

Astérisque

GILLES BERTRAND

JEAN-MARC CHAIX

Exemples expérimentaux de bifurcations en chimie

Astérisque, tome 98-99 (1982), p. 15-38

http://www.numdam.org/item?id=AST_1983__98-99__15_0

© Société mathématique de France, 1982, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la collection « Astérisque » (<http://smf4.emath.fr/Publications/Asterisque/>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques

<http://www.numdam.org/>

EXEMPLES EXPÉRIMENTAUX DE BIFURCATIONS EN CHIMIE

par

Gilles BERTRAND, Jean-Marc CHAIX

RÉSUMÉ : Cet article réunit de nombreux exemples expérimentaux de bifurcations en chimie. Alors qu'ils se trouvent dans tous les domaines de la dynamique chimique, ils ne manifestent qu'un petit nombre de types de comportement. Leur analyse montre comment se réalise le lien entre les recherches expérimentales et la théorie des bifurcations.

ABSTRACT : This paper gathers a great number of experimental examples of bifurcation in chemistry. Though we find them in every field of chemical dynamics, they only show a few basic behaviours. Their analysis shows how experimental research and bifurcation theory are joined together.

INTRODUCTION : La théorie des bifurcations ne concerne-t-elle que les mathématiciens ou a-t-elle des applications intéressantes dans le domaine des sciences expérimentales plus particulièrement en chimie ? Quel est son intérêt et son pouvoir pour la connaissance de phénomènes chimiques concrets ? Comment la recherche expérimentale en chimie peut-elle montrer des bifurcations et quelles voies peuvent être ouvertes en ce domaine ? Toutes ces questions nous semblent importantes car elles situent les enjeux d'une démarche pluridisciplinaire. Précisément les exemples d'application de la théorie des bifurcations deviennent nombreux dans le domaine de la dynamique chimique, c'est-à-dire dans l'étude de l'évolution des systèmes sous l'action de réactions chimiques. Leur discussion permet de proposer des réponses aux questions posées ci-dessus.

I - UNE ILLUSTRATION DE LA DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE : Prenons tout d'abord une illustration devenue classique en hydrodynamique depuis sa découverte en 1900 et connue sous le nom d'instabilité de Rayleigh-Bénard (14, 18, 19, 28, 36, 64, 84). Quand une couche horizontale d'un liquide pur, d'épaisseur d , est soumise à un écart de température ΔT (figure 1), on observe un mouvement particulier dans la couche fluide dès que ΔT excède une valeur critique ΔT_c . En deçà de cette valeur critique, le transfert de chaleur se fait par conduction, c'est-à-dire sans mouvement du fluide ; Au-delà, il devient convectif dans un mouvement stationnaire de structure périodique rigoureusement définie dont la géométrie dépend des propriétés du

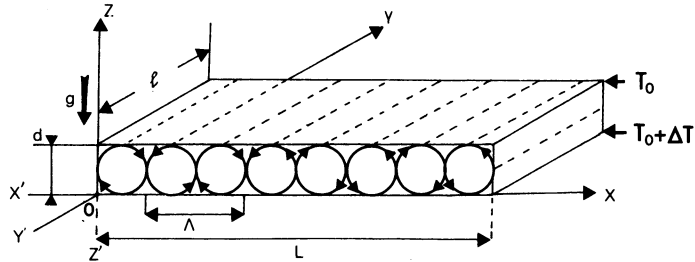


Fig. 1 : Représentation schématique de la structure convective dans une cellule rectangulaire. Les rouleaux sont parallèles au petit côté Y'Y. (d'après M. Dubois, P. Bergé (36)).

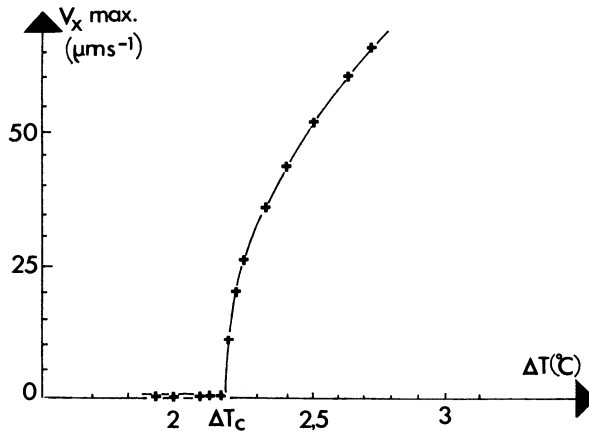


Fig. 2 : Dépendance de l'amplitude de Fourier $V_x \text{ max.}$ avec ΔT . Expériences réalisées avec une couche d'huile silicone ($d = 1\text{cm}$, $\nu = 7,06 \text{ stoke}$ à 25°C , $\text{Pr} = 10^3$). (d'après M. Dubois, P. Bergé (36)).

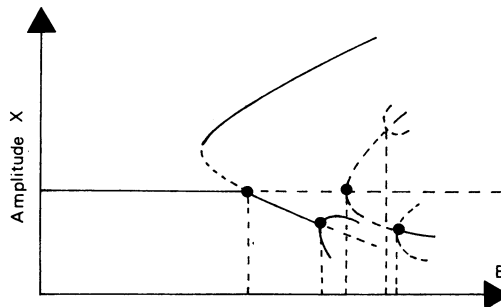


Fig. 3 : Diagramme de bifurcation pour le modèle trimoléculaire ("Brusselator"). (Trait plein : branches stables de solutions, traits interrompus ; branches instables). (d'après G. Nicolis, I. Prigogine (8)).

fluide et des conditions aux limites imposées. Sur l'exemple de la figure 1, l'expérience est réalisée dans une cellule rectangulaire ; sous des conditions idéales, la structure est constituée de rouleaux bidimensionnels dont l'axe est parallèle au petit côté du rectangle et qui se répètent avec la longueur d'onde $\Lambda_c = 2d$.

La mesure de la vitesse du fluide montre qu'en ΔT_c se produit une transition entre deux solutions, qui échangent leur stabilité en ce point de bifurcation (figure 2). Expérimentalement, cette bifurcation est révélée par l'accroissement continu de l'écart de température, donc de l'écart à l'équilibre, à partir de la valeur d'équilibre $\Delta T = 0$ qui correspond à l'uniformité thermique de la cellule.

Si l'on cherche à comprendre ce comportement, on constate qu'il résulte de la compétition de deux contributions dont l'importance relative bascule à la bifurcation. L'une est le "moteur" du mouvement, dans le fait que la partie inférieure de la couche fluide est moins dense (plus chaude) que la partie supérieure. Cette situation instable contient les potentialités de renversement par mouvement du fluide. L'autre contribution, essentiellement le phénomène visqueux, tend au contraire à maintenir et à stabiliser l'état stationnaire de repos. Cette dernière est dominante dans le voisinage de l'équilibre ; la bifurcation signale l'émergence de l'instabilité par suite de l'inversion du poids respectif des phénomènes stabilisants et déstabilisants (7).

Lorsque la valeur de ΔT augmente encore, des harmoniques spatiaux $\frac{\Lambda_c}{n}$ se développent et se mélangent avec le mode fondamental dominant. Puis de nouvelles bifurcations se manifestent successivement par l'apparition d'une composante selon Oy puis d'un régime oscillant jusqu'à une évolution chaotique du mouvement (turbulence)(36).

Cet exemple classique introduit les grandes lignes de la démarche générale suivie dans la recherche expérimentale de bifurcations.

- L'expérimentateur réalise l'observation du système étudié à partir du choix d'un certain nombre de variables dont il impose la valeur, appelées souvent contraintes (10). Dans l'exemple précédent, il fixait le gradient de température mais souvent en chimie, il fixe les concentrations des constituants réactifs et la température du réacteur. Sous ces conditions, il mesure la variation d'une ou plusieurs réponses (10), c'est-à-dire de variables dont il n'est pas maître directement (dans l'exemple précédent les composantes de la vitesse du fluide), dans l'espace et le temps. Pour certaines valeurs de contraintes, les réponses peuvent présenter une transition critique de comportement. C'est une manifestation expérimentale de la bifurcation.

