

Interpretações do Princípio de Le Chatelier e a Compartimentação do Saber

– concepções alternativas relativas à evolução dos sistemas químicos para situações de equilíbrio

M. Arminda Pedrosa ^a

M. Carmen Alpoim ^a



Arminda Pedrosa



Carmen Alpoim

Nasceu a 25 de Março de 1950 em Vilar de Figos, Barcelos. Completou na Universidade de Coimbra a licenciatura em Química, ramo científico (Química-Física) em 1974 e o Mestrado em Química-Física em 1985. Obteve o PhD na Universidade de East Anglia (Reino Unido) em Julho, de 1988, com a tese «The Use of Oral Assessment in Chemistry»; foi-lhe concedida a equivalência ao grau de Doutor em Química, especialidade de Educação em Química em Março de 1989. Exerce funções docentes na área de Química desde 1974, fundamentalmente na Universidade de Coimbra, tendo de 1979 a 1981 desenvolvido essa actividade na mesma área na Escola de Formação de Professores para o Ensino Secundário, na República de Cabo Verde. É presentemente Professora Auxiliar no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Tem orientado acções de formação de professores dos Ensinos Básico e Secundário, apresentado comunicações em conferências nacionais e internacionais e é autora/co-autora de artigos em publicações nacionais e estrangeiras.

Nasceu a 19 de Março de 1951 em Coimbra. Completou na Universidade de Coimbra a licenciatura em Química, ramo científico (Química Orgânica) em 1973. Obteve o PhD na Universidade de Londres – Imperial College of Science and Technology, em Julho de 1980, com a tese «The Di-equatorial – Diaxial Rearrangements of Steroidal Dibromides», tendo-lhe sido concedida a equivalência ao grau de Doutor em Química em Março de 1981. Exerce funções docentes na área de Química desde 1973 na Universidade de Coimbra sendo desde 1981 Professora Auxiliar no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia desta Universidade. Tem orientado monografias, apresentado comunicações em conferências nacionais e internacionais e é autora/co-autora de artigos em publicações nacionais e estrangeiras.

Introdução

Estudantes de diferentes níveis etários [6, 7] e de diferentes sistemas de ensino [3] têm revelado dificuldades de aprendizagem nos tópicos de equilíbrio químico, em particular dos aspectos relativos à compreensão da sua dinâmica. Tem-se verificado que os estudantes constroem representações de conhecimento diferentes daquelas que autores de livros de química e professores tiveram intenção de veicular.

A compreensão da dinâmica do equilíbrio químico, no que respeita aos mecanismos interpretativos, particularmente das consequências, das perturbações exteriormente impostas a um sistema fechado em situação de equilíbrio químico, é algo complexo cuja explicação cabal requer conhecimentos seguros de alguns aspectos de termodinâmica e de cinética e, sobretudo, a capacidade de interrelacionar as implicações que as variações de um parâmetro particular têm nos restantes parâmetros, porventura variáveis, em caso de *perturbação efectiva* do equilíbrio.

Este tópico com ênfase nos seus aspectos de equilíbrio dinâmico é tratado a nível dos 11.º e 12.º anos do Ensino Secundário (ES), de disciplinas de alguns cursos dos Institutos Superiores Politécnicos, de algumas disciplinas dos cursos de Engenharia e em várias disciplinas das licenciaturas de Física e de Química na Universidades. Poderia então pensar-se que as eventuais dificuldades de compreensão deste assunto fossem ultrapassadas à medida que os estudantes progredem nos níveis de ensino formal, ES e Universidade. Contudo, tendo em conta que a aquisição de novos conhecimentos, produto do processo de aprendizagem de cada estudante, se desenvolve no contexto dos conhecimentos previamente adquiridos e resultantes da experiência de cada indivíduo, sendo por estes influenciada [5], compreende-se que os pontos de vista dos estudantes sejam por vezes divergentes dos considerados correctos pela comunidade científica, mesmo quando em vias de terminar os seus planos de estudo universitários.

