



HAL
open science

Structures chimio-mécaniques entretenues: couplage entre une réaction à autocatalyse acide et un gel de polyélectrolyte

Vincent Labrot

► To cite this version:

Vincent Labrot. Structures chimio-mécaniques entretenues: couplage entre une réaction à autocatalyse acide et un gel de polyélectrolyte. Catalyse. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT: . tel-00009248

HAL Id: tel-00009248

<https://theses.hal.science/tel-00009248>

Submitted on 12 May 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

à mes parents,

à Marion,

à Cécile

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du groupe “systèmes dissipatifs non-linéaires” du centre de recherche Paul Pascal. Je remercie Monsieur Philippe Barois, directeur de Recherches au CNRS et Directeur du laboratoire, de m’y avoir accueilli et de m’avoir permis de réaliser ce travail dans d’excellentes conditions. Merci également de m’avoir fait l’honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement tous les membres de ce jury. Particulièrement Pierre Borckmans et Patrick Keller d’avoir accepté de rapporter ces travaux. L’aspect synthétique et précis de vos rapports témoigne de l’enthousiasme et de l’intérêt que vous avez porté à ce travail. Merci également à Henry Cramail de l’attention qu’il a bien voulu porter en participant à ce jury et en se plongeant dans un sujet si éloigné de ses spécialités.

Durant ces trois années, de nombreuses personnes m’ont permis de grandir scientifiquement et surtout humainement. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude.

Je voudrais, tout d’abord, exprimer ma très grande reconnaissance et mon profond respect à mes deux directeurs de thèse, Patrick De Kepper et Fabienne Gauffre. Merci à vous deux d’avoir su me guider avec patience et générosité malgré mes lacunes dans le monde de la chimie du non-linéaire. Merci pour votre enthousiasme, votre richesse scientifique et humaine et pour tout ce que vous m’avez appris et apporté. Je n’oublierai jamais, Patrick, le calme et la patience avec lesquels, jour après jour, tu m’as enseigné les rudiments de cette science passionnante qu’est la morphogenèse chimique. Merci à toi Fabienne pour cette passion pour la recherche expérimentale que tu as réussi à me transmettre, pour ta gentillesse ainsi que pour tous les moments, durant ces trois années, où tu as su me redonner confiance. Merci pour ton soutien constant de près ou de loin, géographiquement parlant.

Merci à tous les deux pour tout le temps que vous m’avez consacré dès le premier jour de ma thèse.

Je souhaite également remercier tous les membres de l’équipe de morphogenèse.

Merci Jacques Boissonade pour tous tes conseils et tes explications claires, notamment en ce qui concerne la modélisation numérique. Merci aussi pour les moments que tu as bien voulu me consacrer durant lesquels tu es venu à bout de mes nombreux petits soucis de “linuxien néophyte”. Je te souhaite bonne chance pour la modélisation des “spaghettis oscillants”. Merci Etienne Dulos pour ta bonne humeur et tes encouragements quotidiens. Merci aux différents post-docs, venus des 4 coins du globe -István Szalai, Tetsu Mitsumata et Damian Strier- qui ont participé de près ou de loin à mes travaux de thèse. Merci aussi Philippe Cluzeau pour ta gentillesse. Je te souhaite bonne route en chimie

non-linéaire.

J'adresse également mes remerciements à tout le personnel de l'atelier mécanique -Philippe Barboteau, Emmanuel Texier, Jean-Yves Juanico et Jack Verges- pour la fabrication et la réparation des réacteurs spatiaux. Merci pour votre professionnalisme et votre compétence pour concrétiser des projets parfois originaux et techniquement pointus.

Je remercie aussi le service électronique. Merci Pascal Merzeau pour m'avoir conçu un programme informatique pour le contrôle à distance des flux d'alimentation des réacteurs. Merci également à toi Ahmed Bentaleb pour toutes les réparations électroniques (et mécaniques!) que tu as pu faire pour moi; je pense notamment aux quelques agitateurs magnétiques un petit peu trop imbibés d'eau à qui tu as su redonner vie.

Merci aux membres de la cellule chimie et en particulier à Pascale Destribat pour son aide à la préparation des gels. La synthèse et le démoulage des spaghettis n'ont plus de secret pour nous. A quand la préparation de gels de géométrie plus complexe?

Merci aussi à tout le personnel de maintenance du service informatique pour votre patience et votre disponibilité. Sans vous, la rédaction de cette thèse sous Latex aurait été un vrai calvaire.

Merci enfin à toutes les autres personnes du laboratoire qui ont aussi largement contribué à égayer ces trois années. Merci à toi Sébastien Dardel de m'avoir prêté ta gomme durant quelques jours en Novembre 2003. Merci à ta nounou, ou plutôt à ma grand-mère, de t'avoir initié à la science des cristaux liquides, il y a près de vingt ans; quel gain de temps!. Bonne chance pour ta dernière année.

Merci à tous les collègues sportifs avec qui j'ai pu, entre deux manipulations, me défouler durant ces trois années. Merci aux quatre Stéphane (A., B., G., R.), Manu, Alex, Ahmed, Abdel, Pascal M., Philippe H., Olivier R., Rénal, Gilles, Florent, Mbolo, Wilfried, Véronique et Johanna. Merci aussi à la bonne humeur de Nadine, Christine, Béa A., H. et S., avec qui j'ai souvent pris plaisir à bavarder.

Pour finir, je voudrais remercier Cécile ainsi que toute ma famille, votre présence et votre soutien sont inestimables.

Table des matières

Introduction	9
1 Travaux antérieurs	11
1.1 Auto-organisations dans les systèmes chimiques	11
1.1.1 Systèmes homogènes	11
1.1.2 Systèmes de réaction-diffusion	12
1.2 Systèmes chimio-mécaniques	15
1.2.1 Les matériaux stimulables	15
1.2.2 Systèmes chimio-mécaniques autonomes	17
1.3 Plan de la thèse	19
2 Notion d'instabilité	21
2.1 Systèmes réactionnels homogènes	22
2.1.1 Analyse de la stabilité linéaire des états stationnaires	22
2.1.2 Hystérèse et bistabilité	28
2.1.3 Excitabilité et oscillations chimiques	32
2.2 Systèmes de réaction-diffusion	36
2.2.1 Système stationnaire : structures de Turing	36
2.2.2 Notion d'instabilité de front	40
2.2.3 Ondes d'excitabilité	42
3 La réaction Chlorite-Tétrathionate	45
3.1 Stoechiométrie de la réaction Chlorite-Tétrathionate en milieu homogène fermé	45
3.2 Propriétés dynamiques/Système spatial fermé	46
3.2.1 Etudes expérimentales	46
3.2.2 Etudes théoriques	48
3.3 Propriétés dynamiques/Système ouvert 2D	53
3.3.1 Principe des réacteurs spatiaux ouverts	53

3.3.2	De la bistabilité “temporelle” à la bistabilité “spatiale”	54
3.3.3	Etude de la réaction CT en OSFR	57
4	Etude en géométrie conique	65
4.1	Dispositif expérimental	65
4.1.1	Le réacteur	65
4.1.2	Les réactifs	66
4.1.3	Le gel	67
4.1.4	Vue d’ensemble du montage expérimental	68
4.2	Résultats	69
4.2.1	Procédure expérimentale	69
4.2.2	Observations expérimentales	69
4.2.3	Diagramme d’états	71
4.2.4	Front stable	71
4.3	Discussion	72
4.3.1	Interprétation des résultats	72
4.3.2	Avantages de l’étude expérimentale en géométrie conique	73
4.3.3	Simulations numériques en géométrie cylindriques et conique	74
4.3.4	Conclusion	78
5	Couplage CT/gel poly(NIPAAm-co-AAc)	79
5.1	Choix du système déformable	79
5.1.1	Sélection du gel de P(NIPAAm-co-AAc)	79
5.1.2	Caractéristiques du gel de P(NIPAAm-co-AAc)	80
5.2	Synthèse et caractérisation	83
5.2.1	Protocole de synthèse	83
5.2.2	Protocole de lavage	84
5.2.3	Caractérisation des gels	85
5.3	Etude du couplage CT-gel Poly(NIPAAm-co-AAc)	92
5.3.1	Réacteur et dispositif expérimental	92
5.3.2	Procédure expérimentale	96
5.3.3	Résultats	96
5.3.4	Discussion	103
6	Rétroaction du changement de taille	109
6.1	Conditions expérimentales	110
6.1.1	Choix du gel	110
6.1.2	Conditions d’alimentation	110

6.1.3	Procédure expérimentale	111
6.2	Résultats	113
6.2.1	à $T=25^{\circ}\text{C}$	113
6.2.2	à $T=35^{\circ}\text{C}$	113
6.3	Etude du transport diffusif	114
6.3.1	Procédure expérimentale	116
6.3.2	Résultats et discussion	118
6.4	Bilan des résultats	119
6.5	Modèle chimio-mécanique d'onde d'excitabilité	121
6.6	Confrontation "observations"/"modèle"	124
6.6.1	Cas des ondes à 35°C	124
6.6.2	Cas des oscillations de type B	125
6.6.3	Cas des ondes "retour"	126
6.7	Conclusion	126
	Conclusion et perspectives	129

Introduction

Il existe dans le monde qui nous entoure de nombreuses situations où une structure peut spontanément se développer dans des systèmes qui évoluent loin de l'équilibre thermodynamique. Il peut s'agir d'une structuration dans le temps, avec par exemple l'émergence spontanée de rythmes périodiques, ou dans l'espace, où des motifs et des formes apparaissent spontanément. Ainsi, dans l'expérience dite de Rayleigh-Bénard, une couche de fluide initialement immobile, chauffée par en-dessous et refroidie par le dessus peut devenir instable si le gradient de température entre les parties basse et haute du fluide dépasse une valeur critique. Le fluide peut se mettre en mouvement en formant des rouleaux de convection régulièrement espacés. Le gradient thermique maintient un transfert d'énergie entre les deux faces et définit les conditions de non équilibre du système. Ce sont aussi des instabilités dans des systèmes hors d'équilibre qui sont à l'origine de nombreux phénomènes de striation rencontrés dans la nature, tels que les rides qui apparaissent à la surface des dunes de sable ou des océans sous l'effet du vent. En biologie, ces phénomènes d'auto-organisation peuvent également se traduire par l'émergence de rythmes physiologiques tels que les pulsations cardiaques, ou d'organisations morphologiques et fonctionnelles dans l'embryogénèse (des cellules initialement identiques se différencient et s'organisent dans l'espace sous l'effet d'instabilités dynamiques pour former un organisme constitué de tissus spécialisés tels que les muscles, le sang ou la peau). Toujours dans le domaine biologique, des populations d'amibes, initialement dispersées, s'organisent pour former des ondes d'agrégation sans relation avec leur taille, lorsque le milieu nutritif s'appauvrit.

Dans tous les cas mentionnés, les systèmes qui s'organisent *dissipent* de l'énergie. Cela est évident pour les systèmes vivants car en absence de nourriture le système meurt. Dans les exemples physiques, le système est traversé par un flux thermique ou puise de l'énergie mécanique. Les structures qui en résultent portent le nom de *structures dissipatives*.

Quel que soit le domaine : biologie, hydrodynamique, science de l'atmosphère ou chimie, ce qui caractérise ces phénomènes d'auto-structuration, c'est l'émergence de nouvelles symétries dans le système, sans relation directe avec la symétrie intrinsèque du système

et de son environnement. Ainsi, dans le cas de l'expérience de Rayleigh-Bénard, la couche de fluide est chauffée et refroidie uniformément, respectivement dessous et dessus, mais le fluide se fractionne régulièrement en zones où il monte et d'autres où il descend ; il y a une brisure de la symétrie des conditions aux bords. La *brisure de symétrie* est un concept général des transitions entre états en physique. L'étude des instabilités qui conduisent à ces brisures de symétrie est un des axes importants de la recherche fondamentale.

Des scientifiques de différents domaines tels que la chimie, la physique, la biologie ou les mathématiques participent à la compréhension des structures dissipatives. En particulier, les chimistes connaissent bien des systèmes capables de se structurer temporellement en milieu homogène. Les réactions chimiques oscillantes, étudiées depuis le début du vingtième siècle, présentent, en effet, des variations temporelles périodiques et aperiodiques (chaos) de la concentration des espèces chimiques intermédiaires de la réaction. De même, dans un milieu initialement homogène, le couplage entre processus réactionnels et diffusifs permet, dans certaines conditions, l'émergence d'organisations spatiales des concentrations en espèces chimiques.

Cette thèse a pour objectif l'élaboration et l'étude d'un système chimio-mécanique capable de subir des changements de forme, statiques ou dynamiques. Nous couplons pour cela une réaction chimique non-linéaire avec un gel mécaniquement chimio-sensible, c'est-à-dire qui peut subir des déformations en réponse à des modifications de la composition de son solvant. Les processus de réaction chimique et de diffusion moléculaire ainsi couplés aux changements de taille du gel donnent lieu à des instabilités chimio-mécaniques.

Chapitre 1

Travaux antérieurs

1.1 Auto-organisations dans les systèmes chimiques

1.1.1 Systèmes homogènes

La première réaction chimique isotherme oscillante en milieu homogène a été découverte par William Bray en 1921 [1]. Il s'agit de la réaction d'oxydo-réduction entre l'iodate (IO_3^-) et l'eau oxygénée (H_2O_2) en milieu aqueux. Cette réaction donne lieu à des variations périodiques de la concentration en diiode (I_2) et en dioxygène (O_2). La deuxième réaction oscillante, et de loin la plus connue à ce jour, est celle découverte par le biochimiste russe Boris Pavlovich Belousov à la fin des années 50 [2]. Étudiée et développée par la suite par Anatol Zhabotinsky [3], cette réaction correspond globalement à l'oxydation catalytique d'un énol par le bromate en milieu acide. Des oscillations des concentrations en ions bromures, en ions métalliques (Ce^{4+} , Fe^{3+}) ainsi qu'en acide bromeux HBrO_2 , apparaissent. Ces oscillations furent à l'époque considérées comme des artéfacts et laissèrent le milieu scientifique très sceptique. Mais le développement de la thermodynamique de non-équilibre entrepris à partir de 1946 par Ilya Prigogine [4] permit d'envisager des dynamiques périodiques dans les réactions chimiques, à condition que celles-ci soient maintenues suffisamment loin de leur équilibre thermodynamique. À la suite de ces travaux théoriques et des travaux d'analyse cinétique réalisés par Richard Noyes, Richard Field et leurs collaborateurs au début des années 70 [5, 6], la réalité des réactions chimiques oscillantes isothermes en solution fut de moins en moins contestée.

Plusieurs variantes de ces réactions ont, par la suite, été développées ; notamment à partir de la réaction de Belousov, au nom duquel on associe celui de Zhabotinsky (réaction dite de Belousov-Zhabotinsky ou BZ), avec l'utilisation d'autres ions métalliques et d'autres substrats organiques. Jusqu'à la fin des années 70, les réactions de Bray et de

BZ constituaient les deux seuls oscillateurs chimiques fondamentalement différents.

Ce n'est qu'avec l'introduction de réacteurs ouverts, continûment agités et alimentés en réactifs (le plus souvent désignés par le sigle *CSTR* pour Continuous Stirred Tank Reactor) que des études beaucoup plus fines sur les réactions oscillantes ont été réalisées [7, 8, 9]. Contrairement aux systèmes fermés, ces réacteurs permettent d'entretenir les oscillations et par conséquent d'étudier plus finement les transitions entre états oscillants et états non oscillants de la réaction, ainsi que les relations dynamiques qui relient ces différents états. Les premiers diagrammes de phase de non-équilibre apparaissent à la fin des années 70 [10, 11]. La compréhension des liens existant entre leurs différents domaines, a permis d'établir une méthode systématique pour découvrir et étudier de nouvelles réactions oscillantes. Leur nombre a dès lors beaucoup augmenté et on en connaît actuellement plusieurs dizaines de familles.

1.1.2 Systèmes de réaction-diffusion

Outre les phénomènes d'organisation temporelle en milieu homogène, les systèmes chimiques peuvent aussi donner lieu à des auto-organisations spatiales voire spatio-temporelles. On parle alors de systèmes de *réaction-diffusion*. Leur évolution est, en effet, régie par des transformations chimiques et par le transport diffusif des espèces moléculaires. Les ondes déclenchées font partie des premières structures de réaction-diffusion identifiées et étudiées expérimentalement. Ces ondes non spontanées apparaissent généralement dans des systèmes *excitables*, c'est-à-dire capables d'amplifier une perturbation (voir paragraphe 2.1.3). Dans les systèmes chimiques excitablement étendus, les perturbations peuvent se propager par diffusion à tout le système, créant des ondes.

A la fin des années 60, Zaikin et Zhabotinsky ont découvert que dans un système chimique quasi-bidimensionnel, des ondes d'activité pouvaient se propager grâce à un processus d'amplification local des transformations chimiques de certaines espèces réactives [12]. Dans la pratique, ces ondes ont été observées en utilisant les réactifs de la réaction BZ, déposés en couche mince. Après avoir agité le mélange réactionnel en présence de colorant puis l'avoir versé dans une boîte de Pétri, on observe localement l'apparition de taches claires correspondant à l'état oxydé du système. Ces taches apparaissent spontanément à partir de bulles ou de petits défauts sur le fond de la boîte. Au niveau de ces points, le système se met à osciller entre l'état oxydé et l'état réduit et à partir de ces points ces perturbations se propagent par diffusion dans le milieu excitable environnant, formant des ondes arrangées en cercles concentriques (voir figure 1.1(a)). De telles structures sont connues sous le nom de "structures cibles" [13].

La réaction de BZ peut également générer un autre type de géométrie d'onde. Les ondes

dites *spirales*, représentées à la figure 1.1 (b), font aussi partie de la famille des ondes déclenchées car leur observation nécessite une perturbation initiale [14]. Mais contrairement aux structures cibles, ces ondes tournantes sont auto-entretenues. Elles sont la plupart du temps créées à partir des structures cibles et s’obtiennent à la suite d’une brisure du front d’onde continu. Ce défaut entraîne l’enroulement des deux extrémités sur elles-mêmes. A la différence des ondes concentriques planes et “sans bord” citées plus haut, les ondes spirales présentent une extrémité.

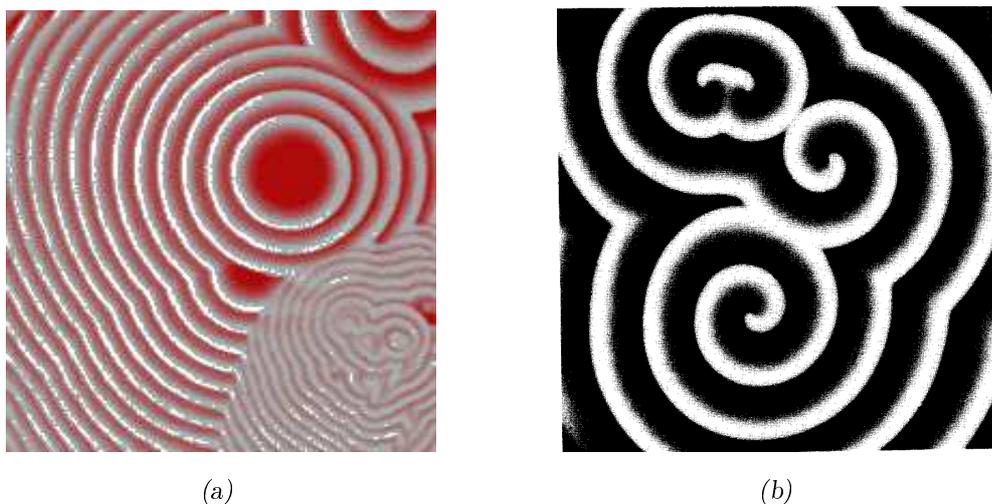


FIG. 1.1 – Exemples d’ondes chimiques observées dans la réaction de Bélousov-Zhabotinsky : (a) “structures cibles”, (b) “structures spirales”.

Dans les années 80, la beauté inhérente de ces motifs ainsi que leur ressemblance avec un grand nombre de systèmes biologiques attirent l’attention de nombreux chimistes et physiciens. Mais pour pouvoir étudier de façon plus approfondie ces organisations spatio-temporelles, l’utilisation de réacteurs ouverts est nécessaire. Cependant, s’il est relativement simple de concevoir des réacteurs ouverts pour travailler en milieu homogène, il n’en est pas de même pour l’étude de structures spatiales. En effet, les réacteurs spatiaux entretenus doivent être en permanence alimentés en réactifs tout en évitant de créer de la convection qui perturberait le transport diffusif des molécules et l’établissement de structures. L’utilisation de milieux poreux alimentés, tels que les gels ou les verres frittés, a permis de s’affranchir des problèmes liés à la convection. Des études beaucoup plus fines sur la dynamique du cœur des ondes spirales [15] ainsi que sur la stabilité de différentes formes de trains d’ondes dans la réaction BZ [16] ont alors pu être entreprises.

Depuis, d’autres types de structures spatiales ont été découverts et caractérisés grâce à l’utilisation de ces réacteurs ; c’est le cas en particulier des structures stationnaires observées pour la première fois au début des années 90 dans le système chlorite-iodure-acide malonique (CIMA). Ces structures stationnaires sont connues sous le nom de “structures

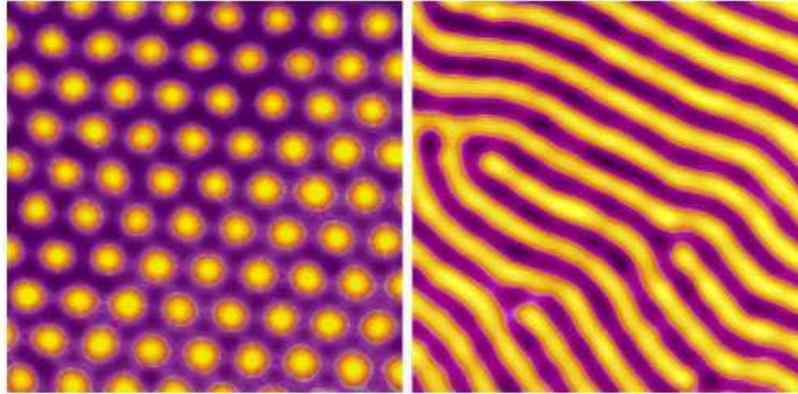


FIG. 1.2 – Structures stationnaires de Turing dans la réaction CIMA (Chlorite, Iodure, Acide Malonique). Les zones en bleu et en jaune correspondent respectivement aux zones à haute et basse concentration en ion iodure, révélées par un indicateur coloré (amidon). Suivant la concentration des réactifs, il se forment des tâches organisées en réseau hexagonal (à gauche) ou en bandes parallèles (à droite).

de Turing”, en référence aux structures prédites théoriquement par le mathématicien Alan Turing en 1952 [17]. Elles correspondent, sous différentes géométries (hexagones, bandes parallèles) [18], aux distributions périodiques des concentrations en certaines espèces chimiques (voir figure 1.2). L’utilisation de ces réacteurs a également permis d’examiner des systèmes de réaction-diffusion dans lesquels différents types d’instabilités sont couplés. L’interaction des instabilités spatiales de Turing (stationnaire) et temporelles (oscillantes) peut, en effet, donner naissance à de nouvelles structures spatio-temporelles telles que des sources asymétriques d’ondes ou à du chaos spatio-temporel [19]. On peut également citer le système ferrocyanure-iodate-sulfite (FIS). Cette réaction, comme les systèmes chimiques BZ et CIMA, donne naissance à des motifs de réaction-diffusion ; notamment des structures stationnaires labyrinthes ainsi que des structures dynamiques correspondant à des taches en croissance se divisant indéfiniment [20]. Contrairement aux structures de Turing, obtenues spontanément après modification d’un paramètre externe, ces fronts chimiques sont initialement induits par une perturbation. La figure 1.3 illustre une structure type “labyrinthe” obtenue avec la réaction FIS. Il s’agit d’un état asymptotique stationnaire atteint à la suite d’une perturbation acide du milieu réactionnel homogène et basique.

Dans ces divers exemples, aucune interaction n’intervient entre la réaction chimique et le support macroporeux (verre fritté ou gel de polymère). Les hydrogels sont sélectionnés pour leur inertie chimique (résistance au processus d’oxydo-réduction) et leur inertie mécanique (rigidité et insensibilité du réseau aux variations de la composition chimique de la solution) de façon à se limiter aux simples instabilités de réaction-diffusion. Néanmoins,



FIG. 1.3 – *Structure labyrinthe stationnaire observée dans la réaction FIS [20]. Les zones claire et foncée correspondent respectivement aux pH fort et faible.*

il est possible d'utiliser un matériau *stimulable* comme support de ces réactions. Alors, le couplage de la réaction chimique avec les déformations des matériaux peuvent engendrer de nouvelles instabilités. Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à coupler des gels dont le volume dépend des conditions de pH avec des systèmes de réaction-diffusion donnant des états de pH différents. Notre objectif était d'obtenir par ce couplage un système *chimio-mécanique* capable de se déformer de façon spontanée.

1.2 Systèmes chimio-mécaniques

Un système chimio-mécanique est par définition un système dans lequel action mécanique et modification de l'environnement chimique sont couplées. Il y a conversion de l'énergie chimique en énergie mécanique. De tels systèmes mettent en jeu des matériaux chimiquement stimulables. Avant de citer quelques travaux antérieurs illustrant des systèmes chimio-mécaniques qui présentent des déformations autonomes, faisons un rappel général sur les propriétés de ces *matériaux stimulables*.

1.2.1 Les matériaux stimulables

Les matériaux *stimulables*, sont définis comme étant capables de modifier certaines de leurs propriétés physiques (géométrie, viscoélasticité, transparence, couleur, densité), en réponse à des sollicitations extérieures (variation de température, de pression, du champ électrique ou magnétique...). Ces matériaux portent des fonctions qui leur permettent de se comporter comme des capteurs (détection de signaux) ou des actionneurs (action sur l'environnement). On les qualifie souvent *d'intelligents* par référence à leur capacité à détecter un stimulus et à y répondre. Ces propriétés font d'eux des matériaux utilisés dans

des domaines très divers allant de la médecine à la robotique en passant par l'informatique. On peut citer les alliages à mémoire de forme qui ont la propriété de retrouver leur forme initiale, au-delà d'une certaine température, après avoir été déformés à froid. A une température donnée, un changement de phase a lieu. Le principe physique repose sur une transformation réversible de la structure cristalline en fonction de la température. Ces alliages sont le plus souvent à base de nickel et de titane, mais on retrouve cette propriété également chez certains polymères [21]. Les matériaux piezo-électriques font partie d'une autre catégorie de matériaux stimulables. Ils sont généralement constitués de céramique et génèrent une tension électrique lorsqu'ils subissent une contrainte mécanique. Inversement, une tension appliquée à ces matériaux peut générer une contrainte. A la différence des alliages à mémoire de forme, pour lesquels la réponse du matériau a lieu dans une gamme bien définie des paramètres de contrainte, l'amplitude et la fréquence du signal électrique des piézo-électriques varient directement en fonction de la déformation mécanique. Les plus connus sont les cristaux de quartz utilisés en horlogerie. Ils permettent d'entretenir les vibrations de base qui servent à la mesure du temps. Il existe aussi des matériaux dits magnétorestrictifs, ou électrorestrictifs, qui se déforment, respectivement sous l'action d'un champ magnétique ou d'un champ électrique. Leur déformation est proportionnelle au carré de la puissance des champs appliqués. Ce sont des composés de synthèse ou des céramiques. Comme les alliages à mémoire de forme, ces matériaux sont la plupart du temps utilisés en tant que capteurs ou actionneurs. Le changement d'aspect (déformation, changement de couleur ou de transparence) leur permet de signaler une modification de l'environnement et/ou de provoquer une action corrective.

Ces trois catégories de matériaux stimulables sont les plus étudiées, mais il en existe d'autres. Les polymères conducteurs, les cristaux liquides ou encore les fluides électrorhéologiques peuvent également subir, à la suite de stimulations extérieures, des modifications réversibles plus ou moins continues de propriétés physiques. Ces matériaux peuvent donc également être considérés comme des matériaux intelligents.

Plus récemment, les progrès en chimie des polymères ainsi que la meilleure compréhension des structures biologiques pouvant servir de modèles, ont permis d'obtenir une nouvelle génération de matériaux stimulables à base de polymères. Parmi eux, les gels de polymères stimulables ont connu une percée spectaculaire dans le secteur des biomatériaux. Ces gels sont constitués d'un réseau tridimensionnel de polymères et sont capables d'absorber ou d'expulser de grands volumes de solvant sous l'effet de modifications de l'environnement. Les stimuli externes à l'origine de ces changements de volume peuvent être d'ordre physique (température [22], champs électrique [23] et magnétique, pression) ou chimique (pH [24], composition du solvant). Depuis les années 80, l'étude des gels de polymères stimulables s'est considérablement développée. Ils sont déjà utilisés dans le

domaine biomédical comme matériau de base dans la conception de systèmes de relargage de principes actifs [25, 26]. Ce sont des matériaux prometteurs en microfluidique dans l'élaboration de valves chimiques [27, 28] ou encore, en robotique, en tant qu'actionneurs (*muscles artificiels*) dans la conception de micromachines fonctionnant en milieu humide et sans électricité [29]. Rappelons qu'un muscle artificiel est défini comme étant un matériau de consistance molle capable de subir des contractions de grande amplitude (de l'ordre d'un facteur deux).

Quelques équipes à travers le monde tentent depuis peu d'appliquer les concepts de la physique et de la chimie des systèmes non-linéaires à des matériaux chimio-sensibles dans le but d'élaborer des systèmes capables d'osciller de façon continue en l'absence de toute contrainte extérieure. L'élaboration de tels systèmes est actuellement recherchée par exemple pour le relargage périodique de substances thérapeutiques, synchronisé avec les rythmes biologiques (hormones, antitumoraux...) ou pour la réalisation de moteurs ou pacemakers autonomes.

1.2.2 Systèmes chimio-mécaniques autonomes

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent un certain nombre d'exemples d'applications potentielles de gels de polymères stimulables. Dans les différents travaux cités, les gels répondent à un stimulus externe par une action unique ; soit ils gonflent, soit ils se contractent. Plus récemment, ces matériaux ont été utilisés pour élaborer des systèmes plus complexes où des oscillations autonomes du gel ont lieu.

Durant les années 90, au Japon, Yoshida a conçu un système chimio-mécanique oscillant dans lequel le gel gonfle et dégonfle de façon périodique (du point de vue du gel, les oscillations de la réaction constituent un stimulus externe). Ce système repose sur le couplage d'un gel pH-sensible avec une réaction oscillante en pH [30]. Le gel, composé de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), de poly(acide acrylique) (PAAc) et de polyméthacrylate de butyle, est introduit dans un CSTR, sous la forme d'une membrane. Les oscillations de gonflement de cette dernière sont synchronisées avec les variations périodiques de pH induites par la réaction entre les ions $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, H_2O_2 et l'acide sulfurique. Sur le même principe, Crook a plus récemment développé un système couplant un autre oscillateur chimique (Bromate-Sulfite-Ferrocyanide) avec un hydrogel stimulable de composition différente, à base de poly(acide méthacrylique) [31]. Dans ces deux exemples, le gel est immergé dans un milieu chimique oscillant. Les oscillations de volume du gel sont *asservies* aux oscillations de la réaction.

Plus récemment, Yoshida, utilisant la réaction de Belousov-Zhabotinsky en milieu ouvert, a réalisé un système dans lequel un gel oscille en volume dans un environnement

stationnaire [32, 33]. Le support utilisé ici est un gel de PNIPAAm fonctionnalisé avec un complexe à base de ruthénium, catalyseur de la réaction BZ. L'état de gonflement du gel est lié au degré d'oxydation du catalyseur. Contrairement aux systèmes réalisés à partir des réactions oscillantes en pH, l'état chimique du réacteur reste, dans ce cas, homogène et constant. A l'intérieur du gel, les variations périodiques du rapport $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ entraînent des variations périodiques du volume du gel. Ces variations restent modeste (environ 10%).

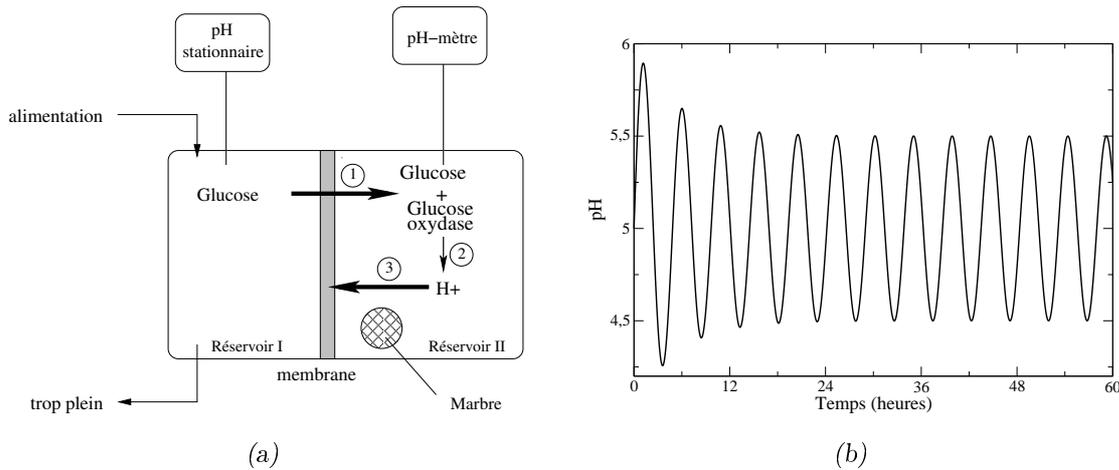


FIG. 1.4 – (a) Représentation schématique de l'oscillateur chimiomécanique de Siegel. Les flèches en gras correspondent à la diffusion des espèces. (b) Oscillations de pH observées dans le réservoir II. [34]

L'équipe de Siegel dans le Minnesota a mis au point un pulsateur autonome capable de libérer de façon périodique des principes actifs contenus dans un réservoir [35]. Une membrane d'hydrogel (NIPAAm/AAC) sépare un réservoir de glucose oxydase d'une source de glucose (figure 1.4(a)). La membrane est pH-sensible et présente une hystérèse. A l'état gonflé, le gel permet la diffusion du glucose vers la glucose oxydase qui est retenue dans le réservoir II. La réaction qui s'en suit libère des protons dans le réservoir II ce qui provoque la fermeture des pores de la membrane du gel et réduit ainsi la pénétration du glucose. Les protons du réservoir II et liés au gel sont alors lentement évacués à travers la membrane ou consommés par un morceau de marbre dans le réservoir II. Le gel gonfle de nouveau, permettant au glucose de diffuser de nouveau vers le compartiment qui contient la glucose-oxydase. Ensuite le cycle se répète. La figure 1.4(b) montre les oscillations de pH observées dans le réservoir contenant l'enzyme.

Il est à noter que dans le système développé par Siegel, il s'opère une réelle rétroaction entre les changements de taille des pores du gel et l'état "chimique" du système. Autrement dit, avec une membrane non stimulable, ce système ne présenterait pas d'oscillation du pH. Au contraire, dans les cas précédents, les oscillations chimiques existent en l'absence

de changement de structure (taille) du gel.

Les travaux réalisés durant cette thèse portent sur l'élaboration et l'étude d'un système chimio-mécanique capable de présenter des déformations dynamiques autonomes et reposant sur un concept totalement différent. Nous montrons que le couplage des processus de réaction-diffusion avec un hydrogel de polymère stimuable permet d'obtenir des phénomènes d'auto-organisation spatiale se traduisant par des variations spontanées de volume et de forme. Ces déformations sont obtenues en couplant une réaction chimique non-linéaire, la réaction Chlorite-Tétrathionate (CT), maintenue hors d'équilibre, à un gel de polymère sensible aux variations de pH.

1.3 Plan de la thèse

Nous venons de voir dans ce **premier chapitre** quelques rappels sur les phénomènes d'auto-organisation dans les systèmes chimiques ainsi qu'une brève description de systèmes chimio-mécaniques autonomes conçus à partir d'hydrogels de polymères stimulables. Ce chapitre permet de situer le cadre dans lequel s'inscrit cette thèse - à savoir le couplage entre des processus chimiques non-linéaires et la déformation d'un matériau chimiosensible.

Dans le **deuxième chapitre** nous donnerons un aperçu des bases théoriques de l'analyse des systèmes non-linéaires maintenus hors équilibre. Les notions d'attracteur, de bifurcation ou encore de bistabilité et d'excitabilité seront introduites afin d'aider à la compréhension des différents phénomènes dynamiques et stationnaires rencontrés par la suite.

Le **troisième chapitre** fera l'objet d'un rappel des propriétés de la réaction Chlorite-Tétrathionate utilisée comme modèle pour l'étude du couplage chimio-mécanique. Nous verrons en particulier que des études récentes réalisées en réacteur spatial ouvert bidimensionnel, ont révélé que l'intervention de la diffusion donne naissance à certains comportements dynamiques inexistants en milieu homogène.

Avant d'étudier au cinquième chapitre le couplage de ce système de réaction-diffusion avec la déformation d'un gel chimiosensible (autrement dit, avec les changements de taille de ce gel), nous étudierons dans le **chapitre quatre** l'effet d'un gradient d'épaisseur sur la dynamique spatio-temporelle de cette réaction. Nous verrons que l'utilisation d'un gel support de géométrie conique permet de faire coexister spatialement plusieurs états et que le couplage diffusif entre ces états peut donner naissance à des ondes entretenues.

Dans le **chapitre cinq** nous verrons que dans un gel chimiosensible, la réaction CT génère différentes structures morphologiques, stationnaires et dynamiques, et que l'in-

interprétation de certaines de ces dynamiques ne relève pas simplement de processus de réaction-diffusion. Nous verrons que de nouvelles instabilités apparaissent.

C'est dans un **sixième chapitre** que nous tenterons de comprendre l'origine de ces instabilités en concentrant notre étude sur les effets du changement de taille du gel sur l'état chimique du système.

Chapitre 2

Notions d'instabilité dynamique et de structure spatiale

Quel que soit le processus physique qui les engendre (optique, hydrodynamique, électrique, chimique), les structures dissipatives sont toujours issues de la compétition entre plusieurs mécanismes, certains stabilisants, d'autres déstabilisants. Par exemple, dans l'expérience de Rayleigh-Bénard décrite dans le premier chapitre, le rôle stabilisant est joué par la diffusion thermique et la viscosité, et la déstabilisation assurée par la gravité. Dans les systèmes chimiques, deux processus réactionnels, l'un activateur, l'autre inhibiteur, doivent être en compétition pour générer des structures dissipatives temporelles ou spatiales. Le premier, le plus souvent issu d'une autocatalyse ou d'une inhibition par substrat, tend à faire diverger le système, mais son action est limitée par le processus inhibiteur antagoniste. La théorie des systèmes dynamiques non-linéaires permet de dénombrer, de classer et de déterminer les conditions de stabilité de nombreux états dynamiques. Elle est basée sur l'analyse de l'évolution temporelle ou spatio-temporelle des variables dynamiques du système. Dans le cas des systèmes chimiques, ces variables sont ordinairement la concentration des espèces chimiques et la température du système.

Dans ce chapitre, nous allons faire quelques rappels théoriques sur les comportements dynamiques possibles dans des systèmes chimiques homogènes sans terme de diffusion puis dans des systèmes de réaction-diffusion dans lesquels l'espace intervient. Dans un premier temps, ces rappels permettent, à l'aide d'une technique dite *d'analyse linéaire de stabilité des états stationnaires*, d'introduire la notion d'attracteur puis celle de bifurcation qui conduit à différents types de transitions entre états. Dans un deuxième temps, nous expliciterons, à l'aide de représentations graphiques, certains comportements dynamiques des systèmes chimiques. Dans une dernière partie, nous introduirons l'espace dans le problème de stabilité, ce qui nous conduira à la notion de structure spatiale et spatio-

temporelle.

2.1 Systèmes réactionnels homogènes

2.1.1 Analyse de la stabilité linéaire des états stationnaires

Lorsqu'une réaction chimique non-linéaire évolue en réacteur ouvert, le système peut présenter un ou plusieurs états stationnaires, ainsi que des états asymptotiques non stationnaires (dépendants du temps). La stabilité de ces états n'est à priori pas prédictible. La technique d'analyse de stabilité, basée sur l'étude de la réponse du système soumis à de petites perturbations, permet de donner un certain nombre d'informations sur la stabilité des états stationnaires. Nous allons dans la suite décrire cette technique.

Rappelons dans un premier temps que le comportement dynamique d'un mélange réactionnel homogène de volume fixe peut être décrit par un système d'équations différentielles de la forme :

$$\frac{dC_i}{dt} = F_i(\dots, C_j, \dots, \eta) \quad (2.1)$$

où C_i est la concentration de l'espèce i , fonction du temps. Les variables C_i sont les variables dynamiques du système (ou "réponses"). Le terme $F_i(\dots, C_j, \dots, \eta)$ rassemble les termes cinétiques de la transformation chimique. C'est en général une fonction non-linéaire des C_i . Le paramètre multidimensionnel η représente l'ensemble des paramètres de contrôle et constantes cinétiques de la réaction, aussi appelé "contraintes".

Considérons maintenant un système réactionnel constitué de deux espèces : une espèce X , activatrice, c'est-à-dire dont l'augmentation de concentration accélère sa propre production, et une espèce Y , inhibitrice, qui limite la production de X . Un tel système est couramment appelé "système activateur-inhibiteur".

En désignant l'espèce chimique et sa concentration par la même lettre, l'évolution des concentrations de X et de Y au cours du temps s'écrit :

$$\frac{dX}{dt} = f(X, Y) \quad (2.2a)$$

$$\frac{dY}{dt} = g(X, Y) \quad (2.2b)$$

où $f(X, Y)$ et $g(X, Y)$ correspondent aux termes cinétiques de la réaction.

Supposons qu'il existe dans le système 2.2 un état stationnaire homogène (X_{es}, Y_{es}) tel que :

$$f(X_{es}, Y_{es}) = g(X_{es}, Y_{es}) = 0 \quad (2.3)$$

Pour analyser la stabilité de cet état, nous ajoutons à chacune des variables une perturbation. Nous analyserons ensuite la stabilité d'un système linéaire qui se confond avec le système initial à cet état stationnaire (X_{es}, Y_{es}) . Pour cela on remplace les termes cinétiques par leur série de Taylor développée au point (X_{es}, Y_{es}) . On a alors :

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} = & \left(\frac{\partial f(X,Y)}{\partial X} \right)_{es} (X - X_{es}) + \left(\frac{\partial f(X,Y)}{\partial Y} \right)_{es} (Y - Y_{es}) + \\ & \left(\frac{\partial^2 f(X,Y)}{\partial X^2} \right)_{es} (X - X_{es})^2 + \left(\frac{\partial^2 f(X,Y)}{\partial Y^2} \right)_{es} (Y - Y_{es})^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.4a)$$

$$\begin{aligned} \frac{dY}{dt} = & \left(\frac{\partial g(X,Y)}{\partial X} \right)_{es} (X - X_{es}) + \left(\frac{\partial g(X,Y)}{\partial Y} \right)_{es} (Y - Y_{es}) + \\ & \left(\frac{\partial^2 g(X,Y)}{\partial X^2} \right)_{es} (X - X_{es})^2 + \left(\frac{\partial^2 g(X,Y)}{\partial Y^2} \right)_{es} (Y - Y_{es})^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.4b)$$

En posant $X = X_{es} + x$ et $Y = Y_{es} + y$, et avec $x \ll 1$ et $y \ll 1$, on peut se limiter aux termes du premier ordre. En substituant X et Y dans 2.5 on obtient le système linéaire suivant :

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{es} x + \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{es} y \quad (2.5a)$$

$$\frac{dy}{dt} = \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{es} x + \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{es} y \quad (2.5b)$$

On pose alors :

$$x(t) = x_0 e^{\omega t} \quad (2.6a)$$

$$y(t) = y_0 e^{\omega t} \quad (2.6b)$$

Définissons à présent la *matrice Jacobienne* J telle que :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial X} & \frac{\partial f}{\partial Y} \\ \frac{\partial g}{\partial X} & \frac{\partial g}{\partial Y} \end{pmatrix}_{es} \quad (2.7)$$

En substituant 2.6 dans 2.5 et en divisant par $\exp(\omega t)$, on obtient une expression matricielle de la forme :

$$(J - \omega I)C = 0 \quad (2.8)$$

où J est la matrice Jacobienne définie plus haut, C le vecteur (x_0, y_0) , et I la matrice identité. Pour que cette équation possède des solutions non triviales, il faut que le

déterminant de la matrice associée soit nul.

$$\det = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial X} - \omega & \frac{\partial f}{\partial Y} \\ \frac{\partial g}{\partial X} & \frac{\partial g}{\partial Y} - \omega \end{bmatrix}_{es} = \left(\frac{\partial f}{\partial X} - \omega \right)_{es} \left(\frac{\partial g}{\partial Y} - \omega \right)_{es} - \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{es} \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{es} = 0 \quad (2.9)$$

On obtient donc l'équation caractéristique :

$$\omega^2 - \omega \operatorname{tr}(J) + \det(J) = 0 \quad (2.10)$$

où $\operatorname{tr}(J)$ est la trace de la matrice Jacobienne, c'est-à-dire la somme des éléments de la diagonale. Cette équation possède deux racines ω_1 et ω_2 . Les signes de la trace, du déterminant et du discriminant $\Delta = (\operatorname{tr}(J))^2 - 4\det(J)$ de la matrice Jacobienne permettent de déterminer la réponse du système aux perturbations temporelles. Les figures 2.1 représentent schématiquement les trajectoires de différents systèmes au voisinage de l'état stationnaire dans l'espace des réponses (x, y) . Plusieurs possibilités peuvent être envisagées :

– (a) $\det(J) < 0, \quad \operatorname{tr}(J) < 0, \quad \operatorname{tr}(J)^2 - 4\det(J) > 0$

La première inégalité implique que les valeurs propres sont réelles (l'une positive, l'autre négative). Les trajectoires du système s'approchent du point singulier dit *col* (ou *point de selle*), puis s'en écartent. Ce point est toujours instable (figure 2.1(a)).