- L'augmentation de l'écart à l'équilibre en faisant varier les contraintes à partir de leurs valeurs d'équilibre, doit révéler les bifurcations, si elles existent. La première qui peut apparaître en s'écartant progressivement de l'équilibre

correspond au passage d'un état caractérisé par des réponses stationnaires homogènes vers un état aux réponses périodiques, temporelles ou spatiales ; elle correspond à l'émergence d'une structure, d'un ordre, dans le système par suite de l'instabilité du régime stationnaire homogène. L'écart à l'équilibre apparaît ainsi comme un paramètre de bifurcation (82).

- L'expérimentateur, s'il a détecté de telles instabilités, doit en trouver l'origine. Elles résultent de la présence, dans l'enchaînement des processus dynamiques, de potentialités déstabilisantes que parfois l'expérience elle-même, mais surtout son interprétation, peuvent mettre en évidence (7,8). Dans l'évolution vers un état macroscopique structuré, les fluctuations naturelles du système, qui regressent autour d'un état stable mais s'amplifient au seuil de bifurcation, jouent un rôle fondamental (7, 8, 75).

II - LE CADRE THÉORIQUE : Le problème théorique se pose généralement à partir des équations décrivant la dynamique du système. Elles reposent sur les lois de conservation et de bilan. Le plus souvent, en chimie, elles se limitent aux seules équations de conservation de la masse et des espèces chimiques (bilan de matière) qui prennent en compte la variation temporelle locale de l'espèce considérée par production dans les réactions chimiques et par transfert dans les flux.

Si, pour simplifier, nous envisageons le réacteur chimique homogène isotrope, où tous les paramètres cinétiques et diffusifs sont uniformes, ouvert aux échanges avec son environnement, l'équation de bilan est une équation aux dérivées partielles non linéaire, appelée généralement équation de réaction-diffusion, de la forme

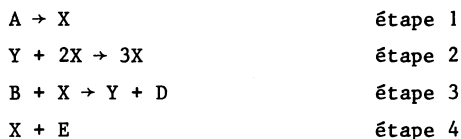
$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \nabla^2 u + f(u, \mu) \quad [1]$$

u désigne le vecteur d'état comprenant les variables non contrôlées (les réponses) telles que la concentration d'espèces interagissantes, la température...

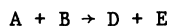
$f(u, \mu)$ est le vecteur rendant compte de la cinétique chimique sous la dépendance d'une série de paramètres contrôlés, les contraintes μ .

$D \nabla^2 u$ décrit un mécanisme de transport par diffusion selon la loi de Fick, où les coefficients de diffusion D sont constants, ∇^2 représente l'opérateur laplacien.

On peut illustrer le système [1] à partir d'un exemple classique de schéma réactionnel, appelé modèle trimoléculaire ou "brusselator" (83), qui s'écrit



et développe le mécanisme chimique d'une réaction globale



où A, B, D, E désignent les espèces chimiques dont la concentration est fixée (les contraintes) et X, Y des espèces chimiques intermédiaires, produites puis consommées dans la réaction chimique (les réponses).

Pour cet exemple, et tenant compte des lois cinétiques où les constantes de vitesse des étapes sont désignées par k_1, k_2, k_3, k_4 , [1] s'écrit

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= D_X \nabla^2 X + k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= D_Y \nabla^2 Y - k_2 X^2 Y + B X \end{aligned} \quad [2]$$

Le système [1] possède une ou plusieurs solutions stationnaires homogènes, qui correspondent aux zéros (ou points fixes) de la fonction cinétique

$$f(u, \mu) = 0 \quad [3]$$

D'autres états possibles, solutions des mêmes équations [1] peuvent être soit inhomogènes soit instationnaires soit encore les deux simultanément ; ils correspondent donc à une organisation temporelle ou (et) spatiale, qui ne peut être prévue par la résolution du système [3].

L'ensemble des solutions $u(\mu)$ peut être porté sur un diagramme, qui met en évidence le branchement des solutions de [1] et donc les possibilités de bifurcation (figure 3). Pour l'expérimentateur, il est important de noter que toutes les solutions, dont chacune impose un certain type de réponses observables sont solutions du même système [1] et correspondent à un unique mécanisme dynamique. Les transitions par bifurcations ne sont donc pas la manifestation d'un changement de mécanisme réactionnel. Ainsi à partir du schéma réactionnel trimoléculaire, la résolution du système [2] peut conduire à des solutions stationnaires homogènes, ou à des solutions périodiques temporelles, périodiques spatiales ou à des ondes chimiques (8) (figure 4).

Il est rarement possible d'obtenir le diagramme des solutions par des méthodes analytiques, si bien que l'on résout d'abord le système [3], dont on cherche à prévoir ensuite la stabilité des solutions (stationnaires homogènes) par une analyse linéaire. Il s'agira plus exactement de l'étude de la stabilité asymptotique qui assure l'observation d'un état physique durable.

En effet, perturbons de δu_0 une solution homogène u_s à $t = 0$. $u = u_s + \delta u_t$ reste solution de [1] et dans le cas de petites perturbations ($\delta u \ll u_s$), [1] se linéarise et admet des solutions du type

$$\delta u = Z \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} + \lambda t) \quad [4]$$

où \vec{k} est un vecteur d'onde de diffusion tel que $-\vec{k}^2$ soit valeur propre du laplacien ∇^2 , λ désigne un mode normal.

On doit alors résoudre l'équation aux valeurs propres

$$(\lambda I - k^2 D) Z = (f_1) Z$$

où f_1 désigne la matrice des dérivées partielles de la fonction $f(u, \mu)$ calculées pour $u = u_s$.

Les valeurs propres $\lambda(\vec{k}, \mu)$ peuvent être calculées et le signe de la partie réelle $\text{Re}\lambda$ fixe la stabilité de l'état stationnaire de référence.

[4] montre qu'il suffit que $\text{Re}\lambda$ soit positif dans l'une des valeurs propres, pour que la fluctuation δu s'amplifie. La condition de stabilité de l'état stationnaire de référence est donc pour tous les modes normaux la condition de signe

$$\text{Re}\lambda < 0$$

La valeur de λ dépend des contraintes μ , et l'analyse thermodynamique permet de comprendre le rôle joué par l'écart à l'équilibre. On montre en effet qu'il n'existe qu'un seul point fixe toujours stable dans le voisinage de l'équilibre, qui correspond au minimum d'un potentiel, la production d'entropie (7). La courbe des solutions stationnaires homogènes de ce domaine est appelée *branche thermodynamique* ; sa stabilité cesse pour la valeur de la contrainte $\mu = \mu_0$ où une valeur $\text{Re}\lambda$ change de signe. Ce point $\mu = \mu_0$ est le point de bifurcation primaire : la branche thermodynamique perd sa stabilité et une nouvelle branche de solutions stables émerge. A la suite des travaux de I. Prigogine et P. Glansdorff (7), qui ont montré le rôle actif et organisateur de l'irréversibilité dans les conditions d'émergence de ces solutions et sur leur structure, on les connaît sous le nom de structures dissipatives. Elles n'apparaissent que si les équations [1] contiennent des potentialités déstabilisantes, qui se traduisent par la présence de processus non linéaires et d'effets de feedback (6, 95). Ces propriétés sont mises en évidence dans l'analyse de stabilité à partir de la production d'entropie d'excès utilisée comme fonction de Lyapounov (7, 8).

Le tableau I explicite les types de structures dissipatives envisageables selon la forme des solutions [4].

