

Algumas Receitas de Oscilações Químicas e de Estruturas Espaciais

NO COMPLEMENTO AO ARTIGO DE J.-C. Micheau *et al.*, este número do boletim dedica as secções de Actividades na sala de aula e de Actividades no laboratório a reacções oscilantes. Optou-se aqui por fornecer os pontos de partida, isto é, as receitas para algumas dessas reacções. O estudo cinético e mecanístico deste tipo de reacções tem bons pontos de apoio em literatura recente, de onde se destacam os trabalhos de Pojman *et al.* [1-3] e um trabalho recente de Cervellati *et al.* [4].

Existem diversas fontes para receitas de reacções oscilantes, sendo as mais citadas os livros gerais de Summerlin e Ealy [5] e de Shakhshiri [6], assim como diversos artigos no J. Chem. Ed. [7]; tendo-se recorrido ainda a um artigo de J.-C. Micheau [8]. As reacções oscilantes podem dar origem a variações de cor no tempo – reacções "relógio" – ou a estruturas espaciais organizadas. Nas primeiras, os reagentes são adicionados e mantidos sob agitação, ocorrendo oscilações entre duas cores após um período de indução – é o caso das reacções 1. e 2. abaixo apresentadas e que são exemplos clássicos de reacções "relógio". Na ausência de agitação, colocando por exemplo a mistura como uma camada fina numa placa de Petri, a difusão acopla com a reacção oscilante levando à propagação da reacção pelo meio, o que se traduz pela formação de anéis ou espirais de cor diferente da do fundo. A reacção de Belousov-Zhabotinsky catalizada pela ferroína e apresentada na folha de Actividades na sala de aula é um exemplo deste tipo de reacções oscilantes.

A receita 3. abaixo apresentada dá origem a estruturas espaciais de natureza

diferente. Quando uma camada horizontal de um líquido (por exemplo entre duas placas de vidro) é submetida a um fluxo de calor pela parte inferior, é possível observar a formação de células de convecção térmica acima de um determinado gradiente de temperatura ao longo da camada de líquido. São as designadas células de Bénard, que foi quem observou o fenómeno pela primeira vez em 1900. O afastamento do equilíbrio aumenta com a diferença de temperatura entre as placas e o sistema usa parte da energia para se auto-organizar. Na receita apresentada, usa-se uma reacção fotoquímica para melhor visualizar essas células de convecção térmica.

1. Oscilações químicas I – Relógio de iodo

1.1. Objectivo

Pretende-se realizar a reacção de Briggs e Rauscher, conhecida pelo nome de relógio de iodo ou de oscilador de iodato/iodo/peróxido. Podem observar-se oscilações temporais amarelo-azul escuro.

1.2. Material necessário

Um erlenmeyer de 100 ml; uma barra de agitação; uma placa de agitação magnética com aquecimento; 2 copos de 100 ml; um copo de 250 ml.

1.3. Produtos necessários

Iodato de potássio (KIO_3); ácido sulfúrico 2 M; ácido malónico ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$); sulfato de manganês(II) (MnSO_4); amido; peróxido de hidrogénio a 30% (v/v); água destilada.

1.4. Preparação das três soluções iniciais

SOLUÇÃO A. Preparar uma solução de iodato de potássio do seguinte modo: adicionar 4,28 g de KIO_3 e 8 ml de ácido sulfúrico 2 M a uma pequena quantidade de água destilada; acertar o volume a 100 ml com água destilada.

SOLUÇÃO B. Preparar uma solução de ácido malónico e Mn(II) do seguinte modo: adicionar 1,56 g de ácido malónico e 0,45 g de MnSO_4 a uma pequena quantidade de água destilada; acertar o volume a 100 ml com água destilada.

SOLUÇÃO C. Preparar uma solução de amido a 1% do seguinte modo: fazer uma pasta de 1 g de amido com um pouco de água destilada quente e adicioná-la a água destilada em ebulição para um volume final de ~100 ml.

1.5. Realização da experiência

Misturar 20 ml de cada uma das soluções A, B e C no erlenmeyer de 100 ml e iniciar a reacção por adição de 20 ml de peróxido de hidrogénio a 30% (v/v), sob agitação magnética. Após 1 a 2 min, a solução inicialmente azul (devido à formação de iodo que forma um complexo azul com o amido), muda a cor para amarelo pálido (à medida que o iodo desaparece) e de novo, abruptamente, passa a azul, iniciando um novo ciclo. As oscilações acabam ao fim de 15 a 20 min, uma vez que alguns reagentes são consumidos em cada ciclo sem serem repostos.

Ao fim de alguns minutos, a mistura liberta CO_2 devido à oxidação do ácido malónico.

