

## ANALYSE MATHÉMATIQUE DU DOMAINE OSCILLANT DE LA RÉACTION BRAY-LIEBHAFSKY

Rodica Vilcu\*, A. Dobrescu

**abstract:** Cette publication est consacrée à l'établissement d'un modèle adéquat du domaine oscillant de la réaction Bray-Liebhafsky, étudiée, avec ténacité depuis longtemps, sans être encore complétée par un mécanisme chimique cohérent. Comptant sur la complexité de l'étude d'un phénomène oscillant, les auteurs ont appliqué une analyse mathématique simple et en même temps rigoureuse, pour simuler les données expérimentales.

### Résumé

Le développement accéléré de la science a suscité l'intérêt des spécialistes d'étudier les particularités d'un tas de phénomènes naturels, peu connus ou parfois imprévisibles, ayant un haut degré d'incertitude. Telles situations nous ont déterminé d'investiguer, par voie mathématique, un phénomène observé depuis des décennies, mais resté jusqu'aujourd'hui, une entité seulement partiellement connue. Il s'agit d'une catégorie des réactions ayant des domaines oscillants, observés pour la première fois par Auger [1]. Après environ deux décennies, Bray et Liebhafsky ont commencé leurs études [2,3].

### Bases expérimentales

Les innombrables recherches actuelles consacrées à plusieurs catégories des réactions oscillantes et leur variantes, parfois ingénieuses, font encore l'objet des recherches [4÷6]; les étapes intermédiaires de leur évolution sont encore sans solutions intégrales.

Notre publication a le but de retrouver quelques résultats de nos données expérimentales, [7÷10] à l'aide d'une analyse mathématique appliquée au domaine oscillant de la réaction Bray – Liebhafsky (BL).

La réaction BL appartient à la classe des réactions oscillantes homogènes, encadrée dans la famille "iodate". La composition standard du système Bray-Liebhafsky est la suivante:  $[KIO_3]=4,6 \cdot 10^{-2}M$ ,  $[H_2SO_4]=7,5 \cdot 10^{-2}M$  et  $[H_2O_2]=2,23 \cdot 10^{-1}M$ .

---

\* Département de Chimie Physique, Université de Bucarest, 4-12, Regina Elisabeta, Bucarest, Roumanie

La transmittance,  $T$ , en fonction du temps,  $t$ , peut-être suivie jusqu'au moment final de la réaction, développée en système ouvert (fig.1). L'absorption de l'iode – respectivement sa transmittance a été déterminée par voie spectrophotométrique, à  $80^{\circ}\text{C}$ . Les amplitudes des oscillations, variables en temps, sont indiquées aussi dans cette figure [9,10]. On peut observer que les maxima valeurs des oscillations sont situées sur la courbe expérimentale supérieure,  $f(t)$ , assimilée à une exponentielle, tandis que leurs minima décrivent la courbe expérimentale inférieure,  $g(t)$ , ayant la même allure. On a tracé encore une courbe,  $h(t)$ . Cette médiane et sans signification physique mais a un rôle auxiliaire important dans les calculs analytiques.

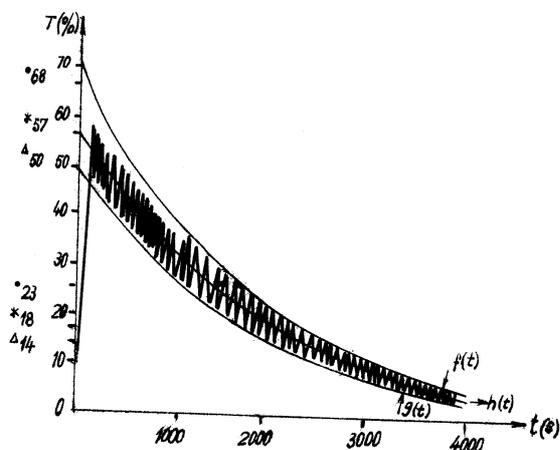


Fig. 1: La dépendance transmittance de l'iode – temps, à  $80^{\circ}\text{C}$ .

La seconde figure représente un schéma de la variation  $T=T(t)$  dans un intervalle limité  $[t_1, t_6]$ . Tous les intervalles figurés sont égaux:  $[t_1, t_2]$ ,  $[t_2, t_3]$ ,  $[t_3, t_4]$ ,  $[t_4, t_5]$  et  $[t_5, t_6]$ .  $\tau$  la période des oscillations dans l'intervalle  $[t_6 - t_2]$  a été figurée sur le schéma. Suivant l'évolution de la réaction jusqu'à son fin, on a connu le temps total (environ 4150 s) et le nombre des oscillations enregistré (environ 50), valeurs confirmées par la Fig.1. Les données correspondent à la température de  $80^{\circ}\text{C}$ . On peut donc conclure que

$$\tau = \frac{t}{N} = \frac{4150 \text{ s}}{50} = 1,38 \text{ minutes}$$

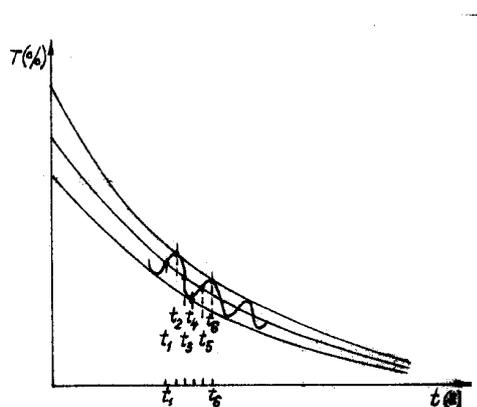


Fig. 2: Le schéma de la variation transmittance - temps dans un intervalle limité  $[t_1, t_2]$ .

