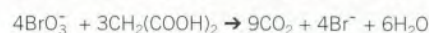
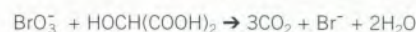
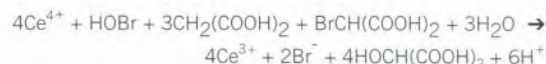
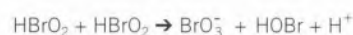
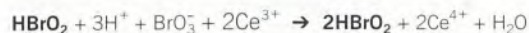
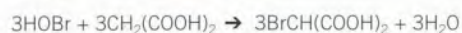
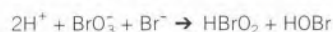


A complexidade das reacções químicas surge quando nos interrogamos sobre o seu desenrolar; embora todas as reacções evoluam no sentido de atingir o equilíbrio, ou seja, de entropia crescente ou de potencial químico decrescente, nem todas o atingem de um modo regular e uniforme. Tudo depende dos mecanismos que se encontram em jogo; se existem várias reacções químicas *autocatalíticas* acopladas, podem produzir-se fenómenos não-lineares, dos quais os mais conhecidos são as reacções oscilantes e o caos químico.

A primeira reacção oscilante foi observada em 1917 por William Bray quando estudava a decomposição catalítica de peróxido de hidrogénio por iodato de potássio, com produção de O_2 e I_2 . Mais tarde, em 1951, ao tentar preparar um meio que mimetizasse alguns dos aspectos do processo metabólico que dá pelo nome de glicólise, o bioquímico russo Boris Pavlovitch Belousov descobriu que, em meio ácido, a oxidação de ácido malónico por bromato de potássio catalizada por iões cério ou ferro dá origem a uma complexa mistura reaccional, na qual as concentrações de reagentes e produtos oscilam no tempo. Os trabalhos de Belousov não tiveram qualquer reconhecimento por parte da comunidade científica. Eram de tal forma inesperados, que se pre-

feriu ignorar e atribuir os resultados obtidos a uma deficiente execução experimental. Actualmente tal comportamento talvez seja dificilmente compreendido devido à nossa familiarização com o tema. No entanto, o fenómeno é de facto extraordinário. Usando uma analogia de Philip Ball, é como se, ao deitarmos uma colherzinha de natas no nosso café de repente a vissemos *repetidamente* espalhar-se uniformemente pela superfície produzindo um castanho uniforme e depois separar-se de novo, desenhando uma espiral branca num líquido preto. Será apenas nos anos 60 que um outro bioquímico russo, Anatoly Zhabotinsky, levará a sério os resultados obtidos por Belousov, e os reproduzirá experimentalmente de forma irrefutável. A importância desta reacção será então reconhecida, passando a dar pelo nome de reacção Belousov-Zhabotinsky ou reacção BZ. Quando a reacção BZ é efectuada num rector aberto alimentado em contínuo as oscilações são regulares e podem manter-se indefinidamente. Actualmente, são cada vez mais numerosos os trabalhos publicados que demonstram a generalidade e importância dos sistemas não lineares, em áreas científicas tão diversas como, por exemplo, a Biologia [1,2], Geologia [3] Meteorologia [4] e Demografia [4].

A reacção de Belousov-Zhabotinsky



Interesse da actividade

O estudo de sistemas longe do equilíbrio tem aplicações práticas em áreas científicas tão diversas como a das Ciências Naturais, as Ciências Sociais, a Física e a Química. Trabalhos recentes publicados em revistas de elevado impacto científico como *Science* e *Nature* são disso exemplo. O estudo da *Dinâmica Química* de sistemas longe do equilíbrio permite a introdução de conceitos como complexidade e irreversibilidade que, por sua vez, permitem a compreensão da expressão "a flecha do tempo" criada por Ilya Prigogine. São conceitos intelectualmente muito estimulantes, possíveis de ser explicados com o mesmo entusiasmo a um aluno de Química, Biologia, Geologia ou Sociologia. As reacções oscilantes são um exemplo deste tipo de sistemas. Podem ser integradas em contextos muito diversos devido à sua beleza e pelo surpreendente do aparecimento de padrões complexos, como uma espiral, a partir do nada. As reacções oscilantes e

a sua racionalização podem ser dadas a um nível muito elementar, por exemplo quando se introduz pela primeira vez o conceito de equilíbrio químico e se fala do Princípio de Le Chatelier. Neste caso podem ser exploradas as diferenças entre os dois tipos de sistema, simplicidade *versus* complexidade, reversibilidade *versus* irreversibilidade, tempo monótono *versus* flecha do tempo. Esta actividade pode facilmente ser integrada numa cadeira, seminário ou *workshop* de História da Química, não só pelo aspecto unificador do pensamento como pelas histórias científicas que traz, como a do russo Belousov. Pode também ser estudada em toda a sua complexidade numa aula prática de cinética em Química-Física, em que se desenvolvem as equações cinéticas do sistema e se simulam em computador para comparação com os dados obtidos experimentalmente [5].

Acerca da actividade

Para que a reacção BZ decorra sem problemas não pode ser usado um vidro de relógio em substituição da placa de Petri e o conteúdo desta não deve ser agitado. A temperatura deve ser mantida entre os 15°C e os 25°C e a inexistência de iões cloreto deve ser garantida pela adição de Triton X ou através de outro método ($AgNO_3$).

Os estudantes deverão observar a formação de pontos de germinação azuis sobre o fundo vermelho, a partir de onde se começam a formar as oscilações azuis-vermelhas que atravessam a solução. Em alguns

casos é possível observar a formação de espirais. A estruturação espacial pode durar dezenas de minutos até que, finalmente, o contraste se apaga quando os reagentes iniciais são completamente consumidos.

