

Les systèmes chimiques hors équilibre : *exemples de bistabilité et d'oscillations*

par V. PIMIENTA, D. LAVABRE, J.-C. MICHEAU, G. LEVY
Laboratoire IMRCP - UMR 5623
Université Paul Sabatier
118, route de Narbonne - 31062 Toulouse

RÉSUMÉ

Deux expériences facilement réalisables permettent d'illustrer les notions de bistabilité dynamique et d'oscillations chimiques. Il s'agit de la réaction permanganate / acide oxalique qui est bistable dans un réacteur alimenté en continu et de la réaction thiocyanate / eau oxygénée / Cu(II) / OH⁻ qui oscille même en système fermé (bêcher). Ces deux phénomènes non linéaires sont interprétés qualitativement à partir des mécanismes réactionnels correspondants en mettant en évidence les principaux processus autocatalytiques, d'inhibition et de couplage.

1. INTRODUCTION

La chimie est traditionnellement considérée comme la science de la transformation de la matière. Les applications sans cesse croissantes qui résultent de ces transformations concernent notamment les domaines de l'agriculture, de la santé, des biens d'équipement. Mais ces applications engendrent parfois (hélas !) des effets néfastes pour notre environnement et, par conséquent, pour la qualité de la vie. La chimie, toutefois, ne se réduit pas à cette fonction de transformation : elle joue aussi un rôle clef dans le fonctionnement des systèmes biologiques. Mais, qu'il s'agisse de transformations de matières premières pour l'industrie chimique ou d'évolutions de processus biologiques pour les systèmes vivants, toute réaction chimique est un processus temporel irréversible.

Cependant, les rapports entre la chimie et le temps sont faussés, notamment dans l'enseignement, par l'importance, à notre avis trop grande, accordée à la notion d'équilibre. Or les situations d'équilibre ne se rencontrent pour ainsi dire jamais ni dans les systèmes industriels ni dans les systèmes biologiques qui nécessitent pour leur fonctionnement des échanges permanents avec l'extérieur, donc des situations hors équilibre. En effet, les conséquences importantes des réactions : effets thermiques, mécaniques, électriques, pharmacologiques, etc. ne se manifestent jamais à l'équilibre, mais seulement lorsque les réactions chimiques sont en cours de réalisation.

Par ailleurs, c'est uniquement dans des situations de non-équilibre et si certaines conditions mécanistiques sont réunies (boucles de contre-réaction engendrant des équations non-linéaires) que des comportements tels que la bistabilité, les oscillations ou l'auto-organisation spatiale peuvent apparaître (structures dissipatives chimiques) [1]. Nous exposons dans cet article deux exemples permettant d'illustrer ces notions : la réaction permanganate/acide oxalique en milieu sulfurique qui est bistable en réacteur ouvert, et la réaction thiocyanate-eau oxygénée-cuivre(II) en milieu basique qui présente transitoirement des oscillations chimiques en réacteur fermé. Nous avons choisi ces réactions, car on peut trouver dans la plupart des salles de travaux pratiques les réactifs nécessaires à leur mise en œuvre. Préalablement, nous allons, dans une première partie, présenter les notions de base utiles à la compréhension de tels systèmes chimiques non-linéaires.

2. QUELQUES NOTIONS DE BASE

2.1. L'équilibre

L'équilibre est l'état attracteur vers lequel évolue un système chimique qui n'est soumis à aucun flux de matière ou d'énergie ; ce qui est le cas le plus souvent envisagé dans l'enseignement. Le réacteur est le ballon dans lequel on introduit les réactifs ; on attend que la réaction ait lieu, puis on recueille les produits afin de les analyser. Éventuellement, à partir des résultats obtenus, on peut changer les conditions initiales (concentration des réactifs, température, solvant...) de façon à améliorer le rendement de la réaction en fonction des buts recherchés. Dans ce cas, l'équation représentative du système est le bilan-matière. Par exemple, deux composés A et B vont réagir pour donner un composé C ; ce bilan est représenté par l'équation :



(nous utiliserons le signe = pour les bilans et \rightarrow pour les processus réactionnels). La thermodynamique permet de connaître le sens d'évolution spontanée à partir des conditions initiales, ainsi que la proportion de chaque constituant à l'équilibre. L'équation de bilan-matière ne donne cependant aucune information en ce qui concerne les processus réactionnels impliqués lors de cette transformation.

2.2. Le non-équilibre : transitoires et états stationnaires

Dans la situation qui vient d'être décrite, le chimiste extrait l'information à partir de la composition du mélange à l'équilibre, mais ne s'intéresse pas à celle contenue dans le transitoire qui mène vers cet état attracteur. Cela relève du domaine de la dynamique chimique. Nous avons choisi le mot dynamique plutôt que cinétique, car comme nous le verrons plus loin, les concepts de la cinétique classique ne conviennent pas pour l'étude du type de réactions non-linéaires que nous nous proposons d'étudier.