Na verdade, é sabido que a percepção e o significado atribuído a estímulos, sejam eles palavras, frases ou observações de acontecimentos, no laboratório ou fora dele, têm que ser

^a Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra

consistentes com as ideias já existentes, as quais influenciam a informação seleccionada e reciclada, as ligações estabelecidas entre os estímulos, a avaliação e a adição de novos significados assim gerados [8]. A necessidade de estabelecer ligações, construir, testar e adicionar significados exige que os estudantes assumam a responsabilidade da sua própria aprendizagem, isto é, aprender não significa absorver passivamente mas sim construir activamente e atribuir significados. A aprendizagem é um processo extremamente complexo e único para cada estudante, a qual presume compreensão por parte do aprendiz que verá, a partir de estímulos, o seu conhecimento modificado e reorganizado à medida que é utilizado na construção do significado. Consequentemente, surgirão concepções diferenciadas correspondentes a pontos de vista diferentes e relativos a um mesmo conceito, princípio ou interpretação de fenómenos [2]. Considerando como referencial o ponto de vista do especialista, as concepções diferentes das deste, em maior ou menor extensão, constituirão aquilo que se designa por concepções alternativas (CA). A partir da resposta individual, linguística e/ou não linguística e verbal e/ou não verbal, a questões ou situações particulares e por aplicação de métodos de análise de conteúdo adequados, é possível identificar essas concepções.

A percepção de diferenças entre os novos significados e os previamente existentes requer o reconhecimento de incompatibilidade e de conflito entre os pontos de vista em discussão. Nesta perspectiva, conhecimento e competência são produtos da contínua organização/reorganização conceptual da experiência de cada indivíduo.

Neste trabalho apresentam-se e discutem-se os resultados da aplicação de um teste de diagnóstico de CA relativas a sistemas gasosos em equilíbrio químico e à evolução temporal dos parâmetros dos sistemas após perturbações externamente impostas. Trata-se afinal de tentar identificar barreiras à aprendizagem da dinâmica de reacções químicas reversíveis em recipiente fechado e propor abordagens passíveis de as ultrapassar por recurso a estratégias de ensino destinadas a provocar o conflito e a consequente mudança conceptual desejada.

Método

Administrou-se aos estudantes um questionário escrito, o qual constava de uma asserção, seguida de quatro perguntas, em que se definia o sistema químico apresentados na Tabela 1, em anexo. Considera-se em cada pergunta a variação de um dos parâmetros usualmente considerados na discussão da dinâmica do equilíbrio químico (volume, pressão parcial de um dos componentes, temperatura e adição de um gás inerte) e solicitava-se ao estudante que seleccionasse de um conjunto de respostas, de dimensão variável, aquela ou aquelas que considerava explicações correctas. No caso de nenhuma ser considerada correcta o estudante deveria explicar o seu ponto de vista no espaço reservado em *Outra*.

O teste foi administrado, numa aula sem limite de tempo, a 31 estudantes que constituíam toda a população que frequentava as aulas de Metodologia da Química no 2.º semestre do 4.º ano da licenciatura em Química (ramo educacional) na Universidade de Coimbra em 1990/91.

Resultados

Na análise dos resultados que se apresenta a seguir consideram-se as respostas divididas em dois grupos, A e B. O grupo A engloba aquelas respostas que referem explicitamente «deslocamento do equilíbrio» e no grupo B as restantes respostas contendo CA.

Efeito da redução do volume para metade

Tendo em conta as escolhas feitas pelos estudantes de entre as várias respostas alternativas propostas e constantes da Tabela 1 em anexo, é possível sistematizar os resultados obtidos no Quadro 1 a seguir.

QUADRO 1

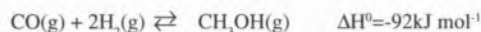
Alternativa (s) escolhida(s)	a1	a1+a3	a2	a5	a5+a6	a5+a7	a6	a6+a7	a7	a8
Número de estudantes	1	1	1	4	1	2	2	1	5	3

Dos 31 estudantes testados, apenas 21 escolheram as alternativas propostas tendo os restantes formulado outras respostas contendo também concepções alternativas. É de salientar que nenhum dos 31 estudantes deu uma resposta totalmente correcta.

