

Réaction oscillante de Belousov-Zhabotinsky

- 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.

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 :



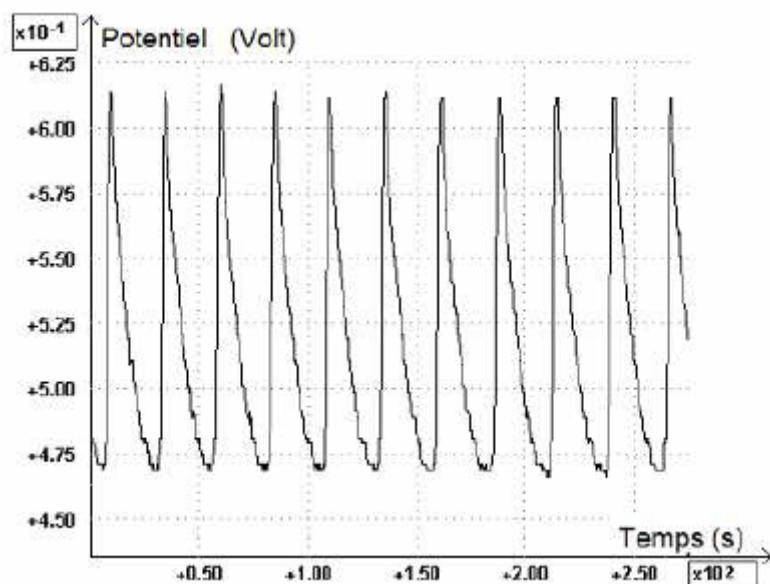
Initialement, Belousov avait utilisé de l'acide citrique mais lorsque Zhabotinsky remplaça l'acide citrique par de l'acide malonique HOOC-CH₂-COOH, il obtint un système dans lequel l'amplitude des oscillations était encore plus grande que dans le système original.

- Espèces introduites dans le bécher :

- . solution d'acide malonique
- . solution de bromure de potassium KBr et de bromate de potassium $KBrO_3$
- . solution de sulfate de cérium IV $Ce(SO_4)_2$ dans H_2SO_4
- . indicateur coloré : solution de ferroïne

- 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 $E_{ESH} > E^\circ = 1,1$ V on observe la forme oxydée bleue.
- . si $E_{ESH} < E^\circ = 1,1$ V on observe la forme réduite rouge.



Milieu oxydant

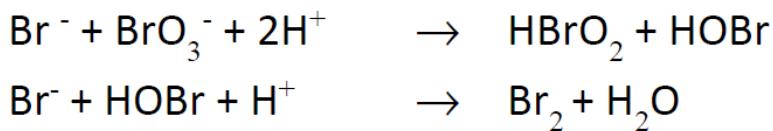


Milieu réducteur

- Mécanisme simplifié :

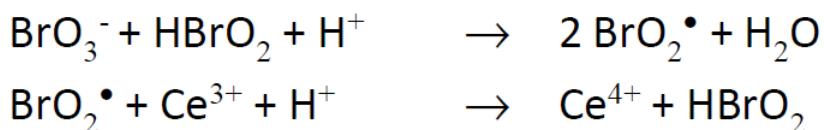
Initiation

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

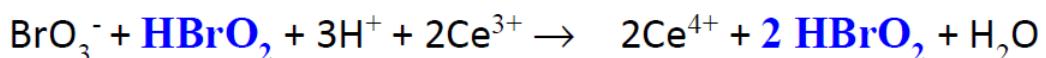


Production auto-catalytique de HBrO_2

Une fois que la concentration en Br^- est suffisamment basse, Ce^{3+} est oxydé en Ce^{4+} grâce à la libération du radical libre BrO_2^\bullet

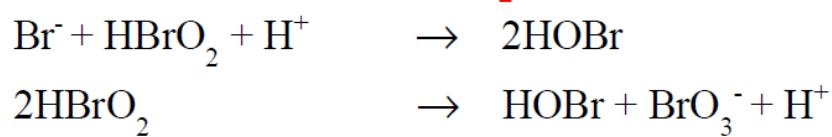


On combine les deux réactions précédentes et on obtient :



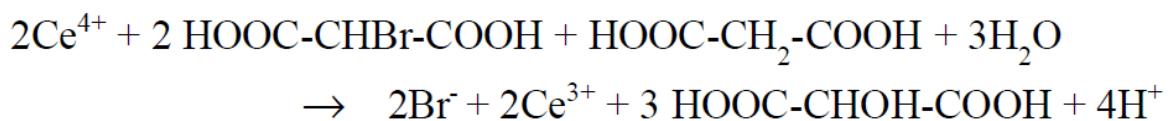
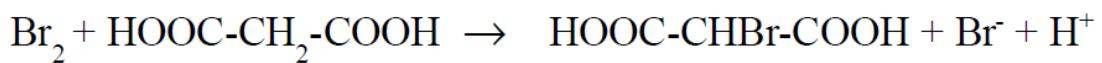
ce qui montre que HBrO_2 catalyse sa propre formation : la réaction est dite auto-catalytique.