La figure 5 illustre à partir de quelques diagrammes typiques comment apparaît la bifurcation primaire dans la variation d'une réponse à partir de celle d'une contrainte. Elle distingue deux types essentiels. D'une part, la bifurcation subcritique s'apparente à une transition du premier ordre avec discontinuité (transition dure). Souvent, il existe un domaine où deux états stables existent (bistabilité) pour la même contrainte, ce qui conduit à l'hystérésis. D'autre part, la bifurcation supercritique, dont l'effet Bénard donnait précédemment un exemple, est analogue aux transitions du second ordre (transitions douces). Cette figure n'épuise pas toutes les possibilités de branchement des solutions. De plus si la contrainte est augmentée, d'autres points de bifurcations $\mu_1, \mu_2 \dots$ (bifurcations

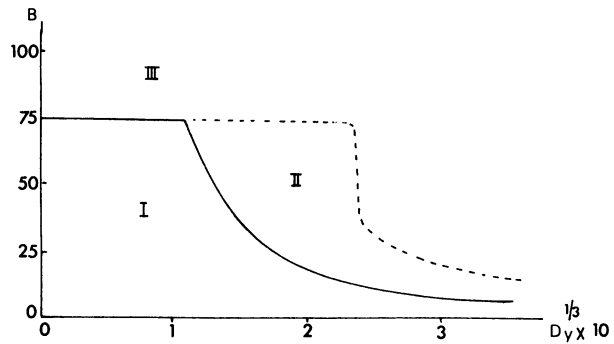


Fig. 4 : Modèle trimoléculaire. Diagramme de stabilité dans l'espace des contraintes B, D_y . $A = 14$; $D = 0,195$; $D_x = 1,05 \times 10^{-3}$

- I : région de stabilité de la branche thermodynamique
 - II : région d'émergence des structures dissipatives stationnaires spatiales
 - III : région d'émergence des solutions temporelles périodiques.
- (d'après G. Nicolis, I. Prigogine (8)).

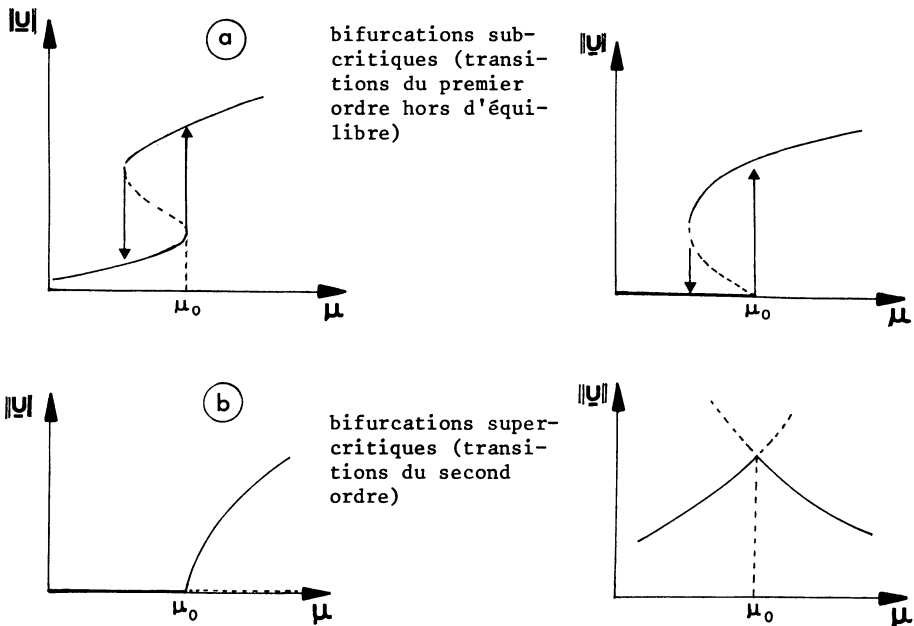
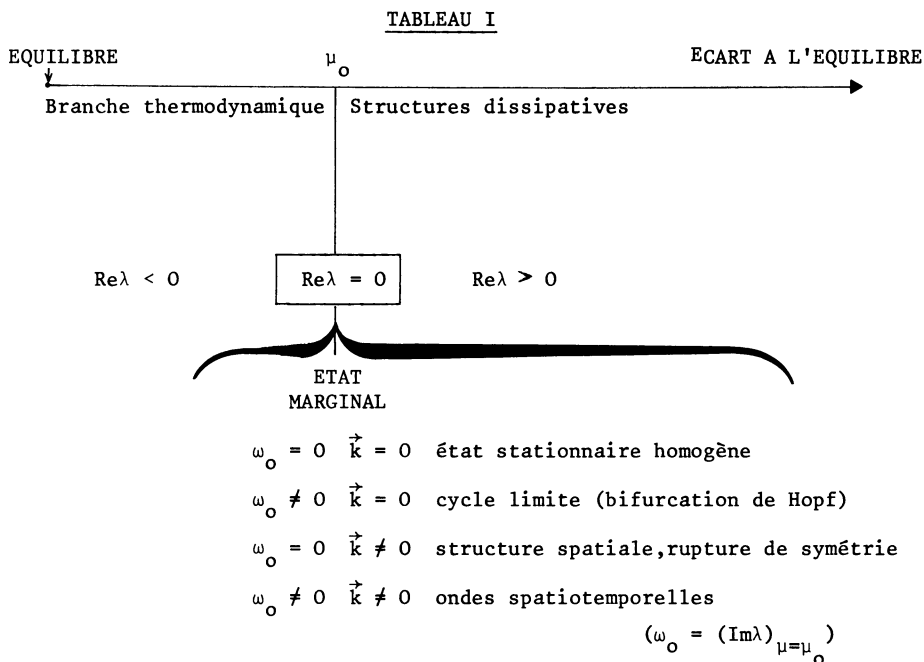


Fig. 5 : Différents types de bifurcations.

- lignes continues : branches de solutions stables
- lignes interrompues : branches de solutions instables.



secondaires) peuvent être trouvés (figure 3). Il est quelquefois possible de présenter un diagramme des contraintes μ_i, μ_j , où sont localisés les domaines de stabilité de chaque type de solutions, limités par les surfaces de bifurcation. Le schéma réactionnel [2] en permet une illustration (figure 4).

Les éléments clés de l'étude expérimentale découlent aussi de l'analyse théorique : le rôle de l'écart à l'équilibre comme paramètre de bifurcation et dans l'émergence de structures ordonnées, la nécessité de fluctuations et de processus déstabilisants à leur origine.

III - QUELQUES EXEMPLES EXPÉRIMENTAUX EN CHIMIE : L'apparition de périodicités spatiales ou temporelles dans la dynamique de systèmes chimiques est très antérieure à l'analyse thermodynamique et mathématique des structures dissipatives (18, 25, 48, 69, 74, 97). Dès 1926, un ouvrage de synthèse présentait environ 300 références bibliographiques dans des domaines très variés (48). Maintenant tous les domaines de la dynamique chimique offrent des exemples de structurations spatiales, d'oscillations temporelles ou de multistationnarité. Le tableau II permet de se faire une idée de l'étendue des données expérimentales que de multiples articles de synthèse ou plusieurs congrès ne suffisent plus à rassembler. Nous avons tenté dans ce tableau et dans la bibliographie qui s'y rattache, une sélection limitée - donc arbitraire - et classée, dans le but de faciliter l'approche par le lecteur intéressé d'exemples expérimentaux parmi ceux récemment publiés. Nous n'avons pas retenu les

TABLEAU II

EXEMPLES D'INSTABILITES ET DE BIFURCATIONS EN CHIMIE

- on trouvera de nombreux exemples dans les références 1-5, 7, 8, 11, 12
- une référence non soulignée indique une étude expérimentale, soulignée d'un trait mêle expérience et modèle, soulignée de deux traits est une étude essentiellement théorique.