O grupo A engloba 19 estudantes que consideraram sob argumentações variáveis que «o equilíbrio se desloca» como consequência das alterações impostas ao sistema. Os 12 estudantes do grupo B, muito embora não explicitassem que o equilíbrio se deslocava, usaram outra fraseologia que implicitamente continha a mesma mensagem. A análise pormenorizada das respostas do grupo A permite dividi-las em 3 sub-grupos, constituindo a alternativa a5 o subgrupo mais numeroso - 7 estudantes - (ver Quadro 1 e Tabela 1). Esta alternativa evidencia uma visão compartimentada de equilíbrio bem como a CA a da existência de uma relação directa e biunívoca entre velocidade e extensão da reacção, de tal modo que o aumento da velocidade da reacção conduz a um aumento da extensão da mesma reacção e vice-versa. O subgrupo 2 engloba as respostas de 4 estudantes que consideram que a redução de volume implica um aumento de pressão «deslocando o equilíbrio» no sentido do menor número de moles. No terceiro subgrupo de respostas (6 estudantes) evoca-se explicitamente o Princípio de Le Chatelier (PLC) como argumento justificativo do «deslocamento do equilíbrio»; no entanto, as conclusões relativas à variação da $[H_2]$ são contraditórias. Enquanto que 50% destes estudantes escolheram a alternativa a8 (ver Quadro 1 e Tabela 1), em que se considera que, a $[H_2]$ aumenta em consequência da aplicação directa da equação dos gases perfeitos ao sistema - o aspecto dinâmico característico das reacções reversíveis é aqui ignorado; os restantes 50%, usando argumentações diversas, chegaram à conclusão oposta: a $[H_2]$ diminui. Finalmente, 2 estudantes escolheram a alternativa a1, um dos quais associando-a à alternativa a3 (ver Quadro 1 e Tabela 1). Da análise de conteúdo do conjunto destas duas alternativas resulta clara a CA de que para uma dada extensão de reacção há uma e só uma composição de equilíbrio.

TABELA 1

Considere um recipiente fechado, como por exemplo uma seringa fechada, que contém a mistura de hidrogénio, monóxido de carbono e metanol em equilíbrio:



a) Reduzindo o volume do recipiente para metade, explique como varia a concentração de equilíbrio do hidrogénio relativamente à concentração deste mesmo componente na situação de equilíbrio inicial.

Assinale de entre as respostas apresentadas **a(s) que considera correcta(s)**. Caso nenhuma seja adequada apresente em *Outra* uma explicação que considere correcta.

a1[] Como consequência da redução do volume do recipiente a reacção desloca-se no sentido da formação de CH_3OH e, por isso, o número de moles de hidrogénio da mistura diminui. Mas, considerando que o volume também diminuiu, a $[\text{H}_2]$ na nova situação de equilíbrio não se altera relativamente à situação de equilíbrio inicial.

a2[] A variação do volume do recipiente apenas provoca a variação da pressão ou da temperatura, logo neste caso a $[\text{H}_2]$ mantém-se constante.

a3[] A redução do volume do recipiente não tem qualquer efeito porque a K_{eq} depende somente da temperatura, e esta não variou, consequentemente a $[\text{H}_2]$ mantém-se constante.

a4[] Em consequência da redução do volume do recipiente para metade a pressão duplica, e, as concentrações de todos os componentes da mistura também duplicam. De acordo com o Princípio de Le Chatelier, o sistema tende a reagir reduzindo a pressão, a reacção prossegue portanto no sentido da formação de CH_3OH , logo a $[\text{H}_2]$ mantém-se constante.

a5[] Se o volume diminui a $[\text{H}_2]$ aumenta e então as colisões entre CO e H_2 também aumentam, consequentemente o equilíbrio desloca-se no sentido da formação de produtos e por isso a $[\text{H}_2]$ diminui.

a6[] Tendo em conta que diminuir o volume equivale a reduzir o número de moles presente, como consequência da redução do volume a reacção prossegue contrariando aquele efeito (Princípio de Le Chatelier). Como as moléculas dos reagentes são mais que as dos produtos a reacção prossegue formando CH_3OH e consequentemente a $[\text{H}_2]$ diminui.

a7[] Em consequência da redução do volume para metade todas as concentrações duplicam, e, por isso, o quociente da reacção,

$[\text{CH}_3\text{OH}] / [\text{CO}] [\text{H}_2]^2$ tem o valor $1/4 K_{\text{eq}}$. Como se forma uma molécula CH_3OH por reacção de três moléculas ($\text{CO} + 2\text{H}_2$) o sistema contraria as modificações que lhe foram impostas e a reacção prossegue com maior extensão da esquerda para a direita, favorecendo deste modo a formação de CH_3OH e, por isso, a $[\text{H}_2]$ diminui.

a8[] De acordo com o Princípio de Le Chatelier o equilíbrio desloca-se para a esquerda, no sentido do aumento do volume formando-se CO e H_2 , e por consequência a $[\text{H}_2]$ aumenta.