L'analyse dynamique de réactions chimiques implique le suivi au cours de la réaction des concentrations des différents constituants (réactifs, intermédiaires, produits). Prenons l'exemple précédent et supposons que le mécanisme réactionnel très simple puisse être représenté par :



k_1 et k_{-1} étant respectivement les constantes de vitesse des deux processus opposés. On peut alors écrire, pour chacun des constituants, les équations d'évolution représentatives du système. Dans ce cas particulier, simple, les équations d'évolution pour A, B et C sont équivalentes, la vitesse peut alors être définie par une seule de ces équations :

$$v_{\text{réaction}} = - d[A] / dt = - d[B] / dt = d[C] / dt = k_1 [A][B] - k_{-1} [C]$$

On peut donc, en intégrant une seule équation et en utilisant le bilan matière, calculer la concentration de chaque composé au cours du temps.

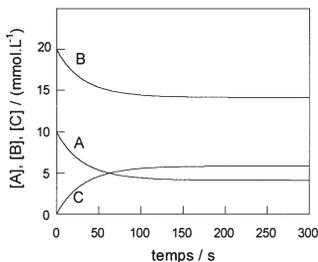


Figure 1 : Évolutions de $[A]$, $[B]$ et $[C]$ pendant la réaction (II), $k_1 = 1 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_{-1} = 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Les concentrations initiales sont : $[A]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[B]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[C]_0 = 0$.

A l'équilibre on a : $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]_{\text{eq}}}{[A]_{\text{eq}} \cdot [B]_{\text{eq}}} = K_{\text{eq}}$.

Les concentrations de A, B et C évoluent, dans ce cas, de façon monotone jusqu'à ce qu'une valeur constante soit atteinte : le système est alors à l'équilibre. A ce stade la réaction est terminée, le système n'évolue plus, $v_{\text{réaction}} = 0$.

La situation transitoire entre l'instant correspondant au mélange des réactifs et le résultat final de la transformation fait partie des situations de non-équilibre.

Un système chimique peut être maintenu indéfiniment en situation de non-équilibre. Il suffit pour cela de l'ouvrir à un flux de matière et/ou d'énergie. Comme précédemment, on observera, lors du mélange des réactifs, un transitoire, avant d'atteindre une situation qui n'évolue plus macroscopiquement pour autant que le flux soit cons-

tant. Dans ce cas, l'état attracteur du système n'est pas l'état d'équilibre mais un état dit stationnaire. Ceci peut être illustré sur l'exemple choisi précédemment. La réaction $A + B \rightleftharpoons C$ est maintenant réalisée dans un réacteur ouvert à un flux de matière : il est alimenté en permanence en réactifs A et B et il est parfaitement agité. Il faut, dans ce cas, ajouter un terme de flux à l'équation d'évolution ; par exemple, pour C :

$$d[C]/dt = k_1 [A][B] - k_{-1} [C] - k_0 [C] = v_{réaction} - v_{flux(c)}$$

où k_0 représente la constante de flux volumique qui est égale au débit ($L \cdot s^{-1}$) divisé par le volume du réacteur $V(L)$ ($k_0 = d/V$) ; k_0 a donc la dimension d'une constante de vitesse d'ordre 1. On utilise aussi souvent la notion de temps de résidence : $\tau = 1/k_0$ représentant le temps de séjour moyen d'une molécule à l'intérieur du réacteur.

A l'état stationnaire, $d[A]/dt = d[B]/dt = d[C]/dt = 0$, mais pour ce faire, il faut que $v_{réaction} = v_{flux}$. La vitesse chimique, n'est donc pas nulle, il s'agit d'un état stationnaire de non-équilibre. On peut alors faire varier facilement la concentration de C à l'état stationnaire en faisant varier le débit d'alimentation du réacteur (figure 2).

Lorsque le débit diminue, la concentration stationnaire de C augmente : le taux de conversion est plus important puisque les réactifs restent plus longtemps dans le réac-

