

Réactions Chimiques Oscillantes

Réactions chimiques au cours desquelles les concentrations de certaines substances (intermédiaires ou catalyseurs) augmentent et diminuent de manière périodique

Illustration en Biologie :

Symmetry Breaking Instabilities in Biological Systems

Nature **223**, 193 (1969)

by

I. PRIGOGINE*
R. LEFEVER
A. GOLDBETER
M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN

Faculté des Sciences,
Université Libre des Bruxelles,
Belgium

Some well known reactions can be used to illustrate that symmetry breaking chemical instabilities may be important in biological systems.

exemples

- Photosynthèse
- Réaction enzymatique

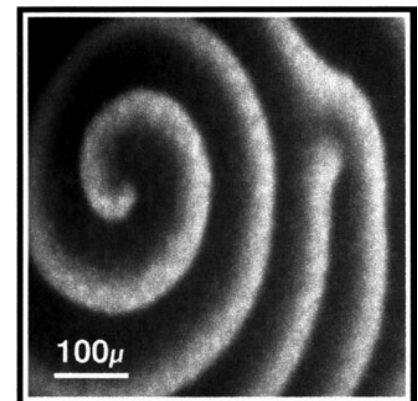
Ilya Prigogine, Nobel de chimie 1977 : contributions to non-equilibrium thermodynamics, particularly the theory of dissipative structures

Deterministic and stochastic models of intracellular Ca^{2+} waves

M Falcke

Hahn Meitner Institute, Glienicke Straße 100, 14109 Berlin, Germany
E-mail: falcke@hmi.de

New Journal of Physics **5** (2003) 96.1–96.28 (<http://www.njp.org/>)
Received 10 January 2003
Published 22 July 2003

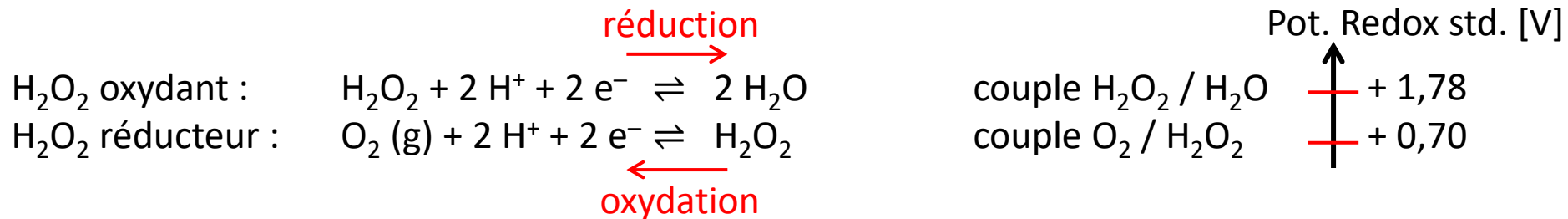


“Spiral wave in a *Xenopus* oocyte. Bright areas indicate high Ca^{2+} .”

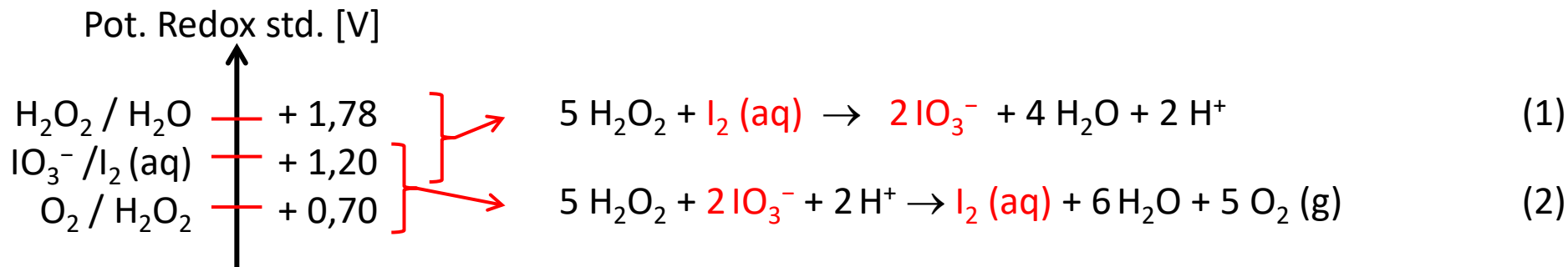
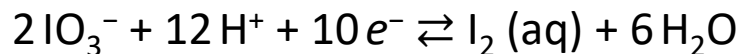


Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Bray-Liebhafsky (1921)

Décomposition de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène) catalysée par l'ion iodate



La dismutation du peroxyde d'hydrogène est donc spontanée $2H_2O_2 \rightarrow O_2 (g) + 2 H_2O$
 Toutefois, en venant intercaler le couple oxydo-réducteur IO_3^- / I_2 , on va introduire un intermédiaire de réaction qui jouera le rôle de catalyseur pour la réaction de dismutation.



Le bilan global reste la réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène.
 Bray et al mesurent la production de O₂ avec le temps ...

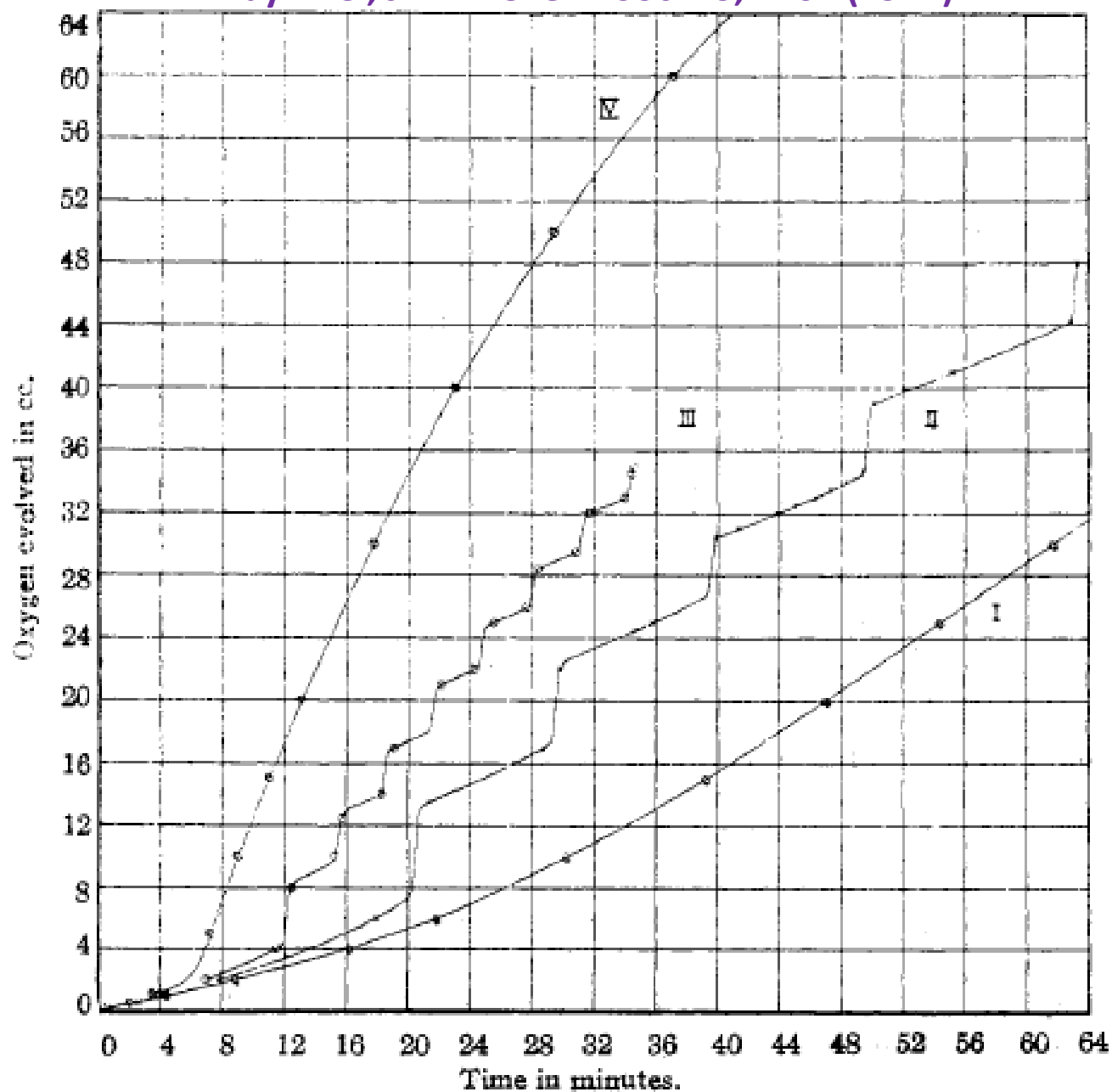
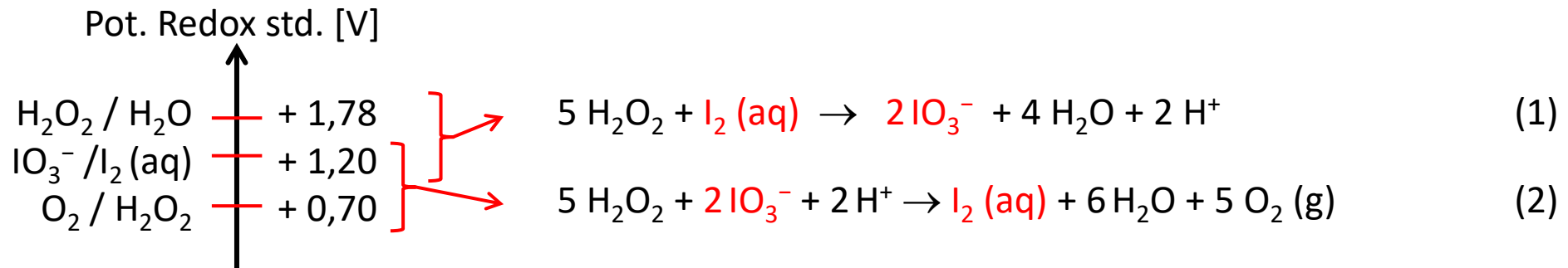