[] Outra:

b) Adicionando um gás inerte, explique como varia a concentração de equilíbrio do hidrogénio relativamente à concentração deste mesmo componente na situação de equilíbrio inicial.

Assinale de entre as respostas apresentadas **a(s) que considera correcta(s)**. Caso nenhuma seja adequada apresente em *Outra* uma explicação que considere correcta.

b1[] Uma vez que a pressão total aumentou, $P_{\text{final}} = P_{\text{inicial}} + p_{\text{g. inerte}}$, o sistema reage de modo a contrariar a alteração imposta; a velocidade da reacção directa aumenta e por isso a $[\text{H}_2]$ diminui.

b2[] Uma vez que a pressão total aumentou, $P_{\text{final}} = P_{\text{inicial}} + p_{\text{g. inerte}}$, o sistema reage de modo a contrariar a alteração imposta; a extensão da reacção aumenta consequentemente a $[\text{H}_2]$ diminui.

b3[] Uma vez que a pressão total aumentou, $P_{\text{final}} = P_{\text{inicial}} + p_{\text{g. inerte}}$, o sistema reage de modo a contrariar a alteração imposta deslocando o equilíbrio no sentido dos produtos, logo a $[\text{H}_2]$ diminui.

b4[] A adição do gás inerte provoca um aumento do volume do sistema, que reage contrariando a alteração imposta; a reacção directa é favorecida - a velocidade da reacção directa aumenta, consequentemente a $[\text{H}_2]$ diminui.

b5[] A adição do gás inerte provoca um aumento do volume do sistema, que reage contrariando a alteração imposta; a reacção directa é favorecida - a extensão da reacção aumenta, consequentemente a $[\text{H}_2]$ diminui.

b6[] A adição do gás inerte provoca um aumento do volume do sistema, que reage contrariando a alteração imposta favorecendo a reacção directa e consequentemente a $[\text{H}_2]$ diminui.

[] Outra.

c) Aumentando a pressão parcial de H_2 , explique como varia a concentração de equilíbrio do hidrogénio relativamente à concentração deste mesmo componente na situação de equilíbrio inicial.

Assinale de entre as respostas apresentadas **a(s) que considera correcta(s)**. Caso nenhuma seja adequada apresente em *Outra* uma explicação que considere correcta.

c1[] Se a pressão parcial de H_2 aumenta então a $[\text{H}_2]$ também aumenta; o sistema reage de modo a diminuir a $[\text{H}_2]$, logo a velocidade da reacção aumenta, a reacção é agora mais extensa, e por isso a $[\text{H}_2]$ diminui.

c2[] Como a extensão da reacção só depende da temperatura e esta não variou, a constante de equilíbrio tem o mesmo valor, a extensão da reacção é a mesma, e, por consequência, a $[\text{H}_2]$ mantém-se constante.

c3[] O sistema reage contrariando aquele aumento, logo a velocidade da reacção aumenta, a reacção é pois agora mais extensa e a $[\text{H}_2]$ diminui.

[] Outra.

d) Aumentando a temperatura, explique como varia a concentração de equilíbrio do hidrogénio relativamente à concentração deste mesmo componente na situação de equilíbrio inicial.