– (b) $\operatorname{tr}(J) < 0, \quad \det(J) > 0, \quad \operatorname{tr}(J)^2 - 4\det(J) > 0$

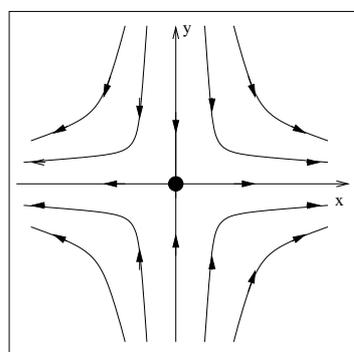
Si le système vérifie toutes ces inégalités, les valeurs propres de J (ω_1 et ω_2) sont réelles négatives et l'amplitude de la perturbation régresse de façon monotone au cours du temps puis disparaît. Le système revient à son état stationnaire (X_{es}, Y_{es}) qui est dit *asymptotiquement stable* (*nœud stable*)(figure 2.1(b)). D'une manière générale, un état vers lequel le système converge nécessairement est appelé un "attracteur".

– (c) $\operatorname{tr}(J) > 0, \quad \det(J) > 0, \quad \operatorname{tr}(J)^2 - 4\det(J) > 0$

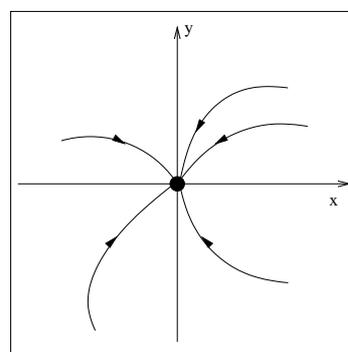
Quand les deux valeurs propres sont réelles et positives, le système devient instable (figure 2.1(c)). Les perturbations croissent exponentiellement et quelle que soit la condition initiale, le système s'éloigne de son état de référence (*nœud instable*).

– (d) $\operatorname{tr}(J) < 0, \quad \det(J) > 0, \quad \operatorname{tr}(J)^2 - 4\det(J) < 0$

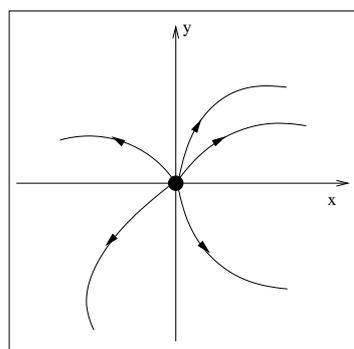
La dernière inégalité et le signe de la trace impliquent respectivement que les deux valeurs propres de la matrice J soient complexes ($\omega_{1,2} = a \pm ib$) et que leurs parties réelles soient toutes les deux négatives. $x(t)$ et $y(t)$ sont des sinusoides amorties :



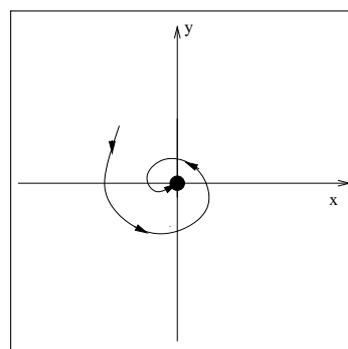
(a)



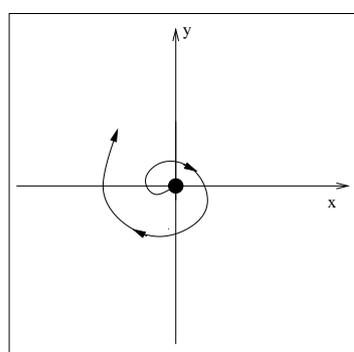
(b)



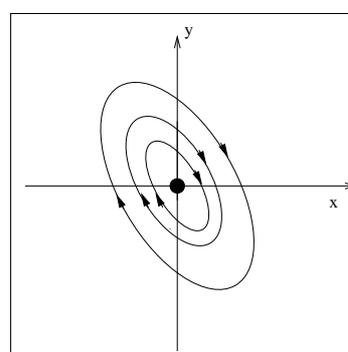
(c)



(d)



(e)



(f)

FIG. 2.1 – Représentation schématique des trajectoires locales au voisinage des états stationnaires dans l'espace des réponses (x,y) .

$$x(t) = (A\cos bt + B\sin bt)e^{at} \quad (2.11)$$

$$y(t) = (-B\sin bt + A\cos bt)e^{at} \quad (2.12)$$

Le point représentatif du système décrit donc une trajectoire cyclique d'amplitude décroissante (*foyer stable*) (figure 2.1(d)).

– (e) $tr(J) > 0, \quad det(J) > 0, \quad tr(J)^2 - 4det(J) < 0$

Dans le cas où la trace de la matrice (J) est positive, les parties réelles des valeurs propres sont positives. Le système décrit une trajectoire cyclique d'amplitude croissante en fonction du temps (*foyer instable*) (figure 2.1(e)).

– (f) $tr(J) = 0, \quad det(J) > 0$

Enfin, lorsque la trace de J est nulle et le déterminant positif, les valeurs propres deviennent purement imaginaires. La perturbation ne croît ni ne décroît. Toutes les trajectoires se referment sur elles-mêmes (figure 2.1(f)). Cette situation critique dans l'espace des paramètres est qualifiée de "centre". Au delà de cette valeur critique de paramètres, le système dynamique homogène admet une solution périodique. Cette solution périodique peut être stable ou instable. Elle correspond respectivement à une trajectoire fermée vers laquelle toutes les autres trajectoires locales convergent ou divergent. Cette trajectoire "limite" est dite "cycle limite". Soit μ un paramètre pertinent du système et μ_c sa valeur critique. Au voisinage de μ_c , l'amplitude A_H du cycle limite croît continuellement suivant l'expression :

$$A_H = a(\mu - \mu_c)^{1/2} \quad (2.13)$$

où a est une constante.

Cette transition entre un état stationnaire et un état oscillant d'amplitude croissante est qualifiée de "bifurcation de Hopf".

La figure 2.2(a) représente graphiquement une bifurcation de Hopf super-critique. L'amplitude d'un cycle stable croît à mesure que le système s'éloigne du point critique. Dans le cas d'une bifurcation de Hopf sous-critique (figure 2.2(b)), un cycle limite instable croît à partir de la valeur critique μ_c dans le domaine de stabilité de l'état stationnaire. Au delà de cette valeur critique il n'y a pas de cycle limite stable dans le voisinage immédiat de l'état stationnaire instable. Toutefois, très souvent, à distance finie de l'état stationnaire instable un cycle limite stable de grande amplitude peut exister. Ce cycle limite stable fusionne avec le cycle limite instable en μ_b

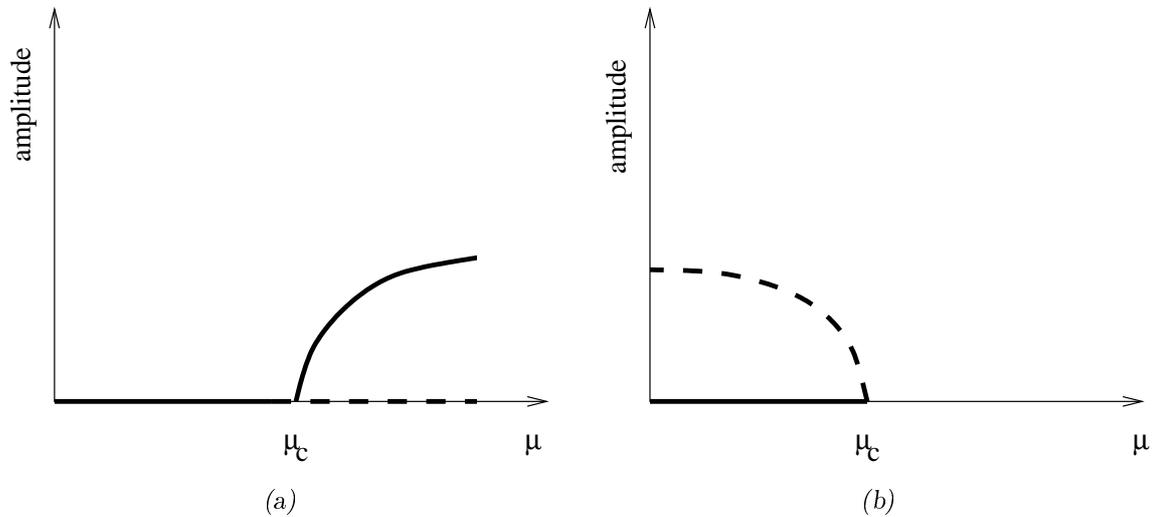


FIG. 2.2 – Bifurcation de Hopf : super-critique (a), sous-critique (b).

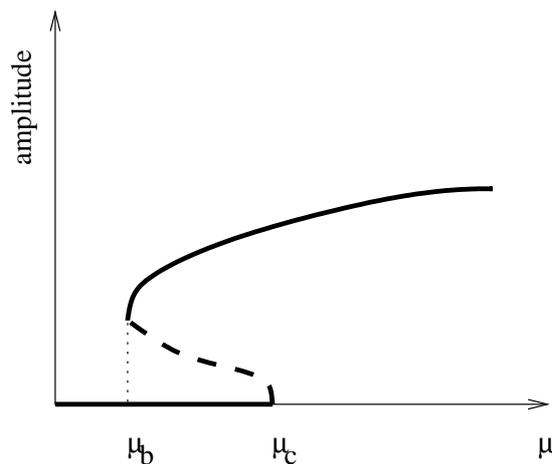


FIG. 2.3 – Bifurcation de Hopf sous-critique accompagnée d'une bistabilité pour $\mu_b < \mu < \mu_c$.

. Le système présente alors deux solutions stables : un état stationnaire et un état oscillant (figure 2.3c). Nous reviendrons plus en détail sur cette notion de bistabilité dans le paragraphe suivant.

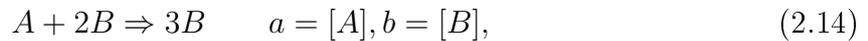
Lorsque le système présente plus de deux variables dynamiques, les descriptions d'attracteurs faites ci-dessus restent globalement valables. Mais en plus du cycle limite, d'autres attracteurs non stationnaires peuvent exister tel que l'attracteur toroïdal qui correspond à des battements entre deux fréquences incommensurables. Plus complexes, des attracteurs de nature fractale peuvent se développer et donner naissance à des oscillations dites *chaotiques* qui génèrent un spectre continu de fréquences (les séquences d'oscillations

ne se reproduisent jamais exactement). Les systèmes chimiques réels mettent en jeu un grand nombre d'espèces chimiques intermédiaires et doivent donc, à priori, donner naissance à des dynamiques très complexes. Mais ces espèces chimiques évoluent généralement sur des échelles de temps très différentes ; beaucoup d'entre elles évoluent rapidement et sont esclaves d'un petit nombre d'espèces qui évoluent plus lentement.

Cette technique d'analyse linéaire de la stabilité de l'état stationnaire ne se limite pas uniquement à l'étude de systèmes chimiques purement réactionnels. Elle peut être utilisée pour des systèmes de réaction-diffusion, à condition d'ajouter au terme réactionnel de l'équation 2.1, un terme diffusif. Nous verrons cela plus tard.

2.1.2 Hystérèse et bistabilité

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des problèmes liés au changement de stabilité d'un état stationnaire unique, mais dans les systèmes chimiques non-linéaires, plusieurs états stationnaires stables ou instables peuvent coexister. Nous illustrons dans ce paragraphe cette notion de bistabilité en considérant un système chimique autocatalytique d'ordre trois, mis en œuvre dans un CSTR. Le CSTR de volume constant est alimenté par un fluide sans dilatation et caractérisé par une constante d'échange k_0 et une concentration a_0 et b_0 des espèces A et B dans le flux d'alimentation.



Les deux variables du système étant liées par une relation stœchiométrique unique, après disparition de tout transitoire, la dynamique de l'une des variables peut être entièrement caractérisée par l'autre. A tout instant on a $a_0 - a = b - b_0$. Il suffit donc de décrire la variation d'une des espèces, l'espèce A par exemple :

$$da/dt = -k_3ab^2 + k_0a_0 - k_0a = k_0(a_0 - a) - k_3ab^2 = k_0(a_0 - a) - k_3a(a_0 - a)^2 \quad (2.15)$$

où k_3 est la constante de vitesse de la réaction et a la concentration à l'instant t de l'espèce A. Notons ici que nous prenons le cas simple où $a + b = a_0$ - autrement dit, où le réacteur est uniquement alimenté par l'espèce A.

En posant $\alpha = \frac{a}{a_0}$, $\kappa = \frac{k_0}{k_3a_0^2}$ et $\tau = k_0t$ l'équation 2.15 devient :

$$d\alpha/d\tau = \frac{1}{\kappa}(1 - \alpha) - (1 - \alpha)^2\alpha \quad (2.16)$$

Les termes $\frac{1}{\kappa}(1 - \alpha)$ et $(1 - \alpha)^2\alpha$ correspondent respectivement aux vitesses d'échange (v_p) et de consommation (v_c) de l'espèce A. Les états stationnaires non triviaux vérifient $d\alpha/d\tau = 0$ (ou $v_p = v_c$) et sont, par conséquent, solutions de l'équation :

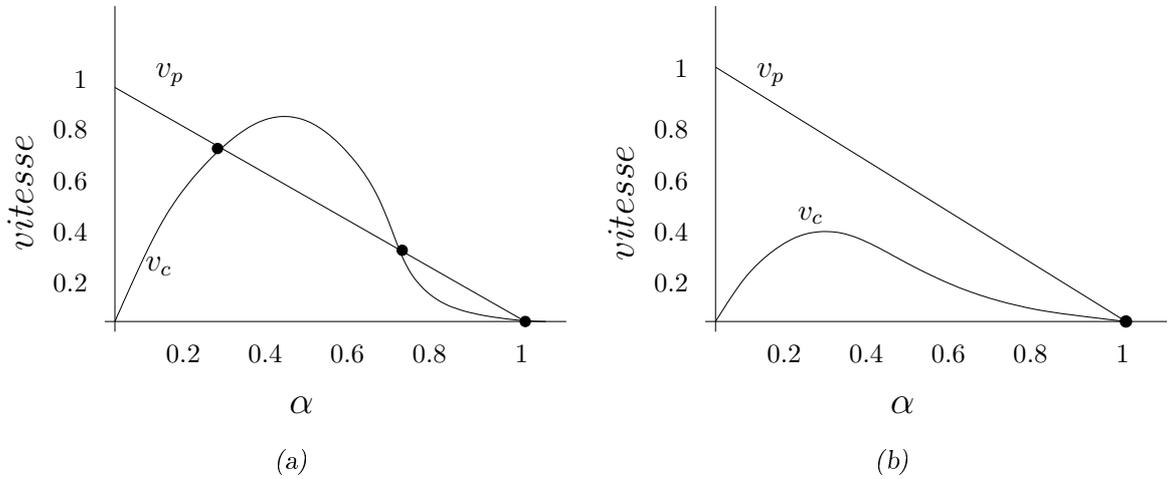


FIG. 2.4 – Représentation graphique des vitesses d'échange ($v_p = \frac{1}{\kappa}(1 - \alpha)$) et de consommation ($v_c = (1 - \alpha)^2\alpha$) de l'espèce A de la réaction autocatalytique cubique (2.14) en fonction de α (concentration a normalisée par a_0). (a) Cas où l'équation 2.19 est satisfaite ; le système présente trois états stationnaires. (b) Cas où cette inégalité n'est pas satisfaite ; l'état non réagi ($\alpha = 1$) est le seul état stationnaire existant [36].

$$\frac{1}{\kappa}(1 - \alpha) - (1 - \alpha)^2\alpha = 0 \quad (2.17)$$

La résolution de cette équation nous donne :

$$\alpha_{es} = \frac{\kappa \pm (\kappa^2 - 4\kappa)^{1/2}}{2\kappa} \quad (2.18)$$

Quand α_{es} est réel et positif, le système admet un total de trois états stationnaires si :

$$\kappa > 4 \quad (2.19)$$

Lorsque l'inégalité est dans l'autre sens, la vitesse de réaction est petite devant le flux d'échange de l'espèce A et le système présente un seul état stationnaire $\alpha = 1$ ($a = a_0$) qui est l'état non réagi. La composition du CSTR dans cet état est la même que dans le flux d'alimentation.

Le problème peut aussi être étudié graphiquement. La figure 2.4 représente les vitesses v_p et v_c en fonction de α (concentration a normalisée par a_0).

Le nombre d'états stationnaires du système dépend du nombre de fois où la droite $v_p = \frac{1}{\kappa}(1 - \alpha)$ (flux d'échange), coupe la courbe de consommation d'équation $v_c = (1 - \alpha)^2\alpha$. La stabilité locale de ces états stationnaires peut être déterminée à partir de la position relative des courbes à leur intersection. La figure (2.5) illustre les différentes possibilités. Dans les cas présentés aux figures 2.5(a) et 2.5(c), lorsque α est supérieur à

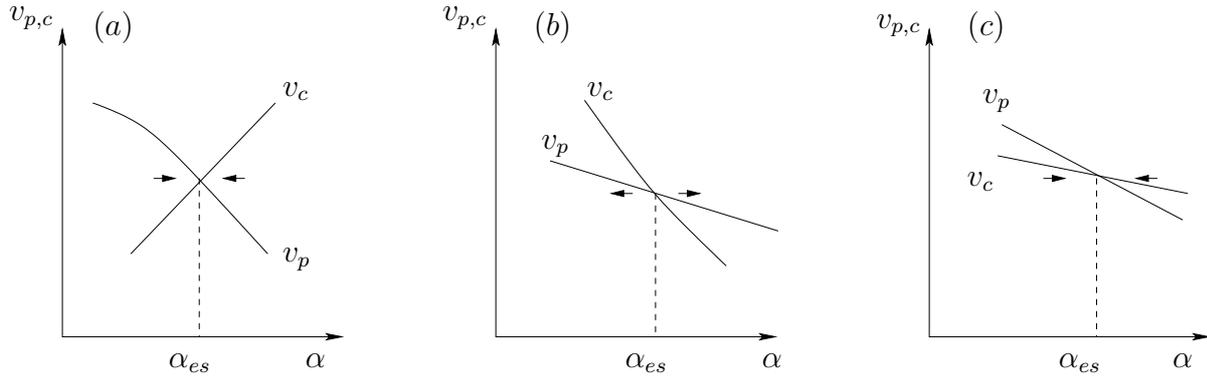


FIG. 2.5 – *Stabilité locale des états stationnaires; v_c la vitesse de la réaction et v_p le flux d'alimentation. Les graphes (a) et (c) correspondent à des situations où les états stationnaires sont stables. Le graphe (b) illustre le cas d'un état stationnaire instable.*

α_{es} (autrement dit que la concentration de l'espèce A (a) est supérieure à celle au point d'intersection α_{es}), $v_p < v_c$. La réaction se produit plus rapidement et α diminue jusqu'à α_{es} . De la même façon, si α est inférieur à α_{es} , $v_p > v_c$, le flux d'alimentation prend le dessus sur la réaction et α augmente jusqu'à α_{es} . De telles situations correspondent à des états stationnaires stables. La figure 2.5(b) illustre l'autre situation dans laquelle l'état stationnaire est instable.

De façon générale, la condition suffisante de stabilité vérifie l'équation suivante :

$$\frac{(dv_c/d\alpha)_{\alpha_{es}}}{(dv_p/d\alpha)_{\alpha_{es}}} < 1 \quad (2.20)$$

Cette équation permet de déterminer la stabilité des états stationnaires de la figure 2.4. Lorsque l'équation 2.19 est satisfaite, le système présente trois états stationnaires (2.4(a)) : un état instable entouré de deux états stables. Le système est qualifié de bistable. Dans le cas contraire (2.4(b)), il existe une seule intersection, le système possède un seul état stable qui est l'état non réagi ($\alpha = 1$).

On peut passer continûment d'une situation à l'autre en faisant varier la constante d'échange k_0 (le flux d'alimentation) ou la concentration de A dans l'alimentation (a_0). Ce sont deux paramètres utilisés de façon standard dans les expériences pour étudier la dynamique en CSTR.

La figure 2.6 représente la détermination d'états stationnaires d'une réaction du type "autocatalytique cubique", pour différentes valeurs du flux d'alimentation (numérotées de 1 à 8). Rappelons, ici, que seul v_p est fonction de κ , donc de ce flux d'alimentation. Si l'on fait l'expérience qui consiste à augmenter progressivement le flux d'alimentation puis à le rediminuer, et que l'on mesure à chaque fois la valeur de α lorsqu'un état stationnaire

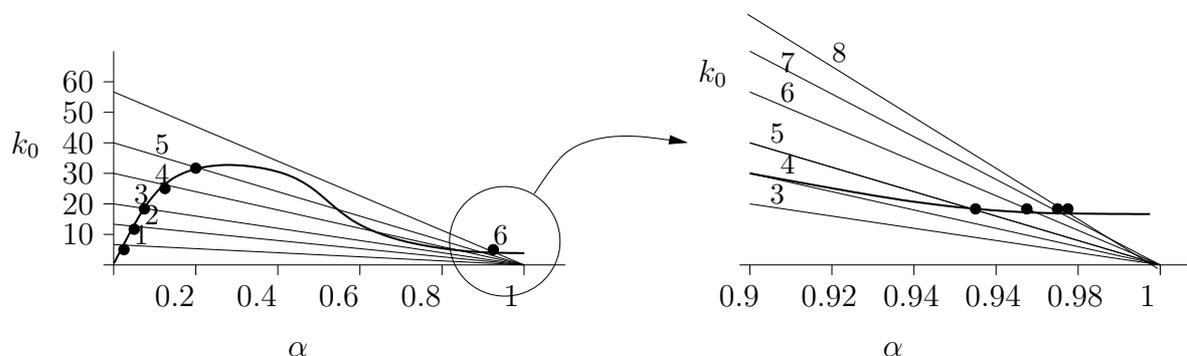


FIG. 2.6 – Détermination des états stationnaires d'un système pour différentes valeurs du flux d'alimentation (k_0) : à gauche, en augmentant progressivement le flux en partant de faibles flux ; à droite, en diminuant le flux à partir de valeurs élevées.

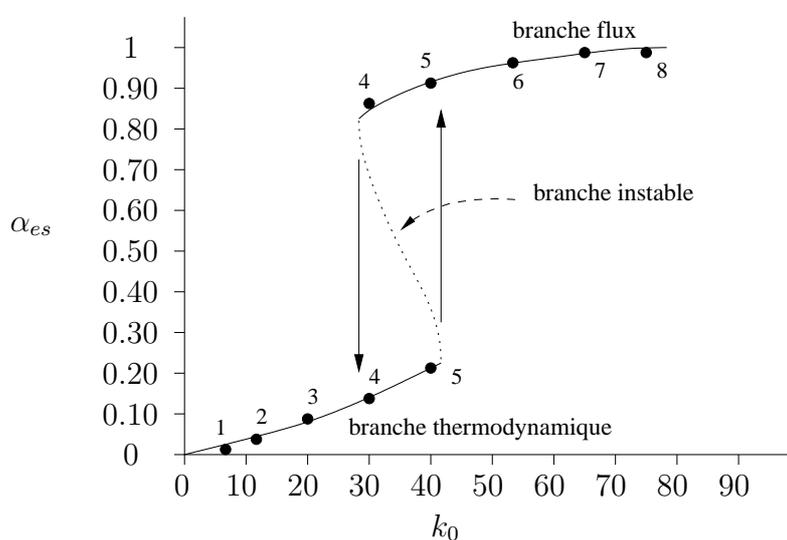


FIG. 2.7 – Illustration du phénomène de bistabilité et d'hystérèse. Les points correspondent aux états stationnaires pour les flux d'alimentation indiqués à la figure 2.6. Les trois branches sont des états stationnaires. Les lignes en traits pleins sont des branches stables. La ligne en pointillés correspond à la branche instable.

est atteint, on obtient la courbe tracée à la figure 2.7. On peut noter ici que pour un certain domaine de valeurs du flux d'alimentation, il y a deux états stationnaires stables. Chaque état est stable vis-à-vis de petites perturbations, et tant qu'aucune perturbation importante n'est faite le système reste dans cet état. Les traits pleins indiquent les *branches* stables, tandis que les pointillés, la branche des états stationnaires instables. Cette situation où deux branches d'états stables coexistent pour un même jeu des valeurs du paramètre et sont reliées par une branche d'états instables est standard des phénomènes de bistabilité. Dans un système ouvert, la branche du bas est appelée *branche thermodynamique* ou d'*équilibre* car elle comprend le point correspondant à l'équilibre thermodynamique obtenu à flux nul. La branche du haut, quant à elle, porte souvent le nom de *branche flux* car on y accède lorsque le flux d'alimentation du réacteur est important. Typiquement, la composition des états stationnaires appartenant aux branches Thermodynamique et Flux correspond respectivement aux produits et aux réactifs de la réaction. Les flèches indiquent la direction que prend le système lorsque le flux d'alimentation du réacteur atteint une valeur critique. Le système présente une hystérèse et la bascule entre les deux branches stables se fait de part et d'autre du domaine de bistabilité. Ainsi, dans un domaine fini des valeurs du paramètre, l'état du système dépend de son histoire.

2.1.3 Excitabilité et oscillations chimiques

Nous allons voir dans ce paragraphe une représentation graphique de la notion d'excitabilité et sa relation avec les oscillations de relaxation et les phénomènes de bistabilité. Nous utilisons pour cela un modèle simple à deux variables de concentrations indépendantes a et b . Les systèmes chimiques, quel que soit leur degré de complexité, peuvent souvent être modélisés par un petit nombre de variables.

Considérons les équations suivantes :

$$da/dt = (1/\epsilon)f(a, b) \quad (2.21a)$$

$$db/dt = g(a, b) \quad (2.21b)$$

où les fonctions f et g , qui contiennent toute la chimie, sont définies pour des valeurs positives de a et de b . Le facteur $1/\epsilon$, où ϵ est un nombre suffisamment petit, indique que la variation de a converge vers zéro plus rapidement que celle de b . Cela signifie que a atteint plus rapidement une valeur stationnaire que b .

L'évolution du système décrite par ces équations peut être représentée sous la forme d'un graphique dans l'espace des réponses (a et b). L'idée est de déterminer dans quelle

direction évoluent a et b dans le plan (a,b) . La détermination des signes de da/dt et db/dt permet d'évaluer la trajectoire d'un point représentatif du système. La figure 2.8 représente les courbes $f = 0$ et $g = 0$ pour lesquelles les variations de chaque concentration sont nulles. L'intersection des deux courbes, $f = 0$ et $g = 0$, correspond donc à l'état stationnaire du système. La fonction f du modèle est supposée telle que $f = 0$ présente trois "branches" (forme dite "plissée").

La stabilité de cet état stationnaire peut alors être qualitativement déterminée par une méthode graphique. Les courbes $f = 0$ et $g = 0$ délimitent naturellement le plan autour de leur intersection en quatre secteurs distincts. Chacun d'entre eux correspond à une combinaison des signes des dérivées.

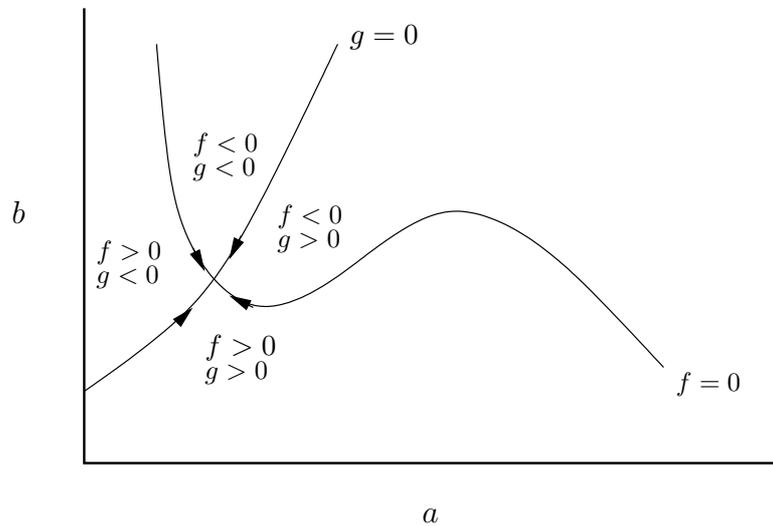


FIG. 2.8 – Représentation graphique du modèle à deux variables décrit par le système d'équation 2.21. Les flèches indiquent les directions prises par le système dans le plan (a,b) . A l'intersection des deux courbes $f = 0$ et $g = 0$, l'état stationnaire est stable.

Considérons la répartition des signes des fonctions telle que illustrée figure 2.8. Suivant la position des intersections des courbes $f = 0$ et $g = 0$, on peut distinguer les deux situations suivantes :

1. Dans la première, illustrée à la figure 2.8, la courbe $g = 0$ coupe la courbe $f = 0$ sur la branche de gauche (la branche de droite donne le même résultat). Toutes les trajectoires au voisinage de l'état stationnaire ramènent le système vers ce point. L'état stationnaire est donc stable. Lorsque ce point se situe à proximité de la branche intermédiaire de la courbe $f = 0$, le système possède la propriété dite d'*excitabilité*. En ce point le système est capable de revenir à son état initial après avoir subi une perturbation suffisamment importante et effectué une grande excursion dans

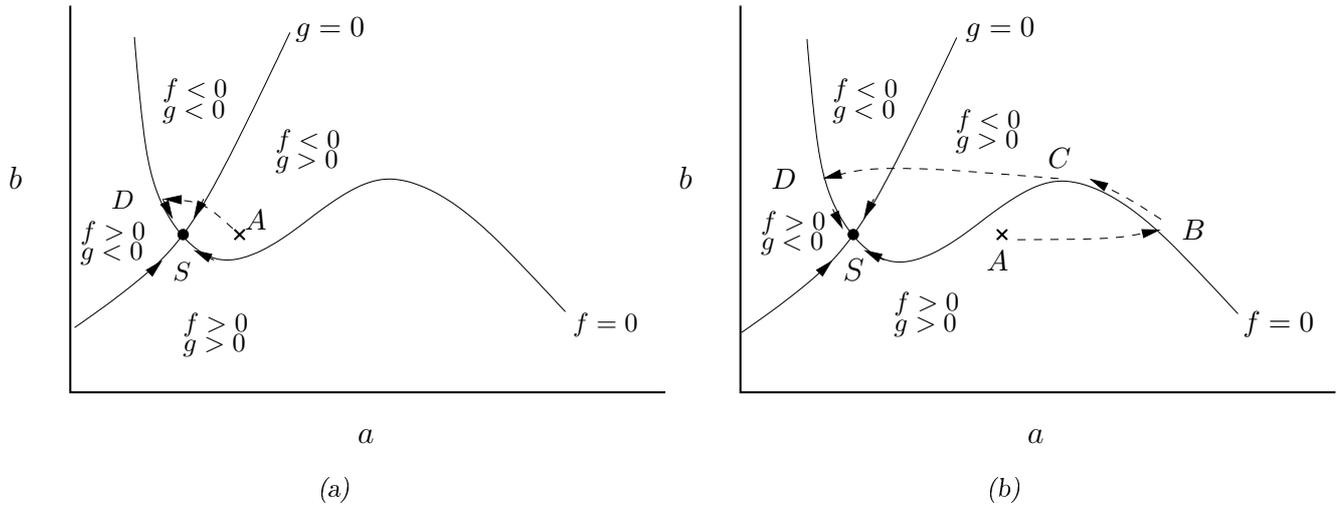


FIG. 2.9 – Analyse dans le plan (a,b) de la perturbation d'un état stationnaire excitable décrit par le modèle à deux variables (équations 2.21). Les flèches en trait discontinu représentent le chemin suivi par le système après perturbation. (a) Cas d'une faible perturbation; (b) cas d'une forte perturbation.

l'espace des réponses. La figure 2.9 illustre les deux possibilités de réponse d'un système excitable : après une faible perturbation (2.9a) et après une perturbation suffisamment importante (2.9b). Dans le premier cas, la perturbation amène le système jusqu'au point A situé dans la région de $f < 0$. a variant plus rapidement que b , le système retourne rapidement au point D puis suit la courbe $f = 0$ pour revenir à son état initial S . Dans le cas d'une perturbation plus importante (2.9b), le point A se retrouve dans la partie positive de $f(a,b)$. Au delà du seuil correspondant à la branche centrale de la courbe $f = 0$, la perturbation est amplifiée et amène le système sur la branche droite de la courbe $f = 0$, au point B . La concentration de b pendant ce temps a très peu varié. L'état du système se déplace alors très lentement vers les valeurs de $g(a,b)$ positives, la concentration de b augmente jusqu'au maximum (C) puis le système transite rapidement sur la branche gauche de la courbe $f = 0$ (D). Il retourne alors progressivement vers l'état stationnaire S . On peut remarquer que la perturbation dans ce deuxième cas (fig.2.9b) est d'autant plus facilement amplifiée que l'intersection se fait près du point de changement de courbure de $f=0$. La figure 2.10 montre l'évolution temporelle de a à la suite de ces deux perturbations d'intensités différentes.

2. Si l'intersection se trouve sur la branche du milieu (figure 2.11a), les trajectoires s'éloignent de l'état stationnaire et le système devient instable. Cette situation peut donner lieu à des oscillations de relaxation. La figure (2.11a) illustre ce phénomène. Les variations de a étant très rapides lors du passage d'une branche à l'autre de la

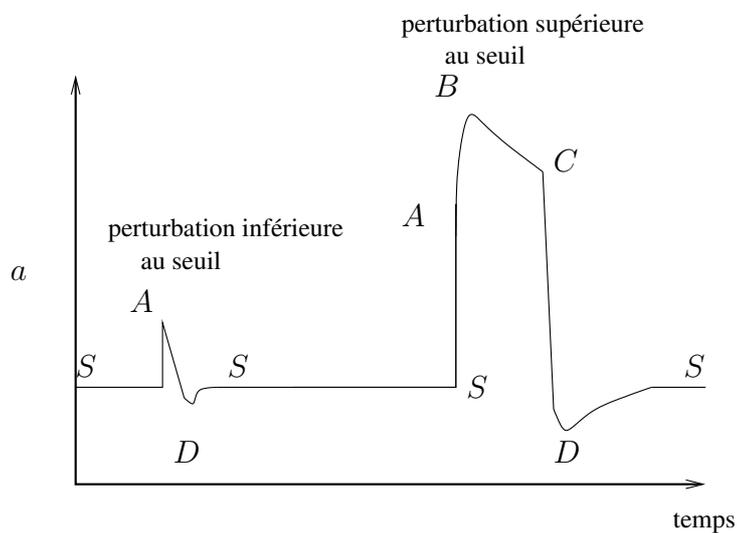


FIG. 2.10 – Evolution temporelle d'un système excitable après perturbation.

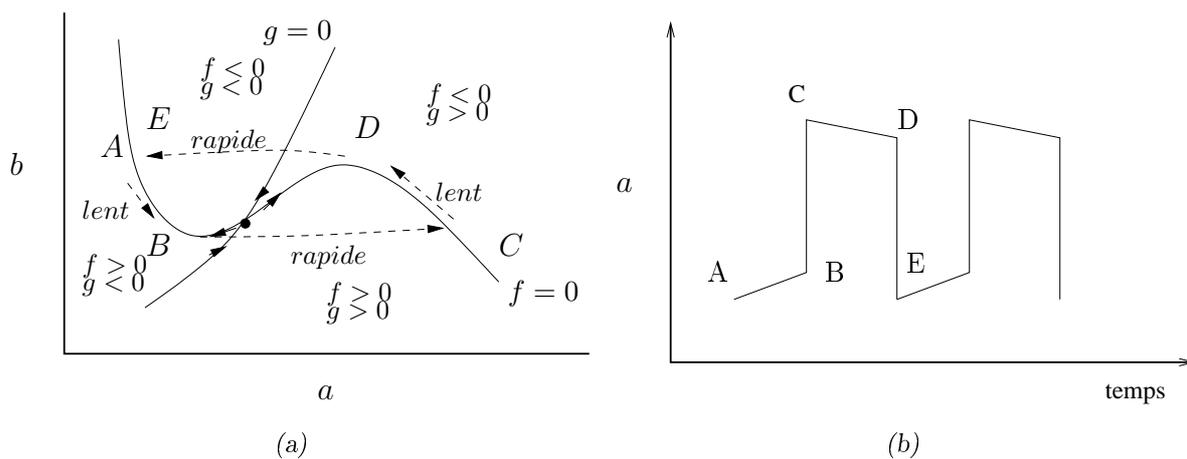


FIG. 2.11 – (a) Représentation graphique dans le plan (a,b) d'oscillations de relaxation. (b) Evolution temporelle de la variable a correspondante.

courbe $f = 0$, nous commençons arbitrairement l'analyse à partir du point A . De ce point, le système se déplace lentement le long de cette courbe $f = 0$. La valeur de b diminue lentement du point A au point B . a augmente alors très rapidement faisant passer le système sur la branche droite de la courbe $f = 0$, au point C . Cette branche appartenant au domaine positif de $g(a, b)$, le système se déplace lentement jusqu'au point D . Une fois cet état atteint, le système quitte cette branche pour subir à nouveau une transition rapide jusqu'au point A . Le système est revenu au point de départ et le cycle se répète. Il s'agit ici d'oscillations périodiques temporelles. La figure 2.11b représente l'évolution temporelle de a durant ce cycle périodique.

2.2 Systèmes de réaction-diffusion

Lorsque les réactions chimiques possédant les propriétés cinétiques décrites précédemment sont mises en œuvre dans des réacteurs spatialement étendus et non-agités, les processus chimiques peuvent se coupler au transport diffusif des réactifs et espèces intermédiaires pour donner naissance à des organisations spatiales de la concentration de ces espèces.

On distingue généralement deux grands types d'organisations spatiales : celles qui sont stationnaires, dont l'archétype est la structure de Turing (voir figure 1.2), et celles qui se propagent dans l'espace, typiquement, les ondes. Dans ce paragraphe, nous allons faire dans un premier temps une brève présentation de l'instabilité de Turing. Avant d'illustrer de façon schématique cette instabilité, nous l'analyserons en suivant la même démarche que celle utilisée au paragraphe 2.1.1 lors de l'analyse du système purement réactionnel. Nous traiterons ensuite à l'aide de schémas le cas des ondes se propageant dans des systèmes bistables ou excitables.

2.2.1 Système stationnaire : structures de Turing

En présence de transport diffusif, le système d'équations 2.2 devient :

$$\frac{\partial X}{\partial t} = f(X, Y) + D_x \nabla^2 X \quad (2.22a)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = g(X, Y) + D_y \nabla^2 Y \quad (2.22b)$$

Il s'agit là d'un *système de réaction-diffusion*, où $\frac{\partial}{\partial t}$ est la dérivée partielle par rapport au temps. Les termes $D_x \nabla^2 X$ et $D_y \nabla^2 Y$ représentent la diffusion moléculaire des espèces X et Y . Les constantes D_x et D_y correspondent à leur coefficient de diffusion. L'opérateur

Laplacien ∇^2 introduit un couplage entre les points voisins de l'espace. Remarquons que ce système possède la même solution stationnaire homogène que le système en absence de terme de diffusion.

Après avoir effectué une perturbation autour de l'état stationnaire homogène de référence X_{es} et Y_{es} (cf. paragraphe 2.1.1), le déterminant caractéristique 2.9 prend la forme :

$$\det = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial X} - D_x k^2 - \omega & \frac{\partial f}{\partial Y} \\ \frac{\partial g}{\partial X} & \frac{\partial g}{\partial Y} - D_y k^2 - \omega \end{bmatrix}_{es} = 0 \quad (2.23)$$

où k est le vecteur d'onde de la perturbation. L'équation caractéristique s'écrit alors :

$$\omega^2 - T\omega + \Delta = 0 \quad (2.24)$$

avec

$$T = \frac{\partial f}{\partial X} + \frac{\partial g}{\partial Y} - (D_x + D_y)k^2 \quad (2.25)$$

$$\Delta = \det(J) - \frac{\partial f}{\partial Y} \frac{\partial g}{\partial X} - (D_y \frac{\partial f}{\partial X} + D_x \frac{\partial g}{\partial Y})k^2 + D_x D_y k^4 \quad (2.26)$$

où $\det(J)$ est le déterminant de la matrice J introduite au paragraphe 2.1.1.

Les équations 2.25 et 2.26 montrent que ω dépend des valeurs des contraintes, des coefficients de diffusion et du vecteur d'onde. Les racines de l'équation caractéristique sont :

$$\omega_1 = \frac{1}{2}(T + \sqrt{T^2 - 4\Delta}) \quad (2.27)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{2}(T - \sqrt{T^2 - 4\Delta}) \quad (2.28)$$

Lorsque la trace T et le déterminant Δ de la matrice 2.23 satisfont simultanément aux inégalités suivantes :

$$T < 0 \quad \text{et} \quad \Delta > 0 \quad (2.29)$$

les deux racines ω_1 et ω_2 ont une partie réelle négative. L'état de référence est alors linéairement stable par rapport à des perturbations uniformes.

