

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Effet de l'agitation mécanique sur les réactions chimiques oscillantes *

Vincent J. Farage ** et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie physique, 30, quai Ernest-Ansermet, CH-1211 Genève 4.

Abstract

The effect of mechanical stirring on the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /malonic acid, $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /cyclohexanon and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /cyclopentanone have been investigated.

The rate of stirring affects the oscillating behaviour of these 3 systems and eventually suppresses the oscillations.

1. Introduction

En 1958, *Belousov* [1] observa, dans une solution agitée, des oscillations temporelles de la concentration de certains intermédiaires de réaction lors de l'oxydation de l'acide critique, par le bromate, catalysée par des ions cérium en milieu sulfurique aqueux. Par la suite *Busse* [2], *Zaikin* et *Zhabotinskii* [3] ont montré que, dans une solution non agitée, ce type de réaction pouvait développer des «structures» spatiales: propagation spatiale de bandes alternativement oxydantes et réductrices.

A priori, on aurait tendance à considérer ces deux phénomènes séparément selon que la réaction a lieu dans une solution agitée ou non. En fait, le double caractère temporel et spatial de la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*¹ (B.Z.) subsiste dans une solution agitée même si l'on n'observe pas les fameuses structures spatiales. Ainsi, *Botré* et al. [6, 7] ont signalé qu'il existe pour la réaction de B.Z. une vitesse d'agitation (ω) critique au-delà de laquelle le phénomène oscillatoire disparaît. Cependant, cette vitesse critique n'a pas été déterminée avec précision.

Le but de notre travail a été de mener une étude systématique de l'effet de l'agitation mécanique sur la réaction de B.Z. et les deux systèmes oscillants $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone (S1) et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone (S2) que nous avons mis en évidence et étudiés précédemment [8, 9, 10].

2. Partie expérimentale

2.1. Produits

- Cyclohexanone (puriss), Cyclopentanone (puriss): *Fluka* A. G.
- Acide malonique (pro analysi), KBrO_3 (pro analysi), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pro analysi), H_2SO_4 (pro analysi): *Merck* A. G.

* Communication préliminaire. Reçu le 9 juillet 1980.

** Dr. V. J. Farage, à qui correspondance soit adressée.

¹ N.B. Dans la réaction de *Belousov-Zhabotinskii*, l'acide critique est remplacé par l'acide malonique [4, 5].

2.2. Appareillage et mode opératoire

- Réacteur: récipient *Metrohm* EA 880 T-V à jaquette thermostatique (volume de la solution étant toujours de 80 ml). La thermorégulation étant assurée par un thermostat *Lauda* au $0,05^\circ$.
- Agitateur mécanique cruséiforme, en teflon, entraîné par un moteur *Heidolph* RGL 70 à régulation électronique que l'on a équipé d'un potentiomètre de précision. La vitesse d'agitation est déterminée grâce à un tachymètre numérique *Jaquet* DHZ 901 ayant une précision de ± 1 tour.min.⁻¹.
- Les mesures potentiométriques, obtenues par l'intermédiaire d'une électrode de platine et d'une électrode à sulfate de mercure II, ont été reproduites sur un enregistreur *Philips* PM 8222.

3. Résultats et discussion

Nous avons trouvé, en effet, que l'agitation mécanique joue un rôle important dans le phénomène oscillatoire des systèmes du type B.Z. Dans le tableau 1 figure la variation des grandeurs caractéristiques des systèmes oscillants, en l'occurrence du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique, en fonction de la vitesse d'agitation (ω). Mis à part la «période préoscillatoire» ou «période d'induction» ($\tau_{\text{ind.}}$) qui ne varie pratiquement pas ($\tau_{\text{ind.}} = 6,7 \pm 0,1$ min.), la période ($1/\nu$ = période de la 2ème oscillation), l'amplitude (ΔE) et le nombre des oscillations (N) varie avec ω . Ainsi $1/\nu$ et ΔE tendent à augmenter avec ω alors que N diminue d'une manière spectaculaire. Pour les conditions expérimentales du tableau 1, le phénomène oscillatoire est inexistant pour $\omega \geq 1400$ tours.min.⁻¹.

Le comportement des systèmes (S1) et (S2) vis-à-vis de l'agitation (Tableau 2 et 3) est similaire à celui de la réaction de B.Z.: $\tau_{\text{ind.}}$ de S1 ($\tau_{\text{ind.}} = 6,9 \pm 0,2$ min.) et $\tau_{\text{ind.}}$ de S2 ($\tau_{\text{ind.}} = 24,1 \pm 0,6$ min.) ne sont pas influencés par ω et les autres grandeurs ($1/\nu$, ΔE , N) varient dans le même sens que précédemment. Pour $\omega = 1400$ tours.min.⁻¹ quelques oscillations subsistent encore: la disparition des oscillations pour une ω donnée est aussi fonction de la composition du système. Ainsi, par exemple, pour le système S1 ayant la composition suivante:

$$\begin{aligned} |\text{Cyclohexanone}| &= 0,06 \text{ M} \\ |\text{BrO}_3^-| &= 0,0425 \text{ M} \\ |\text{Ce}^{4+}| &= 0,005 \text{ M} \\ |\text{H}_2\text{SO}_4| &= 1,25 \text{ M} \end{aligned}$$

Tableau 1: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /acide malonique.