<u>RÉACTION EN SOLUTION AQUEUSE (SYSTÈMES REDOX)</u>		
articles de revue <u>10</u> , 9, <u>77</u>		
- Réaction de Belousov-Zhabotinski (<u>17</u> , <u>99</u>) systèmes avec un oxydant (bromate), des ions métalliques catalyseurs (Ce, Mn, Fe) un réducteur (acide malonique par exemple) en solution aqueuse sulfurique	17, <u>99</u> 41, <u>42</u> , <u>95</u> <u>54</u> , <u>56</u> <u>76</u> , <u>89</u> 51 <u>22</u> 58, <u>86</u> 87	oscillations périodiques (cycles limites) et non- périodiques structures spatiales multistabilité, transition multistabilité → oscilla- tions ondes chimiques, structures spatio-temporelles attracteur étrange, turbu- lence
mêmes réactions, sans catalyseur	63, 78	oscillations
- Réaction de Bray-Liebafsky iodate - eau oxygénée en solution acide	25 89	oscillations cycles limites, diagrammes de contraintes
- Réaction de Briggs-Rauscher	26 10, <u>22</u> , 79	oscillations cycle limite, états stationnaires mul- tiples, excitabilité
- Réaction de Morgan déshydratation de l'acide formique	74, 91, 24	oscillations dans l'élimi- nation du gaz CO
<u>RÉACTIONS ELECTROCHIMIQUES</u>		
article de revue : 81		
- Oxydation électrochimique des ions formiate sur électrode de rhodium	15, 16	oscillations du courant i(t)
- H ₂ SO ₄ /électrode Fe ; HCl/électrode Au	80	oscillations i(t)
- Electrocrystallisation du zinc	<u>39</u>	états stationnaires multi- ples, structures spatiales

- Réaction anodique HCl/électrode Pt (applications dans l'électrolyse de l'alumine)	<u>72</u>	états stationnaires multiples, instabilités hydrodynamiques
- Corrosion anodique de l'aluminium (solution de LiClO ₄)	<u>85</u>	diagramme de bifurcation intensité/potentiel
- Oxydation de l'hydrogène à l'anode de Pt dans l'acide trifluoroacétique	31	oscillations i(t) diagramme i-E
<u>RÉACTIONS EN PHASE GAZEUSE</u>		
articles de synthèse 23, <u>44</u> , <u>45</u> , 47		
- Réactions exothermiques de combustion stabilité des flammes	<u>49,59</u>	. instabilités explosives (inflammation) . multistationnarité et transitions entre états . chimioluminescence stationnaire ou oscillante
oxydation de CO	23	oscillations périodiques stables, en particulier dans les flammes froides
oxydation des hydrocarbures, aldéhydes, cétones, éthers, alcools	<u>45,47</u>	oscillations thermocinétiques (température et concentration)
combustion du charbon	45	idem
<u>CATALYSE HÉTÉROGÈNE</u>		
articles de revue : <u>13</u> , <u>53</u> , <u>92</u>		
- Oxydation de l'éthylène sur catalyseur Pt	96	oscillations, cycles limites
- Oxydation de H ₂ sur Ni ou Pt	65,98	oscillations, multistationnarité
- Oxydation de NH ₃ sur Pt	43	oscillations, bistabilité
- Oxydation de CO sur Pt	<u>67,94,98</u>	oscillations, cycles limites, bistabilité
- Oxydation du propylène sur Pt	90	oscillations simples, complexes, aperiodiques ; multistationnarité
- Mécanismes de réactions superficielles	<u>34,38,55</u> <u>93</u>	étude des instabilités et bifurcations
- Théorie des réacteurs catalytiques	<u>13,45,53</u>	
<u>PRÉCIPITATION</u>		
Anneaux de Liesegang (précipitation dans un gel)		

BIFURCATION EN CHIMIE

- du dichromate d'argent	69	
- du carbonate de calcium	46	structures spatiales
- de l'oxinate de cobalt	60	précipitation périodique
- de l'iodure de plomb	<u>40</u>	de cristaux dans le gel
 <u>MILIEUX INTERFACIAUX</u>		
article de revue : <u>73</u>		
- Croissance cristalline à partir d'un bain fondu	<u>21,32,68</u>	
croissance de InSb sous gradient thermique	62	forme sinusoïdale de l'interface ; dendrites
solidification d'alliages métalliques Cu-Si, Cu-Sb, Pb-Bi	33,21	striation des monocristaux et structures cellulaires
- Déformation d'une surface sous l'effet de réactions chimiques	<u>55,88</u>	
- Mouvement d'une interface huile-eau	37	variation temporelle de la tension superficielle → mouvement de l'interface
 <u>RÉACTIONS SOLIDE-GAZ</u>		
- Oxydation du titane et de ses alliages	29,57,70	stratification de la couche de corrosion ; périodicité de la vitesse de réaction
- Oxydation de nitrures de titane	35	
- Sulfuration d'alliages à base de Fer	20,30	stratification de la couche de corrosion
 <u>AUTRES RÉACTIONS</u>		
- Réactions de polymérisation polymérisation de l'éthylène	8,11,12	multistationnarité, oscillations
- Réactions photo-chimiques	8,11,12	
(....)		

réactions chimiques dans les systèmes biologiques, en particulier les réactions enzymatiques qui présentent des comportements analogues (2, 5, 50, 52, 61).

Dans la plupart des cas, ces études permettent de distinguer plusieurs domaines de solutions, dont celui des solutions stationnaires homogènes, sans que les limites puissent en être précisées. Ainsi, peu d'exemples expérimentaux peuvent être directement candidats à l'analyse en terme de structures dissipatives ou de bifurcations.

a) Chimie des solutions aqueuses

De ce point de vue, les études réalisées par le groupe du professeur Pacault à Bordeaux (10, 22, 79, 87) sur plusieurs réactions sont un support très précieux ; nous prenons ci-dessous l'exemple de la réaction de Briggs-Rauscher. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction en solution aqueuse qui met en présence l'iodate de potassium KIO_3 , l'eau oxygénée H_2O_2 , l'acide malonique $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, le sulfate de manganèse MnSO_4 et l'acide perchlorique HClO_4 ; les contraintes suivantes ont été imposées : concentrations des constituants précédemment cités, température T du réacteur, vitesse d'agitation du bain, temps de résidence τ de la solution dans le réacteur.

La figure 6 (79) montre comment peuvent être illustrées sur cette réaction les notions de cycles limite et de bistabilité. En A on observe un cycle limite stable, repéré ici par les oscillations d'une réponse, le potentiel d'électrode mesuré dans la solution. La perturbation du système en B et C par addition respectivement de 10^{-4} et 3×10^{-4} moles/litre d'ions iodure I^- montre la stabilité du cycle limite. En D, une perturbation plus importante (5×10^{-4} moles/litre) induit une transition vers un état stable non oscillant que le système peut conserver indéfiniment. L'addition en F de $1,12 \times 10^{-2}$ moles/litre d'acide malonique ne permet pas de quitter cet état, alors qu'en G, l'addition de $4,5 \times 10^{-2}$ mole/litre d'acide malonique ramène le système de l'état stationnaire à l'état oscillant de départ.

Pour cette réaction et en fonction des contraintes, la figure 7 montre des exemples de bistabilité avec hystérésis et transition soit entre deux états stationnaires, soit entre un état stationnaire et un état oscillant, enfin des variations continues sans bifurcation. Il est possible à partir d'un grand nombre d'expériences de réaliser un véritable diagramme des états hors d'équilibre (figure 8) où l'on peut tracer la courbe de bifurcation séparant le domaine des états oscillants de celui des états stationnaires.

b) Catalyse hétérogène

D'autres exemples significatifs peuvent être pris dans le domaine de la cata-

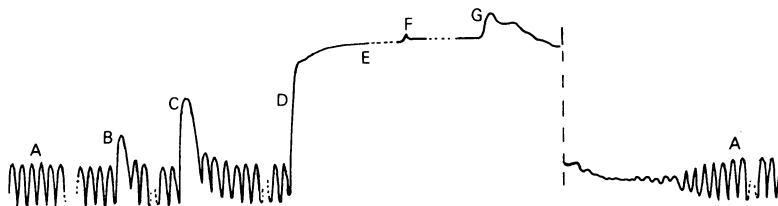


Fig. 6 : Evolution du potentiel d'électrode en fonction du temps (25°C, KIO_3 0,024M, acide malonique 0,056 M, H_2O_2 1,2M, HClO_4 0,058M, MnSO_4 0,004M). (d'après A. Pacault et Coll. (79)).

