

### Figure 1. Schéma récapitulatif du protocole mis en œuvre pour l'observation des oscillations temporelles en microémulsions

Deux solutions aqueuses (AS1 et AS2) sont d'abord réalisées avec les concentrations souhaitées. Parallèlement, une solution d'AOT (docosate de sodium) à 1 mol/L dans l'octane anhydre est réalisée (nommée OS). Puis les microémulsions (ME1 et ME2) sont obtenues en mélangeant AS1 ou AS2, OS et de l'octane anhydre. Enfin, le système oscillant est formé en mélangeant un volume égal V de ME1 et de ME2. Les paramètres que nous avons utilisés sont ceux que nous avons déterminés lors de nos expériences. Ils correspondent à des oscillations de l'ordre d'une à deux minutes après 35 minutes d'agitation. L'indice « w » se rapporte aux concentrations dans la phase **aqueuse** finale (une fois les deux microémulsions réunies).

$$\omega = \frac{[H_2O]_{tot}}{[AOT]_{tot}} = 6,1$$

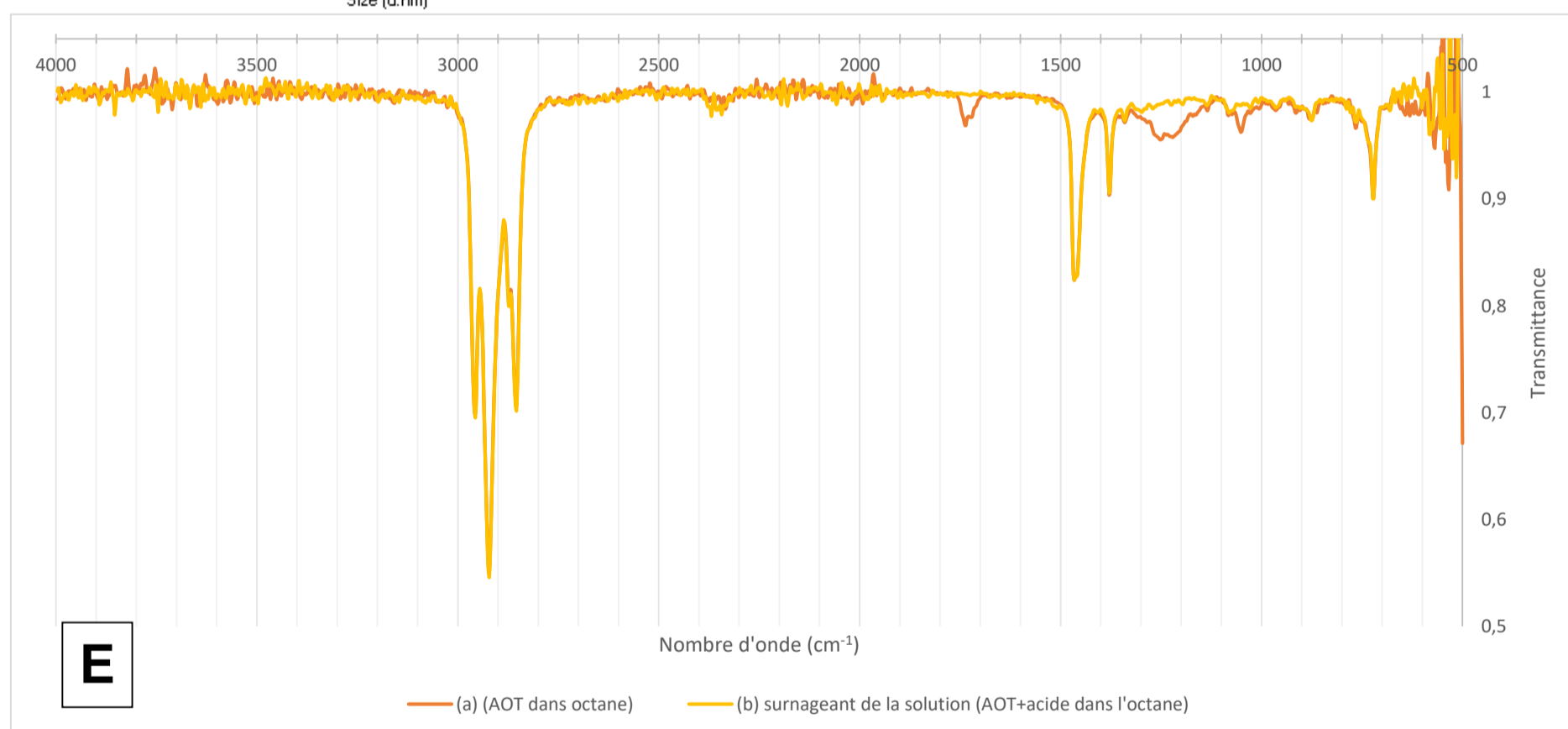
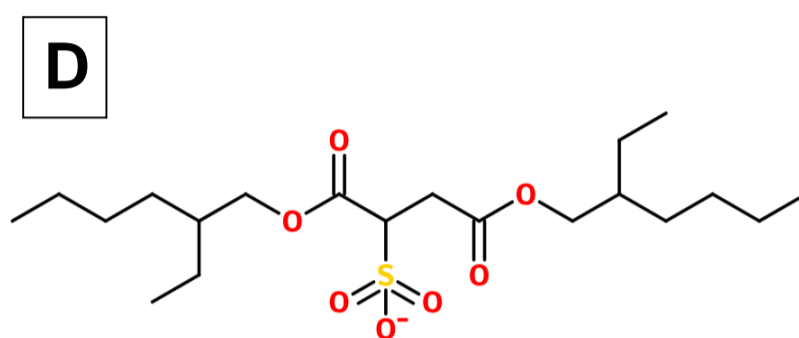
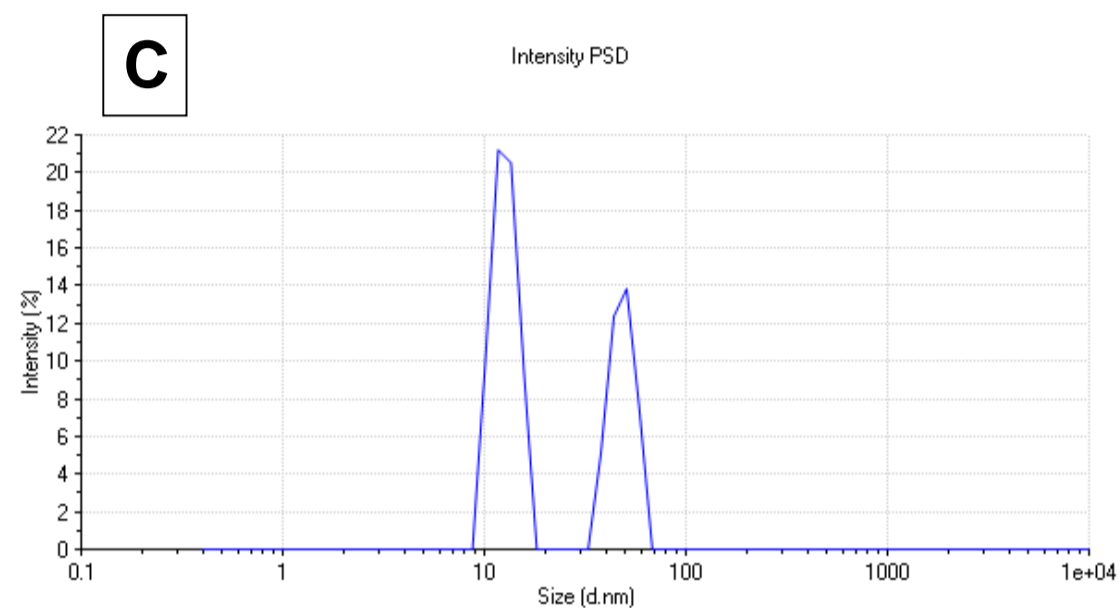
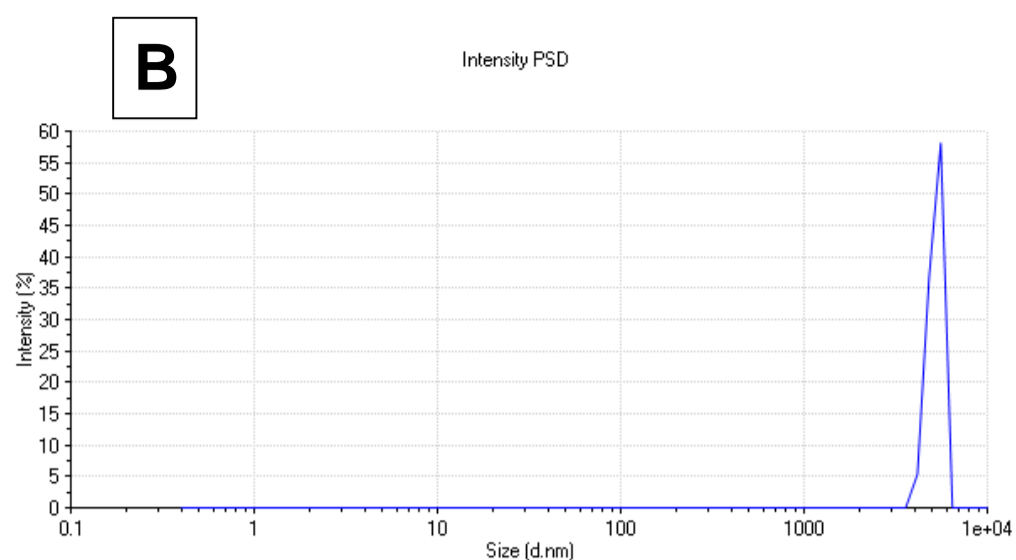
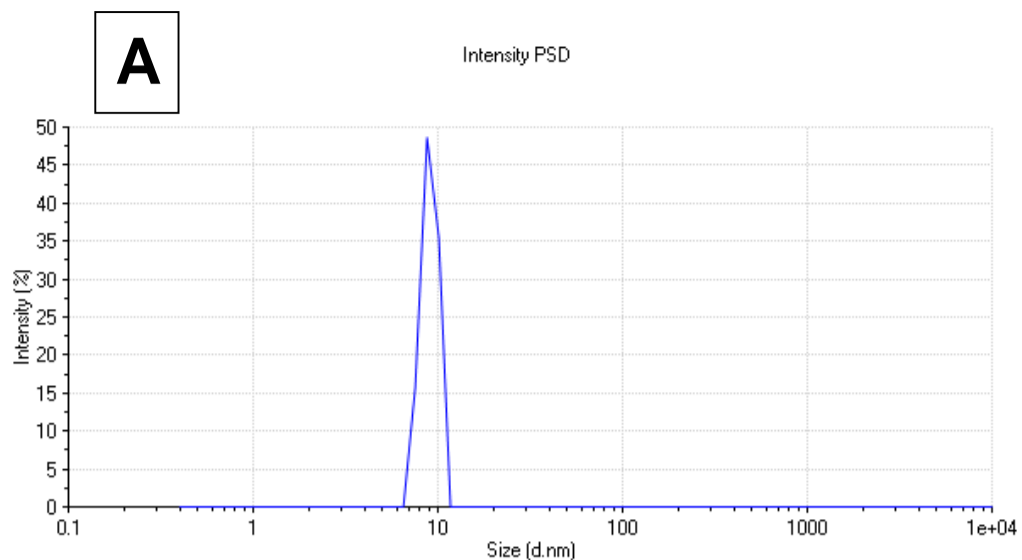
$$\varphi = \frac{V_{eau} + V_{AOT}}{V_{tot}} = 0,41$$

