó mintázatra jellemző átlagos frontalakok $L_y = 10\text{ mm}$ oldatvastagság esetén zárt rendszerben (kék háromszög) és 2 mm magas légréteg esetén (piros körök).

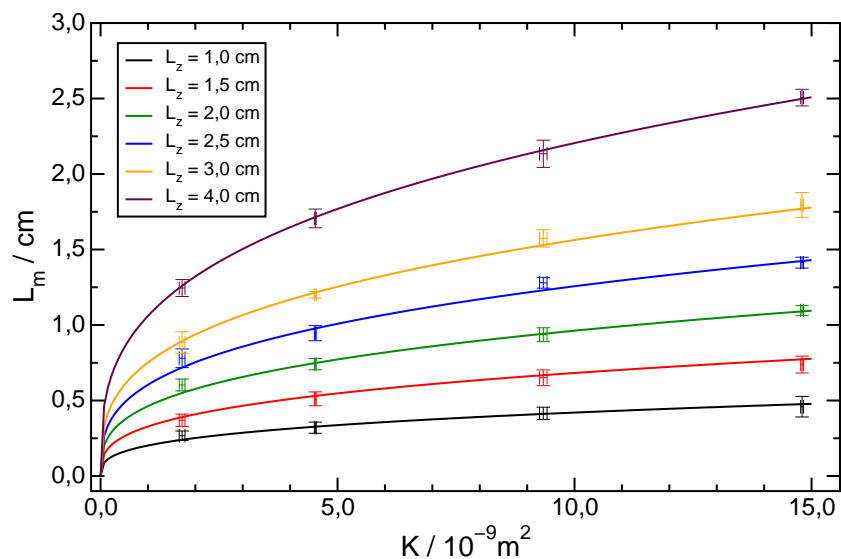
3.2. Pórusos közegben terjedő frontok konvektív instabilitása

Az azonos méretű inert gyöngyök ($2\text{--}5\text{ mm}$ átmérőjű boroszilikátgyöngyök) segítségével legszorosabb illeszkedésű pórusos rendszert állítottunk elő, ahol a gyöngyök átmérőjének változtatásával lehetővé vált adott porozitásnál a permeabilitás változásának hatását tanulmányozni a klorit-tetrationát rendszerben. Kimutattuk, hogy egyrétegű, szoros illeszkedésnél a homogén folyadék réteghez hasonló, a közeg permeabilitásától is függő skálázási törvény létezik (lásd a 4. ábrát), azaz a keveredési hossz (L_m) az oldatréteg (L_z) magasságának és a permeabilitásnak az alábbi egyenlet szerinti hatványfüggvénye

$$L_m/\text{cm} = (0,20 \pm 0,01) (L_z/\text{cm})^{1,20 \pm 0,02} (K/10^{-9}\text{m}^2)^{0,30 \pm 0,02} . \quad (1)$$

Méréseink az elméletet is igazolták, mely szerint a frontsebességre vonatkozó hatványkitevő eggyel kevesebb az oldatmagasságra vonatkozóánál.

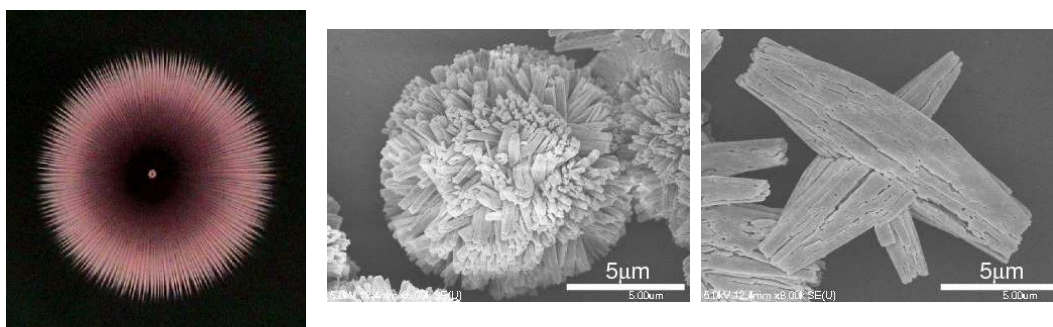
Mindezen értékek jól egyeznek a homogén oldatokban kapott hatványkitevőkkel, azaz a homogén rendszert, amelyben a porozitás maximálisnak tekinthető, leíró elméleti számításoknál lehetséges a pórusos rendszerre vonatkozó egyenletek használata.



4. ábra. A keveredési hossz az alkalmazott közeg permeabilitásának (K) a függvényében különböző edénymagasságok esetén. A folytonos vonal a közös egyenlet szerinti hatványfüggvény-illesztés eredményét mutatja.