Consommation de HBrO₂



Oxydation de l'acide malonique

Finalement, Ce⁴⁺ est réduit en Ce³⁺ pendant que Br⁻ est régénéré



Réaction oscillante de Belousov - Zhabotinsky (sans catalyseur)

Produits :

- Solution A : dans une fiole jaugée de 50 mL, dissoudre 3,8 g de bromate de sodium et 10 mL d'acide sulfurique à 2 mol / L. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Solution B : dans une deuxième fiole jaugée de 50 mL, dissoudre 3,5 g d'acide malonique et 1,7 g de bromure de sodium. Compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Mode opératoire :

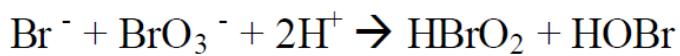
Opérer sous la hotte aspirante.

Dans un bécher de 50 mL, verser 40 mL de la solution A et 10 mL de la solution B. Agiter. La solution devient brune. Il y a dégagement de dibrome.

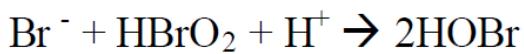
Ajouter quelques gouttes de ferroïne, lorsque la solution s'est éclaircie. Poursuivre l'agitation. La couleur du mélange oscille entre le rouge-violacé et le bleu.

Mécanisme simplifié :

- Initiation



- Consommation de HBrO_2

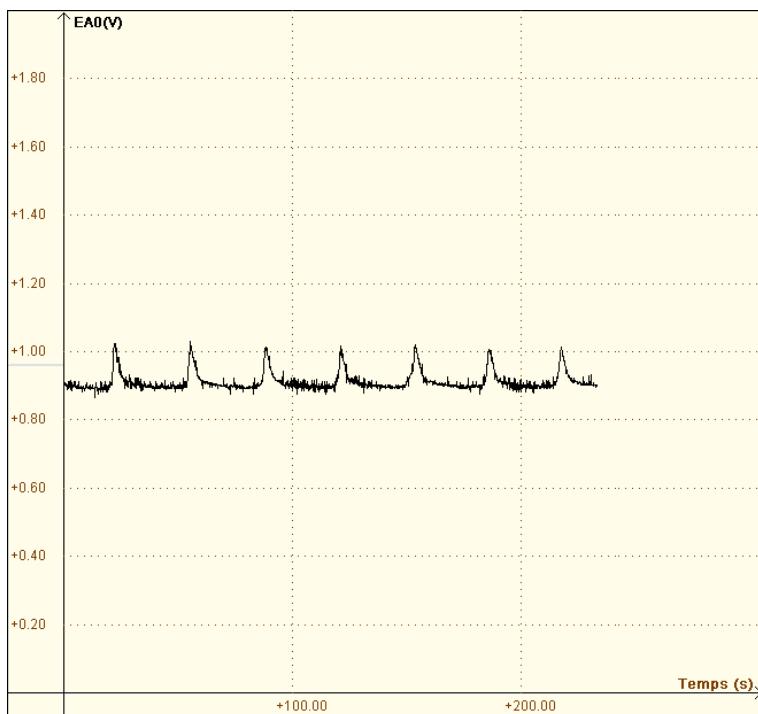


- Oxydation de l'acide malonique



Ces réactions produisent des ions Br^- et BrO_3^- . Le processus est ainsi relancé, avant de finalement se stabiliser après consommation des réactifs limitant (Acide malonique...).

L'observation de la réaction BZ peut être faite en mesurant les variations temporelles de la différence de potentiel entre une électrode de platine et une électrode de référence :



Parallèlement, il se produit des changements de couleur du jaune à l'incolore et vice-versa. Un changement de couleur plus prononcé est obtenu en ajoutant un indicateur coloré rédox : la ferroïne. Cet indicateur est un complexe du fer (II) et de l'orthophénantroline.

La forme oxydée est bleue et la forme réduite est rouge