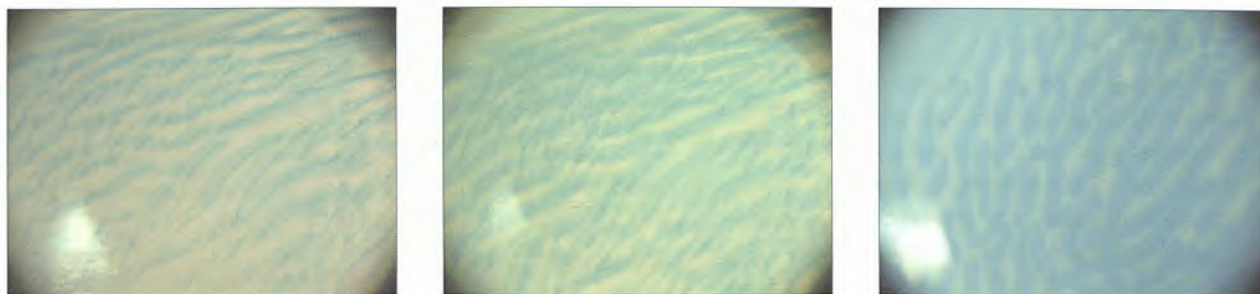


figura 1 Formação de estrias de convecção.

Se a mistura não for agitada, é também possível observar mudanças de cor mas agora sob a forma de manchas amarelas e azuis através da solução.

1.6. A evitar...

É importante que a solução de ácido malónico não esteja preparada há muito tempo pois ela decompõe-se ao fim de algumas semanas.

2. Oscilações químicas II Reacção de Belousov-Zhabotinsky catalisada por $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$

2.1. Objectivo

Pretende-se realizar a reacção de Belousov-Zhabotinsky catalisada por $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Podem observar-se oscilações temporais incolor-amarelo. Esta foi a mudança de cor inicialmente observada por Belousov ao estudar o Ciclo de Krebs.

2.2. Material necessário

Um erlenmeyer de 200 ml; uma barra de agitação; uma placa de agitação magnética com aquecimento; um copo de 50 ml; dois copos de 25 ml.

2.3. Produtos necessários

Bromato de potássio (KBrO_3); ácido sulfúrico 6 M; ácido malónico ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$); sulfato de cério(IV) ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$); água destilada.

2.4. Preparação das três soluções iniciais

SOLUÇÃO A. Preparar 40 ml de uma solução aquosa 0,5 M de ácido malónico (52,1 g de ácido malónico por litro).

SOLUÇÃO B. Preparar 20 ml de uma solução de sulfato de cério(IV) 0,01 M em ácido sulfúrico 6 M.

SOLUÇÃO C. Preparar 20 ml de uma solução aquosa de bromato de potássio 0,25 M (41,8 g de KBrO_3 por litro). (O uso de NaBrO_3 torna mais fácil esta preparação, dada a sua maior solubilidade em água).

2.5. Realização da experiência

Misturar as soluções A e B num erlenmeyer ou copo de precipitação de 250 ml e adicionar a solução C, sob agitação. Após cerca de 3 min, a solução começa a oscilar, alternando entre incolor e amarelo. As oscilações perduram, no mínimo, 10 a 15 min.

2.6 A evitar...

É importante que a solução de ácido malónico não esteja preparada há muito tempo pois ela decompõe-se ao longo do tempo.

3. Estruturas espaciais convectivas

3.1. Objectivo

Pretende-se visualizar a convecção térmica natural em camada fina (do tipo Rayleigh-Bénard) com a ajuda de uma reacção fotoquímica. Observa-se a formação de estrias brancas num fundo azul.

3.2. Material necessário

Uma caixa de Pétri em pyrex com fundo bastante plano e 100 a 150 mm de diâmetro; uma microespátula; 3 frascos de 100 ml; uma proveta de 25 ml; uma lanterna (com lâmpada de halogénio de 150 W) que possa ser posta vertical-

mente (experimentar também com um retroprojector, iluminando a placa de Pétri por baixo).

3.3. Produtos necessários

Azul de metileno; solução aquosa tamponizada a pH=9; sal dissódico dihidratado do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA); água destilada.

3.4. Preparação das suas soluções iniciais

SOLUÇÃO A. No primeiro frasco de 100 ml, adicionar 25 g do sal de EDTA a 90 ml da solução tamponizada a pH=9.

SOLUÇÃO B. No segundo frasco, colocar 75 ml de água destilada e alguns mg (uma ponta de microespátula) de azul de metileno; obtém-se uma solução azul escura.

As soluções assim preparadas conservam-se durante várias semanas.

3.5. Realização da experiência

Colocar a caixa de Pétri sobre uma folha de papel branco numa superfície bem horizontal. Num frasco de 100 ml, misturar 10 ml da solução A com 10 ml da solução B. Deitar lentamente essa mistura na caixa de Pétri até que o fundo esteja completamente coberto. Com a lanterna, iluminar então a superfície da placa. Começam a aparecer pequenas estrias brancas sobre o fundo azul. A estruturação espacial perdura durante a irradiação. O contraste esvai-se quando se pára a irradiação, mas é ainda possível observar o processo inverso (estrias azuis sob fundo branco) durante o arrefecimento, figura 1. A solução torna a ser completamente azul e pode ser reutilizada diversas vezes.