3.3. Mintázatképződés csapadékképződéssel járó reakciókban

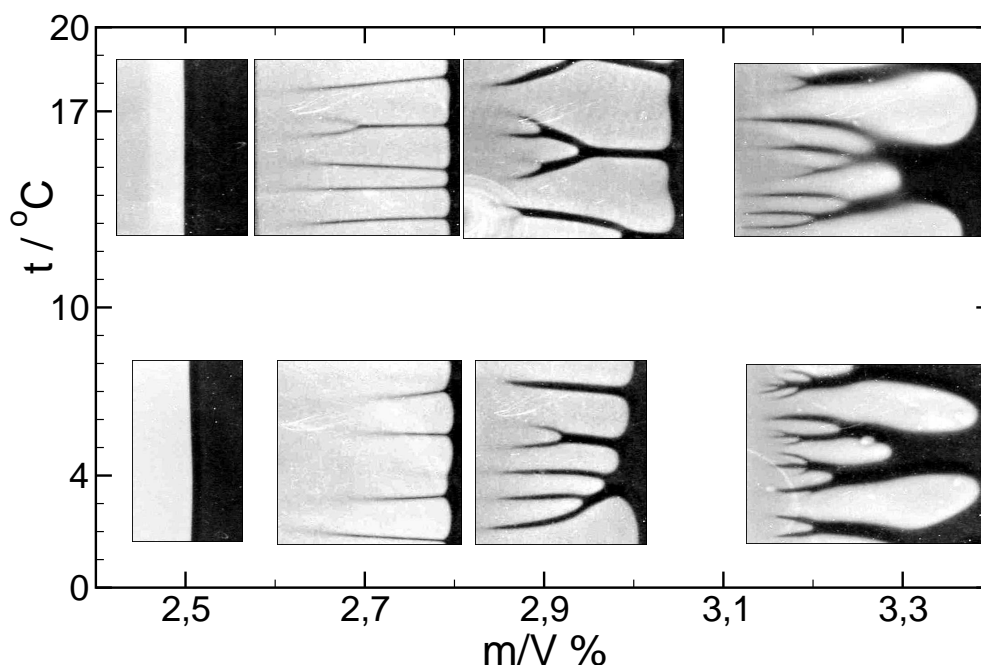
Csapadékképződéssel járó reakciók is eredményezhetnek állandó sebességgel haladó érdekes mintázatokat. Egyensúlyi számításokból kiindulva megterveztük, hogy adott pH-n milyen csapadékok leválása várható. Diákjaink kobalt-, kalcium- és cinkionok oxalát- karbonát- és foszfáttal való reakciójában mutattak ki mintázatot, ha ezen kationok sóit tartalmazó oldatot különböző áramlási sebességgel vezették be állandó térfogatú nátrium-sók oldatába. Nátrium-oxalát alkalmazásakor minden esetben a bevezetés pontjából induló szálás mintázat jön létre. Ezen alakzatokat a csapadékgyűrűk átmérőjével, a szálak számával és a némely esetben tapasztalható csapadékmentes kör átmérőjével jellemezhetjük. Meghatároztuk, hogy az áramlás hatására nemcsak makroszkópiusan, az 5. ábra baloldali képén látható mintázat jön létre, hanem mikroszerkezete is eltér az áramlás nélkül előállított csapadékok szerkezetétől. Megfelelő spektroszkópiai módszerekkel kimutattuk, hogy termodinamikailag nem stabil kristályok kialakítása is lehetséges, illetve azok mikroszerkezete az áramlással szabályozható.



5. ábra. Az áramlásvezérelt kobalt(II)-oxalát csapadék makro- és mikroszerkezete.

3.4. Autokatalitikus reakcióval vezérelt csapadékképződés

Az autokatalitikus klorit-tetrationát frontreakció zselatinban történő lejátszódása során fellépő laterális instabilitást vizsgáltuk, melybe beépítettük a bárium-szulfát csapadékképzési reakciót. Kidolgoztunk a frontinstabilitás tanulmányozását lehetővé tevő kísérleti körülményeket és a reakció lejátszódását követően is megmaradó mintázat kialakulását jellemeztük. A csapadékképződés felerősíti a laterális instabilitás kialakulásában szerepet játszó perturbációkat, ezáltal a hidrogénionban szegény térrészekből a zselatin összetételétől függő csapadékmentes zóna jön létre. A reaktáns és a termék oldal közötti szol-gél átalakulás szintén hatást gyakorol a kialakult szerkezetekre a fellépő közegmozgás révén, ahogy az a 6. ábrán is látható. Egyszerű modellszámításokkal támasztottuk alá, hogy a diffúzív instabilitás vezérli a kialakuló mintázatot, hiszen a megkötés mértékének és a bárium-szulfát csapadék figyelembevételével jó egyezéseket tapasztaltunk a kísérleti eredményekkel.