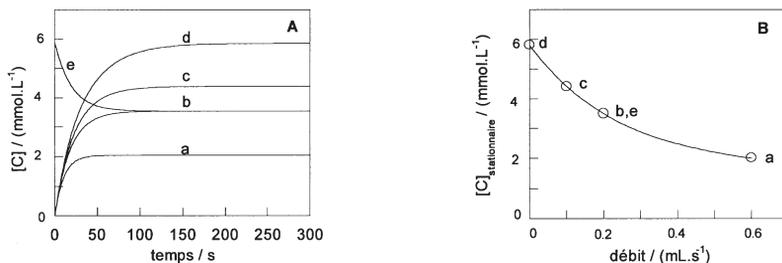


Figure 2

A : Concentration de $[C]$ au cours du temps pour différents régimes de fonctionnement du réacteur ouvert alimenté en A et B . Volume du réacteur = 10 mL. La concentration initiale de C dans le réacteur est nulle : $[C]_{t=0} = 0$: a) $d_1 = 0,6 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$; b) $d_2 = 0,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$; c) $d_3 = 0,1 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$;

d) $d_4 = 0 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$, $[C]_{t\infty} = [C]_{eq}$; e) La concentration initiale de C dans le réacteur est non-nulle : $[C]_{t=0} = [C]_{eq}$ et $d_5 = d_2 = 0,2 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$.

B.: Concentration stationnaire de C en fonction du débit d'alimentation du réacteur ouvert.

1. Pour A et B il faudrait ajouter les termes de flux aux termes de réaction :

$$v_{flux(A)} = k_0 ([A]_0 - [A]) \text{ et } v_{flux(B)} = k_0 ([B]_0 - [B]) \text{ où } [A]_0 \text{ et } [B]_0 \text{ représentent les concentrations de } A \text{ et } B \text{ dans le flux d'alimentation.}$$

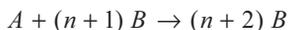
teur. Lorsque le débit est arrêté (courbe d), l'état stationnaire correspondant est l'état d'équilibre (voir figure 1). De plus, il est important de remarquer que l'état stationnaire atteint ne dépend pas de la concentration initiale dans le réacteur, mais uniquement de la valeur du débit imposé (courbes b et e). On peut ainsi représenter sur un graphe les concentrations obtenues à l'état stationnaire en fonction du débit d'alimentation (figure 2B).

3. PHÉNOMÈNES NON-LINÉAIRES

Avant de développer les exemples expérimentaux illustrant les notions de bistabilité et d'oscillations chimiques et afin de mieux comprendre l'origine de tels comportements, il est indispensable dans un premier temps d'introduire la notion d'autocatalyse [2]. En effet, pour qu'une réaction chimique présente ces propriétés particulières, il est nécessaire que le mécanisme réactionnel comporte des boucles de contre-réaction².

3.1. Autocatalyse

Généralement, une réaction chimique est dite autocatalytique si un produit (ou un intermédiaire) catalyse sa propre formation. Le schéma le plus simple permettant d'illustrer cette notion [3] est :



Si l'on représente, dans le cas simple où $n = 0$ ($A + B \rightarrow 2B$), les concentrations de A et de B en fonction du temps et ceci dans le cas où la concentration initiale de B est faible devant celle de A , on obtient deux courbes sigmoïdes symétriques.

2. A ce point de l'article, il nous semble important de faire la différence entre la cinétique, qui est aussi une étude des transitoires, et la dynamique chimique. Les outils de la cinétique classique s'avèrent en fait peu appropriés à l'étude des systèmes non-linéaires, car la notion d'ordre qui est à la base de toute étude expérimentale en cinétique, repose sur l'analyse de courbes relaxantes (et donc susceptibles d'admettre un ordre) et sur l'établissement d'une loi de vitesse. Pour établir cette loi, il faut déterminer les ordres partiels par rapport aux différents constituants et pour cela faire intervenir la notion de dégénérescence d'ordre (l'emploi de certains réactifs en large excès). Ceci a pour conséquence d'annuler les effets que l'on souhaite justement observer. Lors de l'étude de réactions non-linéaires, il est indispensable pour comprendre le système de se placer dans des conditions où les non-linéarités vont s'exprimer, c'est-à-dire où les rétroactions sont effectives. C'est là que réside l'intérêt de la dynamique chimique qui apporte de nouveaux outils, en particulier la modélisation numérique ; celle-ci permet de calculer des profils de concentrations dans des cas où les équations différentielles ne sont pas intégrables analytiquement.

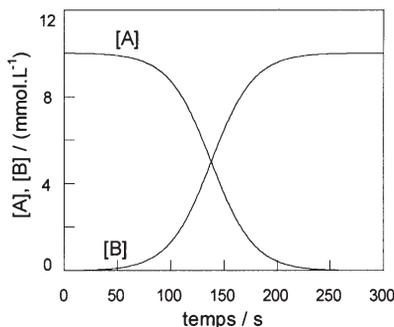


Figure 3 : Concentrations de A et B en fonction du temps. $k = 5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, $n = 0$, $[A]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[B]_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

D'un point de vue qualitatif, lorsque la réaction démarre, la concentration de B (qui joue le rôle de catalyseur) est encore très faible ; la réaction est donc lente, puis au fur et à mesure que la réaction avance, la quantité de B formé augmente, entraînant ainsi une accélération de sa vitesse de formation³. On peut dire que la réaction «s'emballe» jusqu'à ce que l'épuisement du réactif A se fasse sentir. Dans ce cas où $n = 0$, la réaction est toujours monostable en réacteur ouvert, ce qui signifie que son comportement est finalement comparable à celui de la réaction (II). A chaque valeur du débit correspond un état stationnaire unique quel que soit l'état initial du réacteur.