$$[Ferroïne^{2+}]_w = 2 \text{ mM}$$

$$[NaBrO_3]_w = 0,1 \text{ M}$$

$$[Acide \text{ malonique}]_w = 0,25 \text{ M}$$

$$[H_2SO_4]_w = 0,8 \text{ M}$$



Nombre d'onde (cm-1)	Correspondance	Composé
720	Long-chain methyl rocking	Octane
1050	C-O ether stretching	AOT
1215	-	
1250	C-O ether stretching	AOT
1340	S=O sulfonate stretching	AOT
1380	C-H methyl rocking	Octane
1465	C-H methyl scissoring	Octane
1720	C=O ester stretching	AOT
1735		
2860	C-H asymmetric and symmetric stretching	Octane
2870		
2925		
2955		

## Figure 2. Étude de la dégradation des microémulsions en présence d'acide sulfurique

(A), (B) et (C) : Mesures de la distribution de la taille des particules (Particle Size Distribution - PSD) des microémulsions par méthode de diffusion de la lumière à 25°C. Le solvant considéré pour réaliser les mesures est l'octane (viscosité dynamique : 0,52 mPa·s et indice de réfraction : 1,395).

(A) et (B) Mesures de PSD pour les microémulsions ME1 et ME2 en travaillant avec les paramètres suivants (issus de l'article [1]).

$$\omega = \frac{[H_2O]_{tot}}{[AOT]_{tot}} = 18,3$$
$$\varphi = \frac{V_{eau} + V_{AOT}}{V_{tot}} = 0,41$$

$$[Ferroïne^{2+}]_w = 1 \text{ mM}$$

$$[NaBrO_3]_w = 0,1 \text{ M}$$

$$[Acide\ malonique]_w = 0,25 \text{ M}$$

$$[H_2SO_4]_w = 0,3 \text{ M}$$

(A) Mesure de PSD pour ME1 : Le rayon des gouttes (en nanomètres) peut être approximé par la formule suivante :  $R = 0,17\omega$  [2]. La mesure PSD donne un diamètre des gouttes de l'ordre de 8 nm, ce qui est en accord avec la valeur théorique de 6 nm.

(B) Mesure de PSD pour ME2 : La ferroïne utilisée ici est commerciale (1/40 mol/L dans l'eau - Ref Sigma-Aldrich : 1.09193) : cette solution présente un pH très bas (pH = 2,5) (nécessaire au conditionnement de l'indicateur) et le surfactant AOT se dégrade. Cela donne lieu à une microémulsion trouble, illustrée par une taille de gouttes d'environ 5 µm, très grande devant la taille attendue de 6 nm.

Pour résoudre ce problème de ferroïne trop acide, nous réalisons nous-même la ferroïne, par un mélange de 1,10-phenanthroline et de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  dans un rapport molaire de 3 : 1.