Si la condition 2.29 n'est pas remplie, l'état homogène de référence peut alors subir différents types de bifurcations. On distingue les bifurcations temporelles et spatiales :

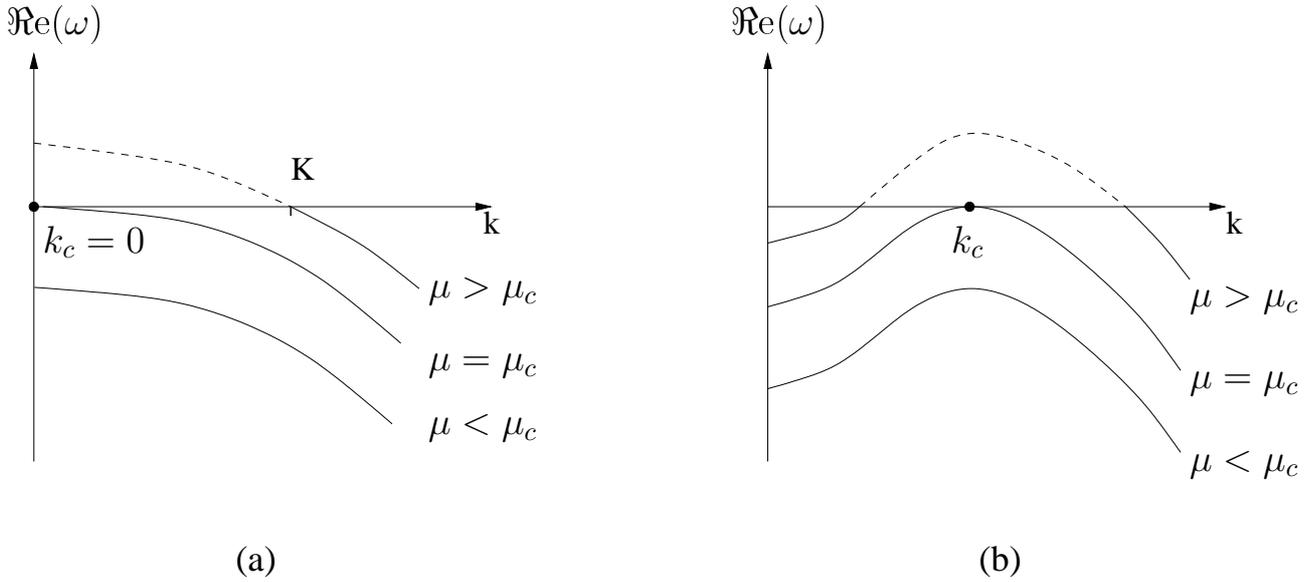


FIG. 2.12 – Courbes de dispersion : représentation schématique de l'évolution de la partie réelle de ω en fonction de k , pour différents paramètres de contrôle μ . (a) Instabilité temporelle homogène (bifurcation de Hopf). (b) Instabilité spatiale inhomogène (bifurcation de Turing). Les courbes en traits pleins et en traits pointillés correspondent respectivement aux domaines de modes k pour lesquels ceux-ci sont stables et instables.

- si les racines sont imaginaires et si la première bifurcation apparaît pour $k_c = 0$, le système évolue vers un état oscillant. On parle ici d'une instabilité temporelle ou d'une *bifurcation de Hopf* à k nul (figure 2.12(a)). Cette bifurcation a toutes les caractéristiques décrites au paragraphe 2.1.1. Au delà du point de bifurcation ($\mu > \mu_c$), tout un domaine de longueurs d'onde devient instable ($k \in [0; K]$). L'interaction entre ces modes spatio-temporels non-régressifs peut donner naissance à des trains d'ondes planes de longueur d'onde bien définie.
- si les racines sont réelles et si la bifurcation se produit pour une valeur finie et strictement positive de k (figure 2.12(b)), la bifurcation conduit à un état stationnaire inhomogène. Une structure périodique de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k_c$ se développe et brise la symétrie initiale du système. Les concentrations sont alors des fonctions périodiques de l'espace. Ce type de bifurcation est connu sous le nom de *bifurcation de Turing*.

Remarquons que la bifurcation de Turing ne peut se développer que si elle précède la bifurcation de Hopf. Il faut donc que l'état de référence soit stable vis à vis des perturbations homogènes, c'est-à-dire à $k=0$. Dans ce cas les expressions 2.25 et 2.26 associées à 2.29 deviennent :

$$T = \frac{\partial f}{\partial X} + \frac{\partial g}{\partial Y} < 0 \quad \text{et} \quad \Delta = \frac{\partial f}{\partial X} \frac{\partial g}{\partial Y} - \frac{\partial f}{\partial Y} \frac{\partial g}{\partial X} > 0 \quad (2.30)$$

Le vecteur d'onde critique k_c correspond au maximum de la courbe de dispersion (figure 2.12(b)), c'est-à-dire lorsque l'on a :

$$\frac{d \Delta(k^2)}{dk^2} = 2D_x D_y k_c^2 - \frac{\partial f}{\partial X} D_y - \frac{\partial g}{\partial Y} D_x = 0 \quad (2.31)$$

k_c a donc pour expression :

$$k_c^2 = \frac{\frac{\partial f}{\partial X} D_y + \frac{\partial g}{\partial Y} D_x}{2D_x D_y} \quad (2.32)$$

où D_x et D_y sont des quantités positives. Il faut donc satisfaire à la condition ci-dessous :

$$D_x \frac{\partial g}{\partial Y} + D_y \frac{\partial f}{\partial X} > 0 \quad (2.33)$$

Dans la terminologie utilisée pour un système activateur-inhibiteur, l'espèce activatrice a un élément diagonal de signe positif ($\frac{\partial f}{\partial X} > 0$), et l'inhibiteur en a un de signe négatif ($\frac{\partial g}{\partial Y} < 0$). Dans ces conditions, l'expression 2.33 est positive seulement dans le cas où les coefficients de diffusion sont tels que $D_y > D_x$, c'est-à-dire quand l'inhibiteur diffuse plus vite que l'activateur. Dans ces conditions, au delà de la valeur critique μ_c , une structure périodique stationnaire se développe. C'est la *structure de Turing* (figure 1.2). La géométrie de ces structures est déterminée par la dimensionnalité de l'espace et par la symétrie des modes possibles. Dans un système bidimensionnel, seuls deux types de motifs périodiques couvrant le plan sont stables, au voisinage de la bifurcation : les structures formant des arrangements hexagonaux de tâches et les structures en bandes parallèles [37, 38, 39, 40]. Dans un système tridimensionnel, les structures stables qui remplissent l'espace sont : les motifs de lamelles parallèles, les motifs prismatiques hexagonaux et les arrangements cubiques centrés [41]. Loin du seuil, des structures plus exotiques ("superstructures" [42], surface de Sherk [43]) semblent possibles mais celles-ci demandent un préconditionnement initial de l'espace ; elles ne semblent pas pouvoir naître spontanément d'un système initialement uniforme.

L'apparition de ces structures stationnaires peut être expliquée de façon qualitative à l'aide de l'illustration de la figure 2.13. Elle représente le développement d'une structure de Turing dans un modèle activateur-inhibiteur où un activateur X produit son propre inhibiteur Y. Initialement ("a" sur la figure) les concentrations de ces espèces sont homogènes

et uniformes. Si dans un tel système un petit excès d'activateur X apparaît localement (b), cet excès s'amplifie à cause du processus autocatalytique (c), et par diffusion excite sa propre production dans le voisinage du pic qui croît. Ceci entraîne la production de Y . Si ce dernier diffuse plus vite que X , il se crée un déficit de Y au centre du pic de X , par contre, Y devient excédentaire au voisinage des ailes du pic (d). La croissance latérale du pic d'activateur est alors bloquée. Le pic atteint une hauteur limite lorsque la production locale de X est contre-balancée par la diffusion latérale. Un autre pic de X ne peut croître qu'à une certaine distance du premier, là où le niveau de l'inhibiteur est suffisamment bas (e). Si ces pics se multiplient, ils entrent en compétition pour l'espace disponible et au final une organisation périodique stationnaire de concentration de X et Y est obtenue.

2.2.2 Notion d'instabilité de front

Dans un système bistable, il est possible de créer une interface entre les deux états. Généralement, un état est plus stable que l'autre et l'envahit progressivement. Nous allons montrer qualitativement qu'un tel type de front d'envahissement d'un état dans l'autre peut aussi subir des structurations spatiales.

Prenons à nouveau un système activateur-inhibiteur. L'activateur favorise la propagation d'un état "réagi" dans un état "non-réagi". L'inhibiteur s'oppose à cette propagation. Supposons la situation standard de l'état "réagi" envahissant l'état "non-réagi" et considérons la stabilité morphologique d'un tel front. Pour cela étudions l'effet de courbures du front sur sa vitesse relative de propagation tel que schématisé figure 2.14.

Il faut distinguer deux cas :

- **a)** $D_{\text{act.}} \geq D_{\text{inh.}}$.

Dans la partie (1) convexe du front, l'activateur est plus dispersé que l'inhibiteur (car diffusant plus vite, il s'est répandu dans un volume plus grand). Cet effet de "dilution" aura tendance à ralentir la propagation de ce front courbe par rapport à un front plan de référence. A l'opposé, dans la partie (2) concave du front, la forte focalisation de l'activateur conduit à une augmentation de la vitesse du front courbe par rapport au plan. Les parties convexes sont ralenties et les parties concaves sont accélérées, il en résulte un aplatissement de toute courbe locale du front. On dit que le front est morphologiquement stable (voir figure 2.14(a)).

- **b)** $D_{\text{act.}} \ll D_{\text{inh.}}$.

Dans la partie (1) convexe du front, l'inhibiteur est plus fortement dispersé que l'activateur. L'effet de "dilution" est maintenant plus grand sur l'inhibiteur que sur l'activateur et la vitesse du front est accélérée par rapport à la situation du front plan. A l'opposé, dans la partie (2) concave du front la plus forte focalisation de

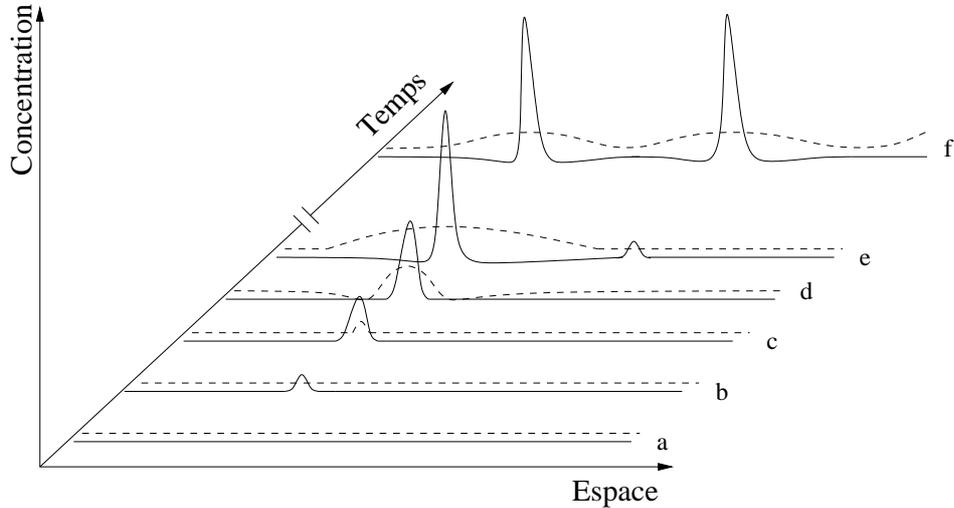


FIG. 2.13 – Illustration schématique du développement d'une structure de Turing dans un modèle activateur-inhibiteur. Les lignes en trait plein et en trait pointillé correspondent respectivement à l'activateur et à l'inhibiteur (d'après [44]).

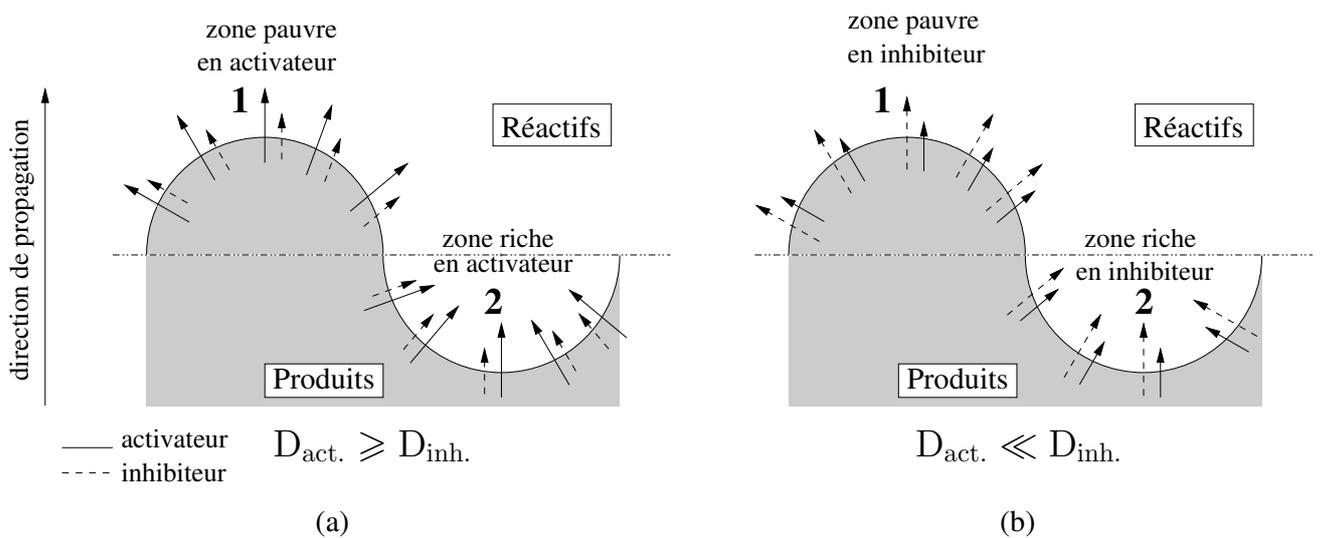


FIG. 2.14 – Représentation schématique du phénomène de digitation. (a) Cas où l'activateur diffuse plus vite que l'inhibiteur. (b) Cas où l'inhibiteur diffuse plus vite que l'activateur.

l'inhibiteur par rapport à l'activateur va ralentir le front. Les parties convexes étant accélérées et les parties concaves ralenties par rapport au front plan, on voit que des doigts et des fjords peuvent dans ce cas spontanément se développer. On dit que le front est morphologiquement instable (voir figure 2.14(b)). Cette instabilité a beaucoup d'analogie avec celle de Turing mais on a ici des structures propagatives et les modulations de front disparaissent quand la vitesse du front tend vers zéro.

Au delà de la simple instabilité morphologique de front, nous avons vu au paragraphe 1.1.2 que des mécanismes d'interaction de front conduisant à des structures stationnaires ou en mouvement sans déformation peuvent également se développer [20]. Nous ne détaillerons pas ici ce type de phénomène car ce n'est pas le sujet de ce travail.

2.2.3 Ondes d'excitabilité

Sous l'effet du phénomène d'amplification des perturbations associées aux systèmes excitable (voir figure 2.10), la diffusion peut transmettre l'effet de cette perturbation à tout l'espace. La figure 2.15 représente schématiquement la propagation d'une onde d'excitabilité lorsque la perturbation initiale locale (1 sur le schéma) est supérieure au seuil d'excitabilité ("a_s" sur la figure). Cette perturbation dans un premier temps s'amplifie (2) puis "contaminant" son voisinage (3 et 4) se propage de proche en proche. L'amplitude du front propagatif créé reste constante au cours du temps. Notons que la propagation de l'onde est isotrope si le milieu est isotrope. Toutefois, il est possible de propager de telles ondes dans une seule direction à condition de créer une dissymétrie au niveau de la perturbation à l'aide d'une inhibition locale. Lorsque la perturbation initiale est inférieure au seuil d'excitabilité, cette perturbation s'atténue au cours du temps et finie par "mourir".

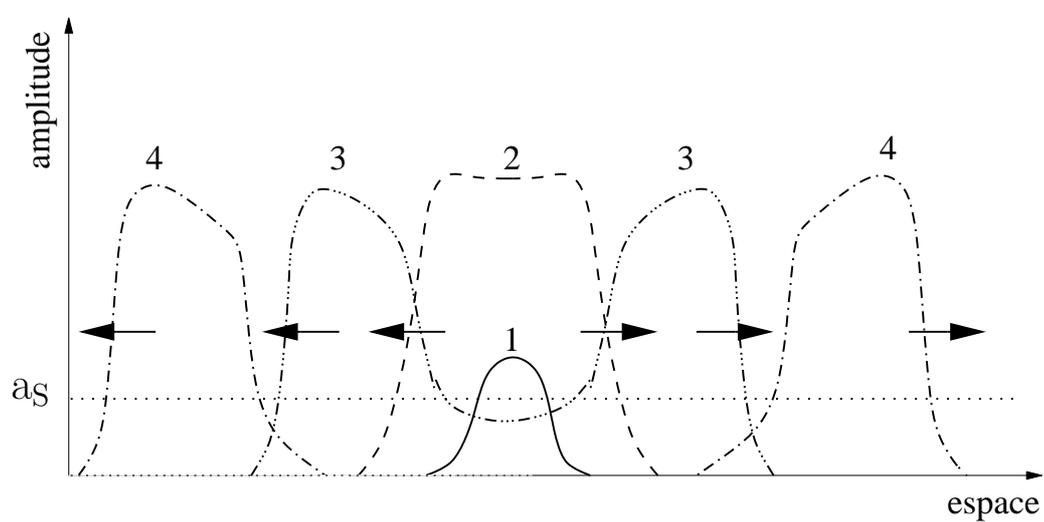


FIG. 2.15 – *Evolution spatio-temporelle d'un système excitable lorsque la perturbation initiale est supérieure au seuil d'excitabilité (a_S). Les flèches indiquent la direction de propagation des fronts créés.*

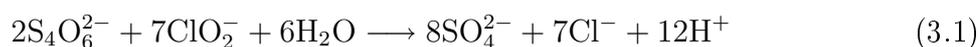
Chapitre 3

La réaction Chlorite-Tétrathionate

Pour l'étude du couplage entre les instabilités de réaction-diffusion et les déformations des gels, nous avons sélectionné une réaction modèle : la réaction Chlorite-Tétrathionate (CT). Nous ferons, dans ce chapitre, quelques rappels sur les propriétés de ce système réactionnel à l'équilibre et hors équilibre. Après avoir donné quelques informations stœchiométriques et cinétiques sur cette réaction, nous décrirons son comportement dynamique en milieu ouvert homogène et dans différents réacteurs spatiaux fermés ou ouverts.

3.1 Stœchiométrie de la réaction Chlorite-Tétrathionate en milieu homogène fermé

Au milieu des années 80, des études entreprises par Nagypál et Epstein sur l'oxydation de l'ion thiosulfate par les ions chlorites ont révélé qu'une des espèces intermédiaires de cette réaction était l'ion tétrathionate et que celui-ci était ultérieurement oxydé par l'ion chlorite à l'état de sulfate [45]. Ces auteurs montrent qu'en présence d'excès d'oxydant, le principal bilan stœchiométrique de cette réaction peut s'écrire :



La cinétique de la réaction semble être assez compliquée mais pour des concentrations en chlorite et en tétrathionate inférieures à $5 \times 10^{-2}\text{M}$ et en milieu faiblement acide ($4,7 < \text{pH} < 5,5$), la vitesse initiale de cette réaction suit l'expression empirique suivante :

$$\frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = k[\text{ClO}_2^-][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (3.2)$$

Nagypál et Epstein proposent une valeur $k = 10^9 \text{M}^{-3}\text{s}^{-1}$. Par la suite, toutes les études (même dans des gammes de pH plus étendues), reprendront avec succès ce bilan stœ-

chiométrique et le formalisme de la loi de vitesse associée mais avec des valeurs de k relativement différentes. Ainsi, pour rendre compte de leurs études sur la vitesse de propagation de front réactionnel en milieu fermé, Horváth et Tóth proposent la valeur $k = 7,28 \times 10^4 \text{M}^{-3}\text{s}^{-1}$, nettement inférieure à la valeur initiale [46]. Boissonade *et al* proposent $k = 5 \times 10^6 \text{M}^{-3}\text{s}^{-1}$, une valeur intermédiaire, pour rendre compte d'expériences en système ouvert [47]. Nous reviendrons plus tard sur ces dernières valeurs. Tous ces auteurs conservent la dépendance du premier ordre par rapport aux réactifs ClO_2^- et $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ et du second ordre par rapport aux ions H^+ .

Comme la réaction produit des protons qui augmentent sa vitesse de façon au moins quadratique, une forte autocatalyse acide a lieu. La figure 3.1 représente les profils temporels de la concentration des réactifs ClO_2^- et H^+ obtenues à partir d'une simulation numérique. Ce comportement est caractéristique des réactions dites "horloges". La réaction présente un temps d'induction t_i au delà duquel elle s'accélère très vivement et atteint son état d'équilibre thermodynamique. Ce temps d'induction est fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la concentration initiale en réactifs et le pH initial du milieu réactionnel.

3.2 Propriétés dynamiques de la réaction en système fermé spatialement étendu

3.2.1 Etudes expérimentales

a Propagation de fronts

La réaction CT, comme beaucoup de réactions horloges, peut donner lieu à la propagation de fronts d'activité chimique dans des réacteurs spatialement étendus. Ces fronts sont associés au passage rapide, dans l'espace, d'une zone où la réaction est peu avancée (zone peu ou pas réagie) à une zone où le degré d'avancement de la réaction est grand (zone de réaction réagie). A la fin des années 80, Nagypál *et al* entreprennent une étude systématique de tels fronts d'activité dans différents systèmes chimiques mis en œuvre dans des réacteurs fermés en forme de tubes capillaires. En particulier ils étudient la réaction CT. Les importantes variations de pH obtenues au cours de cette réaction permettent de visualiser aisément les fronts d'activité à l'aide d'indicateurs de pH. Ils montrent ainsi que, compte tenu des temps d'induction très longs de cette réaction en milieu basique, ils peuvent obtenir, à la suite d'une perturbation acide à une extrémité du tube, la formation d'un front acide-base qui se propage sans déformation notable sur plus d'un mètre [48]. Quelques années plus tard, toujours en système fermé, Tóth et Horváth étudient plus

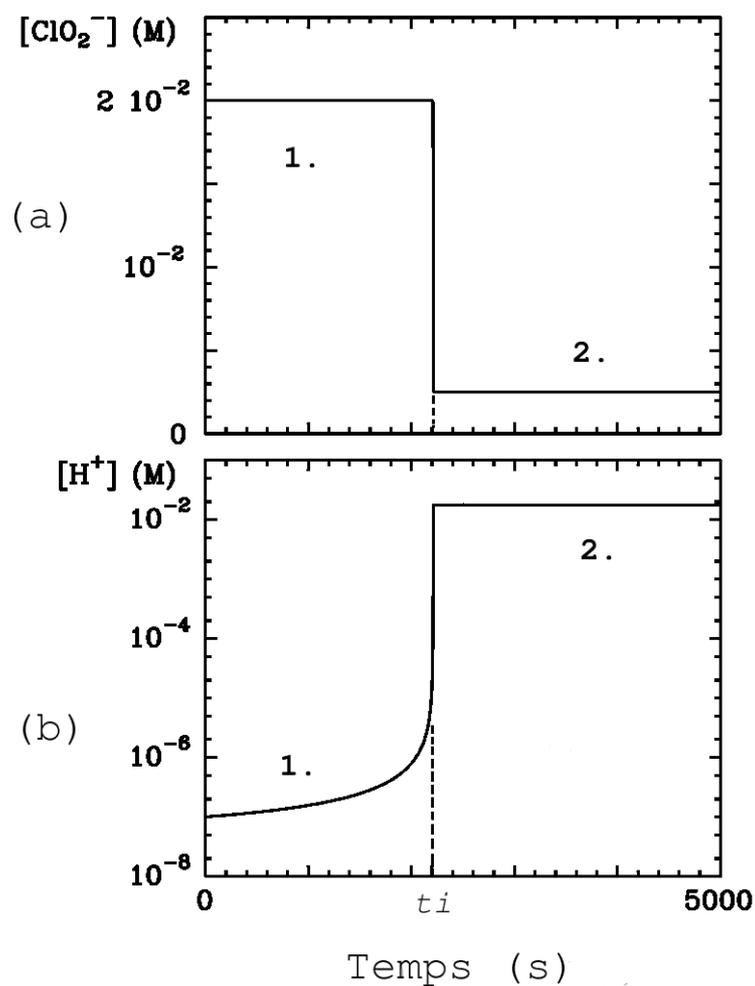


FIG. 3.1 – Profils temporels de la concentration des réactifs ClO_2^- (a) et H^+ (b) réalisés à partir d'une simulation numérique (Boissonade). Les concentrations initiales utilisées pour cette simulation sont : $[\text{ClO}_2^-] = 2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ et $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{M}$. Durant la période d'induction (1), la concentration en réactifs est proche de la concentration initiale et le pH reste élevé. Au temps d'induction t_i , la réaction bascule rapidement vers son état d'équilibre thermodynamique (2). Le pH de la réaction est alors acide ($\text{pH} \approx 2$). Notons que, pour observer numériquement un temps d'induction relativement court, la concentration initiale en H^+ est prise arbitrairement élevée.

en détail la dépendance de la vitesse du front en fonction de la concentration initiale en réactifs [46].

b Instabilité de fronts

Au milieu des années 90, Tóth et Horváth s'intéressent au développement d'instabilités morphologiques dans les fronts d'activité chimique obtenus avec des réactions horloges lorsque l'espèce activatrice diffuse moins vite que les réactifs (voir 2.2.2) [49, 50]. Leurs travaux montrent qu'une telle situation peut être obtenue pour la réaction CT si celle-ci est mise en œuvre dans des hydrogels de copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique [51]. Ceci est illustré à la figure 3.2 où l'évolution de la morphologie d'un front acido-basique se propageant dans une mince plaque de copolymère est présente 1h et 19h après qu'une perturbation acide linéaire ait été introduite dans un système imprégné d'une solution basique de la réaction CT. La taille des "structures cellulaires" du front est intrinsèque au système, elle ne dépend pas des conditions initiales. Comme l'ont montré Lengyel et Epstein [52], l'introduction d'agents complexants réversibles et de faible mobilité peut induire une diminution de la diffusion effective de l'espèce complexée. Dans le cas présent, une diminution de la diffusion effective du proton, l'espèce autoactivatrice de la réaction, est obtenue par l'introduction de fonctions carboxyliques sur le réseau de polymères. Nous reviendrons plus en détail sur cet aspect dans le cours de ce chapitre. Tóth et Horváth étendent ces études à des systèmes tridimensionnels. Ils utilisent un empilement de plusieurs dizaines de fines plaques de copolymère formant un cube de plusieurs centimètres de côté [53]. L'observation d'instabilités de front dans la réaction CT est confirmée plus tard par Kuperman *et al* en étudiant la réaction, non plus dans un gel, mais dans des solutions visqueuses de copolymères initialement bien mélangées. Ces auteurs montrent que ces structures cellulaires ne sont pas le résultat d'hétérogénéités du gel [54].

3.2.2 Etudes théoriques

La plupart des études de propagation de fronts de la réaction CT s'accompagnent de simulations numériques où les processus chimiques d'oxydo-réduction sont décrits par l'équation stœchiométrique 3.1 et la loi de vitesse 3.2.

A titre d'exemple, reprenons plus en détail l'approche numérique développée initialement par Tóth et Horváth pour rendre compte de la dépendance de la vitesse de propagation des fronts acide-base en fonction de différentes compositions initiales du système puis du développement d'instabilités morphologiques de fronts. A cette dernière occasion, nous verrons comment l'introduction d'un complexant de faible mobilité peut agir sur un système de réaction-diffusion.

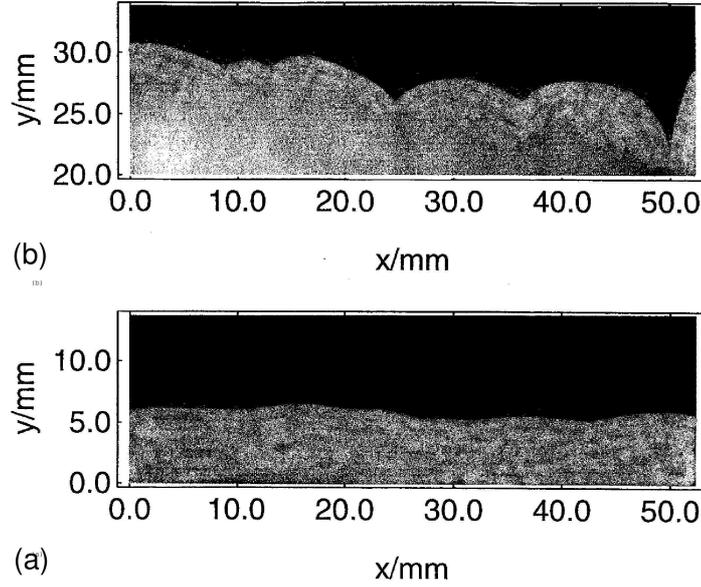


FIG. 3.2 – Evolution d'un front de propagation acide (a), donnant naissance à des structures cellulaires (b). Les zones sombres et claires correspondent respectivement aux états "non réagis" et "réagis" de la réaction CT. Les concentrations initiales sont : $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6] = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $[\text{NaClO}_2] = 0,02\text{M}$, $[\text{NaOH}] = 10^{-3}\text{M}$ [51].

a Modèle théorique de Tóth et Horváth

En posant r égale à la loi de vitesse décrite en (3.2) et en tenant compte la stœchiométrie 3.1, les processus de réaction-diffusion de la réaction CT en réacteur fermé sont modélisés par le système suivant d'équations aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial[\text{ClO}_2^-]}{\partial t} = D_{\text{ClO}_2^-} \nabla^2[\text{ClO}_2^-] - 7r \quad (3.3a)$$

$$\frac{\partial[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{\partial t} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \nabla^2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] - 2r \quad (3.3b)$$

$$\frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} = D_{\text{H}^+} \nabla^2[\text{H}^+] + 12r \quad (3.3c)$$

où ∇^2 est l'opérateur Laplacien, et les D_i sont les coefficients de diffusion des espèces i .

A l'exception des protons et des ions hydroxyles, les petites espèces solvatées mises en jeu ont des coefficients de diffusion très proches, ce qui permet aux auteurs de poser $D = D_{\text{ClO}_2^-} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \neq D_{\text{H}^+}$. Par ailleurs, la relation stœchiométrique entre les espèces permet d'écrire la relation linéaire suivante entre $[\text{ClO}_2^-]$ et $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$:

$$[\text{ClO}_2^-] = \frac{2[\text{ClO}_2^-]_{\text{ini}} - 7[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}} + 7[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{2} \quad (3.4)$$

où $[\text{ClO}_2^-]_{\text{ini}}$ et $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}}$ sont les concentrations initiales des deux réactifs. L'expression de r devient alors :

$$r = k[\text{H}^+]^2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] \frac{(2[\text{ClO}_2^-]_{\text{ini}} - 7[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}} + 7[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}])}{2} \quad (3.5)$$

La relation linéaire 3.4 et l'égalité des coefficients de diffusion des deux réactifs permettent de réduire le système à seulement deux variables, par exemple $[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]$ et $[\text{H}^+]$.

En introduisant les variables sans dimension $\alpha = [\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}}$ et $\beta = [\text{H}^+]/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}}$, le système (3.3) peut se réduire au système à deux équations sans dimension suivant :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \varepsilon^2} - (\kappa + 7\alpha)\alpha\beta^2 \quad (3.6a)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = \delta \frac{\partial^2 \beta}{\partial \varepsilon^2} + 6(\kappa + 7\alpha)\alpha\beta^2 \quad (3.6b)$$

où $\delta = D_{\text{H}^+}/D$ et $\kappa = 2[\text{ClO}_2^-]_{\text{ini}}/[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}} - 7$. Les nouvelles variables d'espace et de temps ε et τ ont pour expression : $\varepsilon = (k[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}}^3/D)^{1/2}x$ et $\tau = k[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]_{\text{ini}}^3 t$.

En prenant $k = 7,28 \times 10^4 \text{M}^{-3}\text{s}^{-1}$ et $\delta = 7$, l'intégration numérique à une dimension d'espace de ces équations, permet d'obtenir des vitesses de propagation de front v en bon accord avec celles obtenues expérimentalement [46].

b Effets de complexants macromoléculaires et instabilités latérales de fronts

Au chapitre précédent nous avons vu que les instabilités morphologiques de fronts, encore appelées instabilités latérales, sont liées à une diffusion de l'activateur plus faible que celle de l'espèce antagoniste, souvent simplement qualifiée d'inhibiteur. Or, dans la réaction CT, l'activateur est le proton et l'autodiffusion du proton dans l'eau est à peu près un ordre de grandeur supérieure à celles des autres espèces solvatées de la réaction. Comment peut-on observer des instabilités latérales dans un tel système réactionnel ?

En ralentissant la diffusion apparente du proton. Ceci est obtenu en introduisant dans le milieu réactionnel des groupes fonctionnels carboxylates de faible mobilité. Cette possibilité de modifier la diffusion apparente d'une espèce en la complexant sur des sites immobiles a été découverte par hasard lors des premières observations de structures de Turing en 1990 [17]. L'explication formelle a été donnée par Lengyel et Epstein deux ans plus tard [52]. Nous verrons au prochain chapitre que ces phénomènes peuvent intervenir dans nos expériences, il est donc intéressant, ici, de présenter l'approche proposée par Lengyel et Epstein en l'appliquant au cas de la réaction CT.

Considérons le système réactionnel précédent 3.1 avec la loi de vitesse 3.2 auquel nous ajoutons une réaction de complexation réversible, une réaction de protonation-déprotonation d'un acide faible :



Cet équilibre acido-basique modifie le système d'équation 3.3. En particulier l'équation 3.3c devient :

$$\frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} = D_{\text{H}^+} \nabla^2[\text{H}^+] + 12r - k^+[\text{H}^+][-\text{COO}^-] + k^-[-\text{COOH}] \quad (3.8)$$

Il faut également tenir compte de la dynamique des deux formes de l'ion carboxyle $[-\text{COO}^-]$ et $[-\text{COOH}]$. Les fonctions carboxylates n'étant pas dégradés, leur somme reste constante au cours du temps et on peut poser :

$$C_M = [-\text{COOH}] + [-\text{COO}^-] \quad (3.9)$$

Il suffit donc de connaître la dynamique d'une de ces deux formes pour connaître l'autre. Nous avons alors :

$$\frac{\partial[-\text{COOH}]}{\partial t} = D_{-\text{COOH}} \nabla^2[-\text{COOH}] + k^+[\text{H}^+][-\text{COO}^-] - k^-[-\text{COOH}] \quad (3.10)$$

On admet que, sous forme protonée ou non, la fonction carboxylate n'intervient pas dans la cinétique de la réaction CT. La dynamique du système est donc maintenant décrite par le système d'équations différentielles (3.3a ; 3.3b ; 3.8 ; 3.10).

Définissons maintenant la quantité :

$$[\text{H}^+]_t = [\text{H}^+] + [-\text{COOH}]. \quad (3.11)$$

comme étant la concentration totale en protons disponible dans le système.

On peut reformuler le système sans rien changer aux solutions du problème en remplaçant l'équation 3.8 par la somme 3.8 et 3.10. On a alors :

$$\frac{\partial[\text{H}^+]_t}{\partial t} = D_{[\text{H}^+]_t} \nabla^2[\text{H}^+] + D_{[-\text{COOH}]} \nabla^2[-\text{COOH}] + 12r \quad (3.12)$$

Si les fonctions carboxylates ne diffusent pas, $D_{-\text{COOH}} = D_{-\text{COO}^-} = 0$, et si l'équilibre acido-basique est rapide devant tous les autres processus dynamiques, on peut faire l'hypothèse de la quasi-stationnarité pour l'équation 3.10, d'où

$$\frac{[\text{H}^+][-\text{COO}^-]}{[-\text{COOH}]} = \frac{k^-}{k^+} = K_d \quad (3.13)$$

où K_d est la constante de dissociation de l'acide. En tenant compte de 3.9 et de 3.13 on en tire la relation :

$$[\text{H}^+]_t = \left(1 + \frac{C_M}{K_d + [\text{H}^+]}\right) [\text{H}^+] \quad (3.14)$$

En substituant cette dernière équation dans l'équation 3.12, on obtient :

$$\frac{\partial[\text{H}^+]_t}{\partial t} = \left(1 + \frac{C_M K_d}{(K_d + [\text{H}^+])^2}\right) \frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} = D_{\text{H}^+} \nabla^2 [\text{H}^+] + 12r \quad (3.15)$$

Posons $\tau = 1 + \frac{C_M K_d}{(K_d + [\text{H}^+])^2}$ et divisons 3.15 par cette quantité.

$$\frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} = \frac{D_{\text{H}^+}}{\tau} \nabla^2 [\text{H}^+] + \frac{12r}{\tau} \quad (3.16)$$

On constate que l'équation 3.16 est formellement semblable à l'équation 3.3c. L'introduction d'un complexant réversible a donc pour effet de modifier la diffusion apparente du proton $D_{\text{H}^+}^{\text{app}} = (D_{\text{H}^+}/\tau)$ qui peut être considérablement réduite si $\tau \gg 1$. Il est compréhensible dans ces conditions que $D_{\text{H}^+}^{\text{app}} \ll D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \simeq D_{\text{ClO}_2^-}$ et que les instabilités transversales de fronts puissent se développer.

Deux remarques s'imposent à ce stade :

- i) τ est généralement une fonction de H^+ , l'espèce complexée, mais si $K_d \gg [\text{H}^+]$, on a $\tau \rightarrow \tau_c = 1 + C_M/K_d$. C'est l'hypothèse suivant laquelle Lengyel et Epstein ont développé cette approche [52], ainsi que, un peu plus tard, Pearson et Bruno [55].

Si en plus $C_M > 1$, $\tau \simeq C_M/K_d$ et la réduction de la diffusivité est directement proportionnelle à la quantité de complexant immobile. Cette dépendance a été directement vérifiée par Beáta Rudovics lors de sa thèse [19].

Les conséquences de la levée d'un certain nombre des hypothèses introduites dans le développement exposé ci-dessus ont été récemment analysés par Dawson et Strier [56]. D'une façon générale, tous les écarts au cas limite idéal traités par Lengyel et Epstein et Dawson et Strier réduisent l'effet de cette complexation sur le développement de l'instabilité spatiale primaire.

- ii) Il faut également souligner que, en plus de réduire la diffusion apparente de l'espèce complexée, l'introduction du complexant réduit la vitesse de réaction de cette espèce. Ici, l'étape d'autoactivation de la réaction est donnée par $k^{\text{app}} = k/\tau$.

3.3 Propriétés dynamiques et spatiales de la réaction CT en système ouvert bidimensionnel

L'utilisation de réacteurs spatiaux ouverts, développés au laboratoire, a permis la construction de diagrammes d'état hors d'équilibre de la réaction CT. Ces travaux ont abouti à la généralisation du concept de bistabilité spatiale ainsi qu'à un résultat inattendu : la découverte d'un nouveau type de mécanisme conduisant à une instabilité oscillante dans un système de réaction-diffusion. Avant de décrire les différentes instabilités dynamiques et spatiales propres à cette réaction, nous faisons un rappel général du fonctionnement des réacteurs spatiaux ouverts. Nous continuons par une présentation intuitive du phénomène de "bistabilité spatiale" précédée d'un bref rappel sur la "bistabilité temporelle" introduite au chapitre 2.

3.3.1 Principe des réacteurs spatiaux ouverts

Parmi différents types de réacteurs spatiaux ouverts développés au laboratoire, décrivons les réacteurs alimentés par une seule face (ou OSFR, acronyme anglosaxon signifiant "One-Side-Fed Reactor"). Ils sont constitués d'un disque ou d'un anneau de gel mis en contact par une face avec le contenu d'un CSTR. La figure 3.3(a) rappelle de façon schématique le principe de fonctionnement d'un CSTR. Il s'agit d'un réacteur agité et alimenté en continu en réactifs frais. Les flux d'échange avec le monde extérieur permettent de maintenir une composition chimique stationnaire (ou oscillante autour d'une valeur stationnaire) sur des durées aussi longues que souhaitées, l'agitation vigoureuse assurant l'uniformité de la composition du réacteur.

Les premières études spatiales hors équilibre de la réaction CT, effectuées par De Kepper et *al*, ont été réalisées en réacteur OSFR de type "anneau" [47, 57]. Le cœur du réacteur spatial est un mince anneau plat de gel, moulé dans une gorge circulaire creusée dans un cylindre de plexiglass transparent (figure 3.3(b)). La tranche externe de cet anneau est en contact direct avec le contenu du CSTR. Les autres faces du gel adhèrent à des surfaces imperméables. La profondeur de la gorge l correspond à l'épaisseur du gel. Celle-ci peut varier de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres. La hauteur de la gorge est au moins d'un facteur deux plus petite que la profondeur et jamais supérieure à $0,5\text{mm}$. Ses dimensions géométriques ainsi que son mode d'alimentation font de l'anneau de gel un milieu pouvant être considéré comme système bidimensionnel.

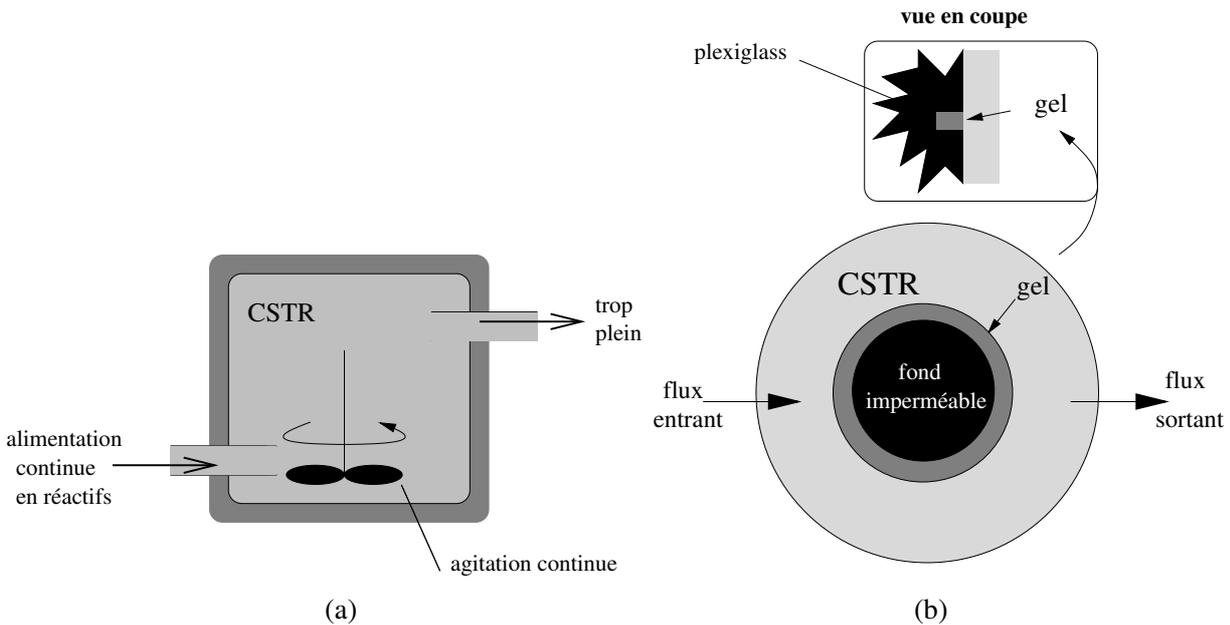


FIG. 3.3 – Représentation schématique : (a) d'un CSTR, (b) du réacteur monoface en anneau (OSFR)[58, 47].

3.3.2 De la bistabilité “temporelle” à la bistabilité “spatiale”

a La bistabilité temporelle

Reprenons brièvement la description du phénomène de bistabilité dans les CSTR, longuement expliqué au chapitre 2 (paragraphe 2.1.2), afin d'introduire une nomenclature des états. Nous utiliserons cette nomenclature de façon systématique pour la suite.