3.2. Bistabilité

Par contre, dès que $n > 0$, le système peut être bistable en réacteur ouvert. Dans un certain domaine de débits ($d_1 < d < d_2$ de la figure 4B), on peut obtenir deux états stationnaires pour la même valeur du flux. La réaction présente deux régimes de fonctionnement très différents, l'un à faible taux de conversion appelé branche de flux, l'autre à fort taux de conversion appelé branche thermodynamique. L'obtention de l'un ou l'autre des états stationnaires dépend de l'état initial du réacteur. Si le réacteur se trouve initialement dans un régime de flux, pauvre en autocatalyseur, le taux de conversion restera faible ; s'il se trouve initialement en régime thermodynamique et donc riche en autocatalyseur, A est consommé dès son arrivée dans le réacteur et ne peut donc s'accumuler : le système est maintenu sur la branche thermodynamique.

3. Si la concentration de B est trop importante par rapport à A en début de réaction la variation de la concentration de catalyseur formé dans le milieu est insuffisante pour conserver le caractère autocatalytique.

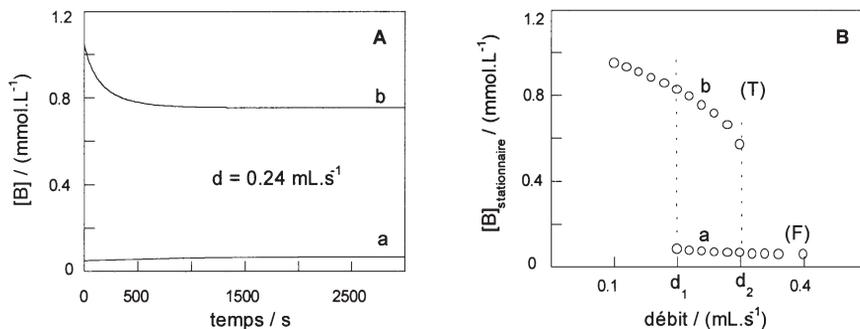


Figure 4 : Bistabilité en réacteur ouvert.

A : Concentration de B en fonction du temps. $[A]_{flux} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[B]_{flux} = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $n = 1$, le volume du réacteur est de 10 mL. Le débit est le même pour les deux expériences, $d = 0,24 \text{ mL.s}^{-1}$, mais l'état initial du réacteur diffère :

- a) $[A]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[B]_0 = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, (faible concentration d'autocatalyseur B)
- b) $[A]_0 = 0$, $[B]_0 = 1,05.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (forte concentration d'autocatalyseur).

B : Concentrations stationnaires de B en fonction du débit, mise en évidence de la bistabilité.

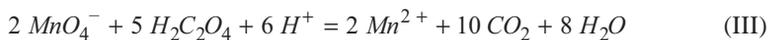
T : Branche thermodynamique ; F : Branche de flux.

La bistabilité est un des phénomènes non-linéaires les plus simples ; elle semble contredire l'affirmation intuitive selon laquelle les mêmes causes (débit) produisent les mêmes effets (taux de conversion). En fait, il n'en est rien, car il faut inclure l'histoire du système (concentration initiale dans le réacteur) dans la liste des causes.

La transition d'un état monostable vers un état bistable est un exemple de bifurcation. Le paramètre qui détermine cette transition est le paramètre de bifurcation. Dans le cas que nous venons de traiter, il existe plusieurs paramètres de bifurcation : la valeur de n qui est une propriété intrinsèque de la réaction, la valeur du débit d'alimentation du réacteur, qui, elle, est contrôlée par l'expérimentateur et la concentration de B, l'autocatalyseur, dans le flux d'alimentation, également contrôlée par l'expérimentateur.

3.3. Exemple expérimental de bistabilité : la réaction permanganate/acide oxalique en milieu sulfurique [4]

La réaction permanganate/acide oxalique est bien connue pour ses propriétés autocatalytiques. Elle obéit à l'équation de bilan :



Le manganèse au degré d'oxydation (II) est le produit final de la réaction, c'est également l'autocatalyseur. Cette autocatalyse est à l'origine de la bistabilité en réacteur

ouvert agité. Nous allons dans un premier temps décrire la procédure expérimentale à suivre afin d'observer la bistabilité.