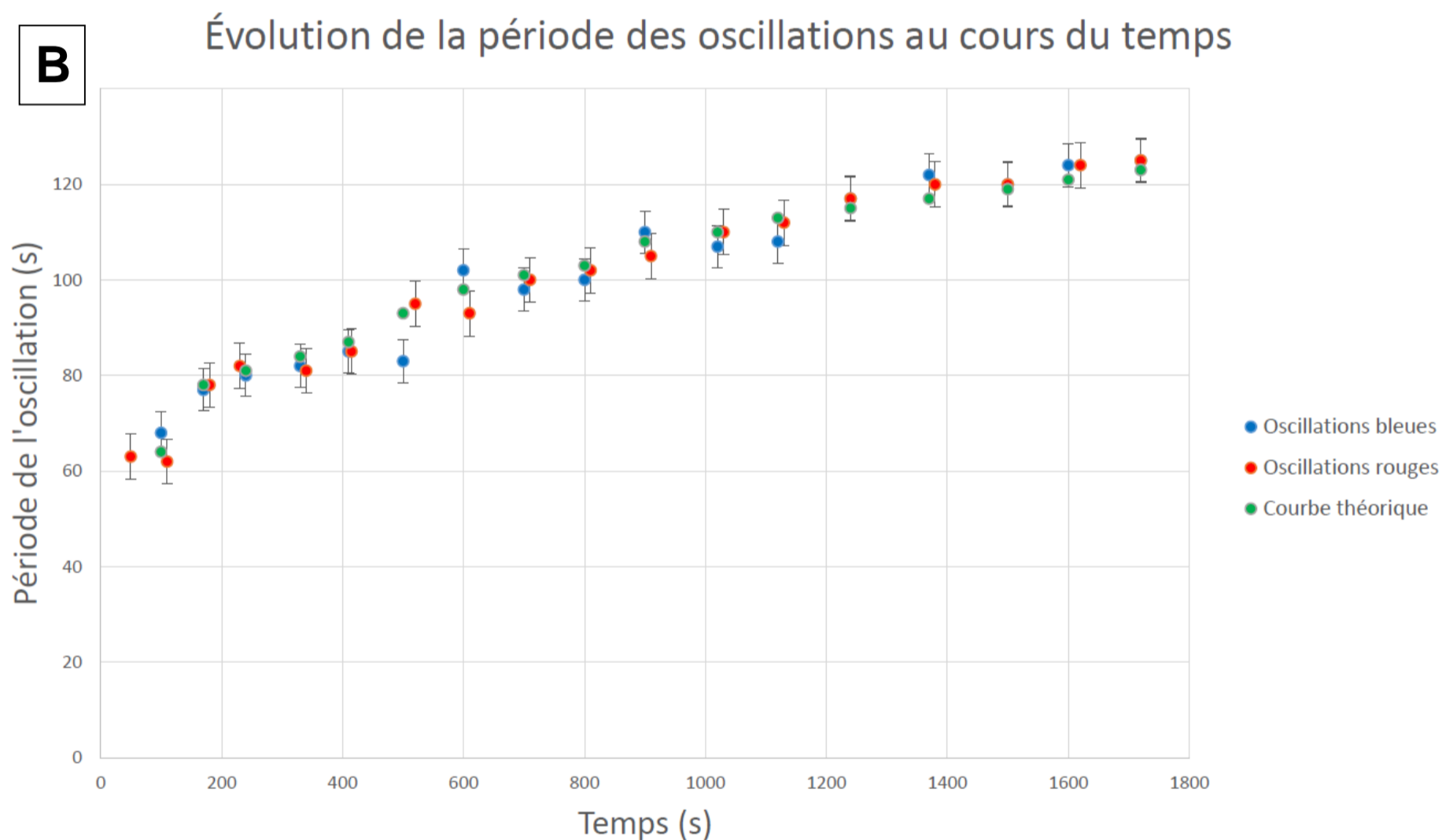
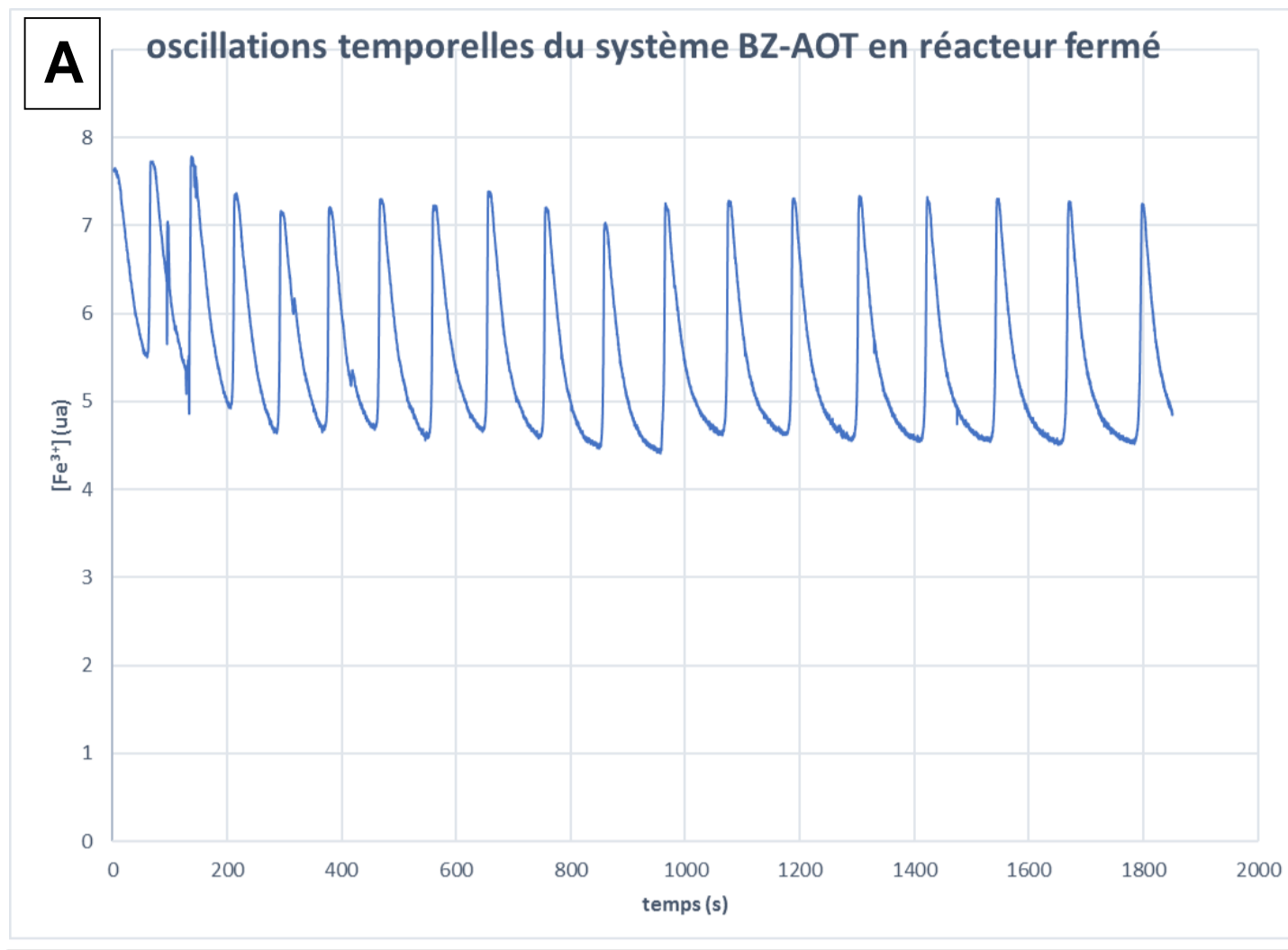
(C) Mesure de PSD pour le système oscillant ME1+ME2 : Nous travaillons ici avec les paramètres issus de notre protocole (voir **Figure 1.**). Le système est transparent et les tailles des gouttes sont proches de celles attendues.