Assinale de entre as respostas apresentadas **a(s) que considera correcta(s)**. Caso nenhuma seja adequada apresente em *Outra* uma explicação que considere correcta.

d1[] Como o aumento de temperatura favorece a reacção por aumentar a sua velocidade, logo a constante de equilíbrio também aumenta, a reacção é mais extensa a temperaturas mais elevadas, por consequência a $[\text{H}_2]$ diminui.

d2[] Como a reacção é espontânea, o aumento de temperatura favorece-a por aumentar a sua velocidade, logo a constante de equilíbrio também aumenta e a $[\text{H}_2]$ diminui.

d3[] Como a temperatura foi aumentada o sistema reage contrariando esse efeito, consequentemente aumenta a velocidade da reacção inversa, que é uma reacção endotérmica, e a $[\text{H}_2]$ aumenta.

d4[] O valor da constante de equilíbrio depende da temperatura, mais precisamente aumenta com o aumento da temperatura, a reacção é mais extensa e por consequência a $[\text{H}_2]$ diminui.

[] Outra.

No grupo B a resposta mais comum, 6 estudantes, foi a alternativa a7, que evidencia a não compreensão da evolução do sistema após a alteração nele provocada pela redução do volume por não se considerar a variação relativa das velocidades da reacção directa e inversa; este raciocínio conduziu à confusão entre velocidade e extensão e à conclusão de que a extensão da reacção aumenta. A alternativa a6 (ver Quadro 1 e Tabela 1) escolhida por 3 estudantes revela fundamentalmente que a representação da solução gasosa é idêntica à de uma solução homogénea líquida de tal modo a redução de volume corresponde a uma redução do número de moles. No último grupo de 4 estudantes, enquanto um deles se limitou a afirmar que «o sistema contraria a perturbação imposta diminuindo a $[H_2]$ » e o outro considerou como explicação a alternativa a2 (ver Quadro 1 e Tabela 1) os dois restantes argumentaram que, tendo a pressão e as concentrações de todos os componentes duplicado, o sistema de acordo com o PLC reagia reduzindo a pressão e a $[H_2]$.

Efeito da adição de um gás inerte

Da análise das alternativas escolhidas, verifica-se que, dos 31 estudantes, 29 escolheram respostas alternativas apresentadas na Tabela 1. A maioria, 25 estudantes - grupo A, escolheram a alternativa 3, mencionando explicitamente que «o equilíbrio se desloca no sentido dos produtos»; as restantes quatro respostas constituem o grupo B. Como se verifica do Quadro 2 e da Tabela 1, 50% dos estudantes do grupo A reforçaram a ideia de «deslocamento de equilíbrio» constante da alternativa b3 com outras alternativas, nomeadamente a b1, b2, b6 e b'1, esta última constante do Quadro 2. Importa observar que 5 estudantes consideraram que a variação de pressão provoca uma variação de volume tendo como consequência uma diminuição da $[H_2]$ na nova situação de equilíbrio. Deste conjunto de 5 estudantes, 4 explicitaram a ideia de que o volume do sistema aumentou, enquanto o outro estudante expressou a ideia inversa, i. e., que o volume do sistema diminuiu. Aparentemente, os 4 estudantes entendem que a adição de um gás inerte provoca o aparecimento de uma espécie nova (H_2 +gás inerte) que é reagente, activa na reacção e, o aumento do seu número de moles favorece a reacção directa. Por seu turno, a outra resposta considera que o volume diminui por aplicação directa e parcelar da lei dos gases perfeitos a um sistema fechado, i. e., como o número de moles aumenta, a pressão aumenta; como a pressão aumenta, o volume diminui; consequentemente a $[H_2]$ aumenta e a reacção directa é a favorecida.

QUADRO 2

Alternativa(s) escolhida(s)	b3	b3+b1	b3+b2	b3+b6	b3+b2+b5+b6	b3+b2+b6	b3+b'1	b6	b'2
Número de estudantes	13	3	4	2	1	1	1	3	1

b'1: A adição de um gás inerte provoca um aumento de pressão conduzindo a uma diminuição de volume. Deste modo o sistema reage contrariando a alteração imposta favorecendo a reacção directa e tendo por consequência uma diminuição da $[H_2]$.
b'2: A adição de um gás inerte provoca um aumento de volume do sistema que reage favorecendo a reacção inversa, aumentando, assim, a $[H_2]$.