Fig. 1.—Initial concentrations: H_2O_2 0.190M; KIO_3 0.094M; H_2SO_4 I 0.055N; II 0.073N; III 0.0916N IV; 0.110N; temp. 60°.

Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Bray-Liebhafsky (1921)

... Mais on observe les concentrations en I_2 et $2IO_3^-$ (iodate) osciller au cours du temps !



Pas possible de le comprendre en regardant simplement (1) et (2)
Si équations élémentaires, on devrait aboutir à un équilibre

“ Reaction (1) is markedly autocatalytic and proceeds rapidly in solutions which contain iodate and a moderately high concentration of acid; that, on the other hand, Reaction (2) proceeds relatively slowly even under the most favorable conditions

Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Bray-Liebhafsky (1921)

Concrètement , c'est un peu plus compliqué, les réactions précédentes n'étant pas des réactions élémentaires ... mais Edelson et Noyes identifient une réaction autocatalytique pour l'acide iodeux (HOIO)

TABLE I

no.	reaction	rate constant ^a
A1	$\text{HOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.30 \times 10^{12} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $3.22 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
A2	$\text{HOIO} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{HOI}$	$1.00 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $7.65 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
A3	$\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOIO} + \text{HOI}$	$3.71 \times 10^3 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ $2.27 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
A4	$2 \text{HOIO} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{HOI} + \text{H}^+$	$5.56 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.93 \times 10^{-6} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
B0	$\text{HOI} + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	$1.08 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.46 \times 10^{-8} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
B1	$\text{HOIO} + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{HOI} + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$1.70 \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $7.76 \times 10^{-20} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
B2	$\text{IO}_3^- + \text{HOOH} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOIO} + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	$3.01 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $1.10 \times 10^{-11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
D1	$\cdot\text{IO} + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{HOIO} + \text{HO}\cdot$	$1.00 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $6.14 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
D2	$\cdot\text{IO}_2 + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}^+ + \text{HO}\cdot$	$1.00 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $1.03 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
-Fi	$\text{HOO}\cdot + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + \cdot\text{I}$	$1.69 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $3.28 \times 10^8 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
H1	$\text{HO}\cdot + \text{HOOH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HOO}\cdot$	$6.00 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $7.33 \times 10^{-19} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
K0	$\cdot\text{I} + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \cdot\text{OOI}$	$1.00 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $9.30 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
L0	$\cdot\text{OOI} + \text{I}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOI} + \cdot\text{IO}$	$1.40 \times 10^{10} / \text{mM}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $1.70 \times 10^{10} / \text{mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$
N2	$\text{IO}_3^- + \text{HOIO} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \cdot\text{IO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.06 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $4.64 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
O1	$2 \text{HOO}\cdot \rightleftharpoons \text{HOOH} + \text{O}_2(\text{aq})$	$1.00 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $5.29 \times 10^{-16} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
O2	$\cdot\text{I} + \text{HOO}\cdot \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+$	$2.00 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $3.36 \times 10^{-11} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
O3	$2 \cdot\text{I} \rightleftharpoons \text{I}_2$	$1.00 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $1.74 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$
P	$\text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g})$	see text

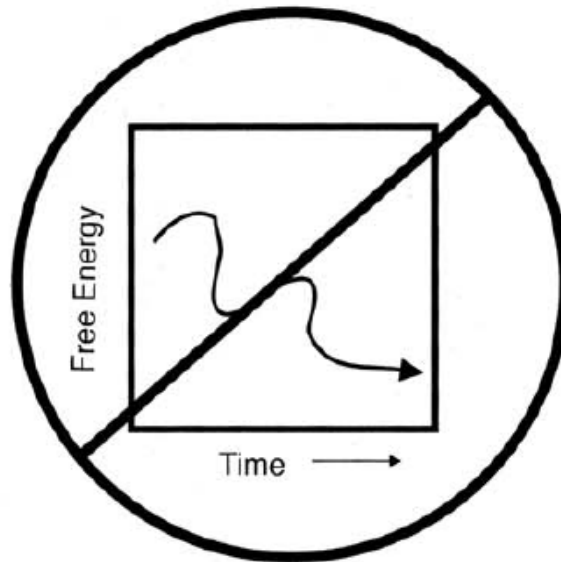
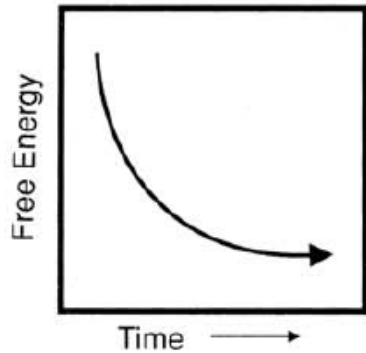
^a First value is for the forward reaction, the second for the reverse reaction where applicable.

Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Bray-Liebhafsky (1921)



L'oscillation n'est pas un régime permanent.
La réaction globale reste la dismutation du peroxyde d'hydrogène $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 (\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Le peroxyde d'hydrogène est donc consommé.



Il n'y a pas de violation de la thermodynamique

Une fois l'équilibre atteint pour la réaction globale, un changement de concentration des produits ou des réactifs autour de l'équilibre entrainerait une diminution de l'entropie.