Conditions expérimentales: $|\text{acide malonique}| = 0,025 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 0,045 \text{ M}$; $|\text{Ce}^{4+}| = 0,00125 \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,625 \text{ M}$.
Température: $35,0^\circ\text{C}$

ω [tours. min. ⁻¹]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	$1/\nu$ [min.]	ΔE [mV]	N
100	6,7	1,5	66	87
200	6,6	1,6	72	82
400	6,7	2,0	75	72
600	6,8	2,0	85	70
800	6,8	2,6	128	60
1000	6,6	2,6	134	11
1200	7,0	2,7	135	2

Tableau 2: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone.

Conditions expérimentales: $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12 \text{ M}$; $|\text{BrO}_3^-| = 0,0425 \text{ M}$; $|\text{Ce}^{4+}| = 0,005 \text{ M}$; $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{ M}$.
Température: $45,0^\circ\text{C}$

ω [tours. min. ⁻¹]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	$1/\nu$ [min.]	ΔE [mV]	N
100	6,5	0,55	22	19
200	7,0	0,56	23	15
400	6,7	0,60	24	14
600	7,0	0,75	32	12
800	7,0	0,77	36	11
1000	6,9	0,85	39	9
1200	7,2	0,97	49	7

Tableau 3: Effet de la vitesse d'agitation sur le phénomène oscillatoire du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone.

Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 2.

ω [tours. min. ⁻¹]	$\tau_{\text{ind.}}$ [min.]	$1/\nu$ [min.]	ΔE [mV]	N
100	23,0	2,5	13	18
200	24,3	2,8	17	15
400	23,9	3,1	20	12
600	24,0	3,5	23	7
800	24,1	3,7	28	6
1000	24,4	4,3	32	5
1200	24,9	4,3	36	5

le phénomène oscillatoire est supprimé lorsque $\omega = 1400 \text{ tours. min.}^{-1}$.

Pour les trois systèmes oscillants que nous avons considérés, il s'avère qu'à la fin des oscillations, pour une réaction donnée, si on diminue ω les oscillations reprennent à nouveau (Fig. 1) et leur nombre est d'autant plus important que la différence $\omega_{\text{initiale}} - \omega_{\text{finale}}$ est grande.

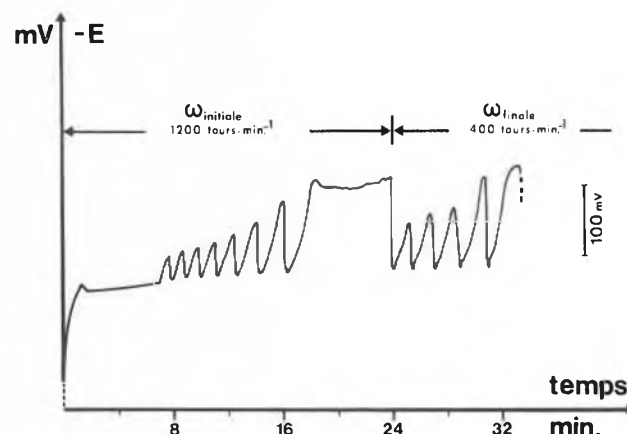


Fig. 1: Oscillations potentiométriques du système $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone. Réapparition des oscillations causée par une diminution de la vitesse d'agitation (ω). Conditions expérimentales: identiques à celles du tableau 2.

4. Conclusion

Il existe, comme l'ont montré *Glansdorff* et *Prigogine* [11], une relation très intime entre une «structure dissipative» spatiale et des oscillations temporelles. Grâce à l'interaction entre les vitesses des réactions chimiques et les courants de diffusion, il s'établit dans la solution une «organisation» aussi bien dans le temps que dans l'espace. Ainsi, le nombre des oscillations (N) reflète une image de cette «organisation» et l'agitation mécanique en est un facteur déterminant comme l'ont confirmé nos résultats.

Bibliographie

- 1 B.P. Belousov: Ref. Radiats, Med., 1958, Medgiz, Moscou, 145 (1959).
- 2 H.G. Busse: J. Phys. Chem., 73 (1969) 750.
- 3 A.N. Zaikin et A.M. Zhabotinskii: Nature, 225 (1970) 535.
- 4 A.M. Zhabotinskii: Biofizika, 9 (1964) 306.
- 5 A.M. Zhabotinskii: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157 (1964) 392.
- 6 C. Botré, A. Memoli, C. Lucarini et M. Mascini: Bioelectrochem. Bioenerg., 6 (1979) 27.
- 7 C. Botré, P. Giacomello et A. Memoli: Bioelectrochem. Bioenerg., 2 (1975) 314.
- 8 V.J. Farage, Ph. Stroot et D. Janjic: Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 231.
- 9 V.J. Farage et D. Janjic: Helv. Chim. Acta, 61 (1978) 1539.
- 10 V.J. Farage et D. Janjic: Helv. Chim. Acta, 63 (1980) 433.
- 11 P. Glansdorff et I. Prigogine: «Structure, Stabilité et Fluctuations», Masson, Paris (1971).