A alternativa b6, constante na Tabela 1, foi a escolhida por 3 dos estudantes do grupo B para justificar a evolução do sistema. O outro estudante, embora partisse da mesma permissão - o aumento de volume - concluiu, ao contrário, que a $[H_2]$ em situação de equilíbrio aumentava. À semelhança do estudante do grupo A mencionado, aparentemente este estudante terá raciocinado com base na lei dos gases perfeitos, aplicada directa e parcelarmente e na equação de definição da molaridade de um componente de uma mistura, para concluir que a $[H_2]$ diminui por efeito do aumento do volume do sistema e, consequentemente, a reacção inversa seria a favorecida.

Efeito do aumento de pressão parcial de H_2

O grupo A é neste caso constituído por 10 respostas e o grupo B contém 18 respostas. Como se pode deduzir da distribuição das respostas do Quadro 3 e da Tabela 1, verifica-se que dois estudantes do grupo A, embora afirmando que a K_{eq} permanece constante, consideram que o equilíbrio se desloca chegando, no entanto, a conclusões opostas; enquanto um afirma que a $[H_2]$ diminui o outro afirma que a pressão parcial final do H_2 é superior à pressão parcial inicial do mesmo componente. Note-se que a explicação dos processos que ocorrem nestes sistemas com base na ideia de que o equilíbrio se desloca conduz a múltiplas representações do conhecimento algumas das quais incorrectas. Ainda no mesmo grupo A, 7 estudantes concluem, com base em argumentos diversos, que a $[H_2]$ diminui. Três consideram que o equilíbrio se desloca no sentido da formação do menor número de moles, três outros que o equilíbrio se desloca para diminuir a pressão e/ou o número de moles, por fim, um outro estudante refere que o equilíbrio se desloca no sentido da diminuição de volume aparentemente raciocinando como se se tratasse de uma mistura homogénea líquida em atmosfera aberta, em que, da diminuição de volume, resulta uma diminuição do número de moles.

QUADRO 3

Alternativa(s) escolhida(s)	c1	c1+c3	c3	c3+c'1	c'1	c'2	c'3	c'4	c'5	c'6	c'7	c'8	c'9
Número de estudantes	1	5	8	1	2	1	1	1	3	2	1	1	1

c'1: Por aumento da pressão parcial do hidrogénio, o sistema reage contrariando a alteração imposta, tornando a reacção directa mais extensa, logo diminuindo a $[H_2]$ no equilíbrio.

c'2: Por aumento da pressão parcial do hidrogénio, o sistema reage no sentido dos produtos para reagentes, ou seja, do maior número de moles para o menor número de moles.

c'3: Apesar da K_{eq} permanecer constante, atendendo à perturbação imposta, a reacção tende a deslocar-se no sentido de anular a perturbação; no entanto a pH_2 final é superior a pH_2 inicial.

c'4: Apesar da K_{eq} permanecer constante, atendendo à perturbação imposta, a reacção tende a deslocar-se no sentido da formação de metanol, diminuindo a $[H_2]$.

c'5: Por aumento da pressão parcial do hidrogénio e de acordo com o Princípio de Le Chatelier, o equilíbrio desloca-se no sentido da formação do menor número de moles, diminuindo a $[H_2]$.

c'6: Como a pressão total aumenta, o equilíbrio desloca-se no sentido da formação do menor número de moles diminuindo a $[H_2]$.

c'7: Como a pressão total aumenta, o volume também aumenta, deslocando-se o equilíbrio no sentido da diminuição deste, conduzindo a uma diminuição da $[H_2]$.

c'8: Por aumento da pressão parcial do H_2 a extensão da reacção desloca-se para a direita até se restabelecer o equilíbrio. O volume não sofre qualquer alteração, verificando-se variação no número de moles dos vários componentes.

c'9: Por aumento da pressão parcial do H_2 , o volume diminui, e o equilíbrio, de acordo com o Princípio de Le Chatelier, desloca-se aumentando a $[H_2]$.

Uma das duas últimas respostas (c'8) considera que «a extensão da reacção se desloca para a direita» até se restabelecer o equilíbrio, havendo variação do número de moles de H_2 e dos outros componentes, mas mantendo-se o volume constante. É aqui claro que extensão é considerada com o significado de velocidade. A outra resposta considera erradamente que, aumentando a pressão, o volume diminui (lei de Boyle), de onde resulta «por aplicação do PLC que o equilíbrio tende a deslocar-se aumentando a $[H_2]$ ».