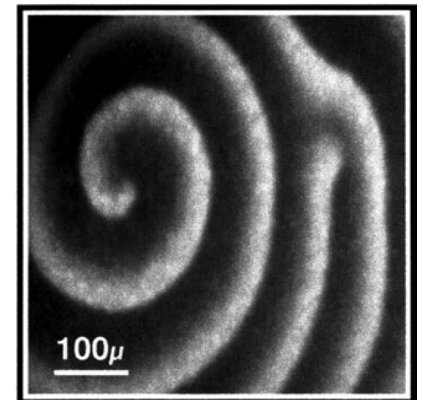
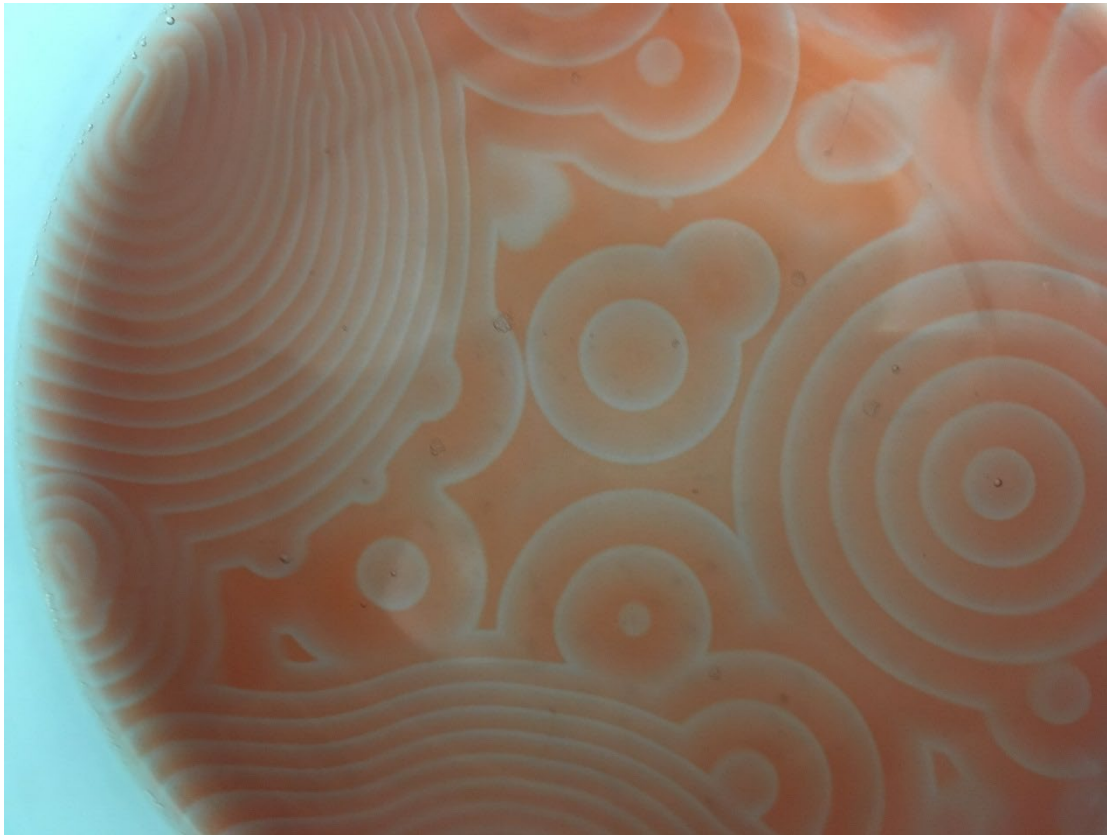
Ce sont donc les concentrations des produits intermédiaires qui peuvent osciller.

Figure 1. The allowed evolution of free energy in a closed system is shown. The free energy must decrease monotonically, and the reactants must continuously decrease while the products increase. However, the concentrations of the intermediates can oscillate as the system relaxes toward equilibrium.

Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Belousov-Zhabotinsky

Oxydation par les ions bromates BrO_3^- d'une molécule organique (acide malonique)
L'utilisation d'un catalyseur métallique (couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ par exemple) fait apparaître des oscillations de la concentration du catalyseur et des ions bromure Br^-

Voir <https://www.youtube.com/watch?v=LL3kVtc-4vY>



Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Belousov-Zhabotinsky

Oxydation par les ions bromates BrO_3^- d'une molécule organique (acide malonique)
L'utilisation d'un catalyseur métallique (couples $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ par exemple) fait apparaître des oscillations de la concentration du catalyseur et des ions bromure Br^-

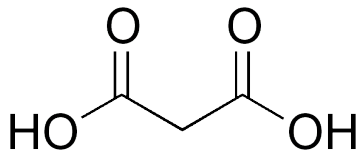


John A. Pojman, Richard Craven, and Danna C. Leard, Chemical Oscillations and Waves in the Physical Chemistry Lab, *Journal of Chemical Education* **71**, 84 (1994)

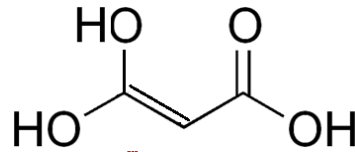
Solution A: 0.6 M NaBrO_3 / 0.6 M H_2SO_4
Solution B: 0.48 M acide malonique
Solution C: 25 mM ferroïne $[\text{Fe}(\text{o-phen})_3]\text{SO}_4$
Solution D: 0.97 M NaBr

Équilibre céto-énolique

Acide Malonique

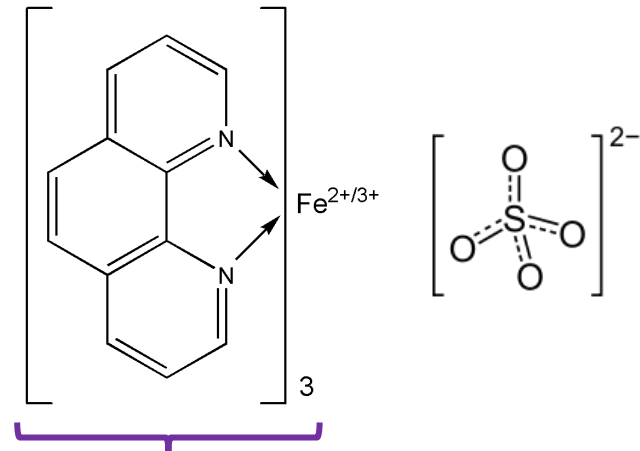


Forme énolique



Très réactif

Ferroïne

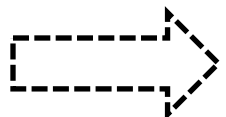


Chromophore : rouge (Fe^{2+}) / bleu (Fe^{3+})

Énol = alcène + alcool

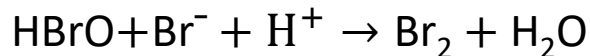
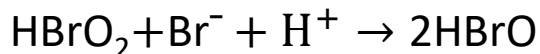
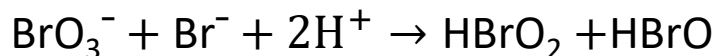
Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Belousov-Zhabotinsky

1^{er} étape : 7 mL de A et 3.5 mL de B et 1mL de D (tout sauf le catalyseur !)

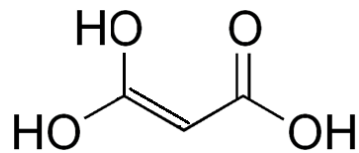
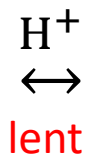
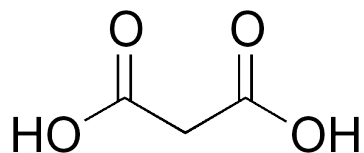


Fort dégagement de Br₂ initial (brun), rapidement consommé par l'acide malonique (MA) pour former de l'acide bromo malonique (BMA)

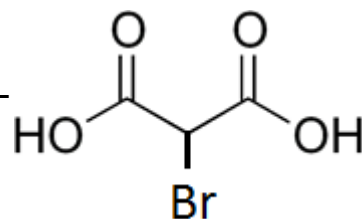
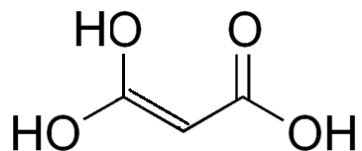
Réactions redox
avec le Brome