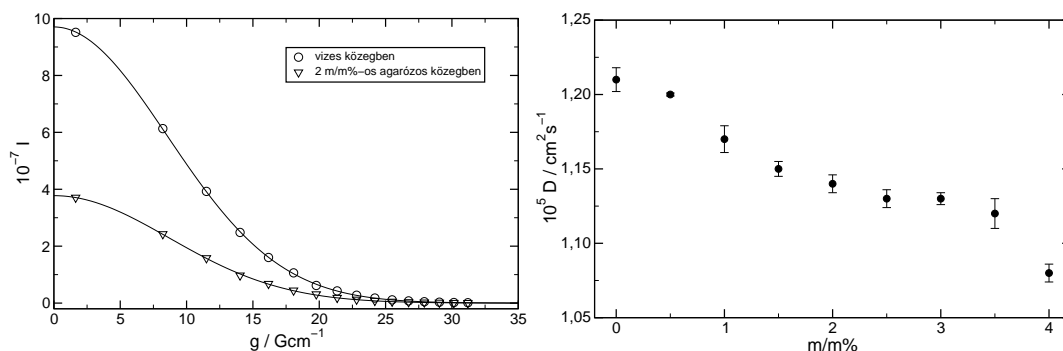


6. ábra. A front mögötti csapadékmintázatok képe a klorit-tetrationát reakcióban különböző hőmérsékleten és zselatintartalom mellett. A képek eredeti magassága 4,3 cm.

3.5. Diffúziós együttható meghatározása

Pulzusgradiens-spinecho 1H-NMR-rel határoztuk meg kisméretű ionok diffúzióállandóját hidrogélekben (különböző tömegszázalékos összetételű agarózgélekben, poliakrilamid térhálós géleiben), illetve poliakrilamid viszkózus oldataiban, valamint nátrium-poliakrilátoldatokban. A kisméretű részecskék közül lúgos közegben az acetácion (lásd a 7. ábrát), míg savas közegben az ecetsav, mint tesztvegyületek, diffúziós együtthatójának mérése történt brómfenolkék, brómkrezolbíbor és kongóvörös pH-indikátorok mellett. A mérésekhez a konvekciómentes, diffúzióvezérelt mintázatok (Turing, labirintus) kialakításá-

hoz leggyakrabban alkalmazott mátrixokat, kisméretű részecskéket és indikátorokat választottuk ki, mert a diffúzió állandók a jelenség mennyiségi leírásához szükségesek.



7. ábra. *bal oldali ábra:* Acetátion intenzitásának exponenciális lecsengése vizes, illetve agaróztartalmú közegben növekvő gradienstér hatására. *jobb oldali ábra:* Az acetátion diffúziós koefficienseinek változása az agaróz összetétel függvényében.

A hidrogénionra nézve autokatalitikus reakciókban a hidrogénion diffúzióállandójának ismerete is alapvető, melyet az NMR mérésekből kapott diffúzióállandókból és a jelenleg még folyó vezetésmérésekből meghatározható diffúzióarányokból adható meg. A vezetőképesség mérésekhez a mérőcella megtervezése majd összeállítása megtörtént. Impedanciaspektroszkópiás vizsgálattal kiválasztottuk a mérésekhez szükséges elektromos beállításokat. A mérések kiértékeléséhez elvégeztük a megfelelő modelszámításokat, azaz a Nernst-Planck egyenlet felhasználásával a differenciális mérlegegyenletek megoldását a mérőcella paramétereire.

4. Eredmények disszeminációja

A munkákból eddig megjelent 11 tudományos közlemény 26,662 összesített hatástényezővel. Emellett még számos tudományos előadás keretében mutatták be eredményeiket a szenior kutatók itthon és külföldön, melyek közül nyolc meghívott előadás volt. Három doktori disszertáció (Rica Tamás, Pópity-Tóth Éva, Schuszter Gábor), nyolc diplomadolgozat (közülük egy a Magyar Kémikusok Egyesülete Nívódíját nyerte el) és négy szakdolgozat alapját képezik az eredmények. Továbbá számos hallgató vett részt, prezentált posztert, valamint tartott magyar vagy angol nyelvű előadást különböző hazai és nemzetközi konferenciákon.