No grupo B a alternativa mais escolhida foi a c3 que, em alguns casos (6 estudantes), foi acompanhada de outras alternativas (ver Quadro 3). A análise do conteúdo das respostas deste grupo permite concluir que, para 17 estudantes (alternativas c1, c'1 e c3), existe relação directa e biunívoca entre velocidade e extensão da reacção.

A CA mais importante detectada neste conjunto de respostas corresponde a uma visão compartimentada do sistema, de tal modo que são só os reagentes que sofrem alterações, conduzindo assim à modificação da constante de equilíbrio. É de realçar também a CA expressa em c1 - a existência de uma relação directa e biunívoca entre velocidade e extensão da reacção.

Detectou-se com estas respostas, e independentemente dos diferentes raciocínios utilizados pelos estudantes, a CA de que o aumento da concentração de um dos reagentes afecta e aumenta a extensão da reacção.

Efeito do aumento de temperatura

QUADRO 4

Alternativa(s) escolhida(s)	d2	d3	d4	d4+d1	d'1	d'2	d'3	d'4
Número de estudantes	1	14	6	2	2	1	1	1

d'1: Em consequência do aumento de temperatura o sistema, pelo Princípio de Le Chatelier, contraria este efeito deslocando o equilíbrio, aumentando a velocidade da reacção inversa e por consequência a $[H_2]$.

d'2: Em consequência do aumento de temperatura, pelo Princípio de Le Chatelier, o sistema contraria este efeito deslocando o equilíbrio e aumentando a $[H_2]$.

d'3: Em consequência do aumento de temperatura, aumenta a velocidade da reacção espontânea e da correspondente constante de equilíbrio, deslocando-se o equilíbrio e provocando uma diminuição da $[H_2]$.

d'4: Como a K_{eq} depende da temperatura, aumentando esta o equilíbrio desloca-se e aumenta a constante de equilíbrio da reacção espontânea diminuindo a $[H_2]$.

Três dos estudantes do grupo A, concluíram que a $[H_2]$ aumentava, baseando-se no deslocamento do equilíbrio por aplicação do PLC, enquanto os restantes dois estudantes concluem, ao invés, que a $[H_2]$ diminui, baseando-se no pressuposto de que a constante de equilíbrio da reacção aumenta ou de que a velocidade da reacção espontânea - considerando o ΔH como critério de espontaneidade - e a constante de equilíbrio da reacção aumentam.

As respostas dos 24 estudantes do grupo B concentram-se maioritariamente na alternativa d3, logo seguida da alternativa d4, como consta do Quadro 4. Contudo, deve notar-se que o conjunto das ideias alternativas expressas pelos estudantes do grupo B coincide com as ideias alternativas contidas no grupo A; este grupo somente acrescenta àquelas ideias a de deslocamento do equilíbrio com base na aplicação do PLC.

Uma visão compartimentada de equilíbrio é expressa por praticamente toda a população envolvida neste estudo (30 estudantes), já que o aumento de temperatura é visto como afectando somente uma das reacções envolvidas no equilíbrio (ver Quadro 4 e Tabela 1). Outras concepções alternativas foram ainda detectadas: uma reacção exotérmica é uma reacção espontânea (d2 e d'3); relação directa e biunívoca entre velocidade de reacção e extensão de reacção, de tal modo que, se a velocidade aumenta, a extensão também aumenta (d1+d4, e d'3); e a constante de equilíbrio aumenta com o aumento da temperatura (d4 e d'4).

Discussões, conclusões e implicações educacionais

O princípio de Le Chatelier é usualmente utilizado no ensino do equilíbrio químico, a diferentes grupos de estudantes, de diferentes níveis etários dos ensinos secundário e superior, como um meio de operacionalizar previsões de evolução do sistema e de alteração da composição do mesmo, quando este atingir novamente um estado de composição invariante no tempo. Contudo, verifica-se uma tendência generalizada

