

43. Réactions chimiques oscillantes
III. Effets de la température et de la composition chimique sur la
«période d'induction» des systèmes $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$ et
 $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$

par Vincent J. Farage et Désimir Janjic

Université de Genève, Département de Chimie physique, 30, quai Ernest-Ansermet,
 CH-1211 Genève 4 (Suisse)

(17.XII.79)

Oscillating Chemical Reactions. III. Effects of the Temperature and Chemical Composition on the
'Induction Period' of the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanon}$ and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanon}$ Systems

Summary

A study of the influence of the temperature and composition of the $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{cyclohexanon}$ (S1) and $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{cyclopentanon}$ (S2) systems has shown a very particular behaviour for τ_{ind} for a given ratio a of concentrations:

$$a = \frac{[\text{BrO}_3^-]_0}{[\text{cyclohexanon}]_0}$$

Moreover, for $0.27 \leq a \leq 0.32$, $\log \frac{1}{\tau_{\text{ind}}}$ is no longer a linear function of the inverse of the temperature: a break in the line $\log \frac{1}{\tau_{\text{ind}}} = f(1/T)$ occurs.

Introduction. - L'étude des réactions chimiques oscillantes impliquant des cétones, dans un système fermé, nous a permis de mettre en évidence certaines analogies avec la réaction de *Belousov-Zhabotinskii* (*B. Z.*), mais aussi des différences de comportement pour certaines «contraintes» appliquées aux systèmes étudiés [1][2].

De même que pour la réaction de *B. Z.*, $\log \frac{1}{\tau_{\text{ind}}}$ (τ_{ind} = période d'induction précédant l'apparition des oscillations) est une fonction linéaire de l'inverse de la température [1]. Une étude a été menée sur le rôle de la température et de la composition des systèmes $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{cyclohexanone}$ (S1) et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{cyclopentanone}$ (S2). Les résultats confirment certaines différences observées précédemment [1][2] et révèlent des particularités importantes qui n'ont pas été observées jusqu'à présent dans de tels systèmes (systèmes fermés).

Résultats. - Une étude systématique de l'influence de la composition des systèmes S1 et S2 sur le phénomène oscillatoire nous a révélé un comportement tout à fait

Tableau.

Température °C	15	25	35	45
<i>a</i>	0,32	0,30	0,29	0,27

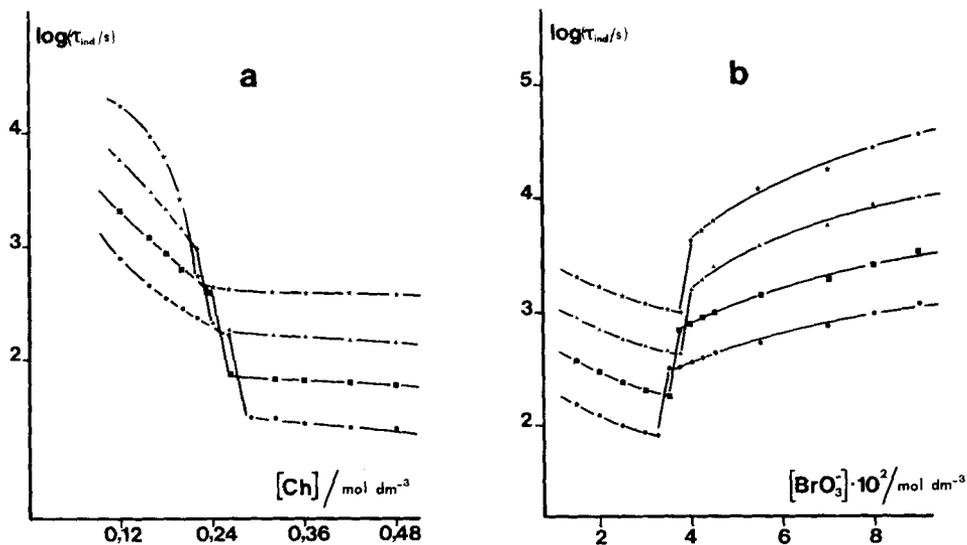


Fig. 1. Variation de $\log \tau_{ind.}$ en fonction de [cyclohexanone] et de $[BrO_3^-]$.
 Conditions: a) $[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 1,25 \text{ M}$.
 b) [Cyclohexanone] = 0,12 M; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 1,25 \text{ M}$.
 ★ 15°; ▲ 25°; ■ 35°; ● 45°.