## Résultats et discussions

La transmittance du iode peut-être représentée en fonction du temps, en forme analytique, par la suivante expression:

$$T(t) = [f(t) - h(t)] \sin \frac{2\pi}{\tau} \cdot t + h(t); \text{ avec } t \in [t_1, t_2] \quad (1)$$

$$T(t) = [h(t) - g(t)] \sin \frac{2\pi}{\tau} \cdot t + h(t); \text{ avec } t \in [t_3, t_5]$$

Dans le point d'abscisse  $t_2$ ,  $\sin \frac{2\pi}{\tau} \cdot t_2 = 1$ ; il suit:

$$T(t_2) = f(t) \text{ car:} \quad (2)$$

$$T(t_2) = f(t) - h(t) + h(t)$$

Par analogie, dans le point d'abscisse  $t_4$ ,  $\sin \frac{2\pi}{\tau} \cdot t_4 = 0$  et évidemment:

$$T(t_4) = g(t) \quad (3)$$

Dans le point d'abscisse  $t_1$ ,  $\sin \frac{2\pi}{\tau} \cdot t_1 = 0$  et donc:

$$T(t_1) = h(t) \quad (4)$$

En conséquence les formes analytiques des fonctions  $f(t)$ ,  $g(t)$  et  $h(t)$  calculées, ont été introduites en parallèle avec celles expérimentales dans la première figure. L'écart entre les deux séries des courbes étant négligeable, nous avons considéré opportun d'utiliser les valeurs expérimentales dans les calculs des fonctions mentionnées.

$$f(t) = 68 \cdot e^{-\alpha \cdot t} \quad (5)$$

Au moment  $t = 2000$  s,  $f(2000) = 68 \cdot e^{-2000 \cdot \alpha}$  (6)

l'exposant  $\alpha$  sera: 
$$\alpha = \frac{1,084}{2000} \text{ s}^{-1}$$

$$f(t) = 68 \cdot e^{-\frac{1,084}{2000} \cdot t} = 23 \quad (7)$$

Par analogie, 
$$g(t) = 50 \cdot e^{-\beta \cdot t} \quad (8)$$

$t = 2000$  s,  $g(2000) = 50 \cdot e^{-2000 \cdot \beta} \text{ s}^{-1}$  et (9)

$$\beta = \frac{1,272}{2000} \text{ s}^{-1}$$

$$g(t) = 50 \cdot e^{-\frac{1,272}{2000} \cdot t} = 14 \quad (10)$$

Pour la courbe médiane, 
$$h(t) = 57 \cdot e^{-\chi \cdot t} \quad (11)$$

$$\chi = \frac{1,1526}{2000} \text{ s}^{-1} \text{ et}$$

$$h(t) = 57 \cdot e^{-\frac{1,1526}{2000} \cdot t} = 18 \quad (12)$$

Finalement l'expression de la transmittance du iode a la forme:

$$T(t) = \left[ 68 \cdot e^{-\frac{1,084}{2000} \cdot t} - 57 \cdot e^{-\frac{1,1526}{2000} \cdot t} \right] \sin \frac{2\pi}{83,33} + 57 \cdot e^{-\frac{1,156}{2000} \cdot t} \quad \text{pour } t \in [t_1, t_3] \quad (13)$$

$$T(t) = \left[ 57 \cdot e^{-\frac{1,156}{2000} \cdot t} - 50 \cdot e^{-\frac{1,272}{2000} \cdot t} \right] \sin \frac{2\pi}{83,33} + 57 \cdot e^{-\frac{1,156}{2000} \cdot t} \quad \text{pour } t \in [t_3, t_5]$$

Cette expression représente une forme généralisée de la transmittance du iode, valable à n'importe quelle température.

Notre intention est de réaliser un modèle, plus élaboré, perfectible, comptant sur des études expérimentales actualisées pour ce genre des réactions oscillantes [11÷13,14].

## BIBLIOGRAPHY

1. I.V. Auger, *Comp. Rendus*, **153**, 1005-1007, 1911.
2. W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1262-1267, 1921.
3. W.C. Bray et H.A. Liebhaftsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 38-44, 1931.
4. H.A. Liebhaftsky et L.S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7180-7187, 1974.
5. G. Schmitz, *J. Chim. Phys.*, **84**, 957, 1987.
6. L. Kolar Anic et G. Schmitz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2343-2349, 1992.
7. R. Vilcu, T. Danciu et D. Bala, *Discr. Din. Nat. Soc.*, **2**, 195, 1998.
8. R. Vilcu, T. Danciu et D. Bala, *Discr. Din. Nat. Soc.*, **4**, 55, 2000.
9. D.T. Danciu, Thèse de doctorat, Université de Bucarest, 1987.
10. D. Bala, Thèse de doctorat, Université de Bucarest, 2002.
11. G. Schmitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1909, 1999.
12. G. Schmitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 4741-4746, 2001.
13. G. Schmitz, Lj. Kolar Anic, S. Anic et Z. Cupic, *J. Chem. Educ.*, **77**, 1502, 2000.
14. R.M. Noyes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 295-303, 1980.