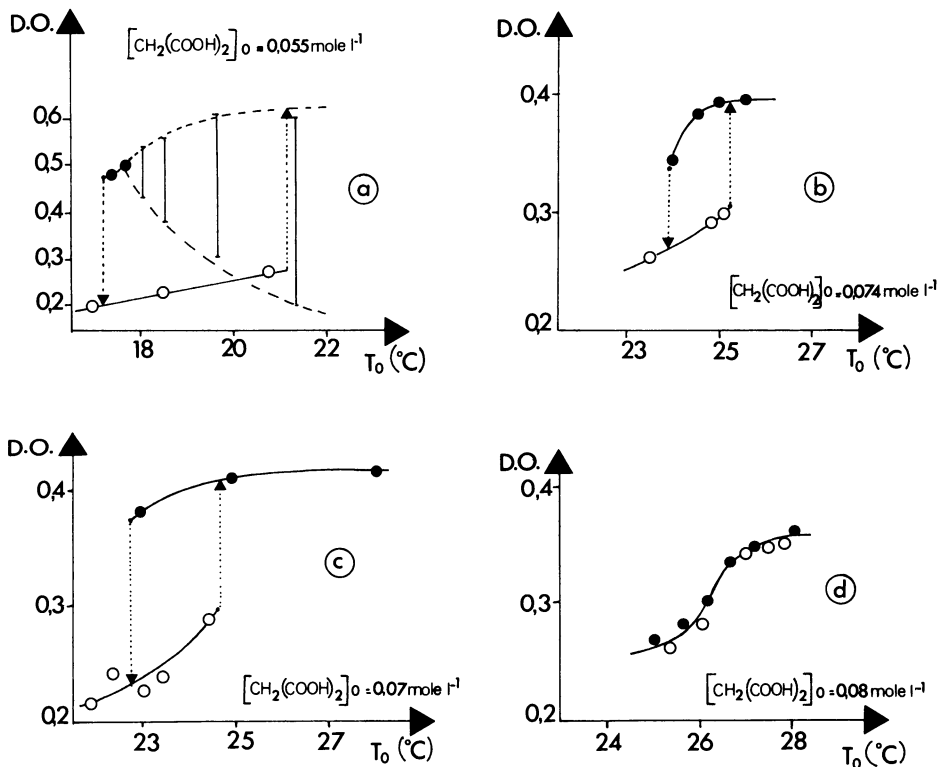


Fig. 7 : Evolution de bistabilités dans l'espace réponse (D.O. = densité optique à 460 nm) - contrainte (température du réacteur T_0) pour différentes valeurs de $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$, les autres contraintes restant constantes (d'après P. de Kepper, Thèse de Doctorat, Bordeaux 1978).

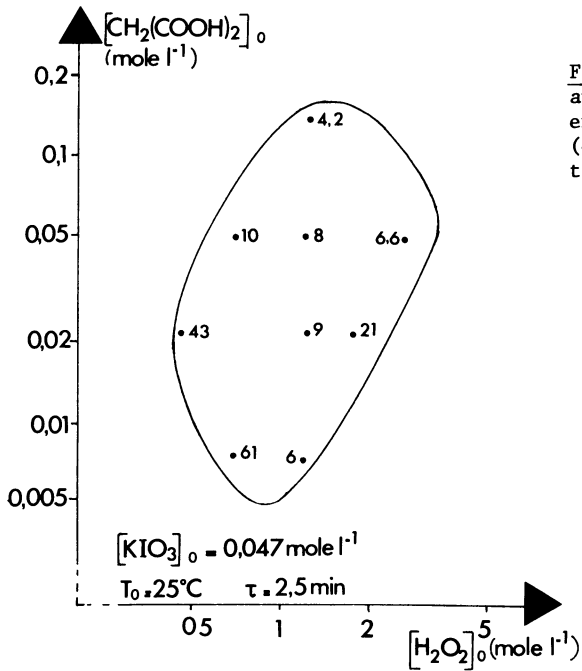


Fig. 8 : Coupe du diagramme d'état avec la période des états oscillants exprimée en secondes. (d'après P. de Kepper, thèse de Doctorat, Bordeaux 1978).

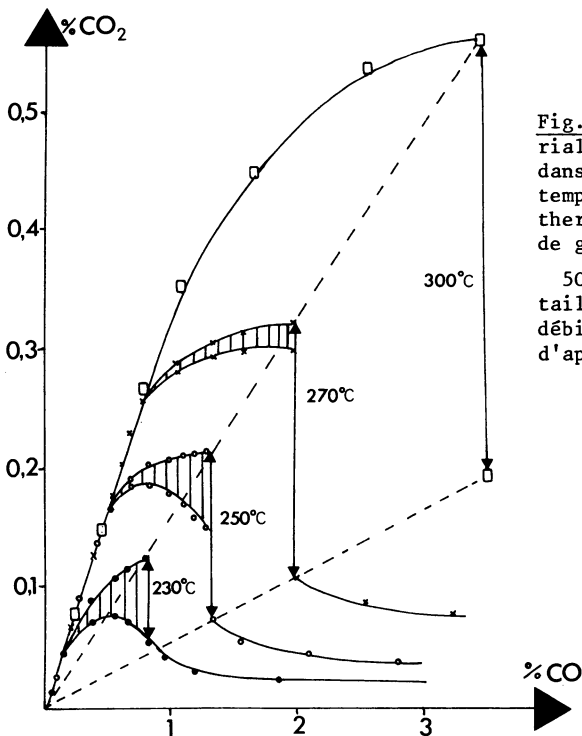


Fig. 9 : Vitesse de réaction (matérialisée par le pourcentage de CO_2 dans les gaz effluents), à différentes températures sous des conditions isothermes, en fonction du pourcentage de gaz CO en mélange dans l'air.

50mg de catalyseur pulvérulent, taille des grains = 0,1 mm débit gazeux = 20ml/sec. d'après E. Wicke et Coll. (98).

BIFURCATION EN CHIMIE

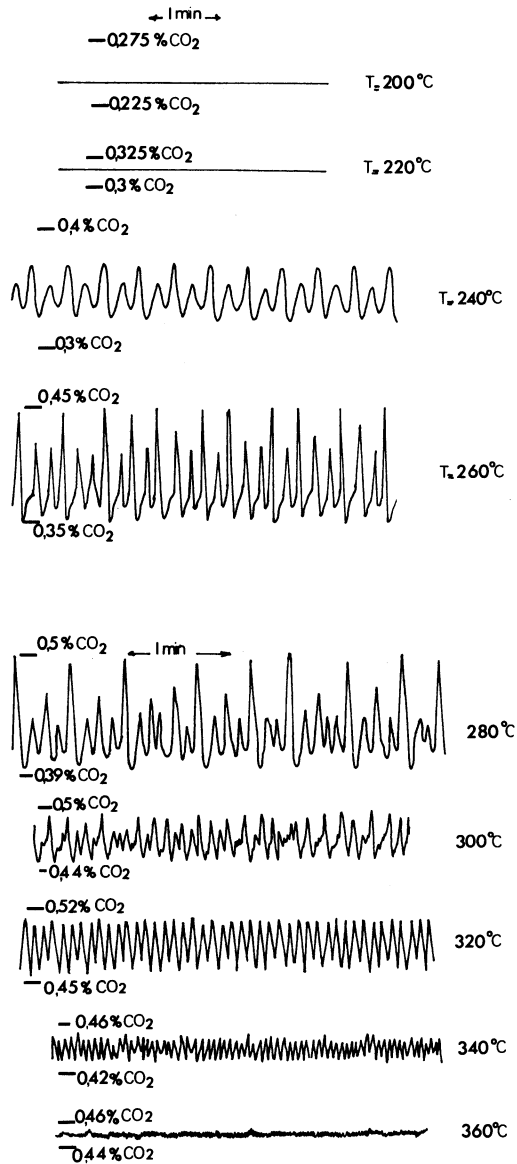
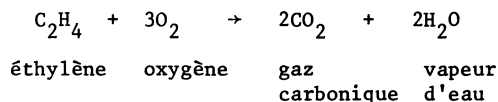


Fig. 10 : Effet de la température à composition gazeuse constante ($P_{C_2H_4} = 16,5 \times 10^{-3}$ bar ; $P_{O_2} = 2 \times 10^{-2}$ bar ; débit gazeux $200\text{cm}^3/\text{min}$).

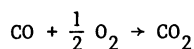
(Oxydation de l'éthylène, d'après C.G. Vayenas, B. Lee, J. Michaels (96)).

lyse hétérogène. Il s'agit tout d'abord (96) de l'oxydation de l'éthylène sur un support de platine, à la surface duquel est catalysée la réaction



La composition du gaz d'entrée, sa température et la vitesse d'écoulement sont imposées et l'on mesure la composition en dioxyde de carbone du gaz de sortie après réaction sur le support. La figure 10 montre l'effet de la température qui met clairement en évidence des bifurcations.