As oscilações azuis-vermelhas observadas correspondem à oscilação da concentração dos complexos $[Fe^{III}(fen)_3]^{3+}$ / $[Fe^{II}(fen)_3]^{2+}$ ou seja da razão das formas [oxidada] / [reduzida].

(nota: fen = 1,10-fenantrolina)

Resposta às perguntas

2) As oscilações observadas entre a cor azul e vermelha correspondem à oscilação da concentração dos complexos $[Fe^{III}(fen)_3]^{3+}$ / $[Fe^{II}(fen)_3]^{2+}$.

3) Estar em presença de reacções interligadas, simultâneas, cujos produtos de umas são reagentes de outras. As reacções podem ser mantidas longe do equilíbrio fornecendo reagentes e/ou removendo produtos.

Outras experiências e referências

- [1] E. O Budrene, H. Berg, *Nature*, 376 (1995) 49.
- [2] R. A. Gray, J. Jalife, *International Journal of Bifurcation and Chaos*, 6 (1996) 415.
- [3] P. Heaney, A. Davis, *Science*, 269 (1995) 1562.
- [4] artigo neste número da *Química* da autoria de J. C. Micheau et al.
- [5] O. Benini, R. Cervellati, P. Fetto, *J. Chem. Educ.*, 73 (1996) 865.
- [6] referências no artigo, neste número da *Química*, dedicado a reacções oscilantes.

A reacção de Belousov-Zhabotinsky

Quando perturbamos um sistema químico que se encontra perto do equilíbrio, o sistema responde regressando ao equilíbrio. Este princípio é conhecido como Princípio de Le Chatelier, e resulta de uma lei fundamental da termodinâmica, que nos diz que todos os sistemas tendem para a desordem, para um aumento de entropia, que é máxima no equilíbrio. Em 1977, Ilya Prigogine recebeu o prémio Nobel da Química por ter mostrado que longe do equilíbrio, normalmente, a monotonia da resposta em relação a perturbações se perde. Longe do equilíbrio existem sempre vários caminhos, criados por bifurcações sucessivas, ou seja, existem inúmeras possibilidades de escolha. O sistema escolhe um dado caminho; se se repete a experiência o sistema pode escolher um caminho diferente. Esta escolha está associada à probabilidade. Por outras palavras, o futuro não se encontra determinado e o tempo tem um sentido (antes e depois de uma escolha). A probabilidade que aqui se introduziu não se encontra associada a alguma limitação da nossa mente ou dos nossos instrumentos de medida, ela é uma consequência da nossa forma de descrever a natureza. Na proximidade das bifurcações umas poucas moléculas

podem decidir o destino de milhares de outras. Este conceito é muitas vezes expresso através da palavra auto-organização.

Os sistemas vivos são sistemas químicos que se encontram longe do equilíbrio. Para um ser vivo o equilíbrio é a morte. Estranhamente, ou seja, ao contrário do que se pensava, a desordem é saudável! Os belíssimos padrões das asas das borboletas, as riscas na pelagem das zebras ou a miríade de cores de um peixe tropical resultam de reacções longe do equilíbrio. Também o bater do coração é mantido, longe do equilíbrio, através de um processo que resulta de um intrincado balanço de concentrações de várias espécies químicas.

Um exemplo deste tipo de reacções é a reacção Belousov-Zhabotinsky ou reacção BZ, cujo nome deriva dos cientistas russos que a descobriram e estudaram. Nesta reacção quando os reagentes não são agitados, as concentrações das espécies químicas envolvidas nos vários equilíbrios variam não só no tempo como também no espaço, originando círculos ou mesmo espirais de cor, gerando-se ordem a partir da desordem.



Experimente

Para estas experiências necessita do seguinte material: 3 erlenmeyers de 100ml com tampa, 1 erlenmeyer de 50ml, 1 proveta de 100ml, 1 pipeta de 2ml, 5 copos de pirex de 25ml, 1 placa de Petri de diâmetro aproximado 10cm, espátulas e balança com precisão às casas decimais.

Os produtos necessários são: bromato de sódio (NaBrO_3), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), ácido malónico ($\text{COOCH}_2\text{COOH}$), brometo de sódio (NaBr), sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cloridrato de 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Triton X-100, água destilada.

Preparação das três soluções iniciais

SOLUÇÃO A: num erlenmeyer de 100 ml dissolver 5g de bromato de sódio em 67ml de água destilada e 2ml de ácido sulfúrico concentrado.

SOLUÇÃO B: num erlenmeyer de 100ml dissolver 5g de ácido malónico e 2.5g de brometo de sódio em 75ml de água destilada.

SOLUÇÃO C: num erlenmeyer de 100ml dissolver 0.75g de 1,10-fenantrolina e 0.35g de sulfato de ferro heptahidratado em 50ml de água destilada com duas gotas de Triton X-100.

Realização da experiência

Num erlenmeyer de 50ml misture 20ml de solução A e 5ml de solução B, obtendo uma solução de cor amarela. Agite suavemente até que cesse a libertação de bromo e a solução descolore por completo (cerca de 5min). Neste momento adicione 3ml de solução C, agite e transfira o conteúdo do erlenmeyer para uma placa de Petri de diâmetro aproximado 10cm colocada sobre uma folha de papel branco.

Anote cuidadosamente todas as suas observações.

Para responder

- 1) Descreva o que observou na reacção de Belousov-Zhabotinsky.
- 2) Explique a que se devem as oscilações entre a cor azul e vermelha observadas.

- 3) Quais pensa que sejam as condições mais importantes para poder observar uma reacção longe do equilíbrio?