Lorsque le temps de renouvellement τ_R du CSTR est court devant le temps caractéristique $\tau_{chim.}$ de la réaction, le degré d'avancement de la réaction est faible (système peu réagi). La composition du contenu du CSTR est proche de celle du mélange des flux de réactifs à l'entrée du CSTR. Le système est dominé par les flux d'échange avec son environnement. On dira qu'il est dans un état flux (F) ou qu'il appartient à la branche F des états du système. Si par contre $\tau_R \gg \tau_{chim.}$, le degré d'avancement de la réaction dans le CSTR est grand et, à la limite des très grands temps de renouvellement, la composition de la solution dans le CSTR est proche de celle qu'aurait le système à l'équilibre thermodynamique. On dit qu'un tel état appartient à la branche thermodynamique (ou branche T) des états. Dans le cas général, les branches F et T des états se connectent de façon continue lorsque l'on fait varier le temps de renouvellement d'un CSTR. Toutefois, lorsque la vitesse de la réaction est non monotone en fonction du degré d'avancement de la réaction, les deux branches d'états F et T peuvent coexister sur un domaine fini de τ_R (ou de tout autre paramètre de contrôle de la réaction : température, composition d'alimenta-

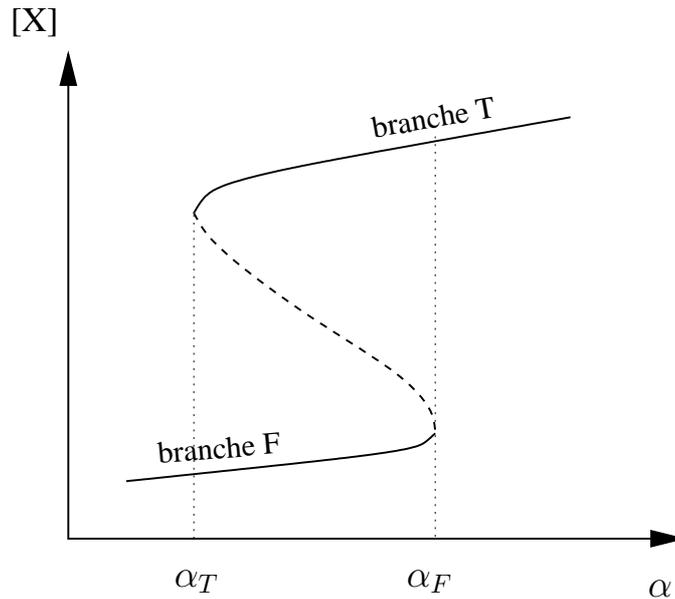


FIG. 3.4 – Profil de concentration d'un réactif X d'une réaction horloge en fonction d'un paramètre de contrôle α . Le comportement de la réaction est monostable pour $\alpha < \alpha_T$ et $\alpha > \alpha_F$, et bistable pour des valeurs de α comprises entre α_T et α_F .

tion,...), comme illustré figure 3.4. C'est la situation standard obtenue avec les réactions horloges. Le passage d'une branche d'état à l'autre se fait avec hystérèse en fonction d'un paramètre de contrôle α , aux valeurs critiques α_T et α_F . C'est le phénomène standard de bistabilité. Entre α_F et α_T , le passage d'une branche à l'autre peut aussi être obtenu à l'aide de perturbations finies et temporaires de la composition du CSTR. Dans le cas de la réaction CT, un phénomène de bistabilité en CSTR a été mis en évidence par Boissonade et al entre une branche d'état F et une branche d'état T caractérisées respectivement par une composition basique ($\text{pH} \approx 10$) et une composition acide ($\text{pH} \approx 2$) [47]. En dehors du domaine de coexistence des branches d'état, le système est monostable. Aucune instabilité oscillatoire n'est observée en fonction de différents paramètres de contrôle.

b La bistabilité spatiale

Lorsqu'une réaction bistable en CSTR est mise en œuvre dans un OSFR, pour connaître l'état général de la réaction dans la partie gel du réacteur spatial, il faut à la fois considérer la composition du CSTR et le temps caractéristique τ_{gel} de pénétration des réactifs d'alimentation dans la partie du gel la plus éloignée de la face d'alimentation. Tout d'abord, pour des raisons de continuité, la composition du gel à la face d'alimentation est identique à celle du CSTR et le degré d'avancement de la réaction ne peut que croître avec l'éloignement de cette face.

1. Lorsque le contenu du CSTR appartient à la branche T, la composition chimique à l'intérieur du gel ne peut que s'approcher encore plus de la composition d'équilibre thermodynamique. On dira que le gel est aussi dans l'état T.
2. Lorsque le contenu du CSTR appartient à la branche F, deux cas de figure peuvent se présenter.

- La profondeur l de la pièce de gel est faible : $\tau_{chim.} > \tau_{gel}$. Le degré d'avancement de la réaction reste faible dans toute la profondeur de la pièce de gel. L'état chimique du système dans le gel reste dans la continuité de l'état F du CSTR. On dira que le gel est dans l'état F.
- La profondeur l de la pièce de gel est grande : $\tau_{chim.} < \tau_{gel}$. Le degré d'avancement de la réaction dans le fond de la pièce de gel est grand. La composition chimique du fond de la pièce de gel est proche de l'état thermodynamique du système réactionnel. Toutefois, au voisinage de la face d'alimentation, la composition du gel doit être peu différente de celle du CSTR. De fortes variations de composition peuvent donc se développer entre le bord alimenté et le fond de la pièce de gel. La présence, dans les réactions horloges d'une forte accélération après un temps d'induction en réacteur fermé (cf. figure 3.1) conduit le milieu réactionnel dans le gel à se séparer en deux régions : une, près du bord, de composition semblable à l'état F du CSTR ; une autre, au delà d'une zone de forte activité chimique, de composition proche de l'état T de la réaction. On dira que le gel est dans l'état mixte FT. Dans le cas standard, lorsque les espèces chimiques ont des coefficients de diffusion peu différents, cette zone de forte activité forme un front stable. De façon analogue au temps de renouvellement τ_R du CSTR, si l'on fait varier le temps τ_{gel} , autrement dit la profondeur l du gel, on peut passer d'un gel dans l'état F à un gel dans l'état mixte FT. Blanchedeau et Boissonade ont montré que dans le cas des réactions horloges cette transition peut se faire avec hystérèse [58].

L'état F du gel perd sa stabilité pour $\tau_{chim.} \lesssim \tau_{gel} = \frac{l_{max}^2}{D}$; c'est-à-dire $l_{max} \gtrsim \sqrt{\tau_{chim.} D}$. Le contenu du gel passe alors dans l'état FT caractérisé par un front réactionnel qui se stabilise à la distance δ du bord d'alimentation avec $\delta < l_{max}$. Les auteurs montrent que cette distance δ est indépendante de la profondeur du gel mais dépend seulement des paramètres chimiques et des coefficients de diffusion des espèces. L'état FT perd sa stabilité lorsque $l = l_{min} \approx \delta$. On a donc $l_{min} < l_{max}$ et pour $l_{min} < l < l_{max}$, deux états spatiaux stables peuvent exister dans le gel. Ce phénomène a été dénommé "bistabilité spatiale". Remarquons que le phénomène de "bistabilité spatiale" peut aussi être observé à l constant en fonction d'une

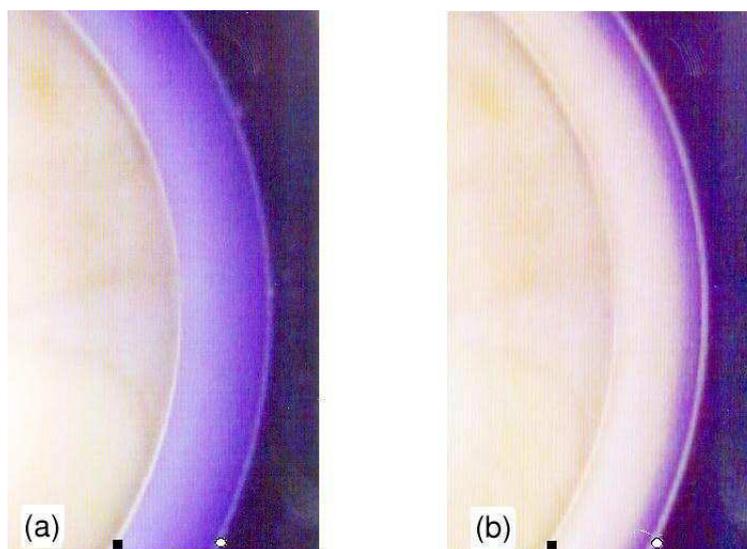


FIG. 3.5 – *Etats stables du domaine de bistabilité spatiale de la réaction CT dans un OSFR de type “anneau” : (a) état flux F quasi-uniforme ; (b) état mixte FT. Le fond imperméable du réacteur a ici une couleur jaune pâle. ■ : interface gel/fond imperméable ; ○ : interface CSTR/gel. Les conditions expérimentales sont les suivantes : $l_{\text{agarose}2\%} = 2\text{mm}$, $[\text{NaClO}_2]_0 = 1,9 \cdot 10^{-2}M$, $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 0,5 \cdot 10^{-2}M$, $[\text{HClO}_4]_0 = 4,75 \cdot 10^{-3}M$, $[\text{NaOH}]_0 = 9,65 \cdot 10^{-2}M$ [47].*

contrainte chimique ou de la température. La première étude expérimentale et numérique de ce phénomène a été faite dans le cadre de la réaction dioxyde de chlore-iodure [58].

Dans le domaine de bistabilité spatiale, il est possible de préparer le système de telle sorte qu’une partie du gel soit dans l’état F et une partie dans l’état FT et d’étudier la stabilité relative de ces états. Il est montré, dans le cas standard, que suivant la valeur de la contrainte entre les deux limites de bistabilité, l’un ou l’autre des états l’emporte. La stabilité relative des états peut sensiblement dépendre de la valeur de l .

3.3.3 Etude de la réaction CT en OSFR

a Diagramme d’état

La première étude de la réaction CT en réacteur spatial ouvert a été faite dans un OSFR de forme annulaire (voir figure 3.3b)[58, 47]. L’anneau est fabriqué avec un gel d’agarose à 2%. Ce type de gel a été choisi à cause de la grande taille de ses pores et de la faible interaction chimique entre les constituants du réseau et les espèces chimiques

mises en jeu. Les états du système sont rendus visibles par un indicateur de pH ajouté au système, le bleu de bromophénol ($pK_a=3,8$) qui est bleu-violet en milieu basique et jaune en milieu acide. Dans ce travail, un diagramme d'état a été établi en fonction de la profondeur l de l'anneau et du rapport de la quantité d'acide et de base injectée dans le flux d'alimentation (α). Ce diagramme est représenté figure 3.6. Il est établi à l constant en faisant varier α . On remarque l'existence d'un domaine de bistabilité spatiale pour des valeurs de α relativement élevées.

Dans une gamme de paramètres comprise entre $\alpha \approx 0,7$ et $\alpha \approx 0,81$, la perturbation acide du gel initialement dans l'état F, se propage dans tout le gel. Celui-ci est alors entièrement dans l'état FT. Les figures 3.5a et 3.5b illustrent respectivement les états F et FT de ce système. Au delà de $\alpha \approx 0,81$, le CSTR et le gel transitent tous les deux dans l'état T, quelle que soit l'épaisseur du gel.

En marge du domaine de bistabilité spatiale, du côté des faibles valeurs de α , une zone très étroite de bistabilité existe entre l'état F et un état FT oscillant ("Bist2." sur la figure 3.6). Plus l'épaisseur du gel est petite plus ce domaine est étroit. Cette dynamique oscillante est caractérisée par des oscillations de la position du front dans la direction perpendiculaire à l'interface du gel et du CSTR.

Pour des alimentations encore plus basiques du réacteur, en deçà de la limite de stabilité de l'état mixte, la perturbation acide initiale se propage dans tout le gel sous la forme de deux ondes opposées. Le système présente un comportement de système excitable (voir paragraphe 2.1.3 et 2.2.3). Ces ondes dites "d'excitabilité" se propagent sans déformation le long du bord central imperméable du réacteur puis s'annihilent lorsqu'elles se rencontrent. Si une des deux ondes est annihilée à l'aide d'une perturbation basique, l'onde restante peut continuer à tourner indéfiniment le long de l'anneau (voir figure 3.7). La taille de la queue acide à l'arrière de ces ondes diminue avec le paramètre α jusqu'à ce que l'excitabilité dans le gel disparaisse complètement [47]; par exemple, en deçà de la valeur de paramètre $\alpha \approx 0,5$, pour $l=1\text{mm}$ (diagramme 3.6) la perturbation acide ne se propage pas et le gel reste dans un état F stable. Comme pour l'état oscillant, plus l'épaisseur du gel est grande, plus le domaine d'existence de ce caractère excitable est étroit. Notons qu'en liaison avec le caractère excitable de l'état F, dans le domaine de bistabilité spatiale, l'état mixte FT se propage toujours dans l'état F et jamais l'inverse, comme cela était possible dans le cas de la réaction DCI [59].

b Etude numérique

Les études numériques réalisées par Fuentes et Boissonade ainsi que l'observation des comportements oscillants et excitables de la réaction CT en OSFR ont permis de mettre

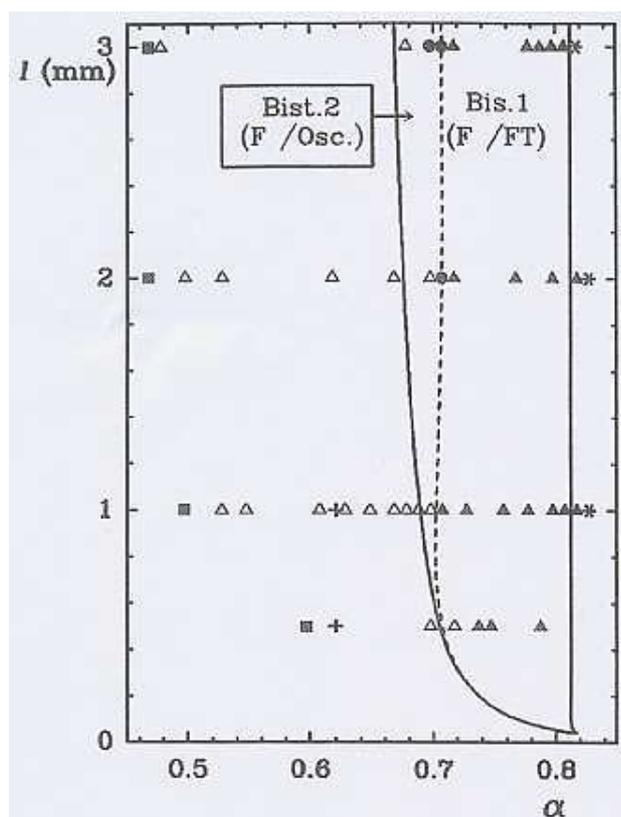


FIG. 3.6 – Diagramme d'état de non-équilibre de la réaction CT en OSFR-anneau dans le plan (α, l) . Points expérimentaux : \blacksquare monostable avec état F non-excitable, \triangle monostable avec état F excitable, \bullet bistable avec état FT oscillant, \blacktriangle bistable avec état FT stationnaire, $*$ monostable T du CSTR (et par conséquent du gel). Les lignes en traits pleins et en pointillés correspondent respectivement aux limites du domaine bistable F/FT et celles du domaine bistable F/oscillant calculées numériquement [57]. Les symboles + marquent les points pour lesquels l'excitabilité de l'état flux a aussi été vérifiée par les calculs.



FIG. 3.7 – Onde d’excitabilité dans un réacteur anneau. Le front acide (en clair) se propage dans l’état flux asymptotiquement stable, le long du bord imperméable intérieur. Les conditions expérimentales sont : $l_{\text{gel}} \text{ d'agarose } 2\% = 3\text{mm}$, $[\text{NaClO}_2]_0 = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 0,5 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 3,21 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $[\text{NaOH}]_0 = 1,73 \cdot 10^{-2} \text{M}$ [47].

en évidence un nouveau mécanisme d’instabilité dans les systèmes de réaction-diffusion. Ce mécanisme repose sur la diffusion rapide de l’espèce autocatalytique (“activation à longue portée”). En effet, contrairement à la réaction DCI citée plus haut (uniquement bistable), dans la réaction CT le coefficient de diffusion de l’espèce autocatalytique est nettement supérieur à celui des autres espèces (l’auto-diffusion du proton et celle de l’ion hydroxyde sont 5 à 10 fois plus rapides que celle des autres ions). L’espèce autocatalytique produite à l’intérieur du gel diffuse plus rapidement que les réactifs frais ne pénètrent dans le gel. Ainsi, bien que les cinétiques de la réaction CT ne puissent produire d’instabilité oscillante en milieu homogène, la diffusion différentielle des espèces introduit un découplage des échelles de temps entre le processus de fuite de l’activateur et le processus de réapprovisionnement des réactifs, nécessaire à l’émergence d’une dynamique oscillante.

Le modèle à la base des simulations effectuées par Fuentes et Boissonade pour cette étude en système spatial bidimensionnel s’appuie sur le modèle 3.6 établi auparavant par Tóth et Horváth. Ce dernier a été conçu pour un système fermé et présente des limites pour une étude en milieu ouvert. Des améliorations ont été apportées à ce système.

Le couple d’équations dynamiques utilisé pour décrire les concentrations dans le CSTR et dans le gel sont, respectivement,

$$\frac{\partial c_{ih}}{\partial t} = f_i(c_h) + \frac{(c_{i0} - c_{ih})}{\tau} + \rho \frac{D_i}{l} \left(\frac{\partial c_i}{\partial r} \right)_{r=0}, \quad (3.17)$$

et

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f_i(c) + D_i \nabla^2 c_i, \quad (3.18)$$

où c_{i0} , c_{ih} , et c_i sont les concentrations en espèces i , respectivement dans le flux d'alimentation, dans le CSTR et dans le gel, D_i , le coefficient de diffusion correspondant, et ρ , le rapport entre le volume du gel et celui du réacteur (les variables τ , r et l ont été introduites plus haut). Les “ f_i ” sont les vitesses de réaction. L'équation 3.17 rend compte de la dynamique du CSTR. Le premier terme à droite prend en compte la réaction chimique. Le second représente les flux entrant et sortant des espèces chimiques (il contient tous les paramètres de contrôle du système). Le troisième terme résulte du flux diffusif des espèces chimiques à l'interface CSTR/gel, et prend en compte l'effet de la réaction dans le gel sur la dynamique du CSTR. Ce dernier terme n'est pas considéré lorsque le volume du gel est négligeable devant celui du CSTR. L'état du CSTR est alors indépendant de l'état du gel et la concentration en espèces chimiques dans le CSTR devient une condition limite de “Dirichlet” (conditions au bord homogènes et constantes). Pour l'équation 3.18 à la position $r = 0$, et à $r = l$, la condition limite correspond à un flux nul.

En plus de la cinétique entre les ions chlorite et tétrathionate (équation 3.2), les fonctions f_i du modèle 3.17 tiennent compte de la façon dont les protons sont introduits dans le réacteur ainsi que des équilibres acido-basiques 3.19 et 3.20 auxquels ils sont soumis.



Dans ces conditions, les simulations numériques montrent qu'un accord quasi-quantitatif entre le diagramme de phase expérimental et le diagramme calculé existe lorsqu'on prend $D_{\text{H}^+} = D_{\text{OH}^-} = 3D_{\text{ClO}_2^-}$ et $D_{\text{ClO}_2^-} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}$. Cette différence d'un facteur trois est tout à fait raisonnable compte tenu du fait que la diffusion du proton et de l'ion hydroxyle ne peut se faire indépendamment de leurs contre-ions de masse plus importante. Si dans le modèle, on pose $D_{\text{H}^+} = D_{\text{OH}^-} = D_{\text{ClO}_2^-} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}$, tout phénomène oscillant et d'excitabilité disparaît.

c Etude du système CT en présence d'un complexant du proton

Nous venons de voir que les calculs numériques suggèrent que les phénomènes oscillatoires et d'excitabilité du système CT en réacteur anneau sont induits par une activation à longue portée, l'espèce activatrice H^+ diffusant plus vite que les réactifs frais. Ceci est confirmé par de récentes études effectuées par István Szalai au laboratoire. Dans un OSFR constitué d'un anneau de gel d'agarose, l'addition dans le flux d'alimentation d'un complexant du proton de faible mobilité (PAAc) fait disparaître tout caractère oscillant et d'excitabilité au delà d'une concentration critique en sites complexants. Le polyacide s'insère dans les pores du gel d'agarose et ralentit la diffusion apparente du proton (cf paragraphe 3.2.2b). Le diagramme de la figure 3.8 représente l'évolution du domaine de stabilité des différents états chimiques dans l'anneau de gel d'épaisseur fixe, en fonction de α et de la concentration en unités "acrylate" ($[AAc]$) dans le flux d'alimentation. On remarque que pour des concentrations $[AAc] > 0,033M$, d'une part le caractère excitable de l'état F disparaît, d'autre part, la limite inférieure du domaine de bistabilité spatiale est quasi indépendante de $[AAc]$. Il s'en suit aussi que pour $[AAc] > 0,033M$, la vitesse de propagation de l'interface entre les états F et FT peut maintenant changer de signe dans le domaine de bistabilité spatiale. On récupère le comportement standard observé dans la réaction CDI. On en déduit que l'instabilité oscillante et le caractère excitable du système sont bien dus à l'activation à longue portée" du proton comme suggéré par les simulations et non à quelques processus cinétiques.

On peut noter, ici, contrairement aux observations faites en couche mince étendue, qu'en présence de polyacrylate, aucune instabilité de front ne se développe. Les dimensions du gel en réacteur OSFR anneau (1mm) sont, en effet, nettement inférieures aux longueurs d'onde des instabilités de type cellulaire décrites au paragraphe 3.2.1b (10mm).

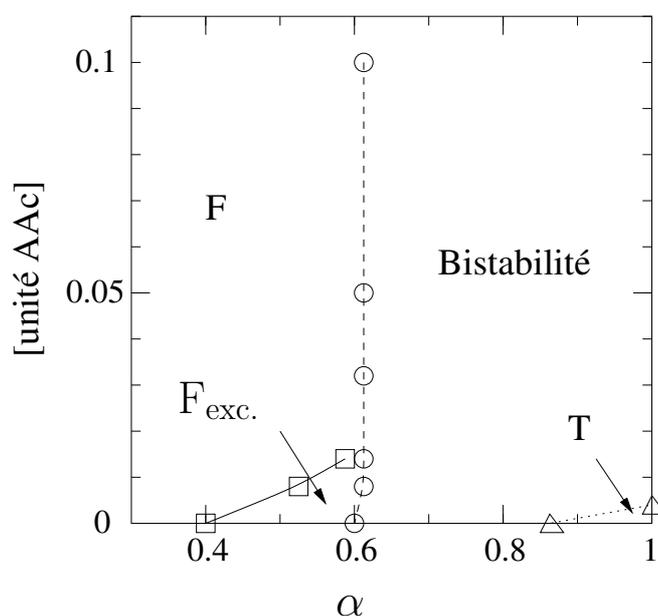


FIG. 3.8 – Diagramme d'état représentant l'état de la réaction CT dans un anneau de gel (réacteur OSFR) en fonction du paramètre α et de la concentration en fonction "acrylate" (Poly(acrylate de sodium) de masse molaire $20000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans le flux d'alimentation. L'épaisseur du gel est constante : $l=1\text{mm}$. Les symboles \square et \circ correspondent respectivement aux limites $F/F_{exc.}$ et $F/Bist.$ (ou $F_{exc.}/Bist.$). Le symbole \triangle délimite le domaine d'existence de l'état thermodynamique flux F du réacteur, lieu de transition vers l'état thermodynamique T.

Chapitre 4

Etude expérimentale du système CT en géométrie conique

Les études antérieures effectuées en réacteur spatial bidimensionnel ont montré que les états de non-équilibre de la réaction CT dépendent non seulement de paramètres tels que la concentration des réactifs dans le flux d'alimentation ou la température mais aussi de l'épaisseur du gel. Avant d'étudier ce système de réaction-diffusion dans des matériaux déformables, nous avons voulu étudier l'effet d'un gradient "d'épaisseur" sur la dynamique spatio-temporelle de la réaction CT en OSFR. Pour cela nous avons utilisé un gel d'agarose de forme conique. L'agarose étant chimiquement "inerte" vis-à-vis de la réaction CT, le cône ne présentera pas de variation de volume.

Après avoir décrit le nouveau dispositif expérimental permettant de travailler en géométrie conique (et plus tard cylindrique), nous analyserons les différentes structures de réaction-diffusion observées au sein d'un cône de gel. Une étude comparative avec des simulations numériques sera faite dans un deuxième temps.

4.1 Dispositif expérimental

4.1.1 Le réacteur

Un nouveau réacteur spatial a été conçu afin d'alimenter, de façon uniforme et continue, un gel cylindrique ou conique tout en le maintenant en position fixe pour l'observation. Le réacteur est un CSTR dans lequel le gel peut être immergé (voir figure 4.1). Il est composé de trois cavités cylindriques verticales communiquant entre elles. Le gel est collé verticalement sur un bouchon en Plexiglas et suspendu dans la partie supérieure du cylindre central. Un barreau aimanté ("rond double tête"), situé au fond du réacteur,

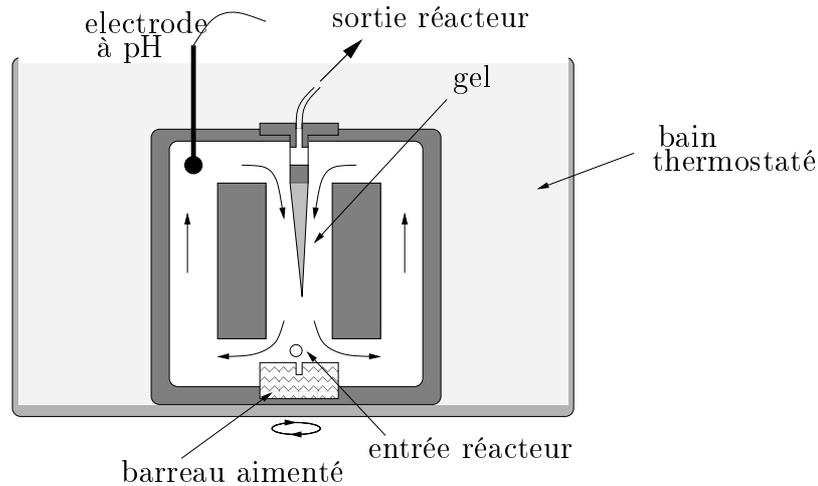


FIG. 4.1 – Vue en coupe du réacteur spatial 3D

crée par effet de turbine, une forte recirculation du mélange réactionnel et assure une bonne homogénéité de la solution dans le réacteur tout en maintenant le gel dans l'axe du cylindre. Le temps de recirculation du mélange réactionnel est approximativement de deux secondes. Les réactifs chimiques, prémélangés, sont introduits au niveau du barreau aimanté et le réacteur sans surface libre est muni d'un trop plein situé au niveau du bouchon. Le volume total du CSTR est de 46 ml. Il est placé dans un bain thermostaté à 25°C. Le pH dans le CSTR est contrôlé à l'aide d'une électrode à pH située en haut du réacteur.

4.1.2 Les réactifs

Les réactifs chlorite de sodium (Prolabo, 96% de pureté) et tétrathionate de potassium (Fluka, 99% de pureté) sont utilisés sans purification supplémentaire. Les solutions destinées à alimenter le réacteur sont stockées dans quatre réservoirs séparés contenant respectivement une solution basique de chlorite de sodium ($[\text{NaClO}_2] = 2 \times 10^{-1}\text{M}$; $[\text{NaOH}] = 1,5 \times 10^{-4}\text{M}$), une solution basique de tétrathionate de potassium ($[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6] = 5 \times 10^{-2}\text{M}$; $[\text{NaOH}] = 1,5 \times 10^{-4}\text{M}$), et deux solutions d'hydroxyde de sodium de différentes concentrations. L'indicateur de pH utilisé est le rouge de méthyle (Aldrich). Il est mélangé initialement à la solution de chlorite (600mg/l). Contrairement aux expériences réalisées par De Kepper et al. en réacteur anneau [47, 57] où le gel était directement appliqué contre la fenêtre d'observation, ici, le gel doit être observé à travers un certain volume de solution du CSTR maintenue dans l'état flux. Pour que les différents états, autrement dit, pour que les changements de couleur soient visibles, il est nécessaire que la couleur de la solution dans l'état flux (basique) soit plus claire que celle dans l'état T

(acide). Ceci a impliqué un choix relativement limité de l'indicateur de pH (ou d'oxydo-réduction). De plus, la plupart des indicateurs blanchissent plus ou moins rapidement au cours des expériences, probablement à cause de la formation de faibles quantités de dioxyde de chlore au cours de la réaction. Plusieurs indicateurs ont été testés et le rouge de méthyle (jaune en milieu basique et rouge en milieu acide) a été retenu. Ce colorant n'est dégradé que très lentement par la réaction. Nous verrons un peu plus loin que son utilisation présente, malgré tout, quelques inconvénients liés à la formation de précipités dans certaines conditions de manipulation.

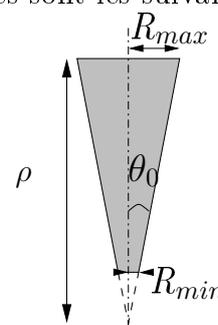
Les solutions de réactifs sont injectées à l'aide de pompes de précision (Pharmacia P500) et sont mélangées juste avant leur entrée dans le CSTR. Les flux d'alimentation du chlorite et du tétrathionate sont maintenus constants et égaux chacun à 50ml/h, tout comme la somme des débits des deux solutions d'hydroxyde de sodium. Ceci permet de contrôler finement la quantité d'hydroxyde de sodium dans le flux d'alimentation du CSTR sans changer le flux total, fixé à 150ml/h. Pour cette valeur de flux, le temps de renouvellement du réacteur est de 18,4 min.

4.1.3 Le gel

Le gel support des processus de réaction-diffusion est de forme conique. Il est obtenu par moulage dans un embout jaune d'une pipette de précision (Treff Lab, 200 μ L) tronqué dans sa partie supérieure. Une solution aqueuse d'agarose (Fluka, 05070) à 2% en masse est chauffée à 80°C durant 30 minutes puis introduite dans ces moules coniques. La solution est ensuite refroidie à température ambiante afin de former le gel. Il s'agit d'un gel physique, la transition liquide-gel est réversible en fonction de la température. Le gel ne gonfle pas (ni ne rétrécit) après fabrication et ne présente pas (ou peu) d'interactions avec les processus chimiques de la réaction CT. De plus ces gels se conservent bien au réfrigérateur. Ils peuvent donc être préparés à l'avance et nous permettre de travailler sur des stocks de gels identiques.

Les caractéristiques géométriques des cônes de gels utilisés sont les suivantes :

Plus grand rayon	$R_{max}=1,8\text{mm}$
Plus petit rayon	$R_{min}=0,055\text{mm}$
Hauteur	$\rho=40\text{mm}$
Demi-angle au sommet	$\theta_0=0,043\text{ rad}$



4.1.4 Vue d'ensemble du montage expérimental

La figure 4.2 donne une vue globale du montage utilisé. L'électrode à pH située dans le haut du réacteur est reliée à une table traçante qui permet de suivre les variations de pH, et donc l'état d'avancement de la réaction dans le CSTR. L'état chimique du gel, visible grâce au colorant, est filmé avec une caméra couleur CCD et enregistré à vitesse très lente à l'aide d'un magnétoscope.

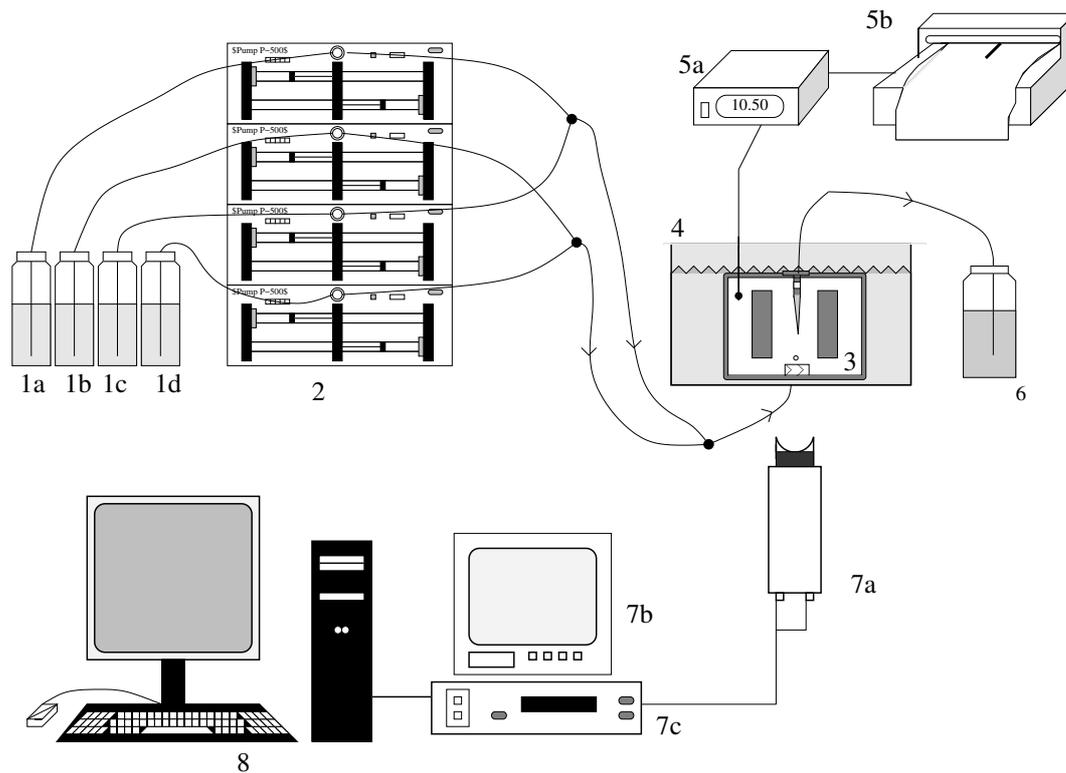


FIG. 4.2 – Vue d'ensemble du dispositif expérimental

- 1 : réactifs (1a et 1b : solutions d'hydroxyde de sodium ; 1c : chlorite de sodium ; 1d : tétrathionate de potassium)
- 2 : pompes à piston (Pharmacia P-500)
- 3 : réacteur
- 4 : bain thermostaté
- 5 : outils de contrôle du pH (5a : pH-mètre ; 5b : table traçante)
- 6 : évacuation du trop plein
- 7 : outils de visualisation (7a : caméra ; 7b : moniteur ; 7c : magnétoscope "time lapse")
- 8 : ordinateur (traitement d'image)

4.2 Résultats

4.2.1 Procédure expérimentale

Rappelons que toutes les expériences sont réalisées dans les conditions où le CSTR est maintenu dans l'état flux (basique). Lorsque le gel est initialement dans l'état F et qu'il n'a pas subi de perturbation extérieure, il reste dans l'état F tant que la valeur de la concentration en ions hydroxydes dans le flux d'alimentation du réacteur ($[\text{OH}^-]_0$) est supérieure à la valeur pour laquelle le CSTR transite vers l'état T ($[\text{OH}^-]_{\text{Tcstr}}$). Au delà de cette valeur, le CSTR et le gel transitent vers l'état T.

La perturbation du gel, nécessaire à l'observation des différents états, est obtenue de la façon suivante. Le gel est placé durant au moins 2h dans le CSTR réglé sur les paramètres d'alimentation désirés. Une perturbation est ensuite faite à l'aide d'un papier imbibé d'une solution acide et appliqué à l'extrémité la plus large du cône. Le gel doit pour cela être sorti délicatement du réacteur.

4.2.2 Observations expérimentales

Lorsqu'une perturbation acide est faite dans le gel, le système évolue vers l'une des quatre situations décrites ci-dessous. Elles dépendent chacune de la valeur de $[\text{OH}^-]_0$.

- **1.** Pour des flux d'alimentation fortement basiques, la perturbation ne se propage pas et le gel reste totalement dans l'état flux quel que soit le point d'application de la perturbation acide sur le gel.
- **2.** Pour des valeurs plus faibles de $[\text{OH}^-]_0$, la perturbation se propage, sous la forme d'une onde d'acidité. Une fois que cette onde a traversé le gel dans toute sa hauteur, il revient totalement dans l'état flux.
- **3.** Lorsque la valeur de $[\text{OH}^-]_0$ est encore diminuée, après perturbation, trois régions sont visibles le long de l'axe du cône (voir figure 4.3(a)). La première région est dans l'état FT ($R > R_s$). Pour les rayons compris entre R_s et R_p , on observe une région où des trains d'ondes permanents se propagent de haut en bas. Ces ondes meurent au niveau de la section de rayon R_p . Au delà de cette limite ($R < R_p$), située près de la pointe du cône, le gel reste toujours dans l'état F. La vitesse des ondes dans la direction de l'axe est de l'ordre de $1,5\text{mm}/\text{min}$ et leur période proche de 20 min pour une valeur de $[\text{OH}^-]_0 = 4,56 \times 10^{-3}\text{M}$ (figure 4.3(b)). Il est important de noter ici que de telles ondes – entretenues et de grande amplitude spatiale – ne sont pas observées dans les systèmes sans gradient d'épaisseur.

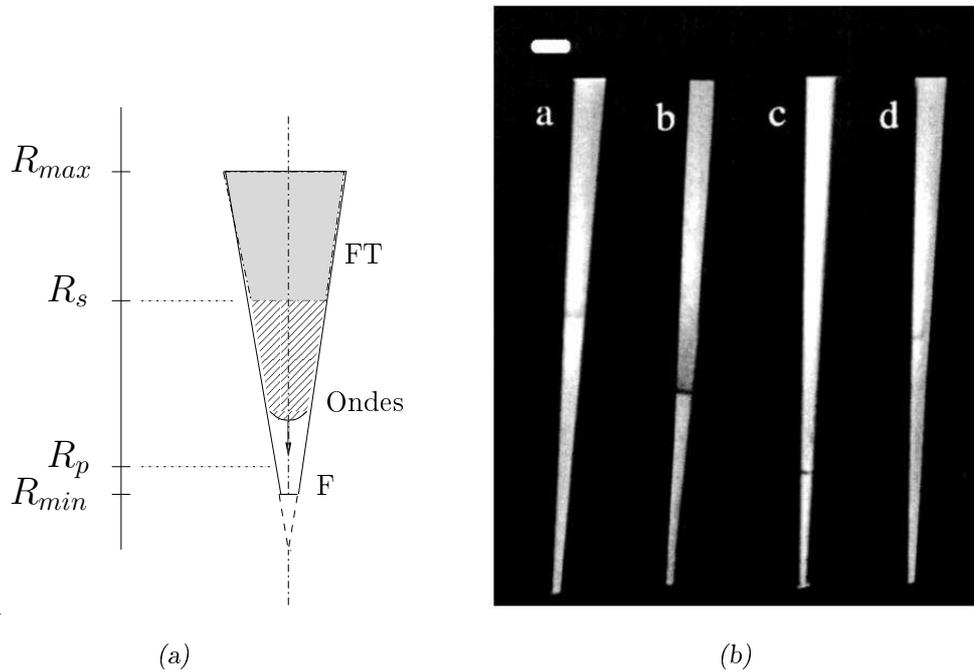


FIG. 4.3 – (a) Représentation schématique du gel conique divisé en 3 régions d'états dynamiques et chimiques différents. (b) Clichés du gel conique durant la propagation d'une onde aux temps (de gauche à droite) : $t = 0$; $t = 3\text{min}$; $t = 4,24\text{min}$; $t = 21\text{min}$. La barre représente approximativement 3mm. Conditions expérimentales : $[\text{OH}^-]_0 = 4,56 \times 10^{-3}\text{M}$.

- 4. Aux faibles valeurs de $[\text{OH}^-]_0$, la perturbation acide se propage vers la pointe du cône. A l'arrière du front acide le gel reste dans l'état FT. L'onde acide meurt avant d'atteindre l'extrémité de la pointe du cône car à l'endroit le plus fin ($R < 0,1\text{mm}$), seul l'état F non excitable est stable. La quasi-totalité du gel reste dans l'état FT, à l'exception d'une fine couche de 0,1mm d'épaisseur au niveau de l'interface gel/CSTR et de l'extrémité la plus fine du gel.

On peut noter que tant que la partie supérieure du gel est dans l'état FT (cas 3.), la valeur du paramètre de contrôle peut être modifiée, et les états asymptotiques correspondants peuvent être observés, par continuité, sans qu'une nouvelle perturbation ne soit nécessaire.

Au delà de la situation 4, lorsque le cône de gel est dans l'état FT et que l'on continue à diminuer la valeur de $[\text{OH}^-]_0$, le CSTR, ainsi que le gel, transitent tout les deux vers l'état T. Ceci se produit pour une valeur $[\text{OH}^-]_{0,T}$ légèrement supérieure à $[\text{OH}^-]_{0,T\text{cstr}}$. Une rétroaction du gel (acide) sur le contenu du CSTR semble avoir lieu. Pour les mêmes valeurs des paramètres de contrôle, on remarque, en effet, que le pH du réacteur est légèrement plus bas lorsque le gel se trouve dans l'état FT que lorsqu'il est totalement dans l'état F (avant perturbation du gel). La rétroaction du contenu du gel sur le CSTR

n'est pas propre à cette géométrie. Des calculs numériques antérieurs quantifient l'effet de telles rétroactions sur la dynamique d'ensemble [59].

4.2.3 Diagramme d'états

Les différentes situations décrites ci-dessus peuvent être rassemblées dans un diagramme "contrainte-réponse" (figure 4.4), où $[\text{OH}^-]_0$ (en abscisse) est le seul paramètre de contrôle. L'ordonnée correspond au rayon R du cône le long de son axe. La courbe en traits pleins indique l'endroit du cône à partir duquel ces ondes partent (R_s). Celle en traits pointillés marque la limite où ces ondes meurent (R_p). Ces positions sont très sensibles aux conditions extérieures et la moindre variation du paramètre de contrôle $[\text{OH}^-]_0$ déplace ces limites. La mesure des rayons correspondants est donc très délicate et demande d'être très précise.

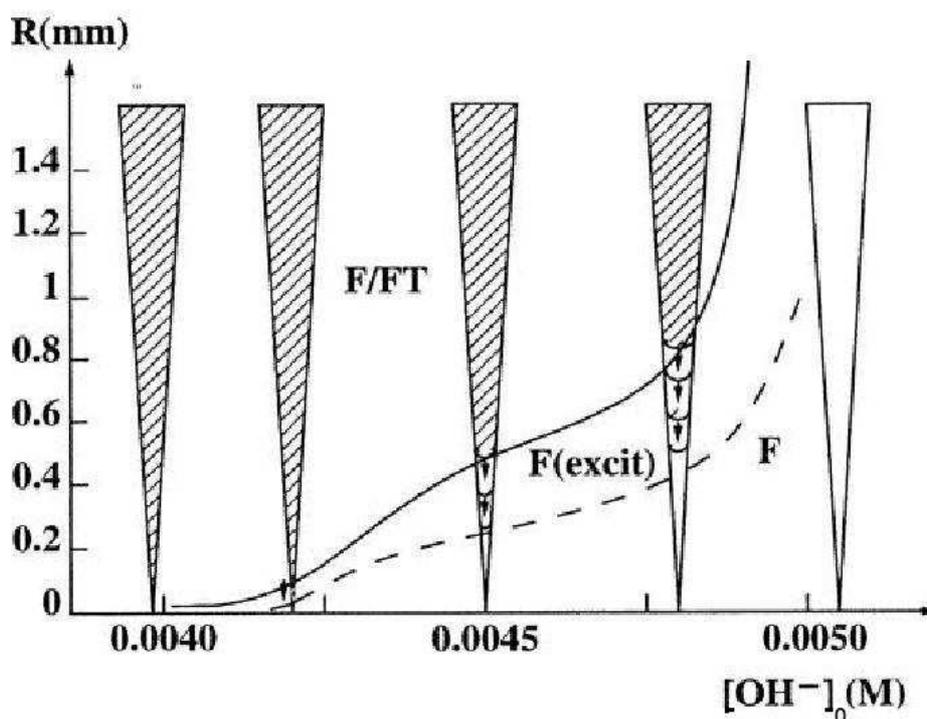


FIG. 4.4 – Représentation schématique du comportement du système en fonction du rayon R du cône et de la concentration en ions hydroxydes dans le flux d'alimentation ($[\text{OH}^-]_0$).

4.2.4 Front stable

Lorsque le gel est maintenu plus de deux heures dans l'état totalement ou partiellement mixte, un précipité rouge se forme à l'interface du gel (acide) et de la solution. Les

expériences réalisées en présence de ce dépôt ont montré une mauvaise reproductibilité des résultats. Les limites entre états n'apparaissent pas au même endroit et, dans certaines conditions, on n'observe plus de train d'ondes mais simplement un front stable séparant la zone FT de la zone F observée à plus faible rayon. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à l'effet de ce dépôt sur le système de réaction-diffusion étudié. On peut imaginer, par exemple, qu'il ralentit l'échange diffusif des espèces à l'interface ou encore qu'il ralentit la diffusion effective du proton à l'intérieur du gel, provoquant ainsi une diminution, voire la disparition du caractère excitable du système (voir paragraphe 3.3.3c, effet d'un acide faible immobilisé sur l'excitabilité du système spatial CT). Notons que les différentes expériences citées aux paragraphes précédents ont été réalisées en évitant le plus possible l'accumulation d'un tel dépôt.