Il en est de même (98) pour l'oxydation du monoxyde de carbone CO selon



sur un catalyseur de platine sur support d'alumine. La figure 9 montre le rôle de paramètre de bifurcation joué par la concentration du gaz CO en mélange dans l'air à l'entrée du réacteur. Le domaine hachuré fixe les limites des oscillations dans la concentration de gaz carbonique CO_2 contenu dans l'effluent ; les oscillations disparaissent par transition vers un état de basse vitesse de réaction, stable pour les concentrations élevées en gaz CO.

c) Réactions solide-gaz

Un domaine relativement vierge dans cette optique de recherche est celui des réactions solide-gaz pour lesquelles le solide est un réactif comme les oxydations des métaux, les décompositions thermiques de sels, etc Dans ce domaine, nous étudions précisément deux exemples de structures dissipatives essentiellement spatiales. En effet, l'oxydation à haute température de plusieurs métaux et alliages conduit à une couche de corrosion stratifiée (figure 11) dont les coupes sont examinées au microscope électronique à balayage. La sulfuration d'un alliage Fe-22Cr-5,5Al (20) dans l'hydrogène sulfuré H_2S conduit à cette morphologie illustrée par la figure 12. La couche de sulfure n'est stratifiée qu'au-dessous de 740°C et alors que la répartition des trois éléments métalliques est homogène dans l'alliage, on constate, dans la couche sulfurée, la présence dominante du fer dans les strates poreuses et celles des deux autres éléments dans les strates compactes, réalisant ainsi une alternance périodique dans la morphologie et la nature chimique. Ceci cesse brusquement au-delà de 740°C et l'on retrouve l'aspect classique en duplex de la couche.

Un phénomène comparable s'observe dans l'oxydation du titane où l'alternance régulière de strates d'oxyde de titane (le rutil) bien séparées ne se produit que dans un domaine bien délimité d'écart à l'équilibre (57). En outre, si l'on fait

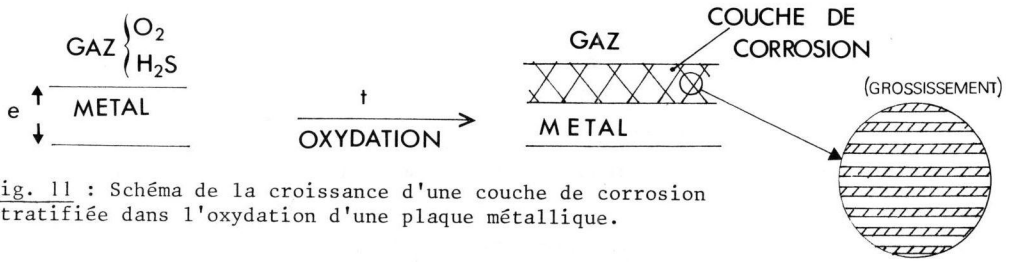


Fig. 11 : Schéma de la croissance d'une couche de corrosion stratifiée dans l'oxydation d'une plaque métallique.

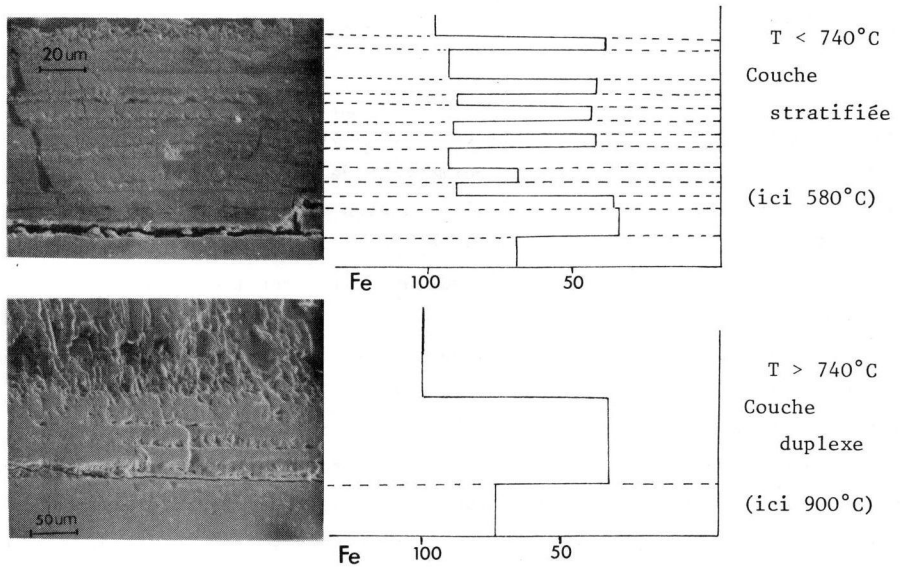


Fig. 12 : Sulfuration d'un alliage Fe-22Cr-5,5Al dans H_2S : aspect morphologique de la couche et profil de répartition du fer.

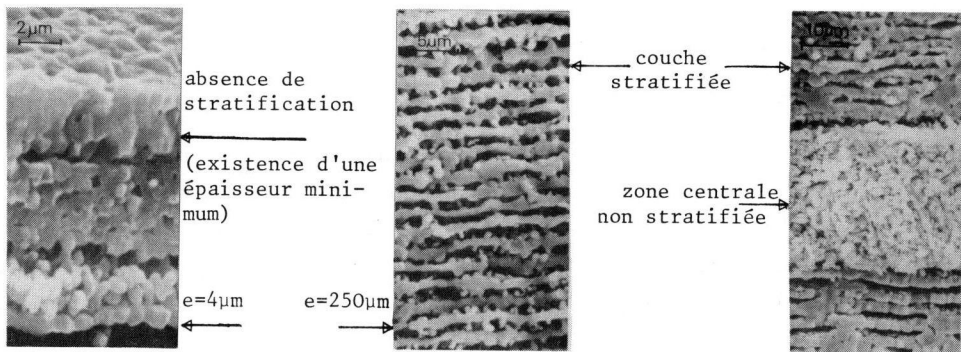


Fig. 13 : Oxydation du titane dans l'oxygène ($P_{O_2} = 100$ torr, $T = 965^\circ C$) : couche stratifiée de TiO_2 (rutile) et existence d'une épaisseur minimum critique.

varier l'épaisseur initiale e de la plaque métallique (figure 11), la stratification n'est plus observée au-dessous d'une épaisseur critique (figure 13) ; de même elle ne se produit pas lorsque la corrosion attaque la zone centrale d'échantillons épais.

Nous cherchons actuellement à établir l'analyse mathématique de bifurcation d'un certain nombre de schémas réactionnels pouvant être à l'origine de ces comportements.

A partir de l'ensemble de ces exemples, on peut se demander quel type d'informations le chimiste peut recueillir en situant a priori son étude dans le cadre des bifurcations.

IV - INTÉRÊT DE L'ANALYSE DE BIFURCATIONS POUR LE CHIMISTE EXPÉRIMENTATEUR :

Nous avons vu dans le paragraphe II comment la structure mathématique des équations décrivant les schémas réactionnels permettait de faire apparaître les points de bifurcation. Cependant la "nature" de la fonction cinétique $f(u, \mu)$ reste de la responsabilité du chimiste, qui selon le type de réacteur ou de réaction chimique est amené à concrétiser pour son cas d'étude une telle fonction et les conditions aux limites.

Comme nous l'avons remarqué à propos de l'effet Bénard, la dynamique de systèmes susceptibles de conduire à des bifurcations implique la compétition de processus stabilisants et de processus déstabilisants, dont l'explicitation mathématique correspond généralement à des fonctions non linéaires. On remarque, dans l'exemple du "brusselator" que les processus diffusionnels sont stabilisants alors que l'étape réactionnelle 2 est déstabilisante, du fait qu'elle est de nature autocatalytique (deux molécules de X en produisent trois).

Par l'élaboration de modèles, il a été possible de dégager un grand nombre de processus non linéaires à l'origine de bifurcations. Dans les processus physicochimiques, on les appelle boucles de rétroaction (feed-back), autocatalyse, coopérativité, cross-catalyse (6, 95). Nous avons donné ci-dessus un exemple, et le tableau II énumère les travaux de synthèse dans les différents domaines de la chimie.