Az eddig publikálatlan eredményekből további három tudományos közlemény írása van folyamatban.

Szeged, 2013. október 24.

Dr. Tóth Ágota

5. Közleményjegyzék

1. G. Schusztter, T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, *Convective instabilities in horizontally propagating vertical chemical fronts*, Phys. Rev. E **79**, 016216, 2009 (IF=2,400).
2. L. Rongy, G. Schusztter, Z. Sinkó, T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, A. De Wit, *Influence of thermal effects on buoyancy-driven convection around autocatalytic chemical fronts propagating horizontally*, Chaos **19**, 023110, 2009 (IF=1,795).
3. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, *Density fingering in spatially bimodulated Hele-Shaw cells*, Chem. Phys. Lett. **477**, 315-318, 2009 (IF=2,291).
4. T. Rica, É. Pópity-Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, *Double-diffusive cellular fingering in the horizontally propagating fronts of the chlorite-tetrathionate reaction*, Physica D **239**, 831-837, 2010 (IF=1,555).
5. É. Pópity-Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, *The dependence of scaling law on stoichiometry for horizontally propagating vertical chemical fronts*, J. Chem. Phys. **135**, 074506, 2011 (IF=3,333).
6. O. Miholics, T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth, *Oscillatory and stationary convective patterns in a reaction driven gravity current*, J. Chem. Phys. **135**, 204501 (címlap képpel), 2011 (IF=3,333).
7. G. Schusztter, D. Horváth, Á. Tóth, *Convective instabilities of chemical fronts in close-packed porous media*, Chem. Phys. Lett. **546**, 63-66, 2012 (IF=2,145).
8. T. Gerard, T. Tóth, P. Grosfils, D. Horváth, A. De Wit, Á. Tóth, *Hot spots in density fingering of exothermic autocatalytic chemical fronts*, Phys. Rev. E **86**, 016322, 2012 (IF=2,313).
9. É. Pópity-Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, *Horizontally propagating three-dimensional chemo-hydrodynamic patterns in the chlorite-tetrathionate reaction*, Chaos **22**, 037105, 2012 (IF=2,188).
10. T. Rica, G. Schusztter, D. Horváth, Á. Tóth, *Tuning density fingering by changing stoichiometry in the chlorite-tetrathionate reaction*, Chem. Phys. Lett. **585**, 80-83, 2013 (IF=2,145).
11. É. Pópity-Tóth, V. Pimienta, D. Horváth, Á. Tóth, *Hydrodynamic instability in the open system of the iodate-arsenous acid reaction*, J. Chem. Phys. elfogadva, 2013 (IF=3,164).
12. Á. Tóth, *Oscillatory and Stationary Convective Patterns in Reaction Fronts*, Előadás a GRC on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems konferencián, Il Ciocco, 2010.
13. E. Czeplédi, É. Pópity-Tóth, Á. Tóth, D. Horváth, *Diffusion coefficient measurement in polyelectrolytes and hydrogels*, Poszter a Women Chemists and Innovation, Keszthely, 2010.
14. D. Horváth, É. Pópity-Tóth, Á. Tóth, *Marangoni Instability in the Iodate-Arsenous Acid System*, Előadás az ESA Workshop on chemo-hydrodynamic instabilities at interfaces ülésen, Szeged, 2011.
15. Á. Tóth, *Convective instabilities in autocatalytic systems*, Előadás az International workshop on Pattern formation in chemical and biological systems ülésen, Budapest, 2010.
16. D. Horváth, *Diffusion-driven pattern formation in ionic systems*, Előadás a Nonlinear dynamics and self-organization in chemical systems ülésen, Bordeaux, 2010.

17. Dezső Horváth, *Flow induced precipitate patterns in metal-oxalate systems*, Meghívott előadás a Chemical Gardens konferencián, Leiden, 2012.
18. Schusztér Gábor, *A konvektív instabilitás vizsgálata vízszintesen haladó reakciófrontokban*, SZTE, TTIK, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, diplomamunka, 2010.
19. Rica Tamás, *Polimeroldatok hatása a közegmozgásra autokatalitikus frontokban*, SZTE, TTIK, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, disszertáció, 2011.
20. Pópity-Tóth Éva, *Diffúzió és konvektív instabilitások tanulmányozása autokatalitikus reakciófrontokban*, SZTE, TTIK, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, disszertáció, 2012.
21. Pópity-Tóth Éva, *Diffúzió instabilitás vizsgálata a jodát-arzénessav reakcióban*, XXXII. Kémiai Előadói Napok, Nívódíjas előadások szekciója, Szeged, 2009.