

Réaction oscillante de Briggs-Rauscher

1) Présentation

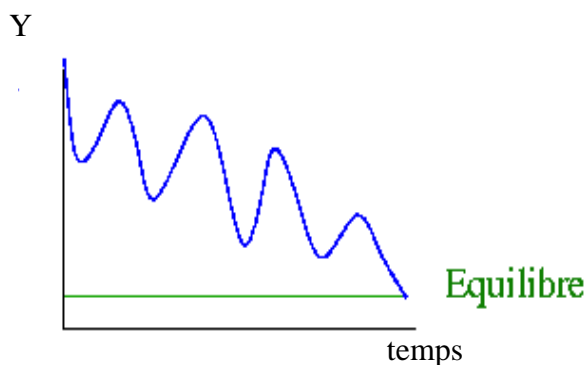
En 1917, à Berkeley, William C. Bray et son étudiant A. L. Caulkins observèrent que lors de la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 (en dioxygène O_2 et en eau H_2O) catalysée par l'ion iodate IO_3^- , le dégagement de dioxygène n'était pas régulier. L'intensité de ce dégagement **oscillait** entre des valeurs extrêmes. (on constatait toutefois une atténuation globale du phénomène au cours du temps...)

En 1973, deux professeurs (Briggs et Rauscher), à la recherche d'une expérience de chimie amusante, eurent l'idée de reproduire la réaction de Bray en présence d'amidon qui prend une teinte foncée lorsqu'il est associé à du diiode I_2 .

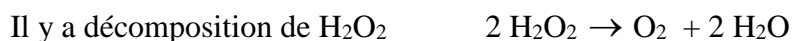
Pourquoi I_2 ? Parce qu'il s'agit de l'un des sous-produits de la réaction associés à l'intervention du catalyseur IO_3^- . (on a bien repéré la présence de l'élément iode, I, dans la formule de l'iodate)

Le graphe ci-dessous permet d'avoir une vision simplifiée de ce qui se produit : en ordonnée une grandeur Y qui pourrait représenter le débit (un volume dégagé par seconde, par exemple) de dioxygène dégagé, en abscisse le temps qui passe...

... A l'arrivée, un état final que les chimistes appellent "équilibre". (ici, c'est très simple : il n'y a plus de H_2O_2 à décomposer, la transformation chimique s'arrête)



La transformation chimique est visible, l'évolution semble complexe, pourtant la réaction associée a été présentée par une équation très simple :



Mais que se passe-t-il au juste ?

En quoi consiste, concrètement, au niveau moléculaire, une transformation chimique ?

Autrement dit, peut-on élucider le **mécanisme** de notre réaction ? C'est à dire décrire avec précision quelles espèces se cognent entre-elles, quelles liaisons chimiques sont cassées, quelles autres liaisons sont formées, comment ces phénomènes s'enchaînent-ils ?

Peut-on présenter une succession d'**actes élémentaires** qui permettrait d'expliquer l'évolution observée et qui respecterait le **bilan de la réaction chimique** considérée ?

2) L'expérience

Matériel :

Sur une paillasse collective :

- Solutions A, B, C ;

(les contenus de ces solutions sont décrits plus loin, elles ont été préparées à partir des produits suivants : peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 30% (liquide), iodate de potassium (solide), acide sulfurique concentré à 6 mol.L^{-1} (liquide), acide malonique (solide), sulfate de manganèse (solide), iodect (solide) et de l'eau déminéralisée.

- Eprouvettes ;

Sur votre paillasse : 4 béchers notés A, B, C et M ; un couvercle transparent.

Vous disposez de trois solutions A, B, et C qu'il va falloir prélever et mélanger selon un protocole précis.

La solution A contient des ions iodates IO_3^- en solution aqueuse acidifiée par de l'acide sulfurique.

La solution B contient le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

La solution C contient l'acide malonique $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$, du sulfate de manganèse dissous ($\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$) et un indicateur de présence de diiode. (ce sera de l'Iodect, qui donnera une teinte bleue foncée si I_2 (le diiode) se forme au sein de notre mélange)

Mode opératoire :

Prélever avec application 50 mL de solution A et les verser dans votre bécher "A".

(apport de 0.65 mL d'acide sulfurique et de 2.2 g d'iodate de potassium)

Prélever avec application 50 mL de solution B et les verser dans votre bécher "B".

(apport de 21 mL de peroxyde d'hydrogène à 30%)

Prélever avec application 50 mL de solution C et les verser dans votre bécher "C".

(apport de 0.8g d'acide malonique, 0.16g de sulfate de manganèse et 1g d'iodect dans 50ml d'eau.

Les prélèvements se font avec des éprouvettes graduées disposées devant les flacons collectifs. Attention, pas de mélanges d'éprouvettes ! Veillez à bien verser la solution "A" dans une éprouvette "A", etc.

Mélanger les solutions A et B dans le bécher M. Agiter quelques secondes...

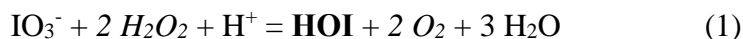
Ajouter C.

Déclencher le chronomètre et filmer.

Un fois l'expérience lancée, penser à recouvrir le bécher M avec le couvercle transparent. (il est possible que vers la fin de l'évolution oscillante on observe la formation de vapeurs de diiode (toxiques et de couleur légèrement violacée)

3) Annexe : à propos du mécanisme de la réaction de Briggs-Rauscher

Le mécanisme associé est complexe, en voici une sorte de résumé très, très simplifié, faisant apparaître une espèce essentielle pour l'aspect visuel de la réaction : **le diiode I₂**.



(en italique la réaction proprement dite : H_2O_2 se décompose en O_2 et H_2O : $2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$)

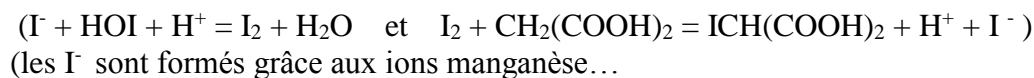
Il y a une espèce chimique particulière, HOI, qui est formée dans la partie (1) et consommée (dans la partie (2)).

Mais où est I₂ ?? (c'est cette espèce qui est censée donner de la couleur à notre expérience...)

N'oublions pas qu'il s'agit d'une version très très simplifiée du processus réactionnel.

Voici donc un début d'explication : la formation de HOI - étape (1) - entraîne en fait celle de I₂ (selon un processus que nous avons choisi de ne pas présenter dans notre résumé), la couleur bleue peut alors être observée.

Le HOI formé dans l'étape (1) peut être consommé en réagissant avec de l'acide malonique selon l'étape (2). Cela va entraîner une consommation de I₂. Il pourra donc y avoir disparition de la couleur caractéristique de I₂.



On s'aperçoit en fait que si l'on veut tout expliquer, on doit se confronter à une succession effarante d'étapes (probablement plus d'une quinzaine !), On n'insistera donc pas dans ce sens.

Des détails dans :

"Chemical Demonstrations: v. 2: A Handbook for Teachers of Chemistry"
de Bassam Z. Shakhshiri

DONC :

La réaction avance, inexorablement, mais selon deux chemins qui l'emportent alternativement l'un sur l'autre. L'un de ces deux chemins passe par la formation de diiode I₂, l'autre par sa consommation...

On pourrait résumer tout cela en proposant :