3.3.1. Description du réacteur

La mise en œuvre de cette expérience est relativement simple. Il suffit de disposer d'une pompe péristaltique munie de deux tubes en Téflon pour alimenter en continu une cuve placée dans un spectrophotomètre UV-visible équipé d'un système d'agitation. Ceci permet de suivre l'évolution de la concentration en ions MnO_4^- ($\lambda = 560$ nm). Pour cela, il faut percer deux entrées dans le bouchon de la cuve pour l'introduction des réactifs : la solution de permanganate de potassium acidifiée d'une part et l'acide oxalique d'autre part. On perce de plus une sortie pour le trop plein. Il faut noter que le réacteur étant alimenté par deux flux égaux, la concentration à prendre en compte à l'arrivée dans le réacteur est deux fois plus faible que celle des solutions préparées.

3.3.2. Préparation des solutions

Deux expériences effectuées pour des concentrations différentes en acide oxalique sont présentées. Il faut donc préparer les solutions suivantes :

• *Première expérience* :

- 1) 1 L de $KMnO_4$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant 10 mL de H_2SO_4 concentré
- 2) 1 L de $H_2C_2O_4$ à $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

dans ce cas l'acide oxalique est en très léger excès par rapport à la stœchiométrie (équation III).

• *Deuxième expérience* :

- 3) 1 L de $KMnO_4$ à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ contenant 10 mL de H_2SO_4 concentré
- 4) 1 L de $H_2C_2O_4$ à $6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

dans ce cas l'excès d'acide oxalique est beaucoup plus important.

3.3.3. L'expérience

Pour mettre en évidence le phénomène de bistabilité (acide oxalique en très léger excès), on peut procéder de la façon suivante. On démarre l'expérience en réglant la pompe sur un débit fort. Lorsque l'absorbance n'évolue plus, l'état stationnaire est atteint (il faut attendre suffisamment de temps pour être sûr que le système soit stabilisé, au moins dix fois le temps de résidence). Ralentir alors pas à pas le débit et relever les valeurs obtenues pour chaque nouvel état stationnaire. Lorsque le débit est suffisam-

ment faible, le mélange se décolore. Le système se trouve alors sur la branche thermodynamique riche en ions Mn^{2+} . Il faut ensuite réaugmenter le débit ; pour une certaine gamme de débit, l'état stationnaire décoloré se maintient alors que pour ces mêmes valeurs on observait précédemment une forte concentration en MnO_4^- . En portant l'Absorbance stationnaire (proportionnelle à la concentration en permanganate) en fonction du temps de résidence (τ), on obtient le graphe représenté à la figure 5A. Lors de la deuxième expérience, l'acide oxalique est en large excès, la réaction est monostable, on obtient alors le graphe des états stationnaires 5B.

3.3.4. discussion

En fonction de la proportion entre les réactifs utilisés dans le flux d'alimentation, on observe deux types de comportements différents. Si la concentration en acide oxalique n'est qu'en très léger excès, la réaction est bistable (figure 5A). Pour une concentration supérieure, la courbe des états stationnaires en fonction du temps de résidence devient monostable (figure 5B). La concentration en acide oxalique est donc un paramètre de bifurcation. L'explication détaillée de ce phénomène est contenue dans le mécanisme réactionnel publié dans le BUP n° 768, vol. 88 et rappelé dans l'Annexe 1 [5].

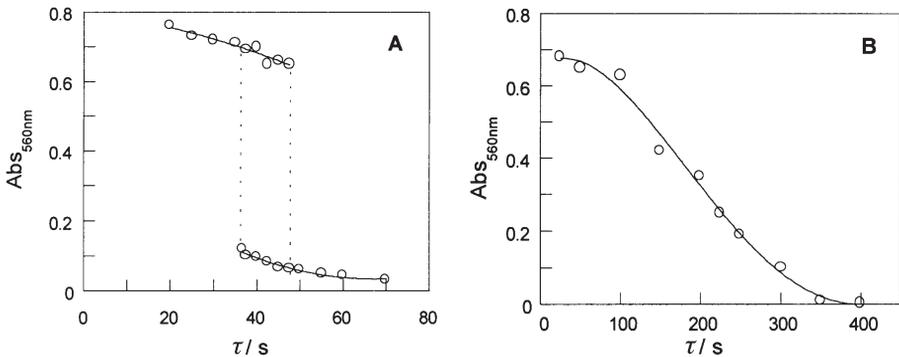


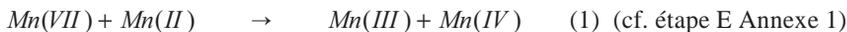
Figure 5 : Absorbance stationnaire à 560 nm en fonction du temps de résidence $\tau = 1 / k_0$.