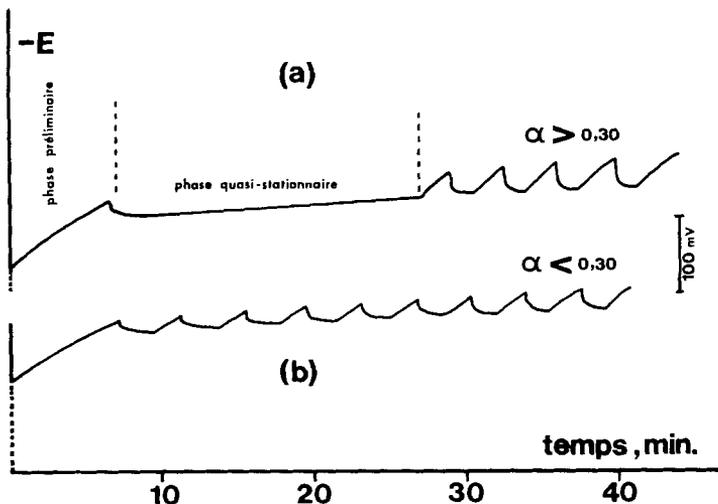


Fig. 2. Comportement de $\tau_{ind.}$ du système (S1).
 Conditions: [Cyclohexanone] = 0,12 M; $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[H_2SO_4] = 1,25 \text{ M}$; $\theta = 25^\circ$.
 a) $[BrO_3^-] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; b) $[BrO_3^-] = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

remarquable de $\log \tau_{\text{ind.}}$ dans S1 (Fig. 1). Il se trouve que l'allure de $\tau_{\text{ind.}}$ change subitement (Fig. 2) pour un certain rapport de concentration a défini par:

$$a = \frac{[\text{BrO}_3^-]_0}{[\text{cyclohexanone}]_0}$$

qui varie légèrement avec la température (Tabl.).

Ainsi, par exemple, pour $a > 0,30$ à 25° , $\tau_{\text{ind.}}$ est similaire à celle observée par Degn [3] dans la réaction de B. Z., puisqu'elle est caractérisée en premier lieu par une phase «préliminaire» où $[\text{Ce}^{4+}]$ diminue rapidement, puis par une phase «quasi-stationnaire» où le rapport $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ ne varie que faiblement. Cependant, pour $a < 0,30$ la phase quasi-stationnaire disparaît et, les oscillations débutent aussitôt après la phase préliminaire (Fig. 2).

Par contre, pour S2, ce phénomène n'est point observé: $\log \tau_{\text{ind.}}$ varie d'une manière monotone avec [cyclopentanone] et $[\text{BrO}_3^-]$ (Fig. 3). D'autre part, il n'existe pas pour S2 de séparation nette entre la phase préliminaire et la phase quasi-stationnaire.

Par ailleurs, l'effet des autres réactifs (Ce^{4+} , H_2SO_4) sur le phénomène oscillatoire des systèmes S1 et S2 est le même que ce qui a été signalé auparavant [1].

Dans l'intervalle de température considéré (15 à 45°), nous avons trouvé que pour les deux systèmes, $\log(1/\tau_{\text{ind.}})$ est une fonction linéaire de $1/T$. Cependant, en ce qui concerne S1 et pour l'intervalle:

$$0,27 \leq a \leq 0,32$$

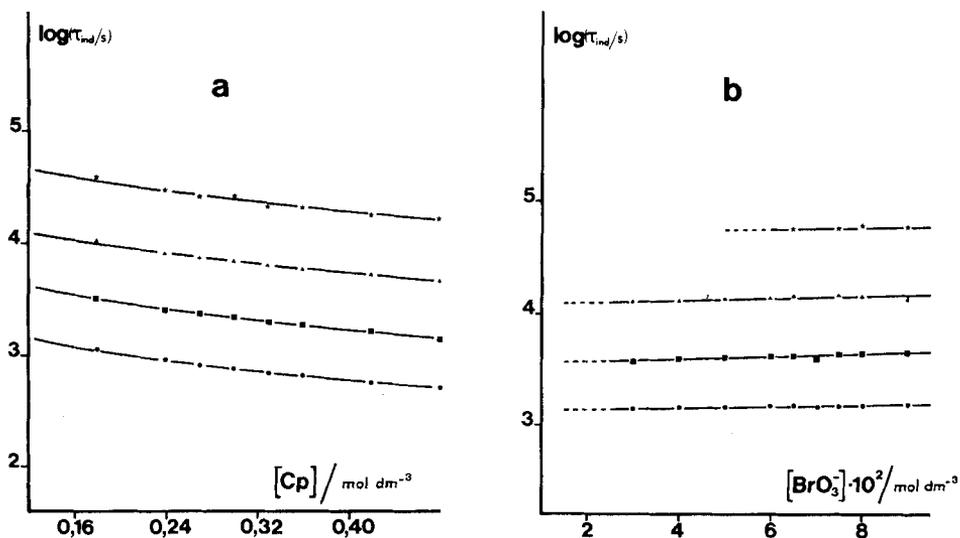


Fig. 3. Variation de $\log \tau_{\text{ind.}}$ en fonction de [cyclopentanone] et de $[\text{BrO}_3^-]$.
 Conditions: a) $[\text{BrO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,25 \text{M}$.
 b) [Cyclopentanone] = $0,12 \text{M}$; $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,25 \text{M}$.

★ 15° ; ▲ 25° ; ■ 35° ; ● 45° .

$\log(1/\tau_{\text{ind}})$ n'est plus une fonction linéaire de $1/T$: il se produit une cassure de la droite $\log(1/\tau_{\text{ind}})=f(1/T)$ et l'on se trouve en présence de deux demi-droites correspondant chacune à un domaine de température donné (Fig. 4).

La demi-droite (m) correspond aux valeurs de τ_{ind} qui comprend la phase préliminaire et la phase quasi-stationnaire alors que la demi-droite (n) se rapporte à τ_{ind} qui ne contient que la phase préliminaire. Au point critique (à $\theta=35^\circ$), on observe après la période préliminaire une oscillation unique suivie par la phase quasi-stationnaire (Fig. 5).

Si l'on prend pour τ_{ind} la longueur oA, cette valeur se trouvera sur la demi-droite (n) (Fig. 4); si, par contre, on prend $\tau_{\text{ind}}=oB$, le point sera situé sur la demi-droite (m) (Fig. 4).

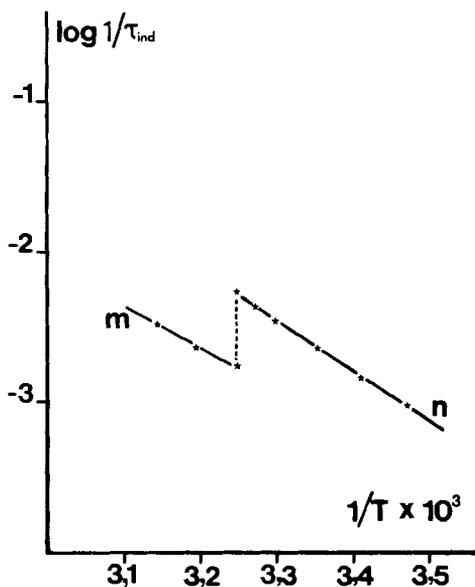


Fig. 4. Variation de $\log 1/\tau_{\text{ind}}$ en fonction de la température dans le système S1.

Conditions: [cyclohexanone]=0,12M;
[BrO₃⁻]=3,5 · 10⁻²M; [Ce⁴⁺]=5,0 · 10⁻³M;
[H₂SO₄]=1,25M.