(D) Formule topologique de l'AOT.

(E) Spectre infra-rouge de : (a) AOT dans l'octane et (b) du surnageant de la solution d'AOT en présence d'acide sulfurique depuis 5 minutes, le tout dans l'octane. Le spectre de référence de l'octane a été soustrait à (a) et à (b). Le rapport des concentrations en AOT et en acide sulfurique dans l'octane est supérieur à celui que nous utilisons dans le protocole (**Figure 1.**). Lors de l'ajout d'acide sulfurique dans la solution d'AOT dans l'octane, il se forme un liquide jaune plus dense que l'octane. Nous déterminons si ce liquide résulte de la dégradation de l'AOT en analysant le surnageant.

(F) Tableau identifiant les pics d'absorbance. En présence d'acide sulfurique, les pics liés à l'AOT disparaissent dans le surnageant : l'AOT est donc dégradé.

**En milieu très acide, comme dans le cas de ME2 avec la ferroïne commerciale ou de ME1 en forte concentration d'acide, le surfactant est dégradé et la microémulsion concernée se trouble.**



### Figure 3. Oscillations de la coloration en fonction du temps

(A) Variation de la concentration en ferrioxalate en fonction du temps. Les maxima correspondent à une coloration bleue (ferrioxalate oxydé) et les minima à la coloration rouge (ferrioxalate réduit). Les paramètres de l'expérience sont ceux donnés en **Figure 1**. La courbe a la même forme que celle obtenue en [1].

(B) Evolution de la durée séparant deux oscillations. Les courbes bleue et rouges sont issues de la même expérience que (A). La courbe rouge (respectivement bleue) porte l'intervalle entre deux minima (respectivement maxima) de la courbe (A) consécutifs en fonction du temps. La courbe théorique (verte) résulte d'un fit en  $f(t) = a + b * \sqrt{(t - t_0)}$ , cette expression ressortant d'un calcul théorique. Les courbes expérimentales donnent  $b = 1,5 \text{ s}^{1/2}$

- [1] VANAG, V., K., HANAZAKI, I., 1995, **Frequency-Multiplying Bifurcations in the oscillatory Belousov-Zhabotinskii Reaction Proceeding in Interacting Water Droplets of the Reverse Microemulsions of the Aerosol OT in Octane.** *Journal of Physical Chemistry*. Volume 99, N° 18, p. 6944.
- [2] DÄHMLOW, P., VANAG, V., MÜLLER, S., 2014, **Effect of solvents of the pattern formation in Belousov-Zhabotinsky reaction embedded into a microemulsion.** *Physical Review*. E **89**, 010902.