4.3 Discussion

Nous venons de décrire les différents phénomènes observés au sein d'un gel de géométrie conique. Il est intéressant, à présent d'analyser et d'interpréter ces résultats afin d'en tirer des informations pouvant être prises en compte au cours des études de systèmes chimio-mécaniques qui seront présentées au prochain chapitre.

4.3.1 Interprétation des résultats

Le gradient d'épaisseur le long de l'axe du cône permet de faire coexister, comme nous l'avons vu, différents états de réaction-diffusion. En effet, les états FT et F, observés dans l'anneau pour une épaisseur de gel fixe et des paramètres de contrôle $[\text{OH}^-]_0$ différents (ou inversement, pour un même paramètre $[\text{OH}^-]_0$ et des épaisseurs différentes), peuvent dans le cas du cône, être obtenus simultanément à différentes hauteurs le long de l'axe du cône. La décroissance du rayon R le long de l'axe du cône permet de balayer toute une gamme d'épaisseurs l , en ordonnée dans le diagramme de la figure 3.6. Le paramètre α , utilisé en abscisse des diagrammes d'états réalisés en géométrie "anneau", est proportionnel à la concentration en protons dans le flux d'alimentation. Pour des raisons pratiques nous avons décidé, durant ces travaux de thèse, de tracer les diagrammes d'état en fonction de $[\text{OH}^-]_0$. Notons que α et $[\text{OH}^-]_0$ évoluent en sens opposés avec l'acidité.

Une interface stationnaire (ou quasi-stationnaire) est observée au rayon R_s entre l'état mixte FT et un état présentant des ondes entretenues de grande amplitude. Cet état d'onde est en fait généré par l'excitation permanente d'un état F "excitable" sous l'action de la composante acide permanente de l'état FT voisin. Nous avons vu, en effet, dans le diagramme (figure 3.6), que le domaine d'excitabilité se trouvait à la frontière du domaine

de bistabilité et que le passage de l'un des domaines à l'autre, dans le réacteur anneau, peut se faire en changeant l'épaisseur du gel. Dans le cas du cône, l'état FT (aux grands rayons) joue le rôle de source d'excitation pour les zones excitables de plus faibles rayons ($R < R_s$). Cette source d'excitation rend le système globalement oscillant sans qu'aucune perturbation extérieure ne soit nécessaire. La période des oscillations doit correspondre approximativement au laps de temps nécessaire à la récupération du gel, autrement dit au temps correspondant à l'échange, par diffusion, entre les réactifs frais présents à l'extérieur du gel et les produits de la réaction formés à l'intérieur du gel. Remarquons que lorsque R_s est supérieur au rayon R_{max} de la base du cône (pour de plus grandes valeurs de $[\text{OH}^-]_0$), l'état FT n'est plus stable dans le cône de gel. Il est alors nécessaire d'appliquer une perturbation extérieure pour révéler le caractère excitable du système.

Concernant la comparaison qualitative faite entre les états du cône et ceux de l'anneau (cf. figure 4.4), on peut noter que le domaine de bistabilité, dans les deux cas, est relativement grand. Les oscillations latérales de l'état FT ne sont pas visibles dans le cas du cône. La détermination expérimentale de leurs limites d'existence est quasiment impossible. Non seulement elles existent dans un domaine de paramètres très étroit mais aussi, elles peuvent être masquées par les ondes entretenues (domaine excitable). On peut, de plus, imaginer que ces oscillations qui appartiennent à l'état mixte, ne sont pas nécessairement en phase dans le plan radial, rendant leur visualisation suivant cette direction d'autant plus délicate.

4.3.2 Avantages de l'étude expérimentale en géométrie conique

Outre l'étude du système de réaction-diffusion en présence d'un gradient d'épaisseur, l'utilisation d'un gel de géométrie conique permet d'explorer expérimentalement des épaisseurs de gel relativement faibles. A titre comparatif, les épaisseurs les plus fines utilisées en réacteur "anneau" étaient de $0,5\text{mm}$ [57]. En deçà de cette taille, les anneaux sont très difficiles à préparer et seules les simulations numériques permettaient de déterminer les limites inférieures d'existence de chacun des domaines en fonction de l'épaisseur. La géométrie conique nous a permis d'avoir accès à des épaisseurs de l'ordre du centième de millimètre (jusqu'à $R = 0,055\text{mm}$) et d'observer expérimentalement l'existence des domaines bistable et excitable jusqu'à de très faibles épaisseurs de gel.

Un autre avantage lié à cette géométrie est de pouvoir balayer toute une gamme d'épaisseurs pour un même jeu de paramètres d'alimentation. Ceci permet de réduire considérablement le nombre d'expériences nécessaires à la construction d'un diagramme d'état dans le plan "contrainte-épaisseur" tel que celui présenté figure 3.6. Certaines précautions doivent néanmoins être prises quant à l'aspect quantitatif de cette comparaison,

même si les résultats présentés jusqu'ici et obtenus en géométrie conique correspondent qualitativement à ceux obtenus en géométrie de type anneau.

4.3.3 Simulations numériques en géométrie cylindriques et conique

Des simulations numériques ont été effectuées par Boissonade et Strier en géométries cylindrique et conique à partir du même modèle chimique que pour l'anneau (voir équations 3.17 et 3.18). Seuls la géométrie du système et le système de coordonnées utilisé sont différents. L'analogie entre la géométrie anneau et les géométries cylindrique et conique est possible à condition de prendre en compte les deux facteurs suivants :

- **la différence de rayon de courbure.** Rappelons que dans le cas des anneaux de gel, la différence entre les rayons interne et externe de l'anneau est toujours faible ($\Delta R = 0,5 - 3\text{mm}$) devant le rayon externe ($R = 12,5\text{mm}$). La courbure peut donc être négligée, et l'anneau est considéré comme un ruban rectangulaire infiniment long. Au contraire, dans le cas d'un disque de rayon inférieur à 1,8mm (valeur maximale du rayon du cône), la courbure est significative. Ainsi, pour une même longueur de diffusion (largeur de l'anneau ou rayon du disque), le rapport "surface" d'alimentation sur "volume" du réacteur-gel est plus important dans le cas du disque que dans celui de l'anneau. Cet effet a pour conséquence d'augmenter la stabilité de l'état F dans le cas du cône.
- **le passage de 2 à 3 dimensions spatiales.** Dans le cas du cylindre et du cône, la diffusion des espèces est possible dans les 3 directions de l'espace, alors qu'elle est confinée à 2 dimensions dans le cas de l'anneau ou du disque. Le passage à la troisième dimension revient à coupler par diffusion un assemblage de disques (de même rayon pour le cylindre ou de rayons décroissants pour le cône).

a Géométrie cylindrique

La figure 4.5 compare le diagramme d'état 2D présenté au chapitre précédent (géométrie rectangulaire plane) et un diagramme 3D réalisé en géométrie cylindrique. Remarquons ici l'existence d'un léger décalage des domaines d'existence des états entre les deux géométries (2D ruban rectangulaire et 3D cylindrique). Les domaines de bistabilité et d'excitabilité du système 2D s'étendent vers de plus petites épaisseurs de gel et vers de plus grandes valeurs du paramètre $[\text{OH}^-]_0$ par rapport à ceux obtenus dans le système 3D. Ce qu'il faut retenir de ces calculs comparatifs, c'est qu'à valeurs de R et de l identiques, les valeurs limites d'existence des différents états diffèrent peu en fonction de $[\text{OH}^-]_0$ et

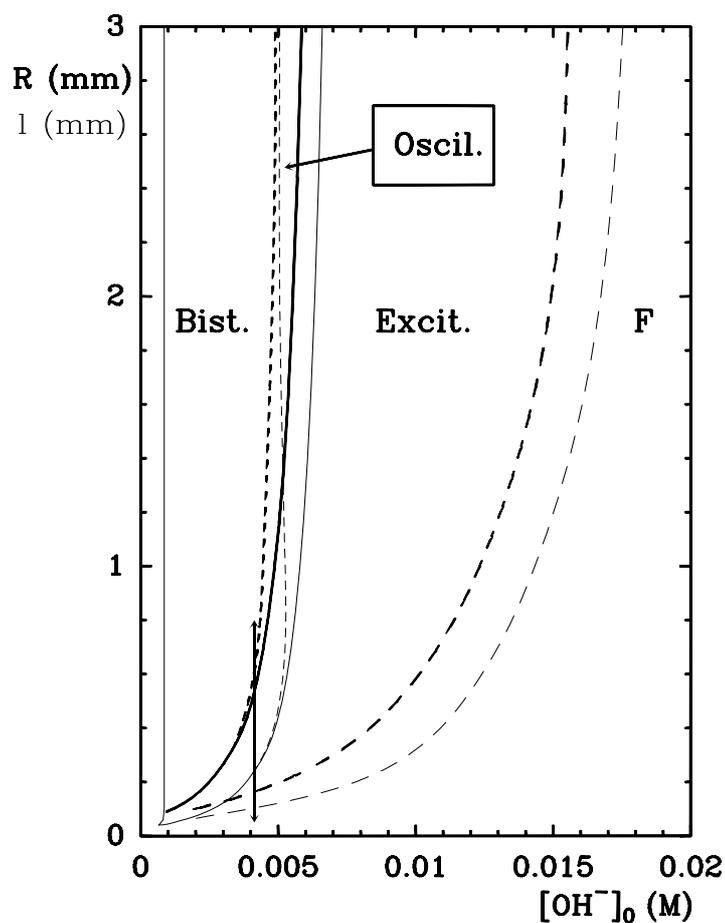


FIG. 4.5 – Comparaison des diagrammes d'état 2D (ruban rectangulaire; traits fins) et 3D (cylindre; traits épais). Les courbes en traits pleins indiquent les limites simulées des domaines de bistabilité. Courbes en petits pointillés : limites des domaines oscillants. Courbes en grands tirets : limites des domaines excitables [60].

que l'on peut raisonnablement comparer les résultats obtenus en géométrie rectangulaire (donc de l'anneau plat des expériences) avec ceux obtenus dans des cylindres ou des cônes à condition que le rayon de courbure ne soit pas trop petit ($R > 0,1\text{mm}$).

b Géométrie conique

Boissonade et Strier ont également effectué des simulations numériques en géométrie conique. La figure 4.6 présente la simulation de l'évolution de la concentration en protons dans une coupe du cône pendant une période dans le régime des ondes entretenues de grande amplitude. Ces simulations ont permis de montrer que les valeurs des limites des différents états observés dans la hauteur du cône concordent bien avec celles du diagramme réalisé en coordonnées cylindriques. Ceci contredit certaines suppositions faites avant les

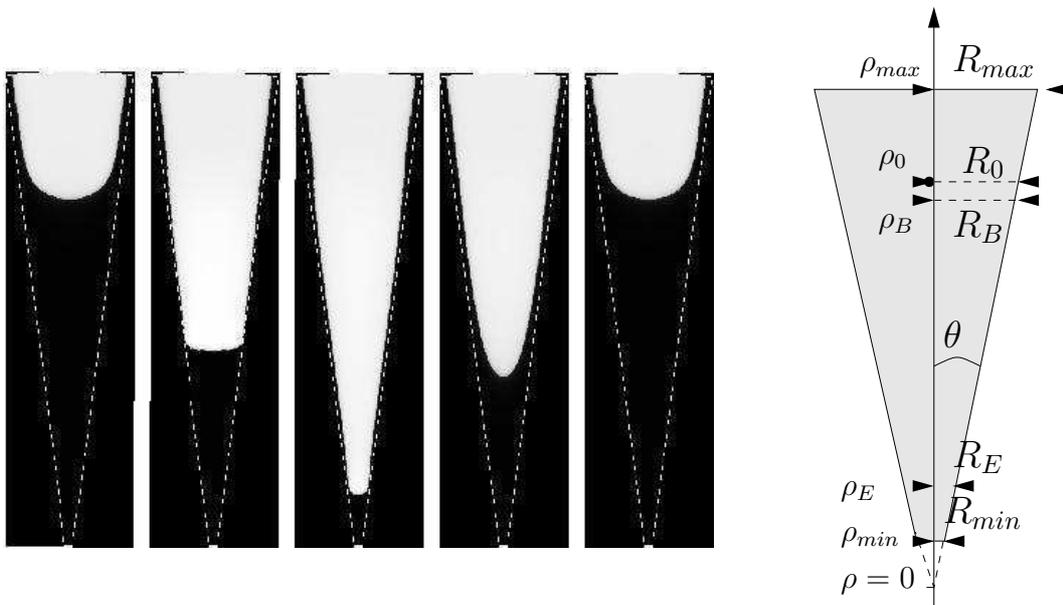


FIG. 4.6 – Evolution de $[H^+]$ dans une coupe axiale du cône durant une période dans le régime d'ondes entretenues. Les paramètres du système sont ceux indiqués par la double flèche du diagramme de la figure 4.5 : $[OH^-]_0 = 4,133 \times 10^{-3} M$, $\theta_0 = 0,125$, $\rho_{min} = 0,4mm$, $\rho_{max} = 6,4mm$. Le paramètre ρ correspond à la distance mesurée à partir de la pointe du cône (voir schéma de droite) avec $\rho = \frac{R}{\theta}$ pour de petits angles au sommet. Les zones en gris clair et en noir correspondent respectivement aux zones acides et basiques dans le cône. Les lignes blanches pointillées indiquent les bords du cône. Les temps sont pris du début à la fin d'une période. De gauche à droite : 0s ; 20s ; 32s ; 50s ; 246s [60].

simulations (observations expérimentales) concernant la position réelle de la limite spatiale de disparition des ondes entretenues (R_p) [61]. Les ondes ne disparaissent pas, comme on pourrait s'y attendre, du fait de l'élan diffusif, en deçà du rayon R_E , mais quasiment exactement à la valeur seuil obtenue en absence de gradient géométrique. La figure 4.7 montre que l'amplitude de $[H^+]$ diminue lorsque l'onde se rapproche de R_E . En ce qui concerne la limite de départ des ondes, les simulations montrent que celles-ci commencent au niveau des valeurs de rayon correspondant au début de l'instabilité oscillante de l'état FT dans le cylindre et non à la limite d'existence de l'état FT.

On peut enfin noter, malgré le peu de points relevés expérimentalement pour le cône (figure 4.4), un bon accord entre l'expérience et les simulations numériques effectuées en géométrie cylindrique. Les limites observées, par exemple, sur le gel conique au paramètre $[OH^-]_0 = 0,0045M$ concordent relativement bien avec les valeurs calculées du diagramme de la figure 4.5.

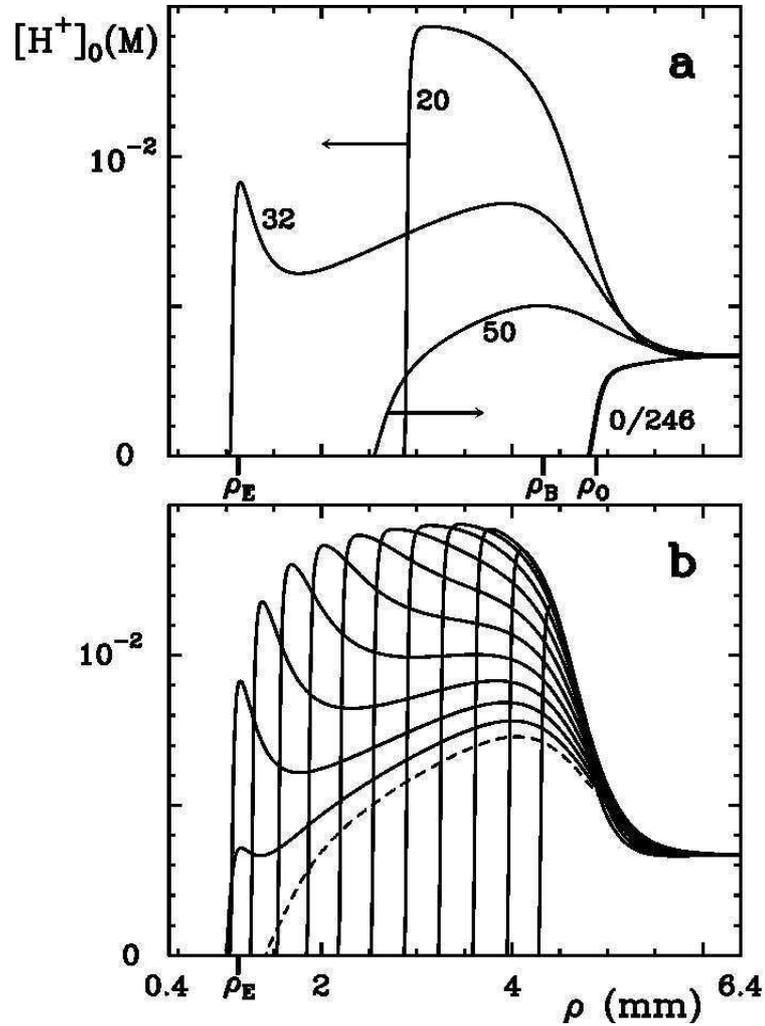


FIG. 4.7 – Evolution temporelle du profil de $[H^+]$ le long de l'axe du cône durant une période dans le régime des ondes entretenues. En abscisse est porté la distance à la pointe du cône ρ . Les paramètres de simulation utilisés sont les mêmes que ceux de la figure 4.6. (a) Période complète entre deux ondes consécutives : les profils de $[H^+]$ sont indexés dans le temps. Les flèches indiquent la direction du déplacement du front. Les indices ρ_E , ρ_B , et ρ_0 correspondent respectivement à la limite d'excitabilité, à la limite de bistabilité et à la limite des oscillations du diagramme de la figure 4.5. (b) Présentation plus détaillée de l'évolution des profils de $[H^+]$. Courbes espacées de 2s entre $t = 12$ s et $t = 36$ s. Le front se déplace de droite à gauche, à l'exception de la dernière courbe en pointillés (à $t = 36$ s) [60].

4.3.4 Conclusion

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces travaux effectués en géométrie conique. L'accord des différents résultats expérimentaux obtenus au sein du cône de gel avec les simulations numériques témoignent du bon fonctionnement de ce nouveau type de réacteur spatial. Ces expériences nous ont aussi permis de tester un dispositif expérimental qui a aidé au développement de celui qui sera systématiquement utilisé pour les études de structures chimio-mécaniques.

En dehors des aspects matériels, l'utilisation du cône comme support réactionnel tridimensionnel s'est révélée être un bon moyen d'étudier, pour des conditions d'alimentation constante, les effets de taille dans le système CT. Ainsi, nous avons vu que le gradient d'épaisseur le long de l'axe permettait de faire coexister spatialement plusieurs états et que le couplage diffusif entre ces états pouvait donner naissance, dans certaines conditions, à des trains d'ondes entretenus.

Pour finir, le cône nous a permis de vérifier expérimentalement l'existence des caractères bistable et excitable de cette réaction jusqu'à de petites tailles de gel, inaccessibles en géométrie anneau.

Chapitre 5

Etude du couplage de la réaction CT avec un gel chimio-sensible

Dans toutes les études effectuées jusqu'à maintenant sur la réaction CT, aucune interaction n'a lieu entre la réaction chimique et le gel. Tant pour les études en réacteur ouvert qu'en réacteur fermé, les hydrogels ont été sélectionnés pour leur inertie chimique (résistance aux processus d'oxydo-réduction) et leur inertie mécanique (insensibilité du réseau aux variations de la composition chimique de la solution) de façon à se limiter aux simples instabilités de réaction-diffusion.

Dans ce chapitre, nous allons étudier les phénomènes résultant de l'interaction des processus de réaction-diffusion de la réaction CT avec les déformations géométriques d'un support de réaction sensible aux variations de la composition chimique. Ces supports sont des gels dits chimio-stimulables.

Nous verrons dans un premier temps sur quels critères physico-chimiques le gel stimuable utilisé comme support a été choisi. Nous analyserons et discuterons ensuite des différentes structures morphologiques, stationnaires et dynamiques, obtenues par ce "couplage chimio-mécanique".

5.1 Choix du système déformable

5.1.1 Sélection du gel de P(NIPAAm-co-AAc)

Pour étudier le couplage de la réaction-diffusion avec la déformation mécanique d'un support poreux, nous avons choisi d'utiliser des gels pH-sensibles. Parmi les matériaux stimulables introduits au chapitre 1, les gels sont ceux, en effet, qui donnent les plus grandes variations de volume. Nous avons choisi d'utiliser des gels de copolymères à

base de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) - $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CONHCH}(\text{CH}_3)_2))$ - et de poly(acide acrylique) (PAAc)- $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH}))$ - car ce sont des gels pH-stimulables largement décrits dans la littérature. Leur pKa, de l'ordre de 4,2, est bien adapté aux variations de pH de la réaction CT ($\text{pH}\approx 2$ à $\text{pH}\approx 10$).

5.1.2 Caractéristiques du gel de P(NIPAAm-co-AAc)

Dans ce gel de copolymère, la sensibilité au pH est apportée par le monomère d'acide acrylique (AAc). Suivant le pH du milieu réactionnel les fonctions carboxyliques des motifs AAc sont protonées ($-\text{COOH}$) ou non ($-\text{COO}^-$). Le PNIPAAm est un polymère qui, en plus de sa sensibilité aux variations de température, permet de donner au gel une meilleure tenue mécanique que celle d'un gel de PAAc pur. Le contrôle du rapport des concentrations de ces deux monomères (AAc et NIPAAm) permet d'avoir un gel plus ou moins chargé et par conséquent de moduler certaines de ces propriétés physico-chimiques.

Plusieurs forces entrent en compétition dans un tel gel. Les forces attractives responsables de l'effondrement du réseau regroupent les interactions hydrophobes, l'élasticité du réseau interconnecté, les forces de Van der Waals ainsi que les liaisons de type hydrogène. Le gonflement du gel est, quant à lui, provoqué par des forces répulsives telles que les forces électrostatiques des charges sur le réseau ainsi que la pression osmotique du réseau et des contre-ions.

Nous allons voir plus en détail la contribution de chacune de ces forces lors de l'effondrement ou lors du gonflement du gel sous l'effet des variations de pH ou de température.

a Effet du pH

Les variations du pH ont pour conséquence de modifier la charge des fonctions carboxyliques des motifs AAc du réseau. En milieu basique ces dernières sont sous la forme déprotonée (carboxylate). Dans ces conditions (figure 5.1(a)), le gonflement du gel est régi par des répulsions électrostatiques entre les oxanions et surtout par la pression osmotique due à la différence de concentration en contre-ions existant entre l'intérieur et l'extérieur du gel [62]

Lorsqu'au contraire le gel se trouve dans un environnement acide, les fonctions acryliques sont sous la forme protonée et le réseau du gel n'est plus chargé. La pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur diminue (figure 5.1(b)). De plus, des interactions de type hydrogène entre les groupements CO et OH des fonctions carboxyliques et de type hydrophobe entre les groupements isopropyles des motifs NIPAAm, apparaissent et favorisent cet effondrement.

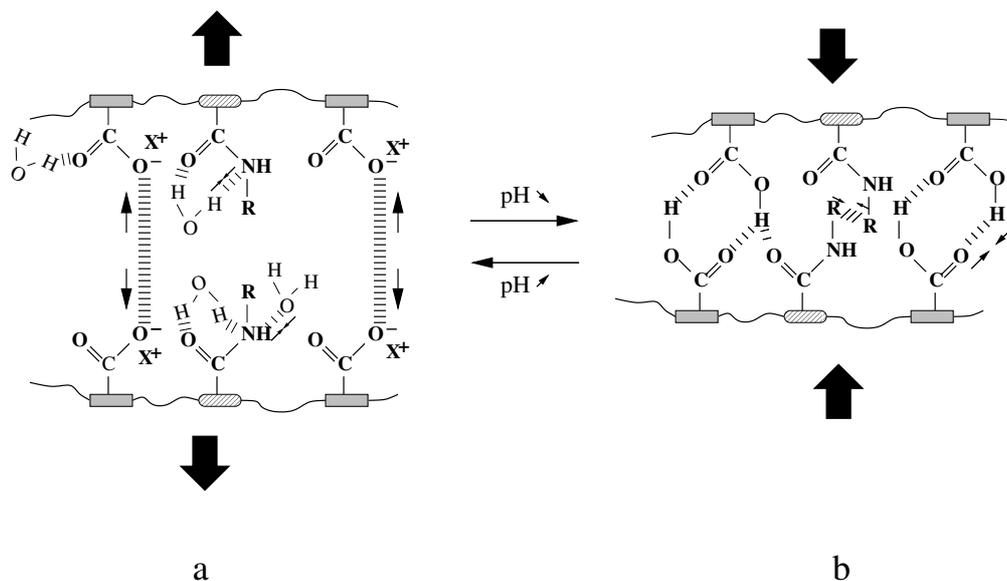


FIG. 5.1 – Représentation schématique des principales forces attractives et répulsives intervenant dans un gel de poly(NIPAAm-co-AAc) lors des variations de pH. En milieu basique (a), les répulsions électrostatiques entre les oxanions et surtout, la pression osmotique exercée par les contre-ions X^+ entraînent le gonflement du gel. En milieu acide (b), le gel n'est plus chargé et la pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur est quasiment nulle. Le gel est dégonflé. Des interactions de type "hydrogène" favorisent cet effondrement.

b Effet de la température

Le PNIPAAm est un polymère thermosensible avec une température critique inférieure de solubilité dans l'eau (LCST, pour "Lower Critical Solution Temperature") d'environ 32°C [63, 64]. Au-dessus de cette température, les chaînes de PNIPAAm n'ont plus d'affinité avec l'eau et précipitent [65]. Lorsque ces chaînes se trouvent sous la forme d'un réseau, cette précipitation se traduit par l'effondrement du réseau, la ségrégation de microdomaines et l'apparition d'une turbidité [66, 67]. En dessous de 32°C , les chaînes de PNIPAAm s'hydratent, et le gel gonfle et devient totalement clair. Lorsqu'il est associé au PAAc (polymère hydrophile), la LCST du gel correspondant augmente. Plus la proportion en PAAc augmente, plus l'hydrophobie du réseau diminue et plus la solvation des chaînes est favorisée [68, 69].

La figure 5.2 représente schématiquement les principales forces intervenant dans un gel de poly(NIPAAm-co-AAc) lorsqu'on augmente et que l'on diminue la température du milieu. Nous considérons le milieu acide ($\text{pH} < \text{pK}_{a_{\text{gel}}}$). L'effondrement est ici, contrairement au cas de la figure 5.1, essentiellement induit par les interactions attractives de type hy-

drophobe entre les groupements isopropyles des motifs de NIPAAm. Notons qu'en milieu basique, la présence des groupements carboxylates provenant des monomères acryliques s'oppose à l'effondrement du réseau [70].

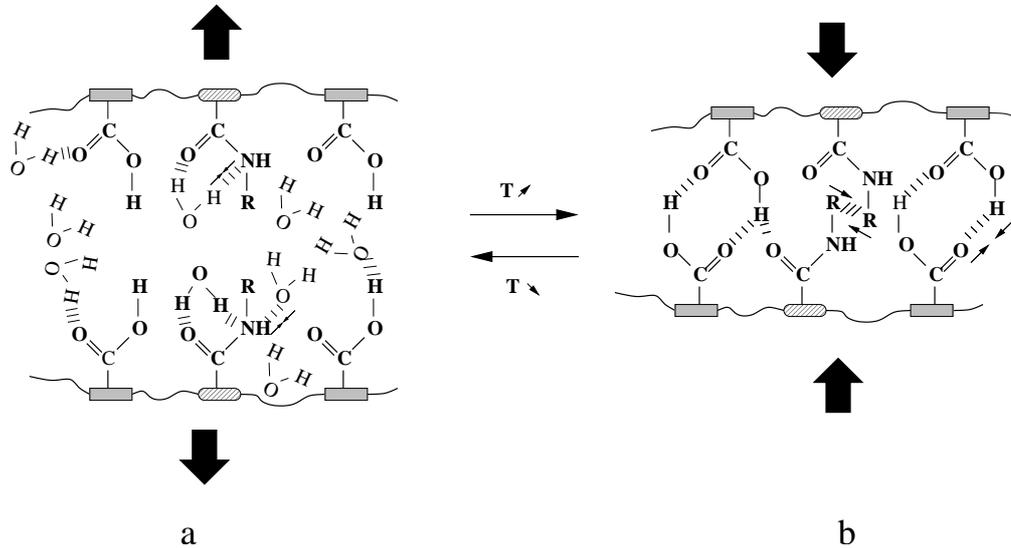


FIG. 5.2 – Représentation schématique des principales forces attractives et répulsives intervenant dans un gel de poly(NIPAAm-co-AAc) lors des variations de température. A basse température (a), les chaînes de polymères sont solvatées par des molécules d'eau structurées ce qui leur confère un caractère hydrophile ; le gel est gonflé et clair. A haute température (b) ($T > LCST$), les molécules d'eau structurées autour du polymère perdent leur organisation pour gagner en entropie et le polymère prend un caractère hydrophobe. Une ségrégation de microdomaines apparaît. Le gel est effondré et turbide.

c Utilisation de la turbidité

Nous avons vu lors de l'étude de la réaction CT en géométrie conique que l'utilisation du colorant "rouge de méthyle" comme indicateur acido-basique provoquait dans certaines conditions des problèmes de reproductibilité liés à sa précipitation à l'interface du gel et du CSTR. Par ailleurs, les autres indicateurs de pH possédant des caractéristiques de zone de virage et de couleur appropriées ne résistent pas à l'action oxydante des espèces mises en œuvre dans la réaction. Dans le cas du gel de copolymère PNIPAAm/PAAc, à la fois sensible au pH et à la température, l'apparition d'une turbidité en milieu acide peut être utilisée comme indicateur visuel de l'état chimique de la réaction à l'intérieur du gel. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, la température correspondant à la précipitation du gel dépend de la balance hydrophile/hydrophobe du réseau. Plus la proportion de PAAc est grande, plus cette température est élevée. Il est donc possible de

concevoir un gel qui, si l'on opère à une température constante légèrement supérieure à la LCST du PNIPAAm dans le gel de poly(NIPAAm-co-AAc), pourra être gonflé et clair en milieu basique, et effondré et turbide en milieu acide. La figure 5.3 représente le cliché de deux morceaux d'un même gel de poly(NIPAAm-co-AAc) à une température supérieure à la LCST du gel ; l'un de ces morceaux se trouve en milieu acide, le gel est effondré et turbide, l'autre est en milieu basique, le gel est gonflé et clair.



FIG. 5.3 – Cliché à température ($T \geq \text{LCST}_{\text{gel}}$) de deux morceaux d'un même gel de poly(NIPAAm-co-AAc) ; l'un est acide, effondré et turbide (en bas à gauche), l'autre est basique, gonflé et clair. Cette situation prévaut tant que la proportion d'AAc dans le gel n'est pas trop élevée.

5.2 Synthèse et caractérisation des gels à base de PNIPAAm et de PAAc

5.2.1 Protocole de synthèse

a Purification des réactifs

Les gels de P(NIPAAm-co-AAc) utilisés sont préparés par polymérisation radicalaire en milieu organique. Les monomères acide acrylique (AAc) et N-isopropylacrylamide (NIPAAm) sont polymérisés dans du dioxane (SDS) préalablement séché sur tamis moléculaire activé. L'acide acrylique (AVOCADO) est purifié par cryodistillation sur hydrure de calcium afin d'éliminer toute trace d'eau et d'éventuels oligomères. Le N-isopropylacrylamide (ACROS organics), comme le 2,2-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) (FLUKA) utilisé comme amorceur thermique, sont recristallisés respectivement dans le toluène et dans le méthanol. L'agent réticulant utilisé est le N,N'-méthylène bisacrylamide (MBA), (FLUKA). Ce dernier est employé sans purification supplémentaire.

b Mode opératoire

Les réactifs purifiés sont chacun introduits dans des “schlenks”, tirés sous vide (élimination des traces de solvant utilisé pour la recristallisation) à l’aide d’une rampe à vide, pesés (à sec), puis mélangés au solvant sous un courant d’azote. La préparation du mélange réactionnel ainsi que la polymérisation nécessitent des conditions d’atmosphère inerte. Les radicaux libres créés durant la polymérisation peuvent, en effet, réagir avec le dioxygène ou encore avec les traces d’eau présentes dans l’air, et entraîner des problèmes de reproductibilité d’une synthèse à l’autre. Notons que la solubilité des réactifs dans le dioxane est relativement bonne, à l’exception du MBA qui nécessite d’être vigoureusement agité dans le solvant durant une vingtaine de minutes.

Le mélange monomères/amorceur solubilisé dans le solvant est alors transvasé à l’aide d’une seringue dans des tubes en silicone de diamètre interne allant de 0,5 à 2mm et de longueur environ 30mm. Ce transfert est fait sous une cloche d’azote afin d’éviter le plus possible d’introduire dans le mélange réactionnel des “agents de transfert” (dioxygène de l’air et autre). Ces moules en silicone sont placés verticalement dans un pillulier et leur remplissage se fait par capillarité afin d’éviter la formation de bulles d’air. Le pillulier est ensuite fermé hermétiquement puis placé dans un flacon fermé rempli d’eau, qui est lui-même introduit dans un four. La polymérisation (gélification) dure 24h à 75°C.

Le tableau 5.1 répertorie la composition des mélanges de monomères pour la synthèse des gels utilisés par la suite. Remarquons que le pourcentage massique du mélange de monomères dans la solution réactive initiale (“pré-gel”) est quasiment constant ($\approx 35\%$). Seule la proportion molaire d’acide acrylique par rapport à la concentration molaire totale de monomères varie (de 0,4 à 11,7%).

Notons qu’avant l’utilisation de ce mode de synthèse en milieu organique, des essais ont été faits en milieu aqueux. Les gels obtenus se sont révélés beaucoup plus fragiles et cassants. Nous verrons plus loin, lors des études de couplage chimio-mécanique en milieu ouvert, que ces gels subissent de fortes contraintes mécaniques provoquées par des gonflements et des contractions répétés. Nous avons préféré travailler exclusivement avec des gels synthétisés en milieu organique plus élastiques et “vieillissant” moins vite.

5.2.2 Protocole de lavage

Une fois la polymérisation terminée, les gels sont délicatement démoulés des tubes de silicone puis lavés dans des solutions de méthanol (MeOH) et d’eau. Les gels sont laissés durant 24h successivement dans chacune des compositions suivantes : MeOH pur puis MeOH/eau (75/25, 50/50, et 25/75 en volume). Ils sont ensuite stockés dans de l’eau

Gel	Réactifs (synthèse)		[monomères] (en mol.l ⁻¹)	% massique monomères	% molaire AAc
	NIPAAm (en g)	AAc (en ml)			
G16	3,486	0,11	4,7	34,2	4,9
G17	3,644	0,11	4,9	35,2	5
G18					
G19					
G20	3,390	0,24	5,2	34,5	9,6
G22	3,560	0,11	4,7	34,7	4,8
G23	3,684	0,01	4,7	34,5	0,4
G23m	3,740	0,11	4,9	35,7	4,6
G24	3,684	0,09	4,8	35,3	3,8
G26	3,848	0,24	5,3	37,2	9,3
G27	3,772	0,3	5,4	37,1	11,7
G29	3,840	0,11	5,1	36,3	4,5

TAB. 5.1 – Composition des mélanges de monomères pour la synthèse des gels de *P(NIPAAm-co-AAc)*. Chacune des synthèses est réalisée dans 7ml de Dioxane. Les quantités de réticulant (MBA) et d’amorceur (AIBN) sont respectivement de 0,045g et 0,012g pour chaque synthèse.

distillée et mis au réfrigérateur afin de ralentir le plus possible l’hydrolyse des fonctions amides. Une petite quantité de chloroforme (1% en volume) introduite dans les flacons de stockage permet d’éviter le développement de bactéries.

5.2.3 Caractérisation des gels

Les gels synthétisés sont systématiquement caractérisés. Nous allons voir dans les paragraphes qui suivent les méthodes employées pour déterminer le taux de charges (teneur en motif AAc) ainsi que le taux de gonflement de ces gels.

a Détermination du taux de charge des gels par dosage conductimétrique

Protocole de dosage par conductimétrie

Les gels synthétisés et lavés sont préalablement séchés à l’étuve durant 24h à 75°C. Ils sont ensuite finement broyés puis pesés. Une petite quantité de gel sec de masse “m” est alors introduite dans un excès de soude de concentration connue. La méthode utilisée consiste à doser en retour les fonctions carboxylates du réseau de polymère poly(NIPAAm-co-AAc) à l’aide d’un acide fort (HCl) (voir figure 5.4).

Rappelons que la conductimétrie est une méthode qui repose sur la mesure de la résistance électrique d'une solution ionique. Certaines précautions sont à prendre lorsque nous relevons la valeur de la conductivité. De petits morceaux de gel ont en effet tendance à s'adsorber sur les deux plaquettes de platine de la sonde et à modifier la mesure. Après chaque ajout d'HCl, la solution contenant les morceaux de gel est agitée durant quelques minutes puis laissée à décanter ; on peut alors relever la conductivité du surnageant.

La conductivité totale de la solution (σ_t) est égale à la somme des conductivités des ions i présents dans la solution.

$$\sigma_t = \sum \sigma_i \quad (5.1)$$

avec

$$\sigma_i = \lambda_i^\circ \times C_i \quad (5.2)$$

où λ_i° et C_i correspondent respectivement à la "conductivité molaire limite" et à la concentration de l'ion i .

Avant l'ajout d'HCl, la conductivité totale de la solution est donnée par la somme des conductivités ioniques suivantes :

$$\sigma_t = \sigma_{OH^-} + \sigma_{Na^+} + \sigma_{RCOO^-} \quad (5.3)$$

où σ_{RCOO^-} est la conductivité des fonctions carboxyliques du réseau de poly(NIPAAm-co-AAc). La contribution de cette conductivité à la conductivité totale de la solution est négligeable. En effet, les morceaux de gels décanter, et d'autre part, les fonctions carboxyliques sont fixées au réseau donc essentiellement immobiles.

La figure 5.5 présente à titre d'exemple la courbe de dosage du gel G18. Deux ruptures de pente apparaissent aux volumes d'acide chlorhydrique versés V_1 et V_2 .

Analysons chacune de ces portions de courbe :

- La baisse de conductivité observée dans la première portion de courbe ("1" sur le diagramme 5.5) correspond à la neutralisation des ions hydroxydes par les ions hydroniums. La conductivité totale σ_t est donnée par la somme des conductivités suivantes :

$$\sigma_t = \sigma_{OH^-} + \sigma_{Na^+} + \sigma_{R-COO^-} + \sigma_{Cl^-} \quad (5.4)$$

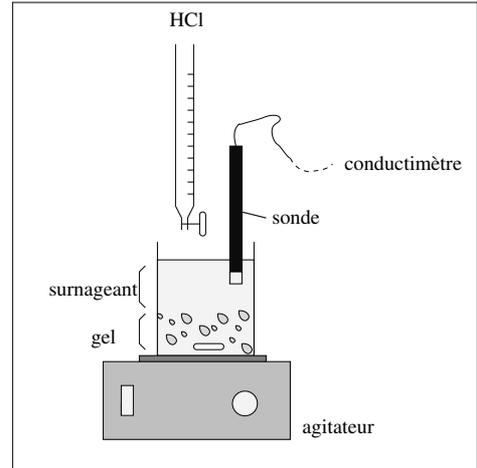


FIG. 5.4 – Montage du dosage conductimétrique des gels de poly(NIPAAm-co-AAc).

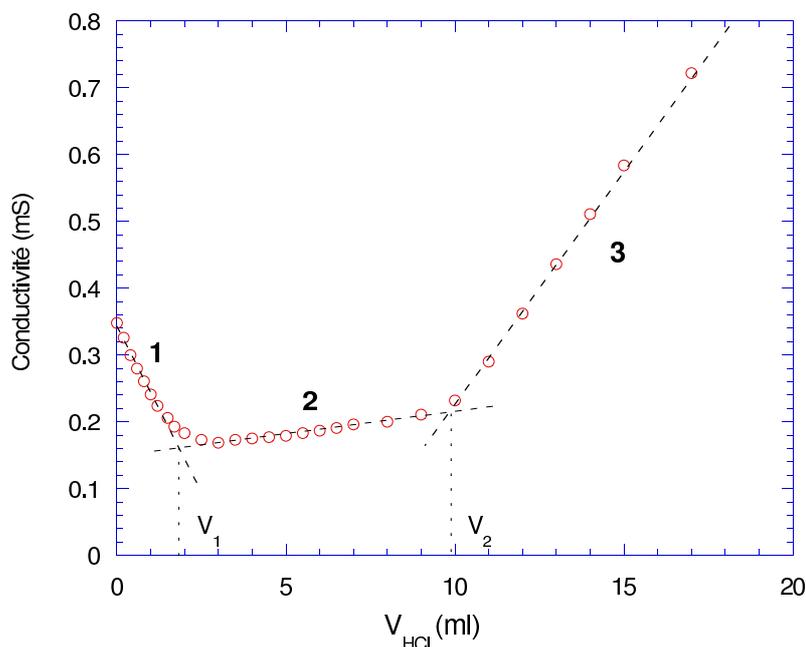


FIG. 5.5 – Dosage en retour du gel G18 par conductimétrie. La quantité de fonctions acryliques dosées est donnée par la différence des volumes $V_2 - V_1$. Conditions expérimentales : $[HCl]=10^{-2}M$, $[NaOH]=2.10^{-3}M$, $V_{NaOH} = 50ml$, $m(gel\ sec)=50mg$.

La conductivité σ_{OH^-} diminue au fur et à mesure que V_{HCl} versé augmente. La valeur de $\lambda^{\circ}_{OH^-}$ étant nettement plus grande que celle de $\lambda^{\circ}_{Cl^-}$, la conductivité totale diminue.

- Dans la deuxième portion de courbe (2), la totalité des ions OH^- a été protonée et ce sont les fonctions carboxylates $RCOO^-$ (base faible) qui sont désormais neutralisées. La conductivité totale devient :

$$\sigma_t = \sigma_{Na^+} + \sigma_{R-COO^-} + \sigma_{Cl^-} \quad (5.5)$$

La faible contribution des ions $RCOO^-$ à la conductivité diminue, tandis que celle des ions Cl^- augmente avec l'ajout de HCl . La pente de la courbe est légèrement positive car $\lambda^{\circ}_{Cl^-} \geq \lambda^{\circ}_{RCOO^-} \approx 0$

- Enfin, dans la dernière portion de courbe (3), toutes les bases du milieu sont neutralisées et l'augmentation brutale de la conductivité correspond à la contribution des protons maintenus en excès. Au-delà du volume d'équivalence V_2 , σ_{H^+} et σ_{Cl^-} augmentent et la conductivité totale est donnée par :

$$\sigma_t = \sigma_{Na^+} + \sigma_{Cl^-} + \sigma_{H^+} \quad (5.6)$$

Ce sont les deux volumes V_1 et V_2 correspondant respectivement aux équivalences de neutralisation de l'ion OH^- et des fonctions COO^- qui nous permettent de déterminer la quantité de sites acides n_{AAc} présente dans la masse m de gel sec introduite dans la solution de soude.

$$n_{\text{AAc}} = (V_2 - V_1) \times C_{\text{HCl}} \quad (5.7)$$

où C_{HCl} est la concentration de la solution d'acide chlorhydrique versée.

Le pourcentage molaire d'acide acrylique (%AAc) présent dans le réseau est alors donné par la relation :

$$\%AAc = \frac{n_{\text{AAc}}}{n_{\text{AAc}} + n_{\text{NIPAAm}}} \quad (5.8)$$

avec

$$n_{\text{NIPAAm}} = \frac{m - M_{\text{AAc}} \times n_{\text{AAc}}}{M_{\text{NIPAAm}}} \quad (5.9)$$

où M_{AAc} et M_{NIPAAm} sont les masses molaires des monomères respectifs AAc et NIPAAm.

