



Année internationale de la
CHIMIE
2011

Une réaction qui oscille !

Qu'est-ce qu'une réaction oscillante ?

Une réaction oscillante est une réaction au cours de laquelle les concentrations de certains composés augmentent, puis diminuent alternativement, pendant une certaine durée, entre deux limites.

Trois conditions semblent nécessaires à l'apparition des oscillations :

- le système chimique doit être loin de son état d'équilibre ;
- un produit d'une étape intermédiaire doit exercer une influence sur sa vitesse de formation (étape autocatalytique) ;
- le système doit pouvoir exister sous deux états stables distincts (phase d'oxydation et phase de réduction).

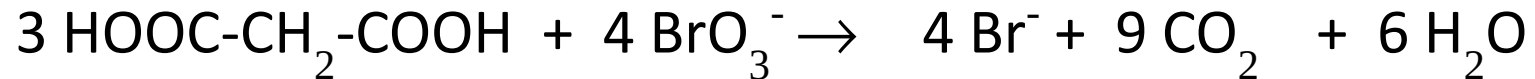
Lorsque la réaction est effectuée dans un réacteur fermé, on ne peut espérer observer le phénomène que pendant une durée assez courte qui est celle d'un régime transitoire conduisant le système vers l'équilibre.

Réaction de Belousov-Zhabotinsky (notée BZ)

La réaction oscillante la plus connue est sans aucun doute celle découverte par Belousov en 1950 et étudiée par Zhabotinsky au cours de son travail de thèse dans les années 60.

Il s'agit d'une réaction chimique dont le mécanisme n'est pas linéaire et qui peut être décomposée en une vingtaine d'actes élémentaires environ.

Equation de la réaction étudiée



Initialement, Belousov avait utilisé de l'acide citrique mais lorsque Zhabotinsky remplaça l'acide citrique par de l'acide malonique $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, il obtint un système dans lequel l'amplitude des oscillations était encore plus grande que dans le système original.

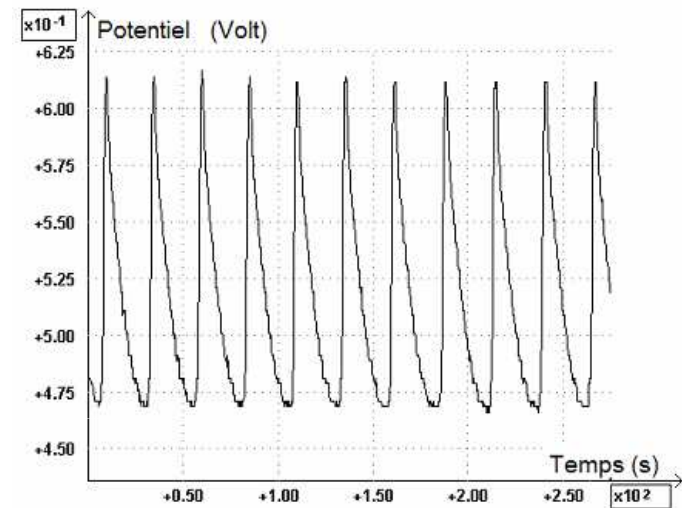
Espèces introduites dans le becher

- solution d'acide malonique
- solution de bromure de potassium KBr et de bromate de potassium KBrO_3
- solution de sulfate de cérium IV $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ dans H_2SO_4
- indicateur coloré : solution de ferroïne

Observation : oscillations de la couleur de la solution
(voir la vidéo sur le site)

Rôle de la ferroïne

Les oscillations de concentrations se traduisent par une variation du potentiel de la solution au cours du temps, ce qui entraîne le changement de couleur d'un indicateur coloré rédox : la ferroïne.



La ferroïne est un complexe du fer (II) et de l'orthophénantroline.

Le changement de couleur a lieu lorsque le potentiel de la solution passe par une valeur voisine du potentiel standard du couple :

si $E_{ESH} > E^{\circ} = 1,1 \text{ V}$ on observe la forme oxydée **bleue**.

si $E_{ESH} < E^{\circ} = 1,1 \text{ V}$ on observe la forme réduite **rouge**.

Rôle de la ferroïne



Milieu oxydant



Milieu réducteur

Mécanisme simplifié

Initiation

Lorsque la concentration en Br^- est appréciable, les réactions suivantes ont lieu :

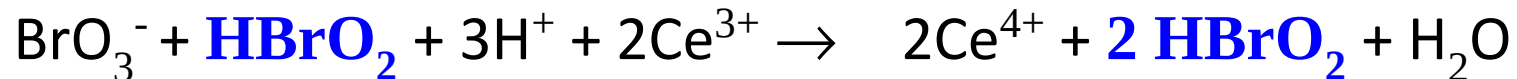


Production auto-catalytique de HBrO_2

Une fois que la concentration en Br^- est suffisamment basse, Ce^{3+} est oxydé en Ce^{4+} grâce à la libération du radical libre $\text{BrO}_2^\bullet$

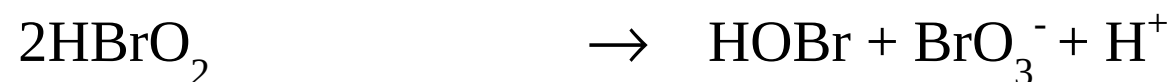
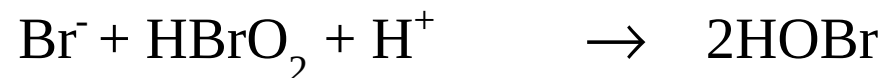


On combine les deux réactions précédentes et on obtient :



ce qui montre que HBrO_2 catalyse sa propre formation : la réaction est dite auto-catalytique.

Consommation de HBrO_2



Oxydation de l'acide malonique

Finalemment, Ce^{4+} est réduit en Ce^{3+} pendant que Br^- est régénéré