Une bifurcation est donc le signe de l'existence de processus non-linéaires particuliers, dont l'examen attentif et l'interprétation doivent révéler directement au chimiste des informations précieuses sur les mécanismes de la réaction qu'il étudie. Concrètement cependant, une telle recherche est délicate. D'une part, il est très difficile, souvent même périlleux, de découvrir le mécanisme intime des réactions, même au prix d'une expérimentation soignée à l'aide d'un appareillage sophistiqué. Il existe peu de réactions dont on ait réellement percé le mystère, et toutes celles qui sont évoquées dans cet article ne l'ont pas encore totalement livré. D'autre part, l'analyse mathématique ne permet pas encore d'intégrer toute la

complexité que ne manque pas d'apporter l'expérience : la simple étude d'un système chimique met en présence un grand nombre de variables chimiques (constituants, température) ou même hydrodynamiques ou mécaniques ; les évolutions impliquent plusieurs milieux physiques simultanément, les uns volumiques, les autres surfaciques.

C'est alors souvent qu'une simulation, faite en ne retenant que les événements les plus déterminants ou que quelques éléments simples, permet de classer et de prévoir les phénomènes. Ces simulations aussi bien que les concepts théoriques peuvent permettre d'interpréter une observation expérimentale nouvelle ou même orienter la recherche expérimentale. C'est ainsi que la théorie des attracteurs étranges vient d'être illustrée expérimentalement en cinétique chimique (87).

Par ses multiples apports, la théorie des bifurcations a considérablement enrichi l'analyse de la dynamique des systèmes chimiques. Mais, bien qu'un certain nombre de systèmes aient été analysés en appliquant la théorie des bifurcations, de nombreux problèmes importants soulevés par les travaux expérimentaux des chimistes, dont on trouve des exemples dans le tableau II, demeurent intouchés par cette analyse. L'intérêt n'est pas que scientifique. Ainsi, l'ingénieur cherchera à prévoir un fonctionnement du réacteur industriel qui lui évite de dépasser la bifurcation au-delà de laquelle se développe une instabilité aux conséquences néfastes (12, 45), de même qu'il admirera l'émergence par bifurcation des rythmes et des formes dans le monde vivant (8).

RÉFÉRENCES :

Aspects généraux et ouvrages de synthèse :

- (1) Annals of the New-York Academy of Sciences, 316 (1979)
Bifurcation theory and applications in Scientific Disciplines.
- (2) Advances in Chemical Physics, I. Prigogine, S.A. Rice, Eds, Wiley Interscience, New-York. 29 (1975) Membranes, Dissipative Structures and Evolution.
32 (1975)
38 (1978) for Ilya Prigogine
39 (1978) Molecular movements and chemical reactivity as conditioned by membranes enzymes and other macromolecules
43 (1980).
- (3) Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 84, n°4, April 1980.
- (4) Springer Series in Synergetics, vol. 1 à 5, Springer-Verlag, Berlin.
- (5) Theoretical Chemistry, H. Eyring and D. Henderson, Eds, vol. 4, Periodicities in Chemistry and Biology, Academic Press, New-York, 1978.
- (6) U.F. FRANCK, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17, 1 (1978), Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 334 (1980).

- (7) P. GLANSDORFF, I. PRIGOGINE, *Structure, Stabilité et Fluctuations*, Masson, Paris, 1971.
- (8) G. NICOLIS, I. PRIGOGINE, *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley, New-York, (1977).
- (9) R.M. NOYES, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 84, 295 (1980).
- (10) A. PACAULT, P. HANUSSE, P. de KEPPEL, C. VIDAL, J. BOISSONADE, *Acc. Chem. Res.* 9, 438 (1976).
- (11) L.M. PISMEN, *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1950 (1978).
- (12) W.H. RAY, in "Applications of Bifurcation theory", P. Rabinowitz Ed., Academic Press, p. 285 (1977).

Autres références :

- (13) R. ARIS, *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*, Clarendon Press, Oxford, 1975, vol. 1 et 2.
- (14) M.A. AZOUNI, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 4, 321 (1979).
- (15) B. BEDEN, A. BEWICK, *J. Electroanal. Chem.* 107, 127 (1980).
- (16) B. BEDEN, C. LAMY, A. BEWICK, *J. Electroanal. Chem.* 121, 115 (1981).
- (17) B.P. BELOUSOV, *Sb. Ref. Radiats Med. Moscow* 1958, 145 (1959).
- (18) H. BENARD, *Rev. Gen. Sci. Pure Appl.* 11, 1261 (1900), *ibid.* 11, 1309 (1900).
- (19) J.C. BERG, A. ACRIVOS, M. BOUDART, *Adv. Chem. Eng.*, 6, 61 (1966).
- (20) G. BERTRAND, J.M. CHAIX, J.P. LARPIN, *Mat. Res. Bull. (à paraître)*.
- (21) B. BILLIA, A. STEINCHEN, A. SANFELD, L. CAPELLA, *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, (à paraître).
B. BILLIA, H. JAMGOTCHIAN, L. CAPELLA, *Acta Metallurgica*, 29, 1785 (1981).
- (22) J. BOISSONADE, P. DE KEPPEL, *J. Phys. Chem.* 84, 501, (1980), *J. Chem. Phys.* 75, 189 (1981).
- (23) J.R. BOND, P. GRAY, J.F. GRIFFITHS, *Proc. Roy. Soc. London*, A 375, 43 (1981).
- (24) P.C. BOWERS, G. RAWJI, *J. Phys. Chem.* 81, 1549 (1977).
- (25) W.C. BRAY, *J. Amer. Chem. Soc.* 43, 1262 (1921).
W.C. BRAY, M.A. LIEBHAFSKY, *J. Amer. Chem. Soc.* 57, 51 (1935).
- (26) T.S. BRIGGS, W.C. RAUSCHER, *J. Chem. Educ.*, 50, 496 (1973).
- (27) S.F. BUSH, *Proc. Roy. Soc.* A309, 1 (1969).

- (28) S. CHANDRASEKHAR, Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability, Oxford University Press, Oxford, 1961.
- (29) C. CODDET, P. SARRAZIN, J. BESSON, J. Less Common Metals, 51, 1 (1978), in Reaction kinetics in heterogeneous chemical systems, P. BARRET Ed., Elsevier, Amsterdam, p. 449 1975.
- (30) J.C. COLSON, M. LAMBERTIN, J.P. LARPIN, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 5, 451 (1980).
- (31) B.E. CONWAY, D.M. NOWAK, J. Phys. Chem. 81, 1459 (1977).
- (32) S.R. CORIELL, M.R. CORDES, W.J. BOETTINGER, R.F. SEKERKA, J. Crystal Growth, 49, 13 (1980).
- (33) A.L. COULET, B. BILLIA, L. CAPELLA, J. Crystal Growth 47, 469 (1979).
B. BILLIA, A.L. COULET, L. CAPELLA, J. Crystal Growth, 35, 201 (1976).
- (34) R. DAGONNIER, M. DUMONT, J. NUYTS, J. Catal. 66, 130 (1980).
- (35) J. DESMAISON, P. LEFORT, M. BILLY, Oxidation of Metals 13, 203 (1979).
- (36) M. DUBOIS, P. BERGE, J. Phys. 42, 167 (1981), Synergetics 3, 85 (1979).
- (37) M. DUPEYRAT, E. NAKACHE, Bioelectrochemistry and bioenergetics 5, 134 (1978).
Synergetics, 3, 156 (1979).
- (38) G. EIGENBERGER, Proc. 4th Int. Symp. Chem. React. Eng., Heidelberg, 1976, p. VII-290.
- (39) I. EPELBOIN, M. KSOURI, R. WIART, J. Less Common Metals, 43, 235 (1975), Faraday Disc. Chem. Soc., 1978, 115 (1978).
- (40) D. FEINN, P. ORTOLEVA, W. SCALF, S. SCHMIDT, M. WOLFF, J. Chem. Phys. 69, 27 (1978).
- (41) R.J. FIELD, J. Chem. Educ. 49, 308 (1972).
, in (5) p. 53.
- (42) R.J. FIELD, E. KÖRÖS, R.M. NOYES, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8649 (1972).
- (43) M. FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, D. SCHMIDT, R. CARETTA, J. Catal. 64, 346 (1980).
- (44) D.A. FRANK-KAMENETSKII, Diffusion and heat exchange in chemical kinetics, Plenum Press, New-York, 1969.
- (45) E.D. GILLES, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 323 (1980).
- (46) F.D. GNANAM, S. KRISHNAN, P. RAMASAMY, G.S. LADDHA, J. Colloid. Interface Sci. 73, 194 (1980).
- (47) P. GRAY, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 309 (1980).
- (48) E.S. HEDGES, J.E. MYERS, the problem of physicochemical periodicity, Arnold,

London, 1926.