$[MnO_4^-]_0 = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_2SO_4] = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$.

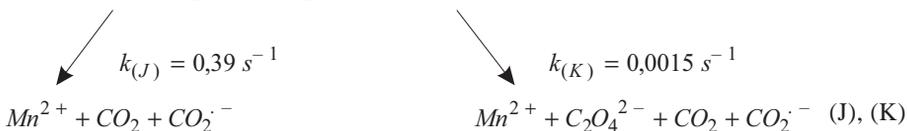
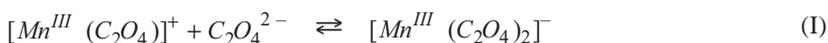
A : $[H_2C_2O_4]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (léger excès) bistabilité.

B : $[H_2C_2O_4]_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (large excès) monostabilité.

En ne considérant que les divers degrés d'oxydation du manganèse et sans tenir compte de la participation des réducteurs, la réaction peut être décrite en trois phases principales :



En faisant le bilan sur ces trois étapes ((1) + (2) + 2 × (3)), on peut mettre en évidence l'autocatalyse qui se résume à $Mn(VII) + Mn(II) \rightarrow 2 Mn(II)$. Si on se réfère au paragraphe précédent, cette équation est du type $A + B \rightarrow 2 B$ (soit $n = 0$). Nous avons vu que ce type d'autocatalyse est insuffisant pour expliquer la bistabilité observée. Lorsque la concentration en acide oxalique est en léger excès, il faut qu'un effet supplémentaire coopère avec l'autocatalyse afin d'accentuer l'accélération. L'explication de ce phénomène réside dans les étapes relatives à la réduction du $Mn(III)$ (étapes H, I, J, K Annexe 1).



Le manganèse(III) est réduit par l'ion oxalate après complexation [6]. Deux complexes sont formés successivement : le mono-oxalato-manganèse(III) et le bis-oxalato-manganate(III) ; le premier ayant une vitesse de réduction supérieure au second ($k_{(J)} = 0,39 \text{ s}^{-1}$ et $k_{(K)} = 0,0015 \text{ s}^{-1}$). La vitesse globale de réduction du manganèse(III) en manganèse(II) dépend donc de la proportion entre ces deux complexes, qui elle dépend de la concentration en ions oxalate en solution. Considérons, dans un premier temps, le cas où l'acide oxalique est en très léger excès : au cours de la réaction, la consommation de l'acide oxalique déplace les équilibres de complexation ; il en résulte une augmentation de la proportion du complexe mono-oxalato-manganèse(III). Celui-ci est réduit plus rapidement en Mn(II), lequel peut à son tour réagir plus rapidement sur le permanganate et accélérer d'autant l'autocatalyse. Dans ce cas, la réaction est bistable en réacteur ouvert. Par contre si la concentration en acide oxalique est en excès, elle ne varie pratiquement pas pendant la réaction ; seule la boucle autocatalytique participe à l'accélération, ce qui entraîne un comportement monostable en réacteur ouvert.

3.4. Exemple expérimental de réaction oscillante : le mélange thiocyanate/eau oxygénée/cuivre(II) en milieu basique [7]

Nous avons choisi cette réaction, car les réactifs mis en jeu sont des produits couramment utilisés y compris dans l'enseignement secondaire. Le mélange de ces quatre réactifs dans des proportions appropriées permet d'observer un comportement a priori inattendu : des profils de concentrations oscillants. Cette réaction présente de plus l'avantage de pouvoir être suivie par deux méthodes physico-chimiques : spectroscopie UV-visible et potentiométrie.

Dans un premier temps, il faut préparer les solutions aqueuses suivantes :

- Eau oxygénée H_2O_2 : 1 mol.L^{-1} (10 volumes).
- Sulfate de cuivre $CuSO_4, 5H_2O$: $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Thiocyanate de potassium KSCN : $0,11 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Hydroxyde de sodium NaOH : $0,14 \text{ mol.L}^{-1}$.

Il suffit ensuite de mélanger tous ces réactifs volume à volume et d'observer les oscillations amorties par l'une des deux techniques proposées.

En spectrophotométrie UV-visible, la réaction est suivie à 400 nm dans une cuve en quartz contenant $4 \times 0,5 = 2 \text{ mL}$ de solution agitée en continu et thermostatée à 25°C . Les résultats que nous avons obtenus sont représentés sur la figure 6.

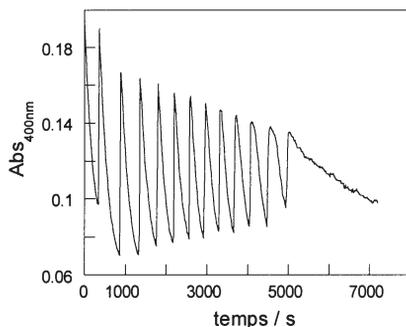


Figure 6 : Absorbance à 400 nm en fonction du temps, de la réaction thiocyanate/eau oxygénée/cuivre(II) en milieu basique.