En supposant la densité du gel à l'état gonflé égale à celle de l'eau, nous pouvons remonter facilement à la concentration en sites acides à l'intérieur des gels gonflés d'eau ($[\text{AAc}]_g$). La connaissance du rapport de masse R entre la masse d'un morceau de gel gonflé (m_g) et celle d'un même morceau de gel déshydraté (m_s) nous permet de déterminer la masse de gel gonflé correspondant à la quantité de gel sec dosé par conductimétrie.

$$R = \frac{m_g}{m_s} = \frac{d_g \times V}{m_s} = \frac{V}{m_s} \quad (5.10)$$

où d_g et V sont respectivement la densité ($d_g \approx d_{\text{eau}} \approx 1$) et le volume du gel à l'état gonflé.

On a alors :

$$[\text{AAc}]_g = \frac{n_{\text{AAc}}}{R \times m} \quad (5.11)$$

Résultats des dosages

Le tableau 5.2 donne la valeur des pourcentages molaires d'acide acrylique de quelques gels déterminés par dosage conductimétrique.

Gel	%AAc molaire synthèse	%AAc molaire dosé
G16	4,9	11
G17	5	17
G18	5	17
G20	9,6	21
G22	5	14
G23m	4,6	15
G24	3,8	15
G29	4,5	14

TAB. 5.2 – Tableau récapitulatif des pourcentages molaires d’acide acrylique de quelques gels dosés par conductimétrie. La colonne de droite rappelle les valeurs du pourcentage molaire d’acide acrylique présent dans le mélange de synthèse (cf. tableau 5.1). Ces dosages sont effectués moins de 5 jours après la fin du protocole de lavage des gels.

Plusieurs remarques peuvent être faites à l’issue de ces dosages : d’une part les pourcentages molaires d’AAc dosés sont nettement supérieurs à ceux des mélanges de réactifs avant la synthèse, d’autre part, d’une synthèse à l’autre, à partir de quantités initiales identiques en réactifs, on observe quelques différences. Le fort décalage “%AAc_{synt.}/%AAc_{dos.}” peut en partie s’expliquer par la différence de réactivité des monomères AAc et NIPAAm. Dans la littérature, les gels de copolymère à base de PNIPAAm et de PAAc obtenus par synthèse organique montrent, en effet, un décalage vers des pourcentages plus élevés en co-PAAc. Yoo et ses collaborateurs [69] obtiennent par exemple par voie radicalaire en milieu organique des gels environ 5% plus chargés en AAc (dans une gamme de pourcentage en AAc entre 10 et 40%). La présence d’impuretés dans le mélange réactionnel de synthèse peut être à l’origine de la légère non-reproductibilité des taux d’AAc dans les gels. L’eau ou le dioxygène de l’air peuvent, par exemple, être à l’origine de réactions parasites lors de la polymérisation. Toutes les précautions sont prises durant la purification des réactifs ainsi que durant le mélange de ces derniers, mais lors du transfert de ce mélange dans les tubes en silicone (cf. paragraphe b), de tels “polluants” peuvent être introduits. D’autres impuretés, également sources de réactions parasites, peuvent provenir des tubes en silicone utilisés (sans purification) comme moules.

Dégradation des gels

Malgré le fait que les gels soient stockés dans un réfrigérateur ($\approx 7^\circ\text{C}$), ils subissent une dégradation non négligeable. Le dosage à différents intervalles de temps de ces gels stockés dans de l'eau à 7°C révèle une augmentation du taux de charges. Certains gels, comme les gels G17 et G18 peuvent, en effet, voir leur taux d'AAc doubler en quelques mois. La figure 5.6 représente, à titre d'exemple, la cinétique de dégradation du gel G29 dans l'eau à basse température. On remarque une augmentation régulière de la mesure du taux de fonctions acides au cours du temps. Tout laisse à penser qu'une hydrolyse des fonctions amides du PNIPAAm en fonctions carboxyliques a lieu.

Pour chacune des expériences présentées par la suite (détermination du taux de gonflement ou étude en réacteur ouvert), la valeur du taux d'AAc dosée par conductimétrie ainsi que "l'âge" du gel sont précisés.

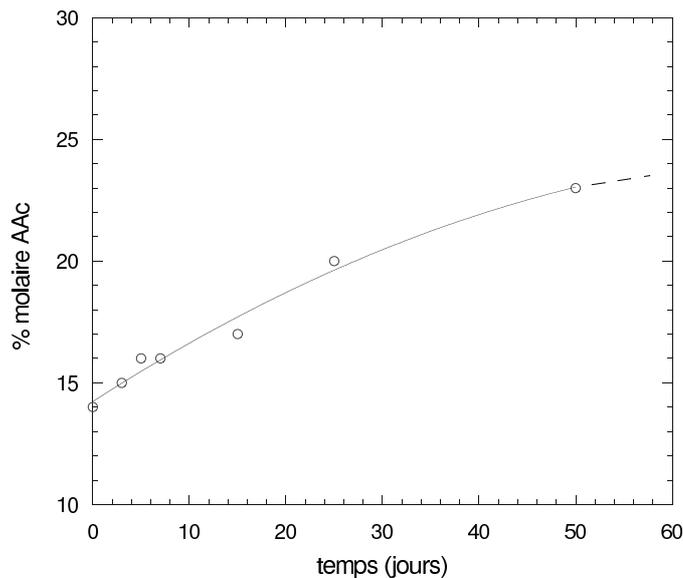


FIG. 5.6 – Evolution en fonction du temps du pourcentage d'AAc dans le gel G29 stocké dans de l'eau à $T \approx 10^\circ\text{C}$.

b Détermination du taux de gonflement

Les gels lavés (imbibés d'eau à température ambiante) sont dans un premier temps découpés suivant la perpendiculaire à l'axe du cylindre en plusieurs pièces d'une dizaine de millimètres de longueur (L_0). Ils sont ensuite immergés durant 3 jours dans des flacons contenant des solutions dont le pH varie de pH=2 à pH=11. La longueur L_0 du gel gonflé à température ambiante sert de référence pour déterminer le taux de gonflement. Les

solutions acido-basiques sont préparées en utilisant des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Une quantité appropriée de chlorure de sodium est ajoutée à ces solutions de façon à ce que la force ionique totale soit la même dans les conditions à pH basique et à pH acide. Les taux de gonflement des gels de polyélectrolyte sont, en effet, fonctions de la force ionique.

Les concentrations des réactifs chlorite et tétrathionate utilisées, par la suite, sont identiques à celles utilisées lors de l'étude de la réaction CT en géométrie conique (voir chapitre 4). Dans ces conditions, la concentration en cations dans la solution est de l'ordre de $3 \times 10^{-2} \text{M}$ ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$) dans l'état initial et de $4 \times 10^{-2} \text{M}$ ($\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}^+$) dans l'état réagi. Des expériences réalisées sur le gel G24 ont montré qu'à des concentrations en NaCl comprises entre 10^{-1}M et 10^{-2}M , la variation de taux du gonflement de ce gel entre un milieu acide (pH=2) et un milieu basique (pH=10), est la même. Nous avons donc décidé d'ajuster chacune de ces solutions à une concentration totale en sel de 10^{-2}M .

Le pH des solutions est alors contrôlé puis réajusté si nécessaire toutes les 24h. Les fonctions carboxyliques tendent, en effet, à tamponner le milieu. Les flacons sont ensuite maintenus dans un bain thermostaté durant 4 à 5 heures. La longueur L des cylindres de gel est mesurée et le taux de gonflement est défini à partir du rapport L/L_0 .

Notons que, pour des raisons de reconnaissance pratique, les diamètres de référence (d_s) indiqués sur chacune des expériences réalisées par la suite (taux de gonflement, diagramme d'état ...) correspondent aux diamètres de synthèse des gels, autrement dit, au diamètre interne des moules cylindriques en silicone.

– Effet du pH

Lorsqu'on étudie les variations du volume des gels en fonction du pH de la solution aqueuse à concentration en sels et à température ($T > \text{LCST}$) constantes, on s'aperçoit que l'effondrement des gels en milieu acide s'accompagne d'une turbidité. La figure 5.7 présente, à titre d'exemple, la variation du taux de gonflement (L/L_0) du gel G29 en fonction du pH à 35°C . A pH basique (pH>8), le gel est gonflé et clair. Lorsque le pH est inférieur à 5, le gel est contracté et turbide. La transition de l'état gonflé et clair à l'état effondré et turbide se fait, pour l'ensemble des gels utilisés en réacteur, dans une gamme de pH comprise entre pH=5 et pH=7.

– Effet de la température

Le tableau 5.3 regroupe, pour quelques gels, les mesures du taux de gonflement (par rapport à la longueur initiale L_0 de découpe des échantillons) en solution acide

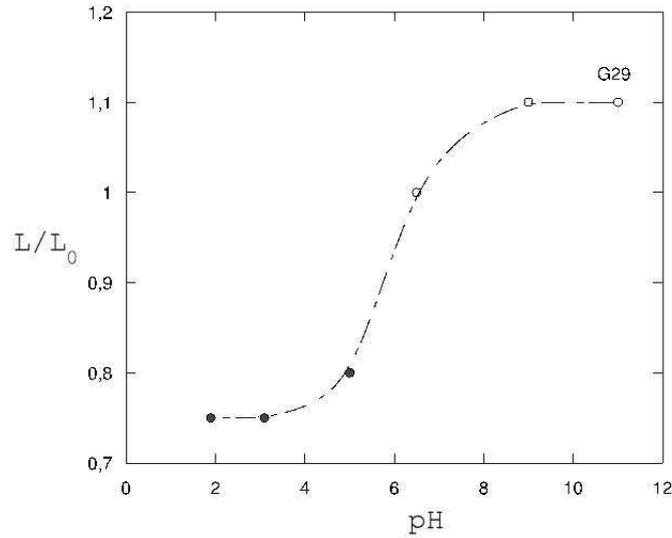


FIG. 5.7 – Variation du taux de gonflement L/L_0 du gel G29 (5 jours après synthèse) entre $pH=1,9$ et $pH=11$. Les symboles ● et ○ correspondent respectivement aux états turbide et clair du gel. Conditions expérimentales : $T=35^\circ C$, $[NaCl]=10^{-2}M$, $d_s = 1mm$, $L_0(H_2O, 22^\circ C) = 10mm$.

($pH=1,8$) et en solution basique ($pH=10,3$). Les mesures sont faites en présence de NaCl ($10^{-2}M$) et à différentes températures. On en déduit, aux différentes températures ($25^\circ C$, $30^\circ C$ et $35^\circ C$), le pourcentage relatif de contraction du gel entre la solution basique et acide ($(1 - \frac{L(pH_{1,8})}{L(pH_{10,3})}) \times 100$). on remarque, ici, l'importance du paramètre température sur la contraction relative du gel en fonction du pH. Pour chaque gel, les variations des taux de contraction, entre $25^\circ C$ et $35^\circ C$, sont relativement importantes, jusqu'à 30% pour le gel G17 (voir figure 5.8 et 5.3).

5.3 Etude du couplage de la réaction CT avec un gel de Poly(NIPAAm-co-AAc) en système ouvert

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'interaction de gel de poly(NIPAAm-co-AAc) avec la réaction CT en réacteur spatial ouvert. Avant de présenter et d'analyser les différents résultats expérimentaux obtenus, nous allons décrire le dispositif expérimental.

5.3.1 Réacteur et dispositif expérimental

Les gels de Poly(NIPAAm-co-AAc) caractérisés au paragraphe 5.2.3 sont sensibles aux variations de pH et de température. Nous avons vu que ces gels se dilatent ou s'effondrent

Gel	T(°C)	L/L ₀		Taux de contraction ($1 - \frac{L(pH=1,8)}{L(pH=10,3)}$) × 100	Age des gels
		pH _{1,8}	pH _{10,3}		
G16	25	-	-	-	5jours
	30	-	-	-	
	35	0,75	1,1	32%	
G17	25	0,8	1,06	20%	8mois (redosé :37%AAc)
	30	0,66	1,03	35%	
	35	0,5	1,3	50%	
G20	25	0,8	1,26	35%	5jours
	30	0,56	1,23	55%	
	35	0,53	1,23	57%	
G22	25	0,86	1,2	28%	4mois (non redosé)
	30	0,66	1,2	45%	
	35	0,6	1,16	48%	
G26	25	0,93	1,23	24%	5jours
	30	0,76	1,2	36%	
	35	0,66	1,16	43%	
G27	25	0,86	1,5	42%	5jours
	30	0,73	1,5	51%	
	35	0,66	1,5	56%	

TAB. 5.3 – Taux de gonflement (L/L_0) à $pH=1,8$ et $pH=10,3$ à différentes températures. Conditions expérimentales : $[NaCl]=10^{-2}M$, $d_s = 1mm$, $L_0 = 10mm$.

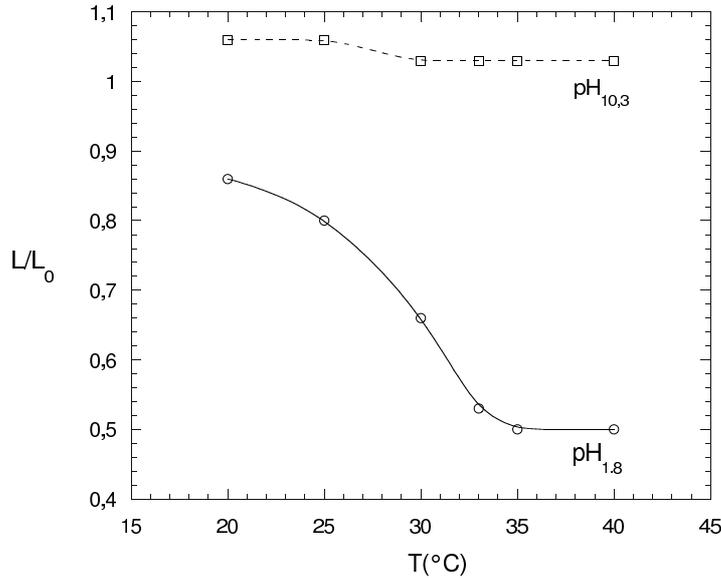


FIG. 5.8 – Variation du taux de gonflement (L/L_0) du gel G17 en fonction de la température, à $\text{pH}_{10,3}$ (□) et à $\text{pH}_{1,8}$ (○). Conditions expérimentales : $[\text{NaCl}] = 10^{-2} \text{M}$, $d_s = 1 \text{mm}$, $L_0 = 10 \text{mm}$.

en fonction des variations de pH et que l’effondrement s’accompagne d’une turbidité (pour $T > \text{LCST}$). Ce nouveau réacteur est conçu de façon à ce que l’on puisse à la fois suivre les déformations du gel et le développement des zones de turbidité à l’intérieur de celui-ci.

Deux techniques de visualisation sont utilisées en parallèle :

-i) Le gel peut être observé directement à travers les parois transparentes en Plexiglas du réacteur. Cela permet, comme pour l’observation du cône en présence de colorant (témoin des états réagi et non-réagi de la réaction), de distinguer les zones turbides des zones claires du gel, et donc de connaître l’état de la réaction à l’intérieur du gel.

-ii) On peut également observer le gel par une technique dite “d’ombroscopie”. Cette technique consiste à éclairer le gel à l’aide d’un faisceau de lumière parallèle et de projeter son “ombre” sur un écran. Cette “ombre” résulte de la diffractions du faisceau de lumière lorsque celui-ci traverse des zones présentant de fortes variations d’indice de réfraction. La technique permet de produire une image d’objets transparents difficiles à voir autrement. Les bords du gel immergé dans la solution ainsi que les gradients d’indice à l’intérieur du gel donnent naissance à des zones claires et sombres sur l’écran. Ces “ombres” ne sont toutefois pas des images directes du gel et ne donnent qu’une image qualitative des modifications morphologiques des cylindres de gel.

La figure 5.9 représente schématiquement ce réacteur. Sa géométrie est proche de celle utilisée précédemment pour le réacteur “cône” (cf. figure 4.1). Le volume (43ml) et le temps de recirculation (2s) des réactifs sont identiques. Le mode d’agitation du milieu ré-

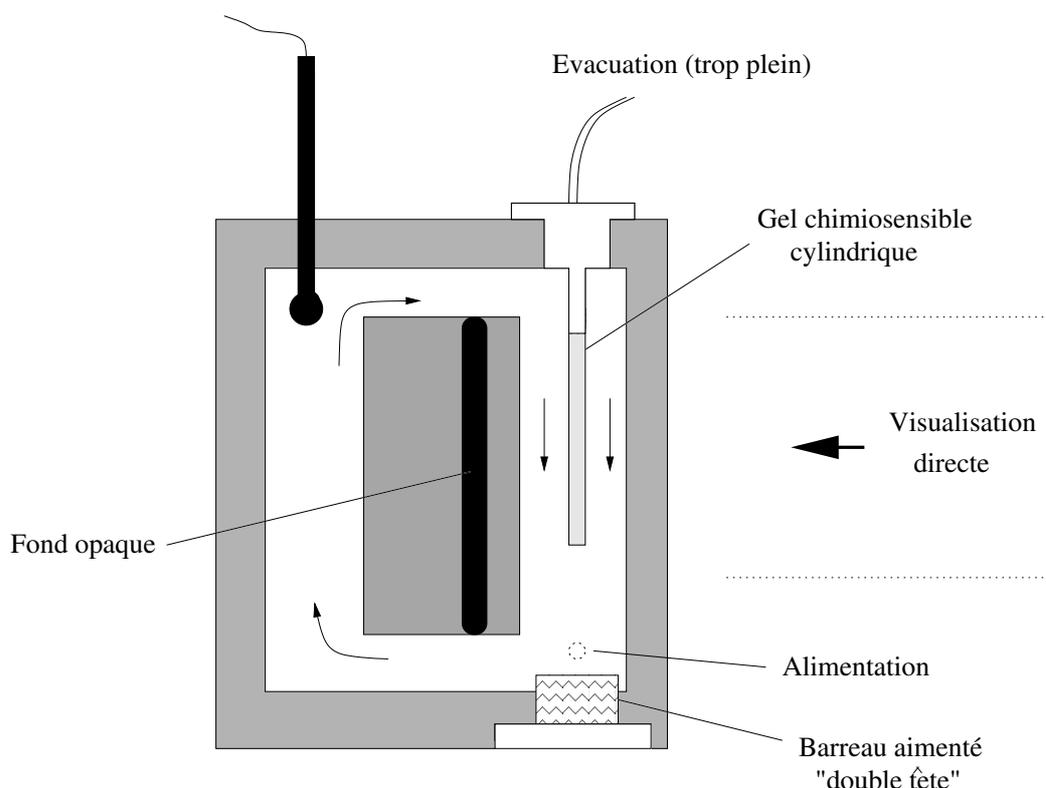


FIG. 5.9 – Représentation schématique du réacteur. Les parties correspondant à la projection de l'ombre du gel et à la thermostatation du mélange réactionnel ne sont pas représentées.

actionnel, l'alimentation ou encore la façon de maintenir le gel sont également les mêmes. Seuls la technique de visualisation du gel ainsi que le mode de thermostatation du réacteur ont été modifiés. Le réacteur est composé de deux cavités cylindriques verticales reliées entre elles. Le cylindre de gel, collé verticalement sur un bouchon en plexiglas, est suspendu dans la partie supérieure d'une des deux cavités. Au fond de cette cavité, un barreau aimanté ("rond double tête") permet d'homogénéiser le mélange réactionnel. De plus, sa position crée une forte recirculation qui maintient le gel cylindrique le plus verticalement possible dans un flux de réactifs rapidement renouvelé au niveau de sa surface. L'alimentation du réacteur se fait au niveau de ce barreau. L'autre cavité cylindrique est en contact avec un réservoir d'eau thermostatée (non visible sur le schéma). Entre ces deux cavités, une plaque noire sert de fond pour la visualisation directe. Elle permet de bien distinguer les zones turbides des zones transparentes du gel.

La figure 5.10 présente une vue d'ensemble du dispositif expérimental. Les caméras sont positionnées perpendiculairement à deux faces du réacteur. L'une des caméras est située dans l'axe du faisceau de lumière et permet de suivre l'ombre du gel, projetée sur un

mince écran translucide. L'autre caméra, perpendiculaire au faisceau, permet de suivre la lumière diffusée par les zones turbides du gel et, le cas échéant, le changement de couleur d'un indicateur coloré.

Un commutateur permet de visionner sur un écran les sorties de l'une ou l'autre des caméras et d'enregistrer les images à l'aide d'un magnétoscope. La source lumineuse qui permet d'observer le gel par ombroscopie est située à l'opposé d'une de ces caméras (par rapport au réacteur). Le mode d'alimentation, le contrôle du pH, les modes d'enregistrement et de traitement d'image sont identiques à ceux présentés au paragraphe 4.1.4.

5.3.2 Procédure expérimentale

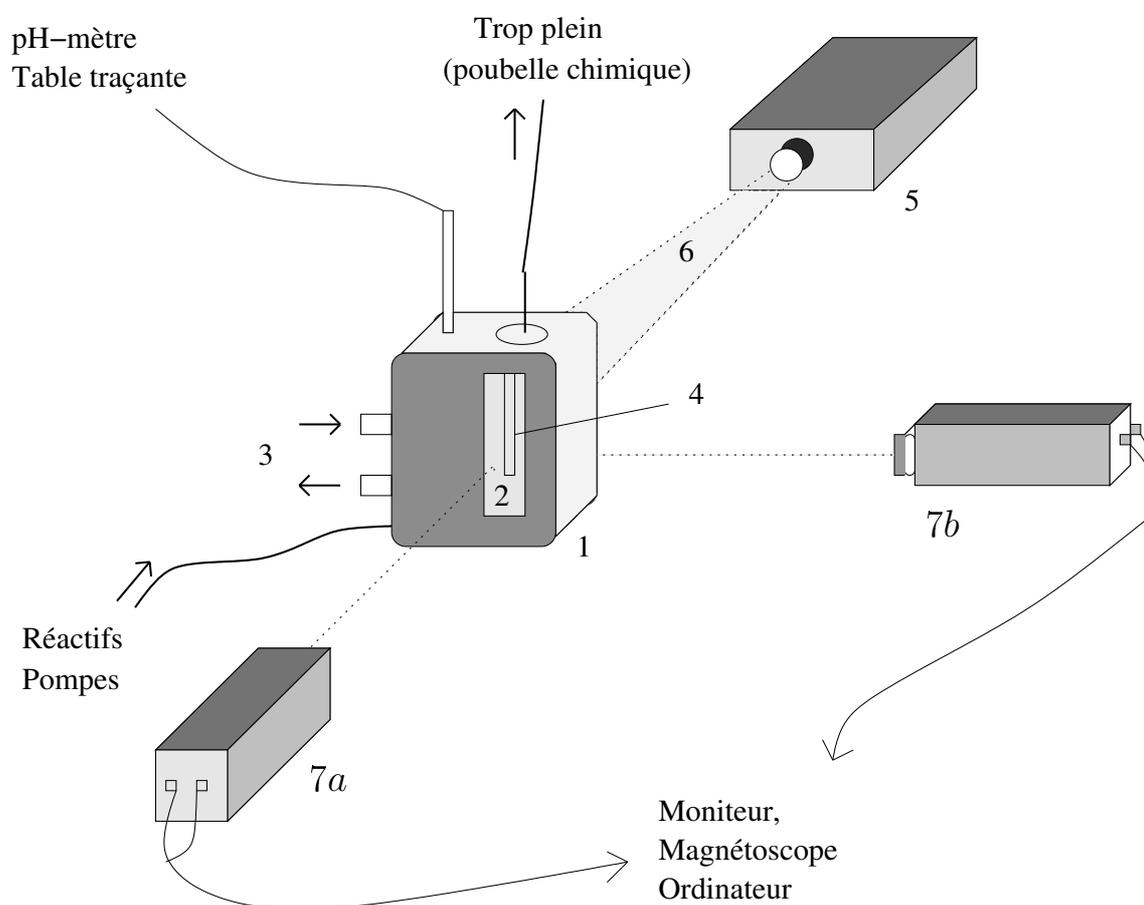
Le flux d'alimentation total du réacteur, ainsi que les concentrations en réactifs dans ce flux sont les mêmes que pour l'étude réalisée en géométrie conique (paragraphe 4.1.2). Seules, les concentrations des deux solutions de soude qui permettent de contrôler la vitesse d'avancement de la réaction varient.

Le CSTR est placé initialement dans l'état flux (cf. a). Le circuit de thermostatisation est réglé de façon à maintenir la température à l'intérieur du réacteur constante et égale à 35°C. Après stabilisation du pH et de la température du réacteur (environ 1h), le gel cylindrique de poly(NIPAAm-co-AAc) est fixé sur le bouchon en plexiglas par une de ses extrémités puis introduit délicatement dans le réacteur. Comme après chaque modification de la concentration en soude dans le flux d'alimentation du réacteur ($[\text{OH}^-]_0$), nous attendons 30 à 60 minutes afin que le système "gel + réacteur" atteigne un état asymptotique. La perturbation du gel cylindrique est faite de la même façon que pour le gel conique, on sort le gel du réacteur et on le met en contact localement (extrémité du gel) avec une solution concentrée d'acide. Lors de l'établissement du diagramme d'état, nous n'avons considéré que les états observés 5h après la perturbation, à l'exception des "ondes d'excitabilité" (voir plus loin) dont l'observation se fait immédiatement après la perturbation.

5.3.3 Résultats

a Caractéristiques du CSTR

L'évolution du pH de la solution réactionnelle CT à l'intérieur du CSTR en fonction de $[\text{OH}^-]_0$ est présentée figure 5.11. Celle-ci montre un domaine étendu de coexistence entre une branche T à faible pH (la branche thermodynamique) et une branche F à pH élevé (la branche flux). Cette dernière perd sa stabilité pour des valeurs de



- 1: réacteur
- 2: écran mince en téflon translucide pour observation ombroscopique du gel
- 3: entrée/sortie du circuit d'eau pour thermostatation du réacteur
- 4: ombre du gel cylindrique
- 5: source de lumière (projecteur de diapositives "Novamat 130 AF")
- 6: faisceau lumineux
- 7: caméras – 7a: suivi de l'image ombroscopique; 7b: visualisation directe, à travers les parois transparentes du réacteur

FIG. 5.10 – Vue d'ensemble du dispositif expérimental

$[\text{OH}^-]_0 \leq 0,77 \times 10^{-3}\text{M}$; par contre, la branche T perd sa stabilité pour $[\text{OH}^-]_0 \geq 27 \times 10^{-3}\text{M}$. En deça et au-delà de ces deux valeurs critiques, le pH du contenu du CSTR “transite” d’une branche à l’autre.

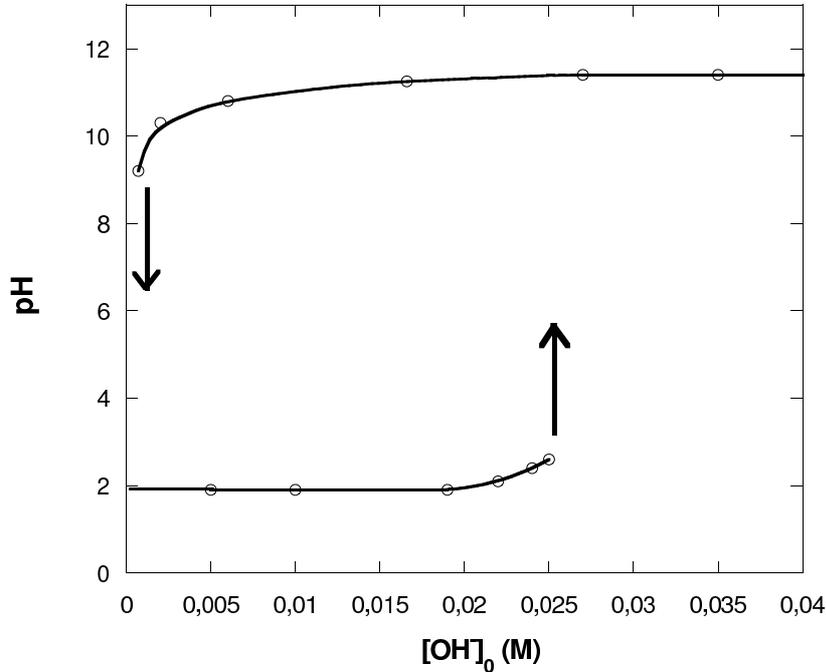


FIG. 5.11 – Mesure du pH dans le domaine de bistabilité de la réaction CT en CSTR (cf. figure 5.9). Les états de la réaction à pH élevé et faible correspondent respectivement aux états non-réagi (“Flux”) et réagi (“Thermodynamique”) de la réaction. Les symboles correspondent aux points expérimentaux.

b Observations dans le cylindre de gel

Rappelons que dans toutes les expériences qui suivent, le CSTR est maintenu dans l’état F (branche supérieure du graphe de la figure 5.11). Comme pour les expériences avec le cône, le cylindre de gel reste dans un état transparent sans présenter aucun phénomène dynamique spontané. Par contre, suite à une perturbation acide, différents phénomènes dynamiques transitoires ou entretenus peuvent être observés lorsque l’on fait varier progressivement le paramètre $[\text{OH}^-]_0$.

1. Pour de grandes valeurs de $[\text{OH}^-]_0$, le gel est gonflé et transparent. Aucun phénomène dynamique n’est obtenu au sein du gel.
2. Lorsque la valeur de $[\text{OH}^-]_0$ est diminuée, une réponse qualitativement différente peut être obtenue. Elle est caractérisée par la propagation d’ondes de turbidité plus ou moins étendues. Celles-ci se propagent à une vitesse constante de l’ordre du

centimètre par heure. Le gel est transparent avant et après le passage de l'onde de turbidité. L'étendue et la vitesse de propagation augmentent lorsque $[\text{OH}^-]_0$ diminue.

Un étranglement du cylindre de gel accompagne ces ondes. La figure 5.12 illustre de telles ondes se propageant, de haut en bas, le long d'un cylindre de gel de poly(NIPAAm-co-AAc). L'observation du gel directement à travers les parois transparentes du réacteur montre la forme de la zone de turbidité se propageant le long de l'axe du cylindre de gel (figure 5.12a). Les clichés de la figure 5.12b montrent la même onde visualisée par ombroscopie. On observe, ici, une légère zone de contraction du gel au passage de l'onde.

Suivant la composition du gel utilisé, son diamètre ou la valeur du paramètre $[\text{OH}^-]_0$, la contraction du gel est plus ou moins forte. En outre, d'importantes courbures et contorsions du gel peuvent apparaître au niveau de la zone turbide. La figure 5.13 montre la propagation d'une onde visualisée par ombroscopie dans un gel subissant d'importantes déformations. L'onde se propage, ici, de bas en haut.

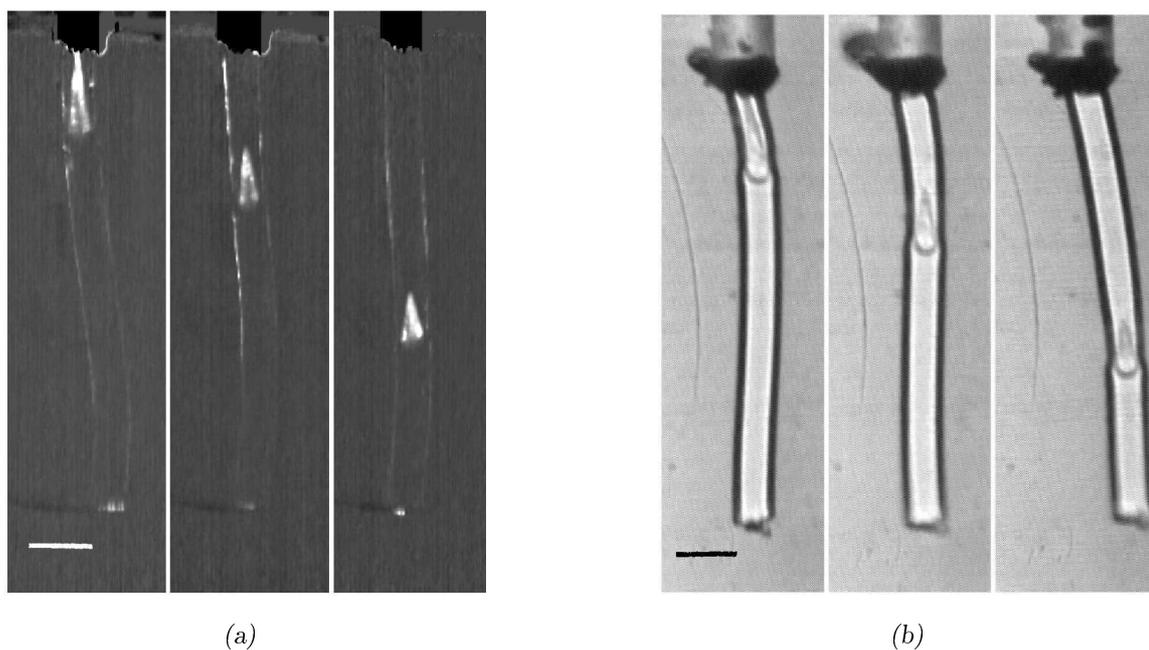


FIG. 5.12 – Clichés illustrant la propagation d'une onde de densité de polymère dans un gel de $P(\text{NIPAAm-co-AAc})$ ($G17$, 3 semaines après synthèse) : (a) visualisation directe à travers les parois transparentes du réacteur, (b) visualisation par ombroscopie. Conditions expérimentales : $d=1\text{mm}$, $[\text{OH}^-]_0 = 4,1 \cdot 10^{-3}\text{M}$. Les clichés sont pris aux temps $t=0$, 105 et 320min. La barre d'échelle correspond à 3mm.

3. Pour des valeurs de $[\text{OH}^-]_0$ encore un peu plus faibles, le système atteint un régime dynamique plus ou moins complexe dans lequel le gel subit des cycles répétitifs

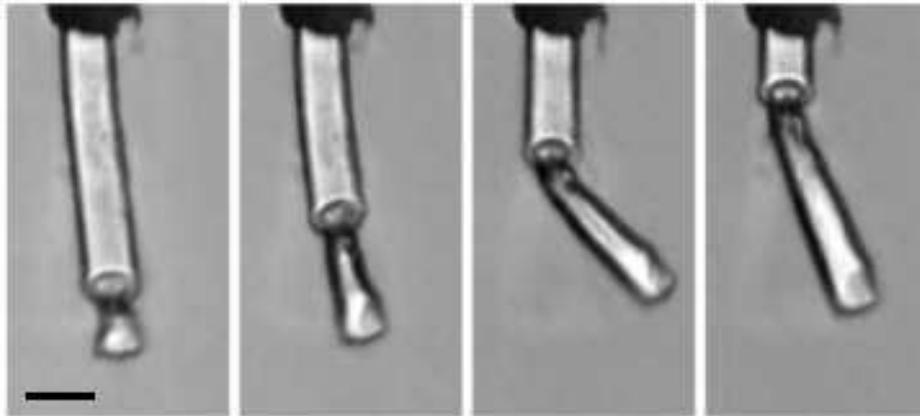


FIG. 5.13 – Visualisation par ombroscopie d’une onde de densité se propageant dans un gel subissant de fortes contractions (G17, 8 mois après synthèse - %AAc redosé à 37%). La perturbation est faite au niveau de l’extrémité libre du gel. Les clichés sont pris, respectivement de gauche à droite, aux temps $t=0$, 22, 41 et 60 minutes. Conditions expérimentales : Gel G17, $d_s=0,8\text{mm}$, $[\text{OH}^-]_0 = 3.10^{-3}\text{M}$. La barre d’échelle correspond à 3mm.

oscillations de gonflement/dégonflement. Une fois la perturbation faite, un premier front acide se propage assez rapidement le long de l’axe du cylindre. Derrière ce front acide, l’intérieur du gel peut revenir ou non dans l’état basique (état F). Ceci conduit à distinguer deux types d’états oscillants entretenus :

- Dans un premier cas, un état turbide (acide) envahit toute la longueur du gel. Le gel est alors entièrement effondré et turbide à l’exception d’une fine couche à l’interface du gel et du contenu du CSTR. Des oscillations périodiques de l’épaisseur du cœur turbide du gel apparaissent. Ces oscillations ont lieu dans la direction perpendiculaire à l’axe du cylindre. L’épaississement et l’affinement de cette région turbide s’accompagnent respectivement d’un effondrement et d’un gonflement du cylindre sur toute sa longueur. Pour simplifier, nous qualifierons ces oscillations “d’oscillations de type A”. La figure 5.14(a) montre, en vision directe, une série de clichés d’un gel présentant une telle dynamique. Ces oscillations radiales ne sont pas totalement en phase le long de l’axe du cylindre. Ceci conduit à de longues ondulations du gel surtout lorsque sa longueur est importante ($L \geq 30\text{mm}$). Ces déphasages peuvent avoir différentes origines telles que des inhomogénéités de structure du gel, mais aussi des conditions au bord du gel (Par construction, les conditions d’alimentation diffèrent du reste du gel). En particulier, le point de colle au sommet du cylindre agit souvent comme une inhomogénéité où la dynamique du système peut différer significativement du reste. Nous pouvons également noter que le gonflement radial s’accompagne d’un allongement du gel. Ce dernier

est toutefois relativement moins important. Dans la figure 5.14(a), le gel s’allonge de l’ordre de 15% alors que la taille de son diamètre double par endroits. Le déphasage de l’oscillation le long de l’axe du cylindre est une des raisons de ce faible allongement relatif. La figure 5.14(b) schématise, en faisant l’abstraction des légères courbures, l’état du gel observé sur les deux premiers clichés de la figure 5.14(a). Le schéma de gauche représente le gel gonflé dont le diamètre du cœur turbide est relativement fin ; celui de droite représente le gel essentiellement turbide, de plus faible volume.

- Un autre type d’oscillations, beaucoup plus complexe, a été observé dans les mêmes conditions au sein d’un même gel de plus faible diamètre (nous les qualifierons “d’oscillations de type B”). Dans ce cas, après passage d’un front turbide suivi d’une forte contraction du gel, certaines parties du gel effondré regonflent puis se contractent, et le phénomène se répète à nouveau de façon apparemment aléatoire. Contrairement aux oscillations de type A, celles-ci ont lieu alors que le cœur du gel n’est pas systématiquement turbide. Le gel passe localement et régulièrement d’un état gonflé et clair à un état effondré et turbide. Le plus souvent, le cylindre présente d’importants coudes aux endroits de forts gradients d’épaisseur (figure 5.15).
4. Aux plus faibles valeurs de $[\text{OH}^-]_0$, le gel atteint un état stationnaire totalement effondré, sans instabilité dynamique. Le cœur du cylindre est turbide et seule une très fine couche de gel, en surface, reste transparente. La surface du gel est alors très fortement ridée. La figure 5.16 montre par ombroscopie l’onde de densification du gel initialement gonflé sans récupération spontanée ultérieure.

c Diagramme d’état

Pour chaque composition (NIPAAm/AAC), on peut établir un diagramme d’état de non équilibre en fonction de $[\text{OH}^-]_0$ et du diamètre d_s du cylindre. La figure 5.17 montre un tel diagramme pour le gel G16. Ce diagramme est délimité par la limite de stabilité de l’état F du CSTR à $[\text{OH}^-]_0 \approx 4.10^{-3}\text{M}$. En-deçà de cette valeur, toute perturbation acide du gel provoque une transition rapide du CSTR dans l’état T. En présence d’un gel acide, le domaine de stabilité de l’état F du CSTR est diminué. A droite de cette limite, chacun des états du gel décrits plus haut a été observé pour des valeurs de d_s comprises entre $d_s=0,5\text{mm}$ et $d_s=1,7\text{mm}$. On remarque néanmoins que la largeur des domaines correspondant à ces états diminue avec le diamètre de synthèse du gel. Plus celui-ci est petit, plus il est délicat d’observer des oscillations ou des ondes. Aucune onde n’a été observée pour $d_s=0,5\text{mm}$.

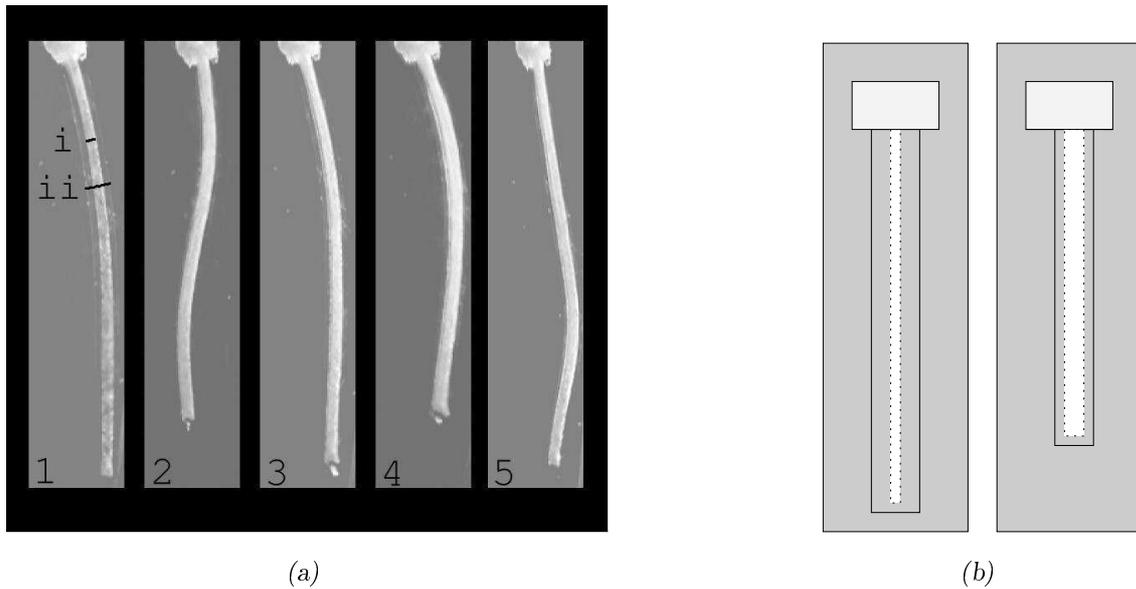


FIG. 5.14 – Oscillations de gonflement de type “A”. (a) Clichés du gel G16 (10j après synthèse), “vision directe” à intervalle de temps de 40 minutes. Les épaisseurs i et ii sur le cliché 1 sont respectivement de 0,7 et 1,6mm. Conditions expérimentales : $[\text{OH}^-]_0 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$, $d_s = 0,8 \text{mm}$. (b) Représentation schématique des états du gel des clichés 1 et 2 (figure 5.14(a)). Les parties blanches délimitées par les pointillés représentent l'état turbide et effondré du réseau. Les parties grises sont transparentes et très peu visibles sur les clichés (a).

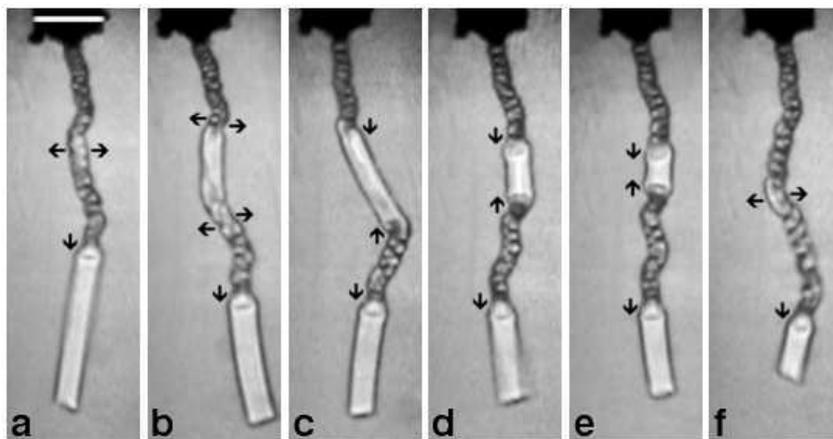


FIG. 5.15 – Oscillations de gonflement de type “B” observées par ombroscopie. Les temps correspondants aux clichés sont respectivement, de a à f : $t = 0, 20, 30, 40, 44, 60$ minutes. Les zones claires correspondent à l'état transparent du gel et les zones sombres, à l'état turbide du gel. Les flèches indiquent la direction de mouvements dominants de contraction ou de dilatation du cylindre de gel. Conditions expérimentales : Gel G16 (2 semaines après synthèse), $d_s = 0,5 \text{mm}$, $[\text{OH}^-]_0 = 4,28 \cdot 10^{-3} \text{M}$. La barre d'échelle correspond à 3mm.