Dégagement de Br₂



BMA

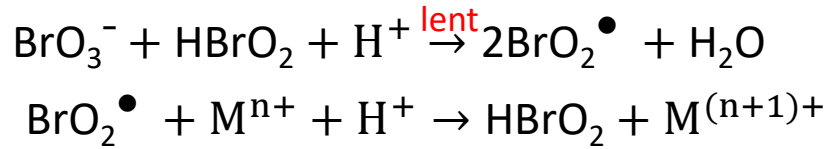


Attaque par le dibrome de
la forme énolique :

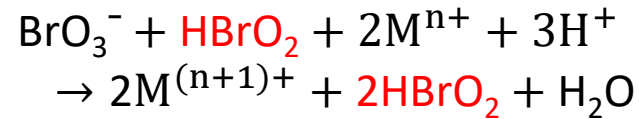
Production de BMA
accompagné de Br⁻

Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Belousov-Zhabotinsky

2^{ème} étape : On ajoute le chromophore, c'est-à-dire un couple $M^{(n+1)+} / M^{n+}$



Processus auto-catalytique pour HBrO_2 :



Réaction qui « s'accélère » jusqu'à consommer la faible quantité de M^{n+}

Il s'ensuit une étape de régénération, où HBrO_2 est consommé dans la production de Br_2 , et où les M^{n+} sont régénérés par l'action de l'acide malonique :



Principe global
... non équilibré

La réaction globale est :



Les fluctuations de Br^- , $\text{M}^{(n+1)+}$ et M^{n+} ne sont pas contradictoires avec la thermodynamique

Réactions Chimiques Oscillantes: Réaction de Belousov-Zhabotinsky

Si couplage réaction auto-catalytique et diffusion

Voir <https://www.youtube.com/watch?v=LL3kVtc-4vY>

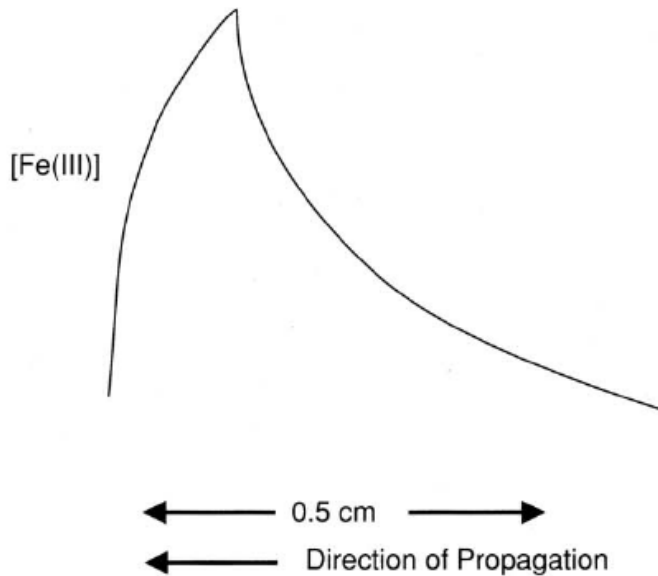


Figure 5. A schematic diagram of an oxidizing front in the ferroin-catalyzed bromate oxidation of malonic acid. The very sharp gradient in the oxidized catalyst is caused by the autocatalytic reaction of $HBrO_2$. The gradual reduction in the trailing edge of the front occurs as the system relaxes back to a state similar to its condition before the front propagated. This is analogous to grass growing back after a brush fire.

@Pojman1994



Tyson proposed the following expression for the wave velocity in terms of the $HBrO_2$ diffusion coefficient and the autocatalytic reaction (45).

$$\text{velocity} = 2(kD[H^+][BrO_3^-])^{1/2} \quad (8)$$

where D is the diffusion coefficient of $HBrO_2$ ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

« Nucléation » des cercles : une faible fluctuation spontanée de $[HBrO_2]$

avec
$$\frac{d[HBrO_2]}{dt} = k[H^+][BrO_3^-][HBrO_2]$$

Réactions Chimiques Oscillantes:
Une variante, la réaction Briggs–Rauscher



Voir <https://www.youtube.com/watch?v=WpBwISn1XPQ>