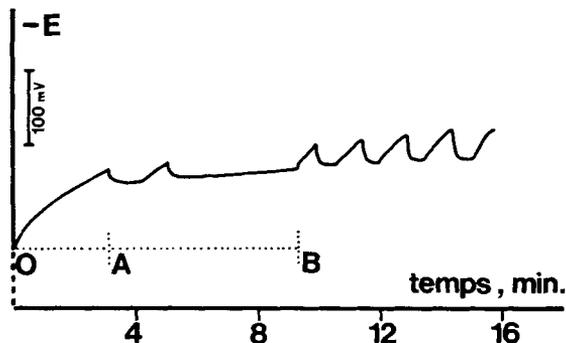


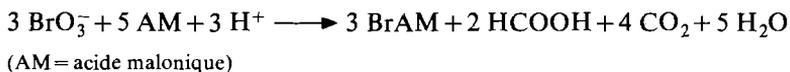
Fig. 5. Oscillations potentiométriques du système S1.

Conditions: [cyclohexanone]=0,12M; [BrO₃⁻]=3,5 · 10⁻²M; [Ce⁴⁺]=5,0 · 10⁻³M;
[H₂SO₄]=1,25M; $\theta=35^\circ$.

Discussion. - L'effet de la variation de la concentration des différents réactifs sur $\tau_{\text{ind.}}$ révèle un comportement spécifique à chaque système. En général, toutes choses étant égales, $\tau_{\text{ind.}}$ est plus courte pour le système impliquant la cyclohexanone (S1). Ceci tient à la réactivité plus élevée de la cyclohexanone tant vis-à-vis de la bromation que de l'oxydation par Ce^{4+} . En effet, l'énolisation de la cétone étant l'étape déterminante de la bromation, *Hine et al.* [4] [5] ainsi que *Guthrie et al.* [6] ont montré que la quantité d'énol présente dans la cyclohexanone est supérieure à celle de la cyclopentanone.

De plus, *Schechter et al.* [7] ont trouvé que la constante de vitesse de bromation de la cyclohexanone est d'environ 5 fois supérieure à celle de la cyclopentanone. Notre étude cinétique de l'oxydation des 2 cétones par Ce^{4+} [8] confirme cet ordre de réactivité.

Une autre caractéristique importante de S1, est le comportement de $\tau_{\text{ind.}}$ en fonction de $[\text{BrO}_3^-]_0$: $\tau_{\text{ind.}}$ diminue d'une manière spectaculaire lorsque $[\text{BrO}_3^-]_0$ diminue (Fig. 2). Ce résultat est en désaccord avec le mécanisme de *Field et al.* [9] où l'augmentation de $[\text{BrO}_3^-]$ doit accroître simultanément la vitesse de la réaction:



et $[\text{Br}^-]$ critique nécessaire au déclenchement des oscillations.

Un comportement très particulier de $\tau_{\text{ind.}}$ pour un certain rapport de concentration a (défini plus haut), a donc été mis en évidence dans S1. C'est l'unique système connu (homogène et fermé) dont la $\tau_{\text{ind.}}$ se comporte de cette manière. Ainsi, deux systèmes S1 et S2, qui semblent au premier abord, semblables, ont des «réponses» différentes pour les mêmes «contraintes» appliquées.

Partie expérimentale

L'origine et la nature des produits sont celles qui ont été décrites [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. La thermorégulation du réacteur est assurée par un thermostat *Lauda* au 0,05°. La solution est agitée magnétiquement avec une vitesse constante (env. 850 t/min).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *V.J. Farage, Ph. Stroot & D. Janjic*, *Helv.* 60, 231 (1977).
- [2] *V.J. Farage & D. Janjic*, *Helv.* 61, 1539 (1978).
- [3] *H. Degn*, *Nature* 231, 589 (1967).
- [4] *J. Hine & K. Arata*, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 3085 (1976).
- [5] *J. Hine & K. Arata*, *Bull. chem. Soc. Japan* 49, 3089 (1976).
- [6] *J.P. Guthrie & P.A. Cullimore*, *Canad. J. Chemistry* 57, 240 (1979).
- [7] *H. Schechter, M.J. Collis, R. Dessy, Y. Okuzumi & A. Chen*, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2905 (1962).
- [8] *V.J. Farage & D. Janjic* (à paraître).
- [9] *R.J. Field, E. Körös & R.M. Noyes*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 8649 (1972).