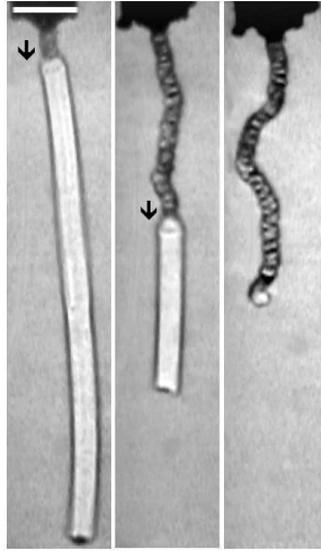


FIG. 5.16 – Clichés représentant l’effondrement du gel G16 (2 semaines après synthèse) après perturbation acide. Le cliché de droite correspond à l’état asymptotique du système après perturbation acide au sommet. De gauche à droite, les temps sont : $t=0, 126, 350$ minutes. Le pourcentage d’effondrement suivant sa longueur est de l’ordre de 40%. Conditions expérimentales : $d_s=0,5\text{mm}$, $[\text{OH}^-]_0 = 4,22 \cdot 10^{-3}\text{M}$. La barre d’échelle correspond à 3mm.

5.3.4 Discussion

La plupart des comportements décrits au paragraphe précédent peuvent, à priori, trouver une explication simple en invoquant des instabilités de réaction-diffusion avec activation à longue portée comme nous les avons décrites au chapitre 4. Ainsi le diagramme d’état de la figure 5.17 présente une forte analogie avec celui de la figure 3.6. La succession des états du gel *contracté stable* \rightarrow *turbide oscillant (oscillations type A)* \rightarrow *gonflé propageant une onde de contraction* \rightarrow *gonflé stable* est calqué sur la séquence d’états *FT stable* \rightarrow *FT oscillant* \rightarrow *F excitable* \rightarrow *F non excitable*. Dans cette optique, on peut penser que la dynamique de nos gels stimulables ne correspond qu’à une réponse relativement passive de la variation de volume du gel aux changements de pH à l’intérieur du gel. Le caractère excitable ou oscillant des contractions ne viendrait que des instabilités de réaction-diffusion dues à la rapide diffusion des protons (activation à longue portée).

a Onde de turbidité passagère et onde d’excitabilité

La figure 5.18 montre, en vision directe, une onde de turbidité passagère en présence d’un indicateur pH (le rouge de méthyle). Ce type d’expérience permet de déterminer les

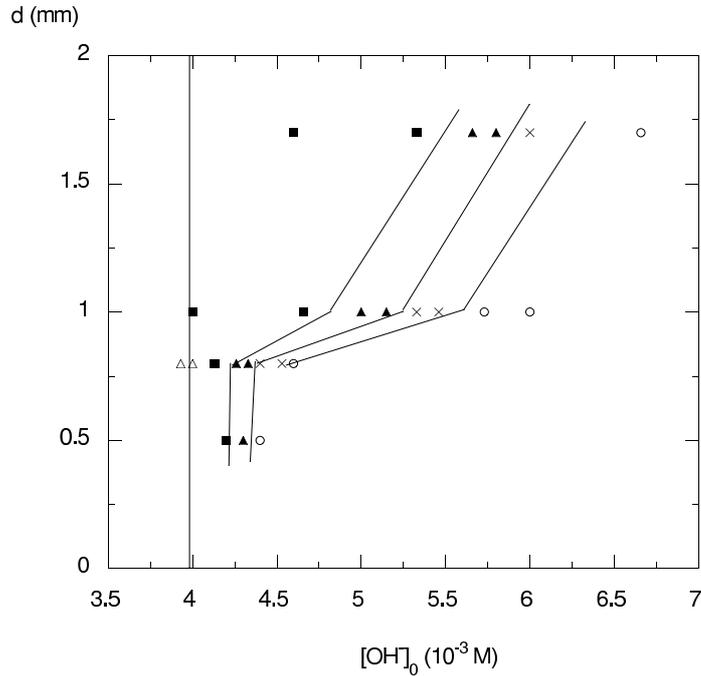


FIG. 5.17 – Diagramme d'état du gel G16 en fonction de son diamètre de synthèse d_s et de $[\text{OH}^-]_0$. \circ état gonflé; \times propagation d'ondes; \blacktriangle oscillations de type A et B; \blacksquare état effondré; \triangle transition du réacteur dans l'état T.

positions relatives du front chimique (associé à la chute du pH et au virage de couleur de l'indicateur), de la zone turbide et du lieu de contraction. On voit ainsi que le front acide en calotte sphérique précède légèrement la région où apparaît la turbidité, elle même légèrement en avance sur le point de plus forte contraction du gel. Derrière, la zone turbide décroît avec la zone acide et le diamètre du cylindre croît à nouveau. L'ensemble est naturellement de symétrie axiale. Notons que moins les conditions d'alimentation du réacteur sont basiques (dans la gamme de paramètres correspondant au phénomène d'excitabilité) plus la propagation de l'onde chimique est rapide et plus l'écart entre le front acide et la zone d'effondrement maximum du gel est grand. Celui-ci est limité par la diffusion des mailles du réseau beaucoup plus lente que le front de réaction-diffusion.

Nous avons schématisé figure 5.19(b) la structure de l'onde de contraction. La géométrie de l'onde acide est similaire à celle observée dans un anneau de gel d'agarose (schématisée figure 5.19(a), [47]). L'axe au centre du cylindre joue le même rôle que le bord imperméable de l'anneau plat.

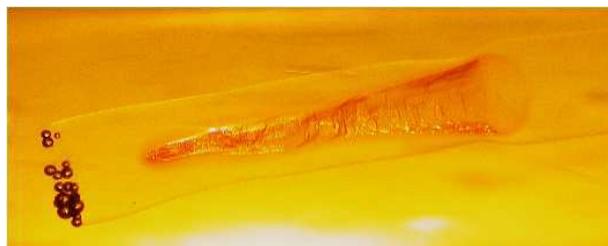


FIG. 5.18 – Cliché d'une onde de contraction (gel G18) en présence d'un indicateur de pH (rouge de méthyle). Le front chimique acide de forme semi-sphérique se situe en avant de la déformation du gel cylindrique et de la région d'apparition de la turbidité (zone de rouge intense). L'image est inclinée de 90°.

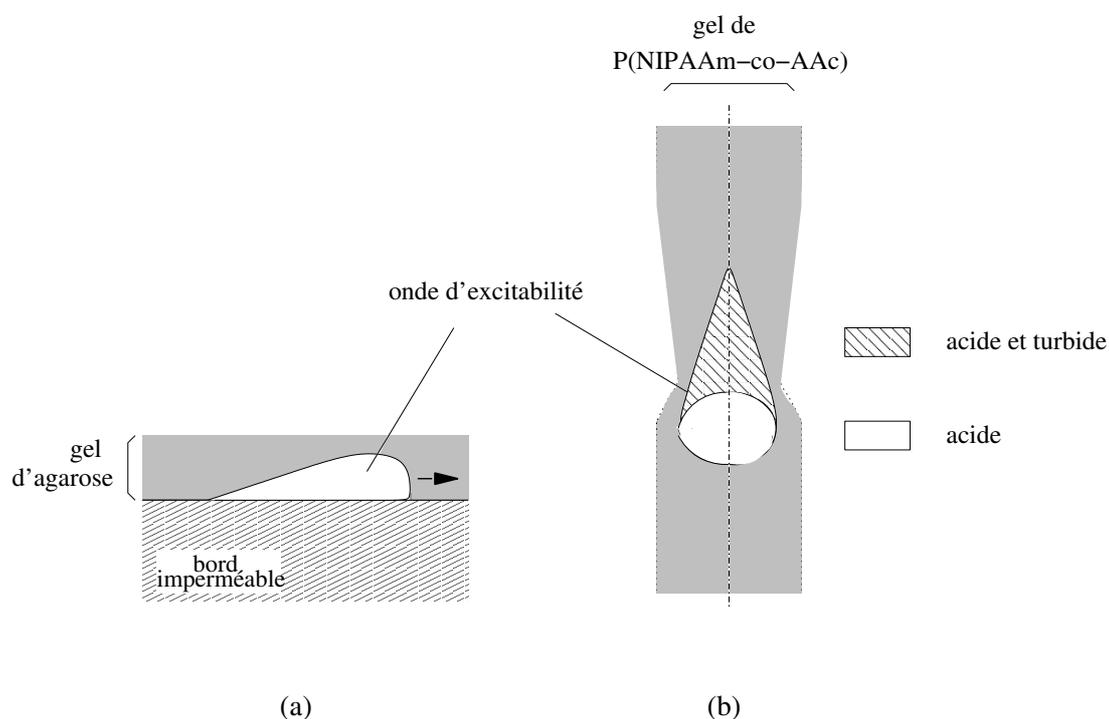


FIG. 5.19 – Représentation schématique d'une onde d'excitabilité se propageant dans un gel d'agarose "plan" (a) et dans un gel cylindrique de poly(NIPAAm-co-AAc) (b). Dans ce dernier, l'onde d'acidité s'accompagne d'un effondrement du réseau.

b Les oscillations de type A et l'état FT oscillant

Dans un gel mécaniquement inerte, dans l'état FT oscillant, l'épaisseur de la zone acide oscille. Il est aisé de comprendre qu'un tel phénomène peut directement expliquer les oscillations d'épaisseur de la zone turbide dans l'expérience présentée figure 5.14. Comme nous l'avons vu plus haut, la turbidité suit les variations de pH.

c Les états FT et F stationnaires

Les états totalement effondrés et turbides ou totalement gonflés et translucides correspondent évidemment aux états FT et F stables du système de réaction-diffusion.

d Les oscillations de type B

Ces oscillations sont observées en marge du domaine de bistabilité et surtout aux diamètres d_s les plus fins. La dynamique de ces oscillations est assez complexe et contrairement aux oscillations de type A, le cœur du cylindre ne reste pas turbide et acide mais peut localement repasser périodiquement dans un état transparent et donc basique. Ce type d'oscillation n'a pas d'équivalent dans les observations faites dans des gels non déformables (gels d'agarose). Les seuls processus de réaction-diffusion ne semblent plus suffisants pour expliquer les oscillations de type B dans les gels de poly(NIPAAm-co-AAc). De nouvelles instabilités liées aux changements de taille du support pourraient être impliquées dans ce type de dynamique.

Une remarque importante sur le travail exposé jusqu'à présent peut être faite ici. Les fonctions carboxyliques portées par le réseau du gel jouent un rôle essentiel non seulement dans la réponse mécanique des gels mais aussi sur la diffusion effective du proton. Si la concentration en sites carboxyliques immobiles est suffisante dans le gel, les phénomènes dynamiques liés à l'activation à longue portée (oscillation de l'état FT et excitabilité de l'état F) disparaissent comme nous l'avons vu à la fin du paragraphe 3.3.3. Si l'on considère les taux de charge (PAAc) déterminés par dosage conductimétrique (paragraphe 5.2.3), la concentration en sites acides des gels (à l'état gonflé) utilisés jusqu'à maintenant est supérieure à la concentration seuil au-delà de laquelle le caractère excitable du système de réaction-diffusion CT disparaît.

Quelques divergences existent toutefois entre les conditions des expériences de Szalai et les nôtres ; d'une part la géométrie du réacteur et la température du milieu réactionnel ne sont pas les mêmes, d'autre part, dans les expériences de Szalai, les complexants du proton sont présents à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du gel. Dans nos systèmes chimio-mécaniques, les sites acides se trouvent uniquement au sein du réseau et les conditions

aux bords du système peuvent de ce fait être différentes.

Aucune conclusion ne peut être faite à ce stade des expériences quant à l'origine des différentes dynamiques observées à l'issue de ce couplage. Nous pensons que les déformations du gel génèrent de nouvelles instabilités mais nous ne sommes pas capables, à priori, de distinguer entre une excitation régie par une instabilité de réaction-diffusion et une excitation régie par une instabilité chimio-mécanique. Autrement dit, nous ne pouvons pas exclure que les états excitables ou les oscillations de type A décrits plus haut sont seulement le résultat d'instabilités de réaction-diffusion.

Dans une nouvelle série d'expérimentations exposée au chapitre suivant nous tentons de résoudre ce dilemme et proposons un modèle possible d'onde chimio-mécanique.

Chapitre 6

Etude de la rétroaction du changement de taille sur l'état chimique du système

Nous avons vu dans le chapitre précédent que certaines des structures observées (les oscillations de type “B”) ne peuvent pas s'expliquer par la seule réponse mécanique passive du gel à une instabilité temporelle de réaction-diffusion. Nous pensons que la déformation du support réactionnel contribue au développement des phénomènes dynamiques observés. A l'issue des manipulations expérimentales réalisées jusqu'à maintenant, il est cependant difficile de conclure dans quelle mesure les changements de volume (taille) contribuent aux phénomènes dynamiques observés. Dans ce nouveau chapitre, nous allons tenter de montrer que de nombreux phénomènes dynamiques peuvent se produire même en l'absence des instabilités dites de réaction-diffusion. Au chapitre 3, nous avons vu qu'il était possible d'inhiber les phénomènes d'excitabilité et d'oscillation liés à l'activation à longue portée des protons en ajoutant dans le milieu réactionnel des chaînes libres de poly(acide acrylique) en concentration suffisante. Un certain nombre de différences existent entre les expériences décrites au paragraphe 3.3.3c et celles décrites au chapitre 5 (géométrie des réacteurs, température, présence de polyacide dans le flux d'alimentation et bien sûr nature des gels) et la comparaison peut être sujette à critiques. L'idéal serait de pouvoir travailler avec un même gel dans des conditions expérimentales aussi proches que possible et où il serait possible de faire varier l'amplitude de la réponse mécanique du gel. La nouvelle série d'expériences de ce chapitre tente une telle approche.

6.1 Conditions expérimentales

6.1.1 Choix du gel

L'objectif de cette étude est de montrer qu'en absence d'instabilité liée à l'activation à longue portée, les changements de taille d'un support déformable peuvent fournir un mécanisme alternatif au caractère excitable du système. Nous avons vu que les gels de poly(NIPAAm-co-AAc) sont à la fois sensibles aux variations de pH et de température. L'idée est d'utiliser cette dernière propriété pour passer d'un système chimio-sensible faiblement déformable à basse température, à un même système, à plus haute température, où les déformations sont relativement importantes. Plusieurs facteurs sont à prendre en compte dans le choix du gel. Non seulement nous voulons que les variations de déformations, dans les mêmes conditions de pH, soient les plus importantes possible entre une basse température et une haute température, mais aussi que cette différence de température soit relativement faible afin d'éviter le plus possible des modifications importantes de la cinétique chimique de la réaction. Nous avons choisi d'utiliser le gel G17 aux températures de 25°C et 35°C. Le pourcentage de contraction de ce gel est relativement important ; respectivement de 20% et 50% à 25°C et 35°C (voir figure 5.8).

Les résultats d'une série d'expériences faites avec ce gel à 25°C et 35°C sont comparés aux observations faites dans des conditions strictement identiques d'alimentation avec des gels cylindriques d'agarose. Les diamètres des gels d'agarose sont choisis identiques à ceux des gels G17 gonflés dans l'état flux. Cette étude menée en parallèle permet de rendre compte du décalage des limites entre les domaines d'existence des différents états, induits par les changements de réactivité suite aux changements de température.

6.1.2 Conditions d'alimentation

Les conditions d'alimentation du CSTR sont proches de celles décrites au chapitre précédent. Les seules différences sont l'introduction dans le réacteur du rouge de méthyle (RMe) et d'une certaine quantité de poly(acrylate de sodium) (PAAcNa) (Aldrich "Mw 15000"). L'indicateur coloré, utile pour déterminer l'état chimique de la réaction au sein de l'agarose est également introduit dans le cas des gels pH-sensible de façon à se placer dans les mêmes conditions expérimentales. Le rôle du PAAcNa est d'inhiber les instabilités (oscillations et excitabilité) générées par l'activation à longue portée. Nous nous sommes arrangés pour que sa concentration dans le réacteur vérifie deux conditions : d'une part qu'elle soit supérieure à la concentration seuil C_s au-delà de laquelle le système perd son caractère excitable (voir chapitre 3 : $C_s \approx 0,033M$), et d'autre part que la concentration en sites carboxyliques à l'intérieur du gel (AAc_{reseau}) soit également supérieure à cette

valeur seuil et si possible proche de celle dans la solution d'alimentation dans laquelle baignent les gels.

Dans ces conditions, on peut se poser la question de la pénétration ou non des chaînes de PAAcNa dans le réseau de polymère chargé et gonflé. Des mesures faites par analyse élémentaire du gel G17 ont permis de montrer qu'à l'état gonflé, en présence ou pas de PAAcNa concentré à 0,05M, pendant 24h, la concentration en sites acides à l'intérieur du gel est environ de 0,045M ($>C_s$) – autrement dit que, dans de telles conditions le taux de pénétration des chaînes de PAAcNa dans ce gel est négligeable. Des tests complémentaires de pénétration faits dans des conditions différentes ont montré que pour une concentration en sites carboxyliques sur le réseau et dans la solution environnante de 0,75M, des cylindres ayant trempé 10jours voient leur pourcentage de fonctions acides dans le gel augmenter de 25%. Ces mesures ont été obtenues par conductimétrie. Cette augmentation est faible et d'autre part, sur des temps aussi longs, on ne peut pas exclure que toute une partie de cette augmentation soit due à une hydrolyse des fonctions amines du réseau (voir figure 5.6). Cela est différent pour le gel d'agarose. En effet, des dosages conductimétriques de gels d'agarose laissés 24h dans un CSTR alimenté en PAAcNa (de concentration de l'ordre de 0,05M) ont montré que la concentration en PAAc était identique à l'intérieur et à l'extérieur du gel. Compte tenu de ces différences de taux de pénétration de PAAc entre ces deux types de gel ainsi que des conditions expérimentales préalablement recherchées, nous avons fixé la concentration en PAAcNa dans le flux d'alimentation à 0,045M.

6.1.3 Procédure expérimentale

Le CSTR est, dans un premier temps, thermostaté à la température voulue et alimenté avec les réactifs. Le gel, placé dans le réacteur, est préalablement trempé durant 24h dans une solution de PAAcNa₁₅₀₀₀ à 0,045M. Environ une heure après la stabilisation de la température et du pH, les gels (agarose ou gel G17) sont perturbés sur un tiers de leur longueur (extrémité libre) à l'aide d'une solution d'acide puis introduits dans le réacteur. Comme pour la construction du diagramme de la figure 5.17, le paramètre d'alimentation $[\text{OH}^-]_0$ est modifié avec un pas relativement fin. La valeur de $[\text{OH}^-]_0$ varie de manière croissante de façon à balayer toute une gamme de concentration. Ceci permet de tester les réponses dynamiques entre les états FT et F stables.

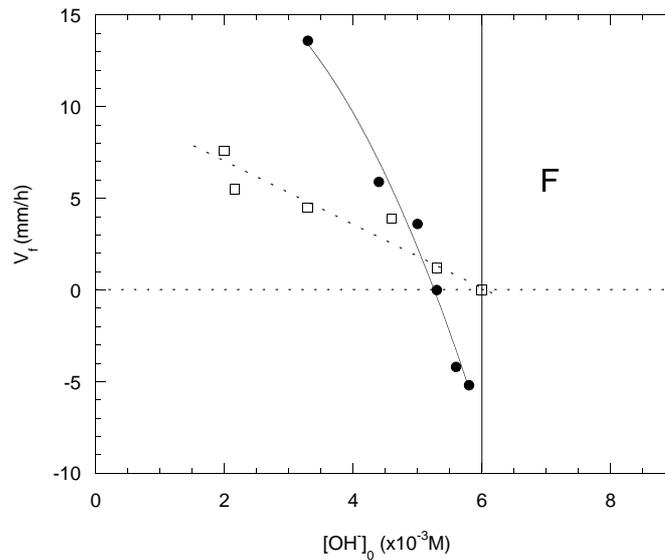


FIG. 6.1 – Vitesse de propagation à 25°C de l'interface état FT/état F en fonction du paramètre $[\text{OH}^-]_0$ dans un cylindre en gel d'agarose (●) et en gel de poly(NIPAAm-co-AAc) (G17)(□). Cette vitesse est définie positivement quand l'état FT gagne sur l'état F et négativement quand cela est l'inverse. En trait plein vertical, la limite de l'état F pour les deux systèmes. Conditions expérimentales : $d_{\text{agarose}} = 2\text{mm}$, $d_{\text{synt.G17}} = 1,5\text{mm}$, $[\text{RMe}]_{\text{CSTR}} = 200\text{mg/l}$, $[\text{PAAc, Na}]_{\text{CSTR}} = 0,045\text{M}$.

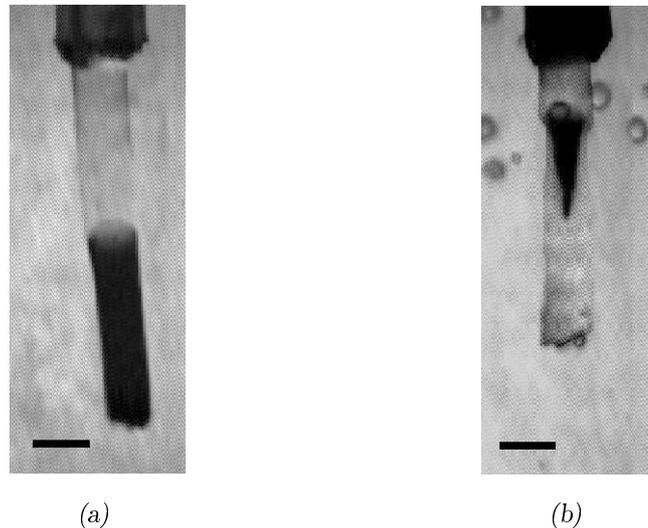


FIG. 6.2 – Clichés présentant le gel G17 après perturbation acide : (a) à 25°C, l'état FT se propage dans l'état F à la vitesse de 4,5mm/h. Le taux de contraction après le passage du front est de l'ordre de 15-20%. (b) à 35°C, une onde de contraction se propage à la vitesse de 2,8mm/h. Le taux de contraction dans la zone d'étranglement est de l'ordre de 30%. Conditions expérimentales pour les deux clichés : $[\text{OH}^-]_0 = 3,3 \times 10^{-3}\text{M}$, $d_S = 1,5\text{mm}$. La barre d'échelle représente 2mm.

6.2 Résultats

6.2.1 à $T=25^{\circ}\text{C}$

Dans l'agarose comme dans le gel G17 aucune onde d'excitation n'a été observée. Suite à la perturbation acide, le système passe continûment, lorsqu'on augmente $[\text{OH}^-]_0$, d'une région où c'est l'état FT qui est asymptotiquement stable à une région où c'est l'état F. La figure 6.1 représente la vitesse de propagation du front chimique (V_f) qui sépare les états FT et F, en fonction du paramètre d'alimentation $[\text{OH}^-]_0$ dans ces deux types de gels. Cette vitesse est définie positive lorsque l'état FT gagne sur l'état F et négative lorsque c'est l'inverse. Il est important de noter que pour les deux gels la limite qui sépare le domaine de bistabilité (F/FT) du domaine flux (F) est la même. Elle se situe au paramètre $[\text{OH}^-]_0 = 6,0 \times 10^{-3}\text{M}$.

Dans le cas du gel G17, la vitesse de propagation de l'état FT dans l'état flux diminue lorsque $[\text{OH}^-]_0$ augmente. Elle est voisine ou inférieure à zéro pour la valeur critique $[\text{OH}^-]_0 = 6,0 \times 10^{-3}\text{M}$. Notons ici, que la déformation du gel G17 dans l'état FT est relativement faible (15 – 20%, voir figure 6.2a). Dans le cas de l'agarose, V_f , initialement plus élevé que pour le gel G17, décroît rapidement avec $[\text{OH}^-]_0$ et change de signe pour $[\text{OH}^-]_0 \approx 5,3 \times 10^{-3}\text{M}$. Nous avons vu dans les chapitres précédents que les ondes d'excitabilité observées au sein du système de réaction-diffusion CT sont induites par un processus d'activation à longue portée (cf. paragraphe 3.3.3), autrement dit, par une différence de coefficient de diffusion entre l'espèce autocatalytique et les autres réactifs ($D_{\text{H}^+} > D_{\text{ClO}_4^-} \approx D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}$). Le fait de passer de vitesses de propagation de front positives (FT dans F) à des vitesses négatives (F dans FT), dans le domaine de bistabilité des deux états, est une garantie de la non-excitabilité du système.

Le gel G17 ne présente pas, non plus, de caractère excitable mais contrairement à l'agarose, il n'a pas été possible d'observer franchement une vitesse de propagation de front négative. Il passe de façon continue, lorsque $[\text{OH}^-]_0$ augmente, d'une situation où le front est quasiment stable ($V_f \approx 0$ pour $[\text{OH}^-]_0 = 6,0 \times 10^{-3}\text{M}$), à une situation où le gel récupère de façon homogène après la perturbation initiale (pour $[\text{OH}^-]_0 = 6,6 \times 10^{-3}\text{M}$).

6.2.2 à $T=35^{\circ}\text{C}$

Lorsque le CSTR est maintenu à 35°C , les états chimiques du gel d'agarose et leurs dynamiques ne diffèrent pas trop de ceux observés à 25°C (figure 6.3). La vitesse de propagation de l'état FT dans l'état F décroît lorsque $[\text{OH}^-]_0$ augmente puis prend des valeurs négatives pour $[\text{OH}^-]_0 \leq 6,5 \times 10^{-3}\text{M}$. A 35°C comme à 25°C , le système de réaction-diffusion n'est pas excitable au sein de ce gel. On remarque néanmoins que la

température a un effet sensible sur la cinétique de réaction. La stabilité de l'état FT (trait plein vertical) est décalée vers des valeurs plus élevées de $[\text{OH}^-]_0$ ($[\text{OH}^-]_0 = 8 \times 10^{-3}\text{M}$).

Dans le cas du gel G17, à cette température, les choses sont complètement différentes. Dans le même domaine de paramètres (au moins jusqu'à $[\text{OH}^-]_0 = 1,3 \times 10^{-3}\text{M}$), l'état FT n'est plus asymptotiquement stable mais est remplacé par un grand domaine d'état F excitable et d'oscillations spatio-temporelles de grande amplitude. Contrairement à la situation observée à basse température, suite à la perturbation acide, le gel retourne plus ou moins rapidement dans l'état flux et regonfle. Jusqu'à des valeurs de $[\text{OH}^-]_0 = 5 \times 10^{-3}\text{M}$ la perturbation acide se propage dans l'état F initialement non perturbé. Derrière ce front, le gel se contracte puis finit par regonfler (concentration de l'ordre de 30%, voir figure 6.2b). Le système présente toutes les caractéristiques d'un système excitable. Notons que la vitesse de propagation de ce front initial est très proche de la vitesse de propagation du front FT dans F dans ce même gel à 25°C (en absence de déformation) (voir figure 6.3). Au delà de la limite $[\text{OH}^-]_0 = 5 \times 10^{-3}\text{M}$ (limite pointillée sur le diagramme) aucune perturbation acide de l'état F ne se propage.

A l'intérieur du domaine d'excitabilité, deux dynamiques différentes de propagation d'ondes ont été observées. Dans certains cas, l'excitabilité du système s'est révélée sous la forme d'ondes de contraction identiques à celles illustrées figure 5.13 – une fois initiée, la perturbation se propage de bas en haut (si initiée en bas) puis disparaît après avoir atteint une des extrémités. Dans d'autre cas, une onde “retour” voyageant en sens inverse est émise à partir de la première. Lorsque l'arrière de l'onde a suffisamment récupéré, une nouvelle onde émerge à partir de la queue de cette première et se propage dans l'autre direction (voir figure 6.4). Cette situation se reproduit alors sur chacune des deux ondes formées et ainsi de suite.

6.3 Etude comparative du transport diffusif dans nos gels

Lorsque l'on veut comparer des processus de réaction-diffusion opérant dans des milieux poreux différents (gels de nature différente), il ne suffit pas de s'assurer que les systèmes aient des dimensions caractéristiques identiques mais il faut aussi que la diffusivité des espèces soit similaire dans les deux milieux. Nous avons donc mené en parallèle des études de diffusivité.

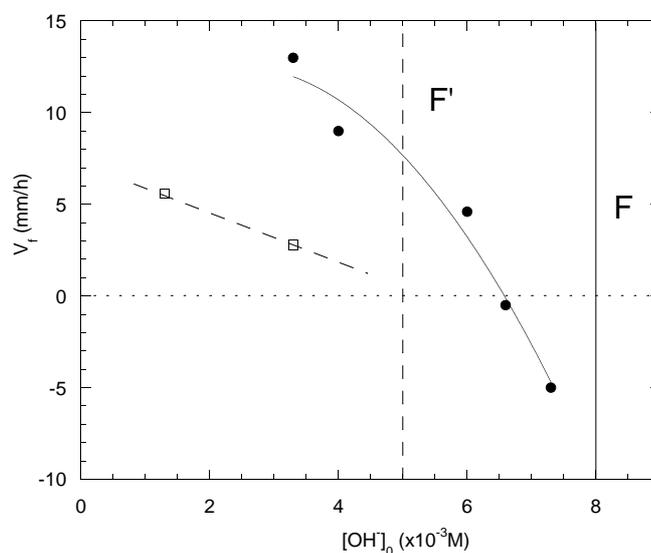


FIG. 6.3 – Vitesse de propagation à 35°C de l'interface état FT/état F en fonction du paramètre $[\text{OH}^-]_0$ dans un cylindre en gel d'agarose (●) et en gel de poly(NIPAAm-co-AAc)(□). En trait plein vertical, la limite de l'état F dans le cas de l'agarose. En pointillés, la limite de l'état F dans le cas du gel pH-sensible. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles indiquées à la figure 6.1.

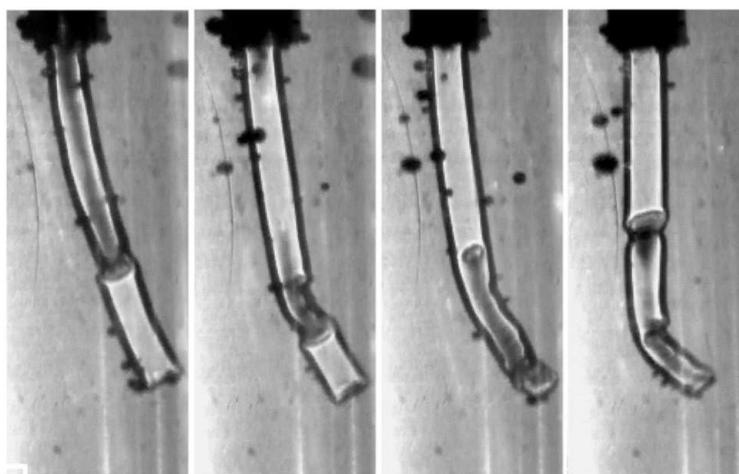


FIG. 6.4 – Clichés représentant le dédoublement d'une onde de contraction dans le gel G17 visualisé par ombroscopie. Les temps correspondant de gauche à droite sont : $t=0, 60, 90, 120\text{min}$. Conditions expérimentales : $[\text{RMe}]_{\text{CSTR}} = 200\text{mg/l}$, $[\text{PAAc, Na}]_{\text{CSTR}} = 0,045\text{M}$, $[\text{OH}^-]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $d=1,5\text{mm}$.

6.3.1 Procédure expérimentale

a Dispositif expérimental

Afin d'évaluer et de comparer la diffusivité des petits ions dans nos différents gels, nous avons fait usage du dispositif suivant :

Il est constitué de deux réservoirs agités, séparés par une membrane gel (figure 6.5). Les réservoirs de volume identique ($V_0 = 6\text{cm}^3$) sont constamment alimentés l'un avec une solution de soude (pH=9,2) et l'autre par une même solution de soude mais contenant en plus du NaCl à 0,1M. Les flux d'alimentation des deux réservoirs sont identiques ($F_1 = F_2$). Des trop pleins à la même hauteur (même pression) permettent l'évacuation des réservoirs. Les solutions de sortie sont récupérées pour des mesures conductimétriques.

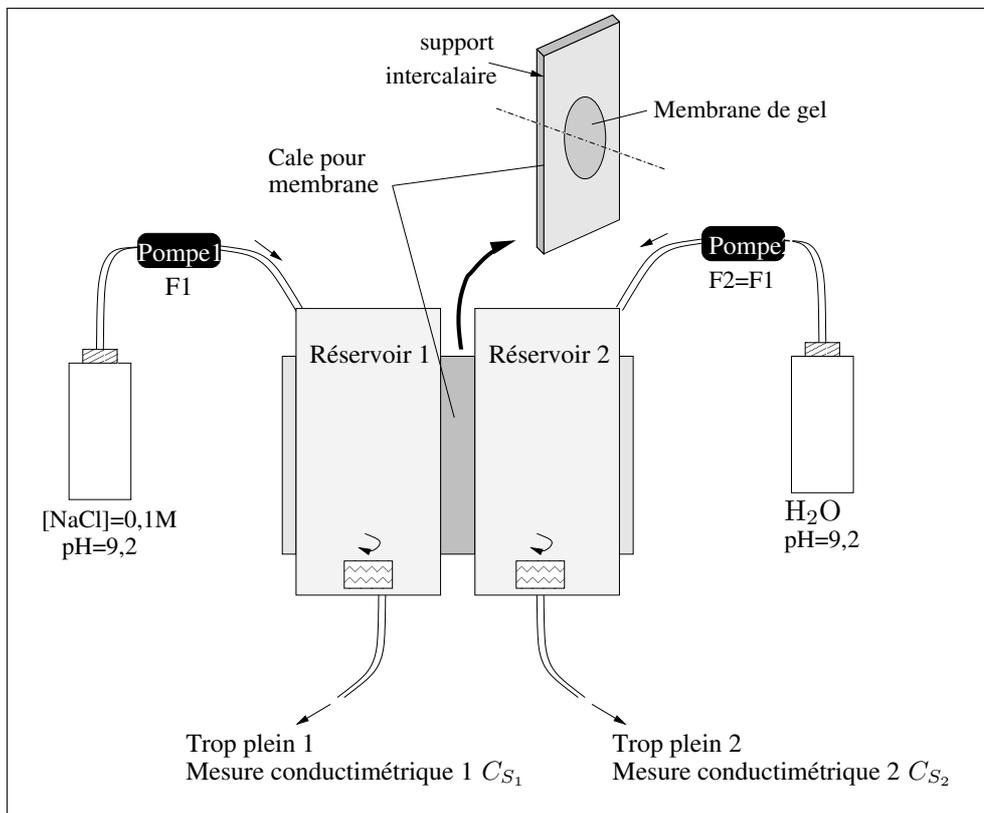


FIG. 6.5 – Représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour déterminer la valeur des coefficients de diffusion de NaCl dans des gels de compositions différentes.

b Préparation des membranes de gel

Les membranes de gel sont préparées à l'aide de deux cristallisoirs en verre emboîtés verticalement (figure 6.6). Des espaceurs permettent de contrôler l'épaisseur des mem-

branes préparées ($e_S = 1mm$). La polymérisation du gel d'agarose se fait par refroidissement à température ambiante d'une solution préalablement chauffée à $80^\circ C$, tandis que celle du gel de P(NIPAAm-co-AAc) (gel G23m) est faite à $75^\circ C$ sous atmosphère inerte.

Une fois synthétisées, les membranes sont délicatement démoulées. Des disques de diamètre $\varnothing=25mm$ sont ensuite découpés à l'emporte pièce puis introduits dans la cavité d'une pièce d'intercalation de même diamètre placée verticalement entre les deux réservoirs (voir figure 6.5). Dans le cas du gel G23, les membranes (d'épaisseur $e_S = 1mm$) sont, avant ce découpage, préalablement lavées puis introduites durant 24h à $25^\circ C$ dans une solution de soude ($pH \approx 9,2$) afin que l'état asymptotique de gonflement du gel s'établisse. L'épaisseur du gel est alors $e = 1,9mm$.

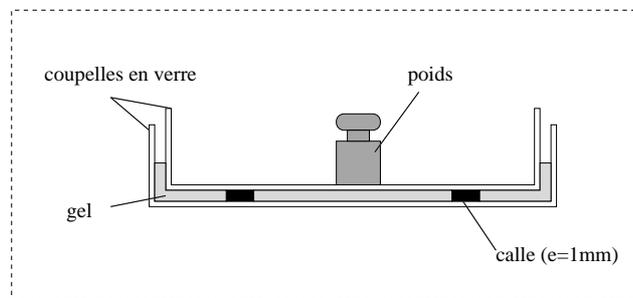


FIG. 6.6 – Moule de synthèse des membranes de gel.

c Principe de la mesure

La diffusion de NaCl est déterminée à partir des mesures de conductivité des solutions dans les réservoirs de sortie 1 et 2. Cette conductivité est directement proportionnelle à la concentration en sel (ex : $\sigma_i = \lambda_i \times C_i$, où λ_i et C_i sont respectivement la conductivité molaire limite et la concentration de l'espèce chimique i).

Lorsque le système atteint son état asymptotique, la formule qui relie le flux molaire par unité de temps et de surface (\mathcal{J}) au coefficient de diffusion de NaCl (D_{NaCl}) est donnée par la relation 6.1.

$$\mathcal{J} = D_{NaCl} \times \frac{C_{S1} - C_{S2}}{e} \quad (6.1)$$

où e est l'épaisseur du gel en milieu basique ($pH=9,2$).

En multipliant \mathcal{J} par la surface de la membrane, on obtient le nombre de moles par unité de temps (\mathcal{F}) de NaCl traversant la membrane.

$$\mathcal{F} = D_{NaCl} \times \frac{C_{S1} - C_{S2}}{e} \times \pi r^2 \quad (6.2)$$

A l'état stationnaire, \mathcal{F} correspond également au nombre de moles de NaCl sortant du réservoir 2 :

$$\mathcal{F} = C_{S_2} \times F_S \quad (6.3)$$

où F_S est la valeur du flux sortant (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ($F_S = F_{S_1} = F_{S_2}$).

Les équations 6.2 et 6.3 permettent ainsi d'exprimer D_{NaCl} en fonction de paramètres dont les valeurs peuvent être aisément mesurées :

$$D_{NaCl} = \frac{C_{S_2} \times F_S \times e}{\pi r^2 \times (C_{S_1} - C_{S_2})} \quad (6.4)$$

d Méthode des mesures

Des échantillons de solution sont régulièrement prélevés à la sortie de chacun des deux réservoirs et leur conductivité est mesurée. Des abaques construites à partir de solutions basiques (pH=9, 2) de concentrations en NaCl connues permettent de déterminer la concentration exacte en NaCl en sortie de ces réservoirs (C_{S_1} et C_{S_2}), à partir de la mesure des conductivités. La somme des conductivités des solutions en sortie ($\sigma_{S_1} + \sigma_{S_2}$) doit être égale à la somme des conductivités des solutions introduites ($\sigma_{E_1} + \sigma_{E_2}$). Notons qu'avec des flux de l'ordre de $20 \text{ml} \cdot \text{h}^{-1}$, environ 2-3 h sont nécessaires au système alimenté pour que l'état stationnaire soit atteint.

6.3.2 Résultats et discussion

Le tableau 6.7 donne la valeur du coefficient de diffusion de NaCl déterminée à 25°C , en milieu basique dans un gel d'agarose, dans le gel G23m et dans un gel de PNIPAAm pur. Ce dernier est préparé avec le même pourcentage massique en monomère et le même taux de réticulant que le gel G23m. Notons qu'il s'agit là de valeurs de coefficient de diffusion effectif du couple d'ions Na^+ et Cl^- .

Gel	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Agarose (2%)	$1,3 \cdot 10^{-5}$
PNIPAAm pur	$1 \cdot 10^{-5}$
G23m	$1,5 \cdot 10^{-5}$

FIG. 6.7 – Valeur des coefficients de diffusion de NaCl dans les différents gels. Conditions expérimentales : pH=9, 2 ; $[\text{NaCl}]_{\text{réservoir1}} = 0,1 \text{M}$; $T=25^\circ\text{C}$.

On remarque que, bien que les trois gels soient de types différents, physiques ou chimiques, chargés ou non-chargés, les coefficients de diffusion du chlorure de sodium sont

relativement proches. A titre comparatif les valeurs des coefficients de diffusion données par le ATKINS, pour les ions chlorures (Cl^-) et du sodium (Na^+) dans l'eau sont respectivement de $2,03 \cdot 10^{-5} \text{M}$ et $1,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$ à 25°C . Les matrices des polymères utilisés modifient donc relativement peu la diffusion de ces ions à cette température. Pour des raisons pratiques, ces expériences n'ont pas pu être réalisées à 35°C . A haute température, la forte déformation des gels thermosensibles rend difficile l'évaluation de la surface effective de la membrane et amoindrit la qualité de l'agitation au niveau de certaines zones de la membrane.

Néanmoins, des travaux réalisés par Ciszowska *et al* aux Etats-Unis [71] ont permis de montrer, à l'aide d'une autre technique, que quelle que soit la température, supérieure ou inférieure à la LCST d'un gel de poly(NIPAAm-co-AAc) chargé à 5% en PAAc, le coefficient de diffusion d'une molécule relativement grosse (Ferrocènediméthanol $\text{Fc}(\text{MeOH})_2$) à l'intérieur de ce gel ne varie quasiment pas [71]. Des techniques de voltamétrie et de chronoampérométrie permettent, à l'aide de microélectrodes de platine, de mesurer le coefficient de diffusion d'une espèce électroactive directement à l'intérieur d'un gel respectivement gonflé et effondré. Ces travaux ont permis de montrer que, même si la viscosité à l'échelle macroscopique d'un gel de PNIPAAm chargé ou non est importante, la présence de "microcanaux" à l'état effondré rend la viscosité microscopique identique à celle d'une solution aqueuse.

Les résultats que nous avons obtenus expérimentalement ou ceux provenant de travaux dans la littérature sont en accord et renforcent les suppositions que nous avons faites précédemment (cf. paragraphe 6.4) quant à la "quasi-égalité" des coefficients de diffusion dans les gels d'agarose et de poly(NIPAAm-co-AAc).

6.4 Bilan des résultats

Deux informations importantes peuvent être tirées des observations faites à l'issue des expériences exposées dans les paragraphes précédents. La figure 6.8 résume sous la forme d'une ébauche de diagramme d'état les informations des figures 6.1 et 6.3. Elle permet de comparer pour une même température, l'état de ces deux gels mais aussi de mettre en évidence les déplacements de limite de stabilité entre états pour un même gel aux deux températures utilisées.

- A 25°C , l'existence d'une même valeur limite de stabilité de l'état FT en fonction du paramètre $[\text{OH}^-]_0$ ainsi que la similitude de comportement de l'interface entre états FT et F (même ordre de grandeur des vitesses, absence d'excitabilité ou d'oscillation) nous amènent à penser que les processus de réaction-diffusion sont relativement

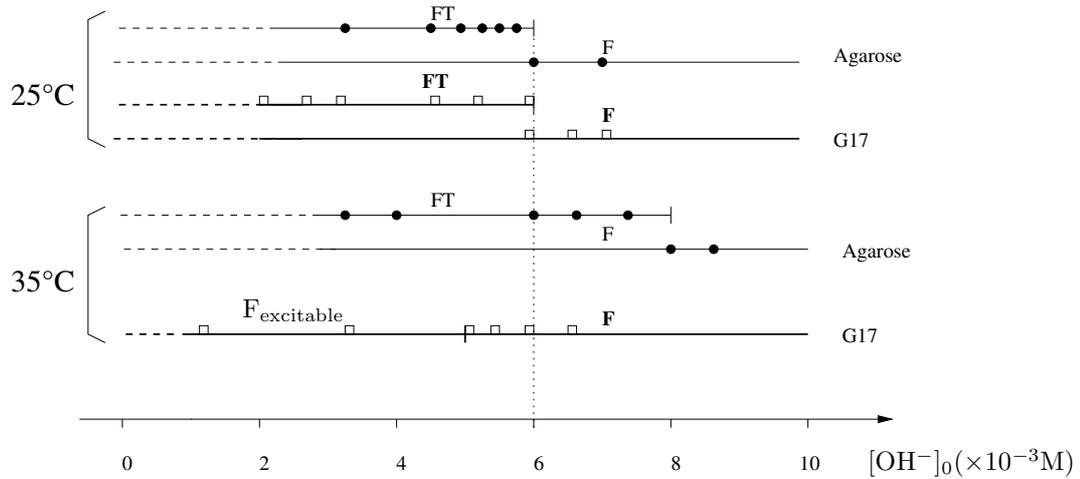


FIG. 6.8 – Représentation schématique des domaines de stabilité des états chimiques dans les systèmes CT/agarose et CT/G17 en fonction du paramètre d'alimentation $[\text{OH}^-]_0$. Ce diagramme reprend de façon résumée les figures 6.1 et 6.3. Les symboles \bullet et \square correspondent aux points expérimentaux.

proches dans les deux gels lorsqu'ils sont peu ou pas déformés par la réaction.