En potentiométrie, la réaction est effectuée dans un bécher contenant $4 \times 10 = 40 \text{ mL}$ de solution sous agitation continue. Les électrodes sont : une électrode indicatrice de

platine et une électrode de référence au calomel saturé. Les résultats obtenus sont représentés à la figure 7.

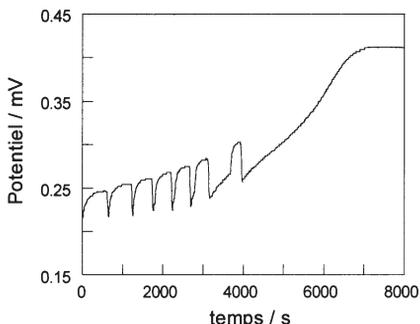
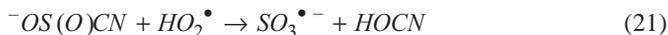
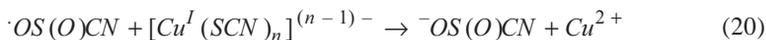
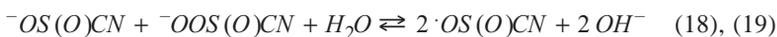
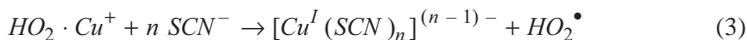
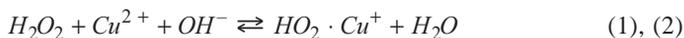


Figure 7 : Enregistrement par potentiométrie de la réaction (acquisition des données à l'aide du logiciel «CINETIT»).

Afin de comprendre l'origine de ces oscillations, nous allons maintenant analyser le cœur du mécanisme réactionnel (présenté dans son intégralité en Annexe 2) [8].



Les étapes (1) à (3) sont des étapes d'initiation qui aboutissent à la formation d'un complexe du cuivre (I) avec l'ion SCN^- et au radical HO_2^\bullet . Le composé intermédiaire $HO_2 \cdot Cu^+$ jaune, est celui que l'on suit en spectrophotométrie à 400 nm. Ce composé est un radical-cation où le cuivre est au degré d'oxydation I, car il résulte de la réduction du Cu(II) par H_2O_2 , réducteur du couple HO_2^\bullet / H_2O_2 qui met en jeu un seul électron. Cette hypothèse est étayée par le fait que ce composé ne présente aucun signal en RPE, ce qui ne serait pas le cas pour le complexe $Cu^{II}(HO_2)^+$. Le radical HO_2^\bullet ainsi formé déclenche ensuite une série de réactions (voir Annexe 2 : (4) à (18)) qui aboutis-

sent à la formation autocatalytique du cyanosulfite $^-OS(O)CN$. En effet, en faisant la somme (18) + 2(20), on voit qu'un ion $^-OS(O)CN$ réagit pour en donner deux. Il joue donc le rôle d'autocatalyseur dans la réaction. Lorsque celle-ci démarre, la concentration de $^-OS(O)CN$ augmente de façon importante dans le milieu réactionnel. Lorsqu'elle atteint une valeur suffisante, le processus (21) vient freiner la production de l'autocatalyseur ; ce dernier est consommé et entraîne la formation de $SO_3^{\bullet -}$. Ce radical-anion réagit alors sur le complexe thiocyanate-cuivre(I) par le processus (22), ce qui engendre deux effets complémentaires : d'une part ce processus contribue également à ralentir la production de l'autocatalyseur (par la consommation de $[Cu(SCN)_n]^{(n-1)-}$ qui est un substrat pour la réaction (20)), d'autre part il permet de régénérer le Cu^{2+} et par conséquent de réamorcer l'ensemble des processus par l'intermédiaire des étapes (1), (2) et (3). Le couplage qui s'établit entre les différentes étapes par l'intermédiaire de Cu^{2+} entraîne la variation périodique de la concentration de tous les composés impliqués et notamment de l'espèce colorée $HO_2 \cdot Cu^+$ que l'on suit par spectroscopie. Par contre, en potentiométrie, on observe la variation périodique d'un «potentiel redox moyen» représentatif du milieu réactionnel.

En réacteur fermé, les oscillations sont amorties, à cause de la consommation des réactifs, et on aboutit finalement à un état d'équilibre. Par contre, si la réaction est réalisée en réacteur ouvert au flux de matière et dans des conditions expérimentales adéquates, des oscillations entretenues peuvent être observées.