- (49) R.F. HEINEMANN, K.A. OVERHOLSER, G.W. REDDIEN, *Chem. Eng. Sci.*, 34, 833 (1979).
- (50) J.F. HERVAGAUT, A. FRIBOULET, J.P. KERNEVEZ, D. THOMAS, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 358 (1980).
- (51) M. HERSCHKOWITZ-KAUFMAN, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270C, 1049 (1970).
- (52) B. HESS, A. BOITEUX, H.G. BUSSE, G. GERISH, *Adv. Chem. Phys.* 29, 137 (1975).
B. HESS, A. GOLDBETER, R. LEFEVER, *Adv. Chem. Phys.* 38, 363 (1978).
- (53) V. HLAVACEK, J. VOTRUBA, *Adv. Catal.* 27, 59 (1978).
- (54) J.L. HUDSON, M. HART, D. MARINKO, *J. Chem. Phys.* 71, 1601 (1979).
- (55) J.L. IBANEZ, M.G. VELARDE, *J. Phys.* 38, 12 (1479), *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 3, 63 (1978).
- (56) K. IWAMOTO, M. SENO, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 54, 669 (1981).
- (57) K. JARRAYA, Thèse de 3ème cycle Chimie-Physique, Dijon 1981.
K. JARRAYA, J.M. CHAIX, G. BERTRAND, *Mat. Res. Bull.* (à paraître).
- (58) J. JORNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 6196 (1980).
- (59) G. JOULIN, P. CLAVIN, *Combust. flame* 35, 139 (1979).
- (60) W. KANNIAH, F.D. GNANAM, P. RAMASAMY, *J. Colloid Interface Sci.* 80, 377 (1981).
- (61) J.P. KERNEVEZ, G. JOLY, M.C. DUBAN, B. BUNOW, D. THOMAS, *J. Math. Biol.* 7, 41 (1979).
- (62) K.M. KIM, *J. Crystal Growth* 44, 403 (1978).
- (63) E. KÖRÖS, M. ORBAN, *Nature* 273, 371 (1978).
- (64) E.L. KOSCHMIEDER, *Adv. Chem. Phys.* 26, 177 (1974).
- (65) Z. KURTANJEK, M. SHEINTUCH, D. LUSS, *J. Catal.* 66, 11 (1980), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 374 (1980).
- (66) L. KURLKO, R.H. ESSENHIGH, *Proc. 4th Symp. Comb., Pittsburgh, the Combustion Institute Ed.*, p. 1375 (1973).
- (67) R.E. LAGOS, B.C. SALES, H. SUHL, *Surface Sci.* 82, 525 (1979).
- (68) J.S. LANGER, *Rev. Mod. Phys.* 52, 1 (1980).
- (69) R.E. LIESEGANG, *Photo. Archiv.* 21, 221 (1896), *Naturwiss. Wochensch.* 11, 353 (1896).
- (70) X. LUCAS, E.A. GARCIA, G. BERANGER, P. LACOMBE, in *Reaction kinetics in heterogeneous chemical systems*, P. BARRET Ed., Elsevier, Amsterdam, p. 441 1975.

- (71) M. LUCQUIN, L. DELFOSSE, C. BAILLET, in Reaction kinetics in heterogeneous chemical systems, P. BARRET Ed., Elsevier, Amsterdam, p. 80 1975.
- (72) B. MAZZA, P. PEDEFERRI, G. RE, *Electrochimica Acta*, 23, 87 (1978).
- (73) C.A. MILLER, *Surf. Colloid Sci.*, 10, 227 (1978).
- (74) J.S. MORGAN, *J. Chem. Soc.* 109, 274 (1916).
- (75) G. NICOLIS, J.W. TURNER, *Annals New-York Acad. Sci.*, 316, 251 (1979).
G. NICOLIS, I. PRIGOGINE, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 78, 659 (1981).
- (76) Z. NOSZTICZIUS, J. BODISS, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 3177 (1979), *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 366 (1980).
- (77) R.M. NOYES, *Synergetics*, 3, 34 (1979).
- (78) M. ORBAN, E. KÖRÖS, *J. Phys. Chem* 82, 1672 (1978), *Synergetics* 3, 43 (1979).
- (79) A. PACAULT, P. DE KEPPEL, P. HANUSSE, *C.R. Acad. Sci.*, 280B, 157 (1975).
- (80) J.J. PODESTA, R.C.V. PIATTI, A.J. ARVIA, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1363 (1979), *Electrochimica Acta*, 24, 633 (1979).
- (81) P. PONCET, M. BRAIZAZ, B. POINTU, J. ROUSSEAU, *J. Chim. Phys.* 74, 452 (1977).
- (82) I. PRIGOGINE, P. GLANSDORFF, *Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sc.* 59, 672 (1973).
- (83) I. PRIGOGINE, R. LEFEVER, *J. Chem. Phys.* 48, 1695 (1968).
- (84) Lord RAYLEIGH, *Phil. Mag.* 32, 529 (1916).
- (85) D.G. RETZLOFF, B. DE FACIO, P.H. RAGATZ, J.E. BAUMAN, *Int. J. Eng. Sci.*, 19, 829 (1981).
- (86) E.J. REUSSER, R.J. FIELD, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 1063 (1979).
- (87) J.C. ROUX, A. ROSSI, S. BACHELART, C. VIDAL, *Phys. Lett.* 77A, 391 (1980).
- (88) A. SANFELD, A. STEINCHEN, M. HENNENBERG, P.M. BISCH, D. VAN LAMSVEERDE-GALLEZ, W. DALLE VEDOVE, *Lecture notes in Physics* 105, 168, (1979).
- (89) G. SCHMITZ, *Can. J. Chem.* 55, 3147 (1976).
G. SCHMITZ, H. ROOZE, *Synergetics*, 3, 51 (1979).
- (90) M. SHEINTUCH, D. LUSS, *J. Catal.* 68, 245 (1981).
- (91) K. SHOWALTER, R.M. NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 1042 (1978).
- (92) M.G. SLINKO, M.M. SLINKO, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17, 119 (1978), *Russian Chemical Reviews*, 49, 295 (1980).
- (93) C.G. TAKOUDIS, L.D. SCHMIDT, R. ARIS, *Surface Sci.*, 105, 325 (1981).

- (94) J.E. TURNER, B.C. SALES, M.B. MAPLE, *Surface Sci.*, 103, 54 (1981).
- (95) J.J. TYSON, *J. Chem. Phys.* 62, 1010 (1975), *ibid.* 66, 905 (1977).
- (96) C.G. VAYENAS, C. GEORGAKIS, J. MICHAELS, J. TORMO, *J. Catal.* 67, 348 (1981).
C.G. VAYENAS, B. LEE, J. MICHAELS, *J. Catal.* 66, 36 (1980).
- (97) S. VEIL, *Les phénomènes périodiques de la chimie*, Hermann, Paris, 1934 (2 volumes).
- (98) E. WICKE, P. KUMMANN, W. KEIL, J. SCHIEFLER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 315 (1980).
- (99) A.M. ZHABOTINSKI, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84, 303 (1980), *Biofizika* 9, 306 (1964).

Gilles BERTRAND
Jean-Marc CHAIX
Laboratoire de Recherches sur la
Réactivité des Solides
(Associé au C.N.R.S. - LA. 23)
Université de DIJON
BP 138 - 21004 DIJON CEDEX.