- Par contre, à 35°C, lorsque les variations géométriques du gel chimiosensible sont nettement plus importantes, les domaines d'existence de l'état F et la dynamique de l'interface entre états FT et F sont totalement différents. Dans l'agarose, le domaine de stabilité de l'état FT en fonction de $[\text{OH}^-]_0$ croît alors que, pour le gel G17, cet état n'est plus stable dans le même domaine de paramètre. Étrangement, l'augmentation de température semble faire reculer le domaine d'existence de l'état FT. À la place, on observe une extension du domaine de monostabilité de l'état F qui peut être excitable ou non excitable. C'est paradoxal puisque l'élévation de température devrait favoriser l'évolution du système vers l'équilibre thermodynamique (état acide).
- Les valeurs caractéristiques de diffusion des ions dans les gels d'agarose et de poly(NIPAAm-co-AAc) gonflés sont très voisines. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux de la littérature [71]. Du point de vue des propriétés de transport, les différents gels utilisés, quels que soient leurs états, sont comparables.
- Comme en témoignent nos expériences avec des cylindres d'agarose, dans nos conditions d'alimentation et de température, les instabilités de réaction-diffusion liées à l'activation à longue portée des protons ont disparu lorsque la concentration en fonctions carboxyliques du milieu est de 0,045M. D'après nos dosages conducti-

métriques, la concentration en fonctions carboxyliques du gel G17 dans l'état flux serait de 0,08M, ce qui est nettement supérieur. L'hypothèse de l'égalité des processus entre gel d'agarose et gel chimio-sensible conduit à penser que les instabilités liées à l'activation à longue portée devrait aussi être inhibées dans le gel G17. On peut remarquer également que, même si l'on prend comme référence la composition du mélange réactionnel de synthèse (voir "%AAc molaire synthèse" tableau 5.2), la concentration en carboxylate du réseau gonflé devrait être de 0,045M, une concentration proche de celle de la solution environnante. Dans tous les cas, aucune instabilité de simple réaction-diffusion ne devrait être possible. L'hypothèse d'une instabilité chimio-mécanique s'en trouve renforcée. Mais quel serait ce mécanisme ? Dans le paragraphe suivant, nous proposons un modèle empirique d'onde d'excitabilité chimio-mécanique susceptible de rendre compte d'un certain nombre de phénomènes décrits dans ce chapitre et au chapitre précédent.

6.5 Modèle chimio-mécanique d'onde d'excitabilité

Dans ce paragraphe, en nous appuyant sur la forme typique du diagramme d'état de la réaction CT dans le plan (épaisseur du gel "e", $[\text{OH}^-]_0$), tel que schématisé dans la figure 6.9, nous proposons un modèle euristique d'onde d'excitabilité chimio-mécanique. Nous considérons le cas d'un système sans activation à longue portée.

A épaisseur fixe, seul existe un domaine de bistabilité FT/F aux valeurs intermédiaires de $[\text{OH}^-]_0$ et un domaine de monostabilité F aux faibles épaisseurs et aux valeurs élevées de $[\text{OH}^-]_0$. Considérons un gel chimio-sensible d'épaisseur e_F dans l'état F et d'épaisseur e_{FT} dans l'état FT. Analysons les conséquences d'une perturbation acide de ce gel initialement dans l'état F. Si la valeur de $[\text{OH}^-]_0$ est inférieure à b_2 , cette perturbation acide induit une transition vers l'état FT et le gel contracté, d'épaisseur e_{FT} reste dans cet état (trajet (1) dans la figure 6.9). Si la valeur de $[\text{OH}^-]_0$ est comprise entre b_2 et b_1 , suite au même type de perturbation, la contraction du gel dans l'état FT fait franchir la limite e_L de stabilité de cet état (trajet (2) dans la figure 6.9). Le système contracté d'épaisseur e_{FT} passe dans l'état F et le gel regonfle lentement ((2') sur la figure). La contraction du gel conduit donc à un recul de la stabilité de l'état FT (déplacement vers des valeurs plus faibles de $[\text{OH}^-]_0$) pour le gel d'épaisseur initiale e_F . Cette nouvelle limite effective de stabilité de l'état FT pour un gel initialement dans l'état F est représentée par un trait en tirés dans la figure 6.9. Entre cette nouvelle limite de bistabilité liée au gel contractile et celle correspondant à un gel de taille fixe, il est possible d'obtenir un phénomène d'excitabilité comme schématisé dans l'espace des réponses (pH au fond du gel, épaisseur du gel "e")

figure 6.10.

Considérons un système dans l'état F stable figuré par le point (1) de la figure 6.10. Suite à une perturbation acide, le point figuratif du système passe en (2) dans le domaine d'attraction de l'état FT. Les processus réactionnels sont rapides, ce qui entraîne une décroissance rapide du pH (3). Le gel se contracte plus lentement. Le point représentatif du système suit la branche FT jusqu'à ce que la dimension du gel passe sous la valeur e_L , en (4). En dessous de cette valeur, l'état mixte est instable et le pH dans le gel croît rapidement et le point représentatif du système atteint la branche basique F en (5). La taille du gel recroît alors lentement vers l'épaisseur e_F .

Nous avons décrit une situation standard d'un système bistable avec rétroaction différentielle sur les branches [72]. La particularité ici, c'est que la rétroaction se fait à travers un changement de taille du système. Boissonade a montré théoriquement que dans d'autres circonstances, une telle association "bistable chimique"/ "rétroaction de taille" peut générer des oscillations entretenues [73]. Dans le cas d'un cylindre fin et long, on peut concevoir sans trop de difficultés que le mécanisme que nous proposons puisse propager sans atténuation une onde chimio-mécanique le long de l'axe du cylindre (voir paragraphe 2.2.3).

Notons que la propagation d'une onde ne devrait pas être possible pour toute valeur de $[\text{OH}^-]_0$ comprise entre b_2 et b_1 , seul un sous-ensemble de ce domaine peut être spatialement excitable. Il faut que la "perturbation" acide nécessaire pour faire passer le système de l'état F à l'état FT ne soit pas trop grande. Il faut que le processus local "d'amplification" de la production de protons domine le processus homogénéisant de la diffusion qui, naturellement, a tendance à estomper toute inhomogénéité de concentration. Schématiquement, il ne faut pas que e_F soit trop proche de e_L (figure 6.10). Un trait pointillé (.....) symbolise cette limite dans la figure 6.9.

Compte tenu de la forme du diagramme d'état de la figure 6.9, à amplitude de contraction donnée $\Delta = e_F - e_{FT}$, les effets chimio-mécaniques décrits ci-dessus sont plus aisément détectables quand l'épaisseur du gel (dans notre cas, le rayon $r=e$ du cylindre) est faible. Bien sûr, plus Δ est petit, plus le domaine d'existence de l'instabilité chimio-mécanique est réduit. On peut s'attendre à ce que l'excitabilité chimio-mécanique disparaisse pour une valeur finie non nulle de Δ . Si Δ est petit, e_F est peu différent de e_{FT} et on est ramené au cas de faible amplification chimique.

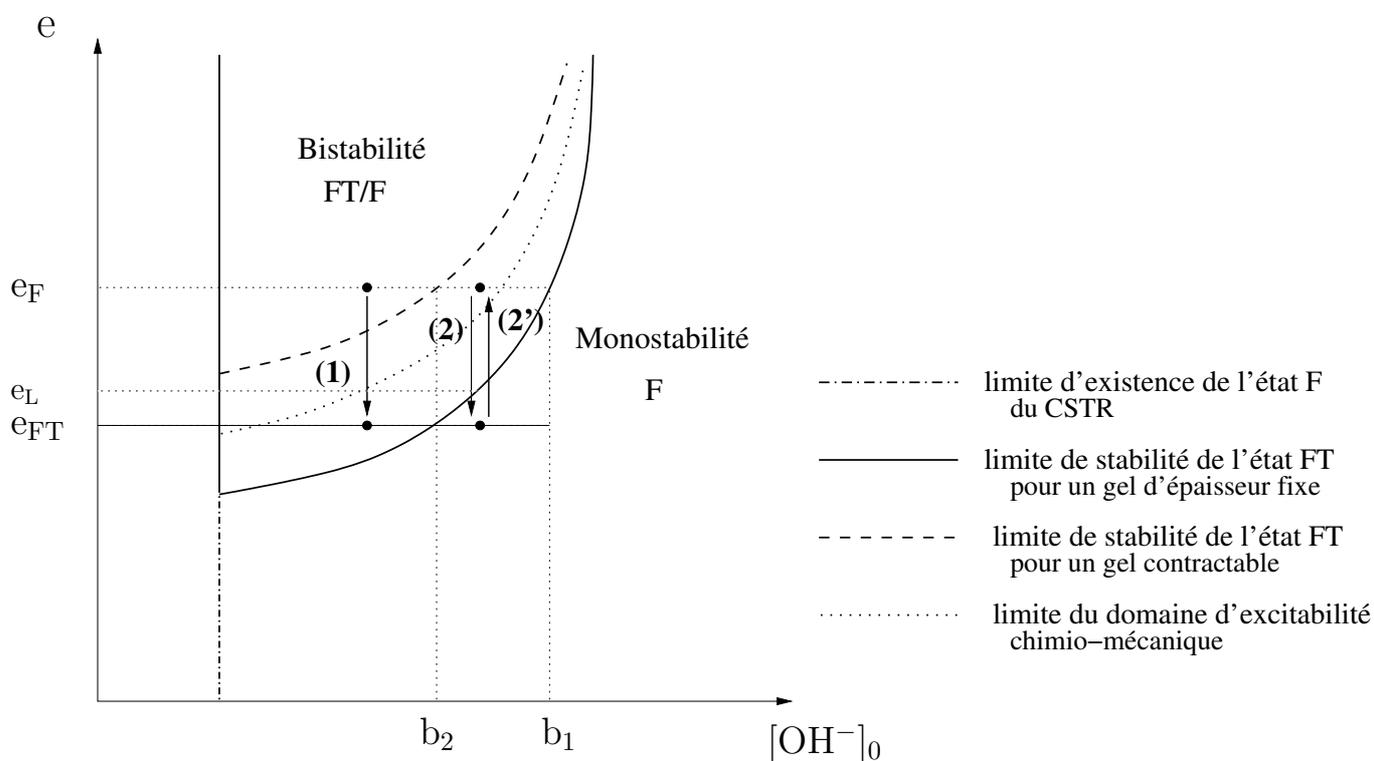


FIG. 6.9 – Diagramme schématisant des états correspondant à un modèle euristique d'excitabilité chimio-mécanique. Aux faibles valeurs de $[\text{OH}^-]_0$, la limite d'existence de l'état F du CSTR correspond aussi à celle de l'état F du gel. Les flèches indiquent la dynamique de gonflement ou de contraction du gel.

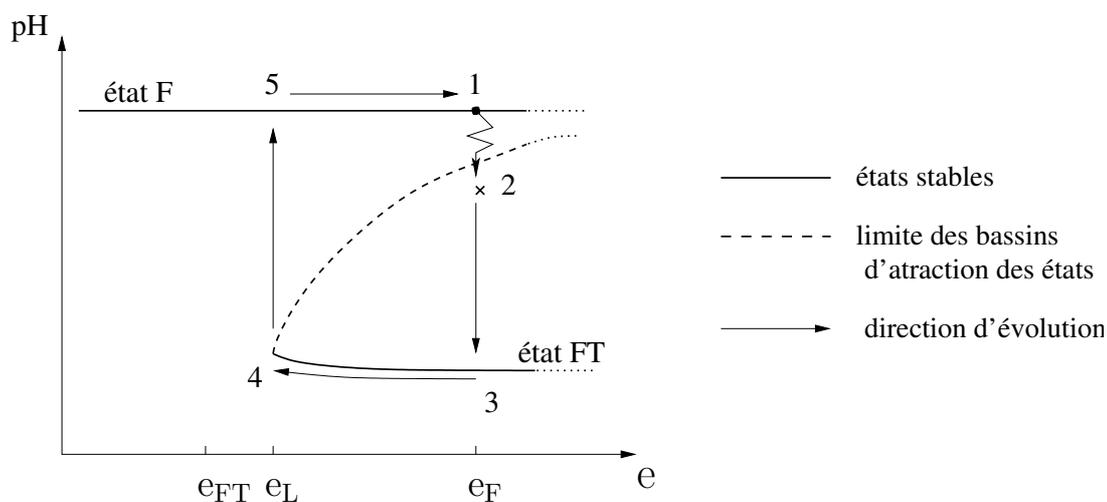


FIG. 6.10 – Représentation schématisant d'un pulse local d'excitabilité chimio-mécanique.

6.6 Confrontation des observations avec le modèle chimio-mécanique

6.6.1 Cas des ondes à 35°C

Dans le cas des expériences effectuées avec le gel G17 et exposées au paragraphe 6.2, l'apparition des ondes d'excitabilité à 35°C lorsque les contractions du gel sont plus importantes qu'à 25°C, peut s'interpréter par le passage local de l'épaisseur du gel sous l'épaisseur critique tel que schématisé sur la figure 6.11.

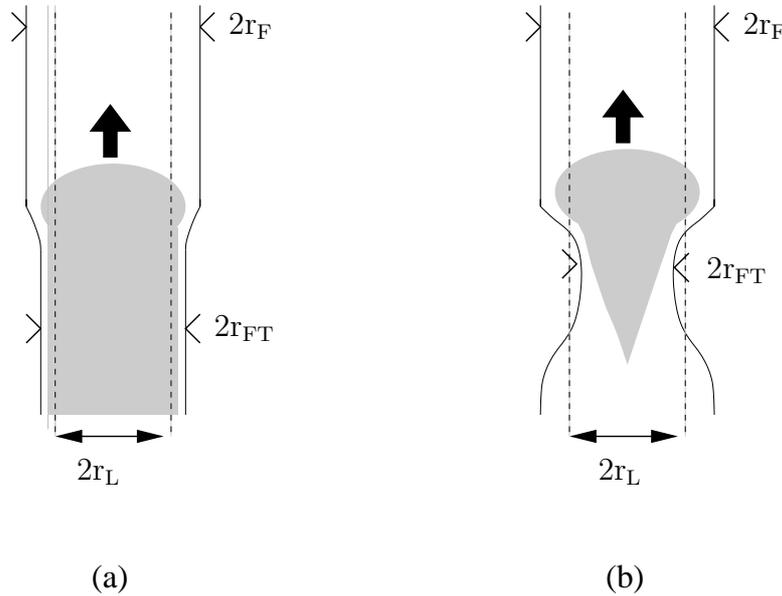


FIG. 6.11 – Représentation schématique des fronts de propagation acides (en gris) observés au sein du gel G17 à 25°C (a) et à 35°C (b). r_F et r_{FT} correspondent respectivement aux rayons du gel à l'état flux (F) et à l'état mixte (FT). r_L représente le rayon limite en dessous duquel l'état FT est instable. La grosse flèche indique la direction de propagation du front acide.

A 25°C (figure 6.11(a)), après le passage du front acide la contraction du gel est faible. A l'arrière du front acide, le gel reste dans un état FT stable. r_{FT} est supérieur à r_L ($r_{FT}=e_{FT}$ et $r_L=e_L$). La trop faible contraction Δ ne suffit pas ou, à la précision de nos mesures, ne permet pas, de détecter une zone d'excitabilité chimio-mécanique. On passe directement d'un domaine de bistabilité (F/FT) à un domaine monostable non excitable F en fonction de $[OH^-]_0$. A 35°C (figure 6.11(b)), l'effondrement à l'arrière du front de propagation acide est tel que r_{FT} est inférieur à r_L . Dans la zone d'étranglement du gel, l'état FT ne peut plus subsister. Le déplacement de l'onde est lent. Le contenu du gel

repassé localement dans l'état basique F et le gel progressivement regonfle. Notons que dans ce cas l'état acide au cœur du gel doit avoir pratiquement disparu avant que la taille du gel ne repasse au dessus de la valeur critique r_L .

La disparition de l'état FT stable à 35°C peut aussi trouver une explication dans notre modèle où nous avons vu que la contraction du gel fait reculer la stabilité effective de l'état FT vers les plus faibles valeurs de $[\text{OH}^-]_0$. Ce recul s'accompagne d'une extension de la région de monostabilité de l'état F et l'apparition d'un domaine d'excitabilité. Toutefois, l'importance du recul du domaine de stabilité de l'état FT qui semble être repoussé en dessous de $[\text{OH}^-]_0 = 1,3 \times 10^{-3}\text{M}$, paraît disproportionnée par rapport aux déformations géométriques ($\Delta \approx 0,4\text{mm}$) mesurées sur les ondes observées dans cette série d'expériences, sauf à admettre que le rayon r_F du cylindre de gel soit très proche de la limite inférieure d'existence de la bistabilité spatiale. Dans cette série d'expériences, $r_F \approx 1\text{mm}$ et $r_{FT} = r_F - \Delta \approx 0,6\text{mm}$; c'est-à-dire une valeur significativement supérieure à ce que nous avons trouvé comme extrême limite r_{\min} dans nos expériences avec le gel conique où $r_{\min} < 0,1\text{mm}$ (cf. chapitre 4.4) ou celle prédite par les calculs théoriques ($r_{\min} \lesssim 0,07\text{mm}$) (cf.4.5). Notons toutefois que ces valeurs sont obtenues en absence de PAAc dans le flux d'alimentation. La présence de cet acide carboxylique pourrait modifier les valeurs limites de FT en fonction de l'épaisseur.

6.6.2 Cas des oscillations de type B

Avec notre modèle chimio-mécanique, nous n'avons rendu compte jusqu'à présent que de la propagation d'ondes d'excitation uniques, or nous avons souvent observé des dynamiques plus ou moins complexes et répétitives d'ondes de contraction et de regonflement persistant pendant des heures. C'est le cas des oscillations de type B illustrées figure 5.15 du chapitre précédent. Au paragraphe 6.5, nous avons fait une description de notre modèle dans le cas de systèmes parfaits, en absence de toute hétérogénéité. Il est évident que nos gels ne sont pas homogènes, en particulier, dans l'état contracté turbide où il y a formation de microdomaines. Ces hétérogénéités pourraient être à l'origine des oscillations de type B. Considérons le cas où la valeur de $[\text{OH}^-]_0$ est légèrement inférieure à la valeur critique b_2 de la figure 6.9. Dans le cas idéal, suite à la perturbation initiale de l'état F, le système passe graduellement sur l'état FT contracté et stable. Mais s'il y a des “inhomogénéités” macroscopiques de taille ou de diffusivité le long de l'axe du cylindre, certaines parties peuvent franchir la limite de stabilité de l'état FT, passer dans l'état basique et regonfler. Cette récupération ne se faisant pas partout ou pas partout à la même vitesse, des parties du gels regonflées restent en contact prolongé avec des régions contractées acides et un nouveau front acide peut se propager dans la partie gonflée. Le cycle peut se répéter, mais

à chaque contraction du gel, la distribution des “inhomogénéités” spatiales le long de l’axe du cylindre n’est pas nécessairement la même et le processus ne se répète pas à l’identique au cycle suivant, d’où l’aspect chaotique de ces ondes spatio-temporelles.

6.6.3 Cas des ondes “retour”

Un autre mécanisme conduisant à des ondes multiples a été identifié dans la série d’expériences avec le gel G17 à 35°C. Il est illustré par la séquence des clichés de la figure 6.12(a). La persistance des ondes de grande amplitude provient ici de l’émission spontanée “d’ondes retour” à l’arrière du premier front. Si l’on analyse finement les clichés, on s’aperçoit que cette onde est associée à une dissymétrie du front de contraction de l’onde mère. La figure 6.12(b) montre sous la forme d’un croquis comment cette onde émerge spontanément à travers un repliement de l’onde mère près de la surface. Cela conduit, derrière la zone de plus forte contraction, à l’émergence d’un petit repli du front acide qui se met à se propager en sens opposé et à grossir peu à peu. Pour des raisons de clarté, cette représentation est faite dans le plan de la feuille. En réalité, ces ondes “retour” s’enroulent autour de la queue de l’onde mère rendant délicate l’interprétation des images par ombroscopie.

La propagation d’une petite onde à la périphérie de la zone acide de l’état FT ne nous paraît pas pouvoir s’expliquer par le mécanisme chimio-mécanique que nous avons proposé au paragraphe 6.5. Ce mécanisme est fondé sur l’hypothèse de l’existence de contractions relativement importantes. Initialement, l’onde “retour” n’apparaît que comme une faible excroissance de la région acide de l’état FT, sa contribution à la déformation du gel est négligeable. Ceci nous conduit à penser qu’un autre mécanisme est à l’œuvre et en particulier que toute instabilité de réaction-diffusion n’aurait pas disparu dans cette expérience. Toutefois, la déformation (“pincement”) du cylindre de gel semble jouer un rôle dans le développement de cette “onde retour”. En effet, ce phénomène n’est pas observé dans les expériences faites avec des gels non déformables.

6.7 Conclusion

Nous venons de voir dans ce dernier chapitre que les déformations interviennent dans les instabilités dynamiques de l’ensemble des observations faites. Cependant, l’objectif fixé avant cette série d’expériences, à savoir prouver l’existence indiscutable d’une excitabilité en absence totale d’instabilité de réaction-diffusion, n’est pas atteint. Nous ne pouvons en effet pas dire, à l’issue de ces travaux, si les dynamiques observées proviennent exclusivement d’une instabilité “chimio-mécanique”. Bien que, d’après nos mesures conducti-

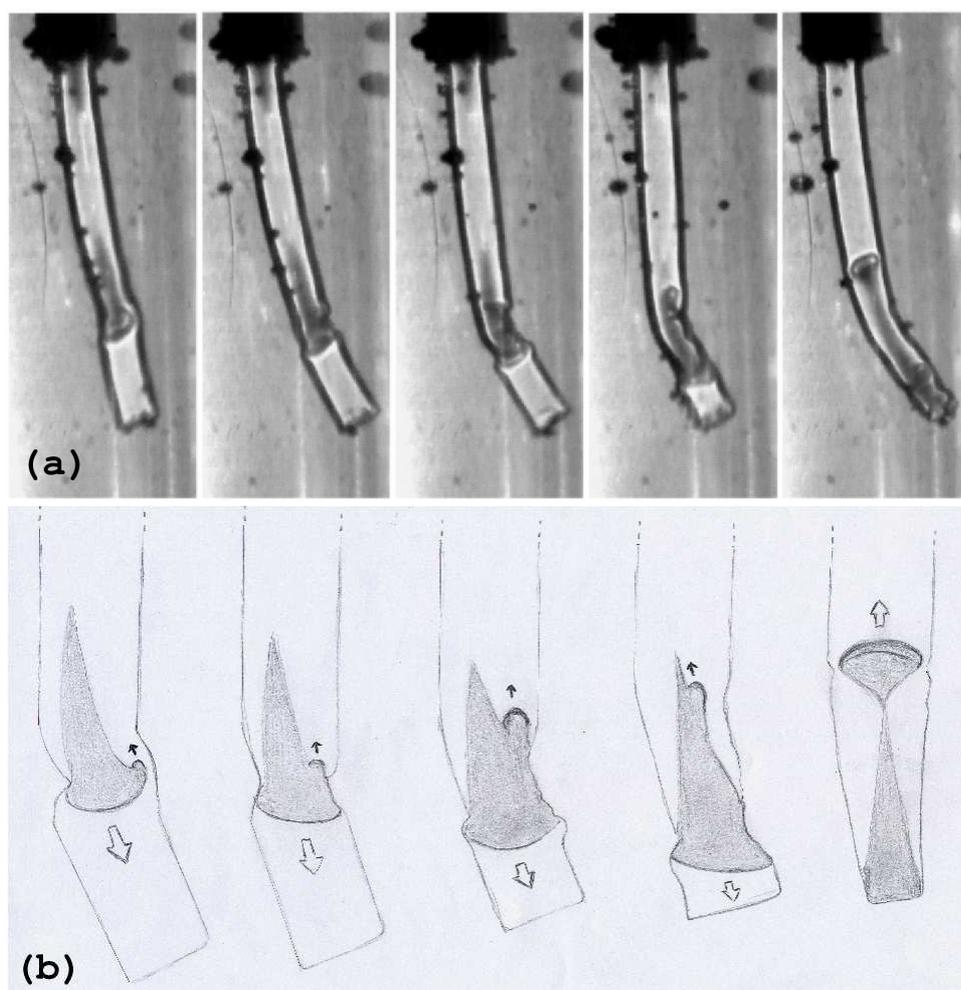


FIG. 6.12 – Dynamique de “retour d’onde” observée au sein du gel G17 par ombroscopie (a). Les temps correspondant des clichés sont, de gauche à droite : $t=0, 7, 18, 37, 69$ min. Le croquis (b) représente, dans le plan, de façon schématique, l’émergence et le développement “d’une onde retour”. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles indiquées à la figure 6.4.

métriques (dosage), nous devrions opérer dans des conditions où plus aucune activation à longue portée des protons ne devrait subsister, certains résultats restent contradictoires et suggèrent encore une contribution partielle des instabilités de pure réaction-diffusion. Cette contribution n'exclut pas l'interprétation proposée à l'aide du modèle chimio-mécanique proposé dans ce chapitre. En présence ou pas de telles instabilités, la limite de stabilité de l'état FT d'un système déformable peut également reculer et le domaine d'excitabilité s'élargir.

Il reste dans des travaux futurs à lever cette contradiction liée au "positionnement" relatif du système vis-à-vis du seuil d'existence des instabilités de réaction-diffusion. Une caractérisation plus précise des paramètres du gel (taux de charge, taux de gonflement) ainsi qu'un meilleur suivi de leur vieillissement devra être fait.

Conclusion et perspectives

Beaucoup d'études ont, à ce jour, été effectuées sur des systèmes de réaction-diffusion hors équilibre où le support macroporeux ne présente aucune interaction avec le milieu réactionnel. L'objectif de ces travaux de thèse était d'introduire dans ces systèmes une nouvelle dimension, à savoir la déformation géométrique de ce support réactionnel.

Nous avons pour cela choisi d'étudier le couplage d'un système de réaction-diffusion relativement bien décrit dans la littérature et présentant de grandes variations de pH - la réaction chlorite-tétrathionate (CT) - avec un gel à base de poly(N-isopropylacrylamide) et de poly(acide acrylique), sensible aux variations de pH.

Avant d'entreprendre l'étude de ce couplage chimio-mécanique, nous avons jugé intéressant d'étudier le système CT au sein d'un gel de géométrie conique, inerte chimiquement et mécaniquement, afin de rendre compte des effets d'un gradient d'épaisseur du support réactionnel sur l'état chimique du système. Lors de cette étude nous avons utilisé un nouveau dispositif expérimental dans lequel le gel support possède une géométrie tridimensionnelle. Le bon accord entre le diagramme d'état obtenu et celui établi à partir de simulations numériques effectuées en géométrie cylindrique témoigne du bon fonctionnement de ce nouveau type de réacteur. Les résultats obtenus ont également montré la possibilité de faire coexister spatialement différents états le long de ce réacteur spatial de forme conique. On montre que le couplage spatial de plusieurs états peut, dans certaines conditions, générer des trains d'ondes entretenus, phénomène non observable en absence d'un gradient d'épaisseur.

C'est dans un réacteur de géométrie très proche que nous avons ensuite entrepris l'étude du couplage du système CT avec un gel de poly(NIPAAm-co-AAc). A l'issue de ce travail nous avons montré qu'un certain nombre de structures et dynamiques morphologiques pouvaient qualitativement être interprétées comme le résultat d'une simple réponse mécanique passive du gel à des instabilités qui trouvent leur source dans les seuls processus de réaction-diffusion. Toutefois d'autres phénomènes ne peuvent pas rentrer dans un cadre aussi simple et de nouvelles instabilités liées aux changements de taille du support doivent intervenir. En alimentant le réacteur avec un excès de complexant du proton afin

d'éliminer toute instabilité liée à son activation à longue portée, nous avons tenté de montrer d'une façon différente l'effet rétroactif du changement de taille sur l'état chimique du système. Ces expériences ont renforcé l'idée que les déformations géométriques jouent une part importante dans la dynamique de structures morphologiques nouvellement observées dans des gels chimio-sensibles mais aucune donnée quantitative quant à la contribution de ces instabilités chimio-mécaniques n'a pu être établie. Certaines dynamiques observées suggèrent, en effet, la persistance d'une excitabilité de type réaction-diffusion malgré la présence de complexant en quantité théoriquement suffisante.

Si l'on écarte l'hypothèse d'une mauvaise caractérisation de la teneur en charge des gels - caractérisation qui devra être plus précise dans les futurs travaux, notamment avec un meilleur suivi du vieillissement des gels - plusieurs explications à l'apparition de cette excitabilité peuvent être imaginées. Les similarités de réactivité et de diffusivité du milieu réactionnel étant vérifiées lors d'études en fonction de la température (de 25°C à 35°C), on peut penser qu'un changement des caractéristiques cinétiques de la réaction (constante cinétique effective) puisse se produire entre la solution dans le gel contracté et le gel à l'état gonflé. On peut également imaginer la formation de microséparations de phase dans le gel effondré créant des microdomaines dans lesquels aucun échange de proton entre les sites complexants et le milieu réactionnel ne puisse avoir lieu. La concentration effective en sites acides en contact avec le milieu réactionnel se trouvant diminuée, l'apparition d'une excitabilité de réaction-diffusion pourrait ainsi s'expliquer par une augmentation de la diffusion effective des protons dans le gel contracté.

Les travaux réalisés durant cette thèse ne sont qu'une première étape dans l'étude de structures dissipatives chimio-mécaniques. Même si des expériences complémentaires ainsi que des vérifications quantitatives sont encore nécessaires, les résultats obtenus ouvrent des perspectives encore inédites qu'il convient d'exploiter dans des recherches futures. Le couplage d'un système de réaction-diffusion avec la déformation géométrique ne se limite pas à celui de la réaction CT avec un gel de poly(NIPAAm-co-AAc). L'utilisation d'une autre réaction chimique non-linéaire telle qu'une réaction présentant des temps d'induction finis afin d'obtenir en système de réaction-diffusion un domaine de bistabilité fermé aux grandes épaisseurs peut générer, comme prédit numériquement par Boissonade [73], de nouvelles sources d'instabilités oscillantes. De la même façon, l'utilisation d'un autre support chimio-sensible présentant de fortes déformations tout en ne donnant pas naissance à des microséparations de phase éliminerait certaines sources de complications et permettrait une approche plus "propre" des instabilités chimio-mécaniques et un meilleur contrôle de la concentration en charges "effectives" du gel lorsque celui-ci se trouve dans l'état effondré.

Bibliographie

- [1] W.C. Bray. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 43 :1262, 1921.
- [2] B.P. Belousov. A periodic reaction and its mechanism. *Sb. Ref. Radiats Med. Moscow*, 145, 1958.
- [3] A.M. Zhabotinsky. Periodic liquid-phase oxydation reactions. *Dolk. Akad. Nauk. SSSR*, 1964.
- [4] I. Prigogine. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Wiley, 1955.
- [5] R.J. Field and R.M. Noyes. Explanation of spatial band propagation in the Belousov reaction. *Nature*, 237 :390, 1972.
- [6] R.M. Noyes, R.J. Field, and E. Körös. Oscillations in chemical systems. detailed mechanism in a system showing temporal oscillations. *J. Am. Chem. Soc.*, 94 :1394–1395, 1972.
- [7] A. Pacault, P. Hanusse, P. De Kepper, C. Vidal, and J. Boissonade. Phenomena in homogeneous chemical systems far from equilibrium. *Acc. Chem. Res.*, 9 :438, 1976.
- [8] P. De Kepper and J. Boissonade. Theoretical and experimental analysis of phase diagrams and related dynamical properties in the Belousov-Zhabotinskii system. *J. Chem. Phys.*, 75 :189, 1981.
- [9] M. Alamgir and I.R. Epstein. Birythmicity and compound oscillation in coupled chemical oscillators : Chlorite-bromate-iodate system. *J. Am. Chem. Soc.*, 105 :2500–2502, 1983.
- [10] J. Boissonade and P. De Kepper. Transition from bistability to limit cycle oscillations. theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system. *J. Phys. Chem.*, 84 :501, 1980.
- [11] P. De Kepper and J. Boissonade. *Oscillations travelling waves in chemical systems*. Wiley-interscience, 1985.
- [12] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinskii. Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system. *Nature*, 225 :535–537, 1970.

- [13] I.R. Epstein and M. Orbàn. *Chemical waves and patterns*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1985.
- [14] A. Winfree. Spiral waves of chemical activity. *Science*, 175 :634, 1972.
- [15] K.I. Agladze and V.I. Krinsky. Multi-armed vortices in an active medium. *Nature*, 296, 1982.
- [16] Q. Ouyang and J.M. Flesselles. Transition from spirals to defect turbulence driven by a convective instability. *Nature*, 379 :143, 1996.
- [17] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, and P. De Kepper. Experimental evidence of a sustained standing Turing-type non equilibrium chemical pattern. *Phys. Rev. Lett.*, 64, 1990.
- [18] Q. Ouyang and H.L. Swinney. Transition from a uniform steady state to hexagonal and striped Turing patterns. *Nature*, 352 :610, 1991.
- [19] B. Rudovics. *Structures stationnaires de Turing et ondes dans les systèmes chlorite-iodure-acide malonique et dioxyde de chlore-iodure-acide malonique : motifs et transitions*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 1995.
- [20] K.J. Lee and H.L. Swinney. Lamellar structures and self-replicating spots in reaction-diffusion system. *Physical Review E*, 51(3) :1899–1915, 1995.
- [21] Y. Osada and A. Matsuda. Shape memory in hydrogels. *Nature*, 376 :219, 1995.
- [22] L.E. Bromberg and E.S. Ron. Temperature-responsive gels and thermogelling polymer matrices for protein and peptide delivery. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 31 :197, 1998.
- [23] T. Tanaka, I. Nishio, S.-T. Sun, and S. Ueno-Nishio. Collapse of gels in an electric field. *Science*, 218 :467, 1982.
- [24] M. Falamarzian and J. Varshosaz. The effect of structural changes on swelling kinetics of polybasic/hydrophobic pH-sensitive hydrogels. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 24 :667, 1998.
- [25] P.F. Kiser, G. Wilson, and D. Needham. A synthetic mimic of the secretory granule for drug delivery. *Nature*, 394 :459, 1998.
- [26] Y.H. Bae and I.C. Kwon. *Stimuli-Sensitive Polymers for modulated Drug Release*. Academic Press, 1998.
- [27] Q. Yu, J.M. Bauer, J.S. Moore, and D.J. Beebe. Responsive biomimetic hydrogel valve for microfluidics. *Appl. Phys. Lett.*, 78 :2589, 2001.
- [28] Y. Osada and M. Hasebe. Electrically activate mechanochemical devices using polyelectrolyte gels. *Chem. Lett.*, 9 :1285, 1985.

- [29] M. Suzuki. Polymer gels as a new driving source for robotics, micromachines and biomedical applications. *Int. J. Japan Soc. Prec. Eng.*, 25(3) :169, 1991.
- [30] R. Yoshida, T. Yamaguchi, and H. Ichijo. Novel oscillating swelling-deswelling dynamic behaviour for pH-sensitive polymer gels. *Material science and engineering*, c4 :107–113, 1996.
- [31] C.J. Crook, A. Smith, R.A. L. Jones, and A.J. Ryan. Chemically induced oscillations in a pH-responsive hydrogel. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 :1367–1369, 2002.
- [32] R. Yoshida, S. Onodera, T. Yamaguchi, and E. Kokufuta. Aspects of the belousov-zhabotinsky reaction in polymer gels. *J. Phys. chem. A*, 103(43) :8573–8578, 1999.
- [33] R. Yoshida, S. Takamasa, and Y. Tomohiko. Design of novel biomimetic polymer gels with self oscillating function. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002.
- [34] A. P. Dhanarajan, J. Urban, and R. A. Siegel. *A Model for a Hydrogel/Enzyme Chemomechanical Oscillator*. American Chemical Society, Washington, DC, 2003.
- [35] G.P. Misra, A.P. Dhanarahajan, and R.A. Siegel. Multiple autonomous swelling/deswelling oscillations in an enzyme/hydrogel system exposed to constant levels of glucose. *Cont. Rel. Soc.*, 27, 2000.
- [36] Irving R. Epstein and John A. Pojman. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*. Oxford University Press, 1998.
- [37] V Dufiet and J. Boissonade. Conventional and unconventional turing patterns. *J. Chem. Phys.*, 96 :664–673, 1992.
- [38] V. Dufiet and J. Boissonade. Numerical studies of turing patterns selection in two-dimensional system. *Physica A*, 188 :158–171, 1992.
- [39] A. De Wit, G. Dewel, D. Borckmans, and D. Walgraef. Three-dimensional dissipative structures in reaction-diffusion systems. *Physica D*, 61 :289–296, 1992.
- [40] A. De Wit, G. Dewel, and D. Borckmans. Chaotic turing-hopf mixed mode. *Phys. Rev. E*, 48 :4191–4194, 1993.
- [41] D. Walgraef, G. Dewel, and P. Borckmans. Nonequilibrium phases transitions and chemical instabilities. *Adv. Chem. Phys.*, 49 :311–355, 1982.
- [42] I. Berenstein, L. Yang, M. Dolnik, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Superlattice turing structures in a photosensitive reaction-diffusion system. *Phys. Rev. Let.*, 91(5), 2003.
- [43] A. De Wit, P. Borckmans, and G. Dewel. Twist grain boundaries in three-dimensional lamellar turing structures. *Proc. Nat. Acad. Sciences*, 94 :12765–12768, 1997.

- [44] J. Boissonade, V. Castets, P. De Kepper, and E. Dulos. Les structures de turing. *Pour la Science*, 157 :10–12, 1990.
- [45] I. Nagypál and I.R. Epstein. Fluctuation and stirring rate effects in the chlorite-thiosulfate reaction. *J. Phys. Chem.*, 90 :6285–6292, 1986.
- [46] A. Tóth, D. Horváth, and A. Siska. Velocity of propagation in reaction-diffusion fronts of the chlorite-tetrathionate reaction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93(1) :73–76, 1997.
- [47] J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, M.N. Kuperman, and P. De Kepper. Spatial bistability and waves in a reaction with acid autocatalysis. *Faraday Discussions*, 120 :353–361, 2001.
- [48] L. Szirovicz, I. Nagypal, and E Boga. An algorithm for the design of propagating acidity fronts. *J. Am. Chem. Soc.*, 111 :2842–2845, 1989.
- [49] D. Horvath, V. Petrov, S.K. Scott, and K. Showalter. Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts. *J. Chem. Phys.*, 98(8), 1993.
- [50] D. Horvath and K. Showalter. Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts of the iodate-arsenous acid reaction. *J. Chem. Phys.*, 102(6), 1995.
- [51] A. Tóth, I. Lagzi, and D. Horváth. Pattern formation in reaction-diffusion systems : Cellular acidity fronts. *J. Phys. Chem.*, 100(36) :14837–14839, 1996.
- [52] I. Lengyel and I.R. Epstein. A chemical approach to designing turing patterns in reaction-diffusion systems. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 89 :3977–3979, 1992.
- [53] Á. Tóth, B. Veisz, and D. Horváth. Diffusion-driven front instability in a three-dimensional medium. *J. Phys. Chem. A*, 1998.
- [54] M. Fuentes, M.N. Kuperman, and P. De Kepper. Propagation and interaction of cellular fronts in a closed system. *J. Phys. Chem. A*, 105 :6769–6774, 2001.
- [55] J.E. Pearson and W.J. Bruno. Pattern formation in a $n+q$ component reaction diffusion system. *Chaos*, 513(2), 1992.
- [56] D. Strier and S.P. Dawson. Rescaling of diffusion coefficients in two-time scale chemical systems. *J. Chem. Phys.*, 112(2) :825–834, 2000.
- [57] M. Fuentes, M. Kuperman, J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, and P. De Kepper. Dynamical effects induced by long range activation in nonequilibrium reaction-diffusion system. *Phys. Rev. E*, 66(056205), 2002.
- [58] P. Blanchedeau. *Structure de non-équilibre et bistabilité spatiale dans des systèmes de réaction-diffusion*. PhD thesis, Université Bordeaux 1, 2000.

- [59] P. Blanchedeau, J. Boissonade, and P. De Kepper. Theoretical and experimental studies of spatial bistability in the chlorine dioxide-iodide reaction. *Physica D*, 147 :283–299, 2000.
- [60] D. Strier and J. Boissonade. Spatial bistability and excitability in the chlorite-tétrathionate reaction in cylindrical and conical geometries. *Phys. Rev. Let. E*, 70 :16210–2, 2004.
- [61] F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade, P De Kepper, and Dulos E. Reaction-diffusion patterns of the chlorite-tetrathionate system in a conical geometry. *J. Phys. Chem. A*, 107 :4452–4456, 2003.
- [62] M. Shibayama, F. Ikkai, S. Inamoto, Shunji Nomura, and Charles C. Han. pH and salt concentration dependence of the microstructure of poly(n-isopropylacrilamide-co-acrylic acid) gels. *J. Chem. Phys.*, 105(10) :4358–4366, 1996.
- [63] Y. Hirokawa and T. Tanaka. Volume phase transition in a ninionic gel. *J. Chem. Phys.*, 81(12) :6379–6380.
- [64] Katsuto Otake, H. Inomata, and Saito S. A new model for the thermally induced volume phase transition of gels. *J. Chem. Phys.*, 91(2) :1345–1350, 1989.
- [65] R. O. R. Costa and R.F.S. Freitas. Phase behavior of poly(n-isopropylacrylamide) in binary aqueous solutions. *Polymer*, 43 :5879–5885, 2002.
- [66] M. Asano, F. M. Winnik, T. Yamashita, and K. Horie. Fluorescence studies of dansyl-labeled poly(n-isopropylacrylamide) gels and polymers in mixed water/methanol solutions. *Macromolecules*, 28 :5861–5866, 1995.
- [67] S. Hirotsu, T. Okajima, and T. Yamamoto. Anomalous aggregation pattern observed on gels in mixed solvent. *Macromolecules*, 28 :775–777, 1995.
- [68] M. B. Huglin, Y. Liu, and J. Velada. Thermoreversible swelling behaviour of hydrogels based on n-isopropylacrylamide with acidic comonomers. *Polymer*, 38(23) :5785–5791, 1997.
- [69] M. K. Yoo, Y. K. Sung, Y. M. Lee, and C. S. Cho. Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly(n-isopropylacrylamide) in the poly(nipaam-co-acrylic acid) hydrogel. *Polymer*, 41 :5713–5719, 2000.
- [70] Mitsuhiro Shibayama, Toyochi Tanaka, and Charles C. Han. Small-angle neutron scattering study on weakly charged temperature sensitive polymer gels. *J. Chem. Phys.*, 97(9) :6842–6854, 1992.
- [71] W. Zhang, I. Gaberman, and M. Ciszowska. Effect of the volume phase transition on diffusion and concentration of molecular species in temperature-responsive gels : Electroanalytical studies. *Electroanalysis*, 15(5-6) :409–413, 2003.

- [72] J. Boissonade and P. De Kepper. Transition from bistability to limit cycle oscillations - theoretical analysis and experimental evidence in an open chemical system. *The Journal of Physical Chemistry*, 84(5) :501–506, 1980.
- [73] J. Boissonade. Simple chemomechanical process for self-generation of rythms and forms. *Phys. Rev. Lett.*, 90(18), 2003.