CONCLUSION

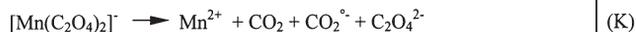
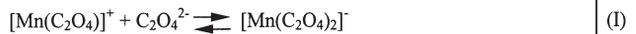
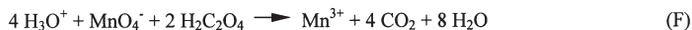
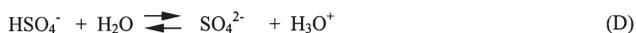
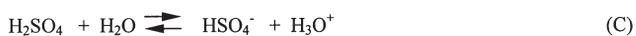
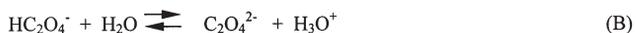
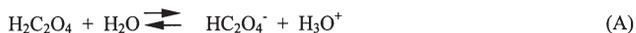
L'étude de ces deux exemples de réactions chimiques permet d'entrevoir la richesse des comportements possibles d'un système en situation de non-équilibre. Les propriétés mises en évidence sont le résultat d'un couplage entre les différents processus impliqués. Le choix des concentrations initiales des réactifs est déterminant, car c'est lui qui va fixer ensuite les vitesses relatives des étapes du mécanisme réactionnel et donc l'observation de tel ou tel comportement. Une étude cinétique basée sur la recherche des ordres partiels par des expériences indépendantes, dans le but d'établir une loi de vitesse, ne permet pas de rendre compte de la simultanéité des processus qui est à l'origine des comportements particuliers que l'on s'est proposé de décrire. Il est évident, par exemple, que pour une réaction oscillante la description de la cinétique par une loi de vitesse unique (qui sous-entend l'existence d'un avancement unique) ne peut permettre de rendre compte de l'accumulation périodique d'intermédiaires réactionnels.

La compréhension de ces systèmes chimiques non-linéaires a un intérêt qui dépasse la simple curiosité, car il est important d'identifier les processus qui peuvent être à l'origine de ces propriétés dynamiques. En effet, ces réactions chimiques relativement simples à mettre en œuvre, peuvent être des modèles dont le comportement est comparable à celui de systèmes biologiques qui sont, par excellence, des systèmes ouverts au flux de matière ou d'énergie. Cette approche macroscopique de la dynamique est relativement récente. Cependant, elle a permis d'émettre des hypothèses prometteuses dans différents domaines de la biologie aussi variés que la morphogenèse [9], les régulations métaboliques [10], ou encore dans l'évolution de certaines maladies comme par exemple les maladies à prions [11]. Nous pensons que l'enseignement des situations de non-équilibre devrait prendre plus d'importance dans les programmes, car finalement, la grande majorité des phénomènes physico-chimiques qui nous entourent (nature, industrie) ont lieu dans de telles situations.

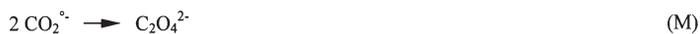
BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. VIDAL et H. LEMARCHAND - La Réaction Créatrice, 1988, Hermann ISBN 2-7056-60771.
- [2] M.H. DENIEL, D. LAVABRE, J.-C. MICHEAU et G. LEVY - BUP, **1996**, 90, 1503-16.
- [3] P. GRAY and S. K. SCOTT - Chemical Oscillations and Instabilities, **1990**, Clarendon Press, Oxford ISBN 0-19-855646-2.
- [4] V. PIMIENTA, D. LAVABRE, G. LEVY and J.C. MICHEAU - J. Phys. Chem., **1995**, 99, 14365-71.
- [5] V. PIMIENTA, D. LAVABRE, G. LEVY and J.C. MICHEAU - BUP, 1994, 88, 1625-43.
- [6] V. PIMIENTA, D. LAVABRE, G. LEVY and J.C. MICHEAU - J. Phys. Chem., **1994**, 98, 13294-99.
- [7] Y. LUO, K. KUSTIN and I. EPSTEIN - Inorg. Chem., **1988**, 27, 2489-96.
- [8] Y. LUO, M. ORBAN, K. KUSTIN and I. EPSTEIN - J.A.C.S., **1989**, 13, 4541-48.
- [9] P. De KEPPER *et al* - La Recherche, Janvier **1998**, 84-89.
- [10] A. GOLDBETER - Rythmes et chaos dans les systèmes biochimiques et cellulaires, 1990, Masson ISBN 2-225-82109-7.
- [11] M. LAURENT - Médecine/sciences, **1996**, 12, 774-85.

Annexe 1
Mécanisme complet pour la réaction
permanganate/acide oxalique en milieu sulfurique



III \rightarrow II



Annexe 2

Mécanisme réactionnel complet

pour la réaction oscillante