para aplicar este princípio literal e acriticamente, de tal modo que não se questiona sequer se a variação do parâmetro em consideração produz ou não alteração do estado de equilíbrio, i. e., considera-se que qualquer acção exercida pelo exterior sobre o sistema em equilíbrio constitui uma perturbação efectiva. As respostas escolhidas pelos estudantes, neste estudo, no caso da adição de um gás inerte, constituem disto evidência. Na verdade ignora-se que só há alteração do estado de equilíbrio se este for efectivamente perturbado, i. e., se da variação do parâmetro em questão resultar variação da composição do sistema, no que respeita às espécies quimicamente activas no processo, por forma a produzir variação no valor do quociente de reacção, Q , ou variação da temperatura que conduzirá, por seu turno, à modificação da composição do sistema por a extensão da reacção ser então diferente. Em caso de perturbação eficaz do equilíbrio em qualquer das situações (variação de composição do sistema com consequente variação do valor do quociente da reacção, mas invariância da constante de equilíbrio ou variação desta em virtude da variação da temperatura) o equilíbrio é de facto destruído, o sistema deixa de estar em equilíbrio e verifica-se que a composição deste já não é constante, mas sim variável com o tempo até que uma nova situação de equilíbrio seja atingida. Dizer-se que «o equilíbrio se desloca» poderá constituir um dos meios operantes no aparecimento de ideias alternativas incompatíveis com a noção de destruição momentânea do estado de equilíbrio e consequente evolução do sistema para outro estado de equilíbrio diferente do inicial, dada a intrínseca natureza dinâmica do equilíbrio químico.

A evidência produzida com este estudo, no tocante à deficiente compreensão da evolução dos sistemas em equilíbrio químico sujeitos a perturbações exteriormente impostas, leva-nos a considerar necessário abordar este tema de modo diferente do proposto pela maioria dos livros de texto utilizados quer no ES quer nos Institutos Politécnicos e Universidades. Deverá considerar-se em primeiro lugar a interpretação e discussão das variações temporais das concentrações, ou da sua invariância, com base em conhecimentos da termodinâmica, seguindo-se-lhe a interpretação ao nível molecular com base em conhecimentos da cinética. Este tipo de abordagem a ser seguido para todos os possíveis efeitos perturbadores operantes sobre sistemas fechados em equilíbrio químico fará com que a primeira pergunta a que se pretenda dar resposta seja: trata-se ou não de uma perturbação eficaz? O ensino do equilíbrio químico far-se-ia, com as necessárias adaptações, aos programas no ES e ao desenvolvimento dos estudantes, pressuposto em diferentes disciplinas do ensino superior, numa perspectiva integradora de conhecimentos da termodinâmica e da cinética química numa sequência idêntica à apresentada a seguir.

1. Utilizando sistemas do tipo $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons xX(g) + yY(g)$ em vaso fechado e a temperatura constante, T , devendo considerar-se vários exemplos concretos, em situações de equilíbrio químico e de não equilíbrio químico; no primeiro caso ter-se-á K_p e/ou K_c e no segundo caso Q_p e/ou Q_c . Ou seja:

$$Q_c = \frac{[X]^x [Y]^y}{[A]^a [B]^b} \quad K_c = \frac{[X]_i^x [Y]_i^y}{[A]_i^a [B]_i^b}$$

Os símbolos utilizados têm o significado usualmente atribuído na bibliografia relativa a este tópico; o índice i refere-se ao estado de equilíbrio inicial.

Pode dizer-se que K_p constitui um valor particular e especial de Q_p e K_c um valor particular e especial de Q_c , valores particulares estes que definem a extensão da reacção à temperatura considerada. No entanto, um dado valor de K (K_p ou K_c) pode corresponder a um número infinito de situações particulares de equilíbrio químico, à temperatura considerada, T , já que, para um dado sistema de reagentes e produtos, existe um número infinito de possíveis valores de composições de equilíbrio à mesma temperatura, T , considerada.

2. Perturbação do equilíbrio por variação isotérmica de um dos parâmetros, i. e., variação da composição das espécies quimicamente activas e do valor do quociente da reacção, para a mesma extensão de reacção:

a) interpretação termodinâmica: se da perturbação eficaz do sistema resultar um aumento de Q (Q_p ou Q_c) relativamente a K (K_p ou K_c) o sistema evolui de modo que Q diminui progressivamente até atingir novamente o valor de K . A partir desta altura verifica-se invariância da composição química do sistema.

Se da perturbação eficaz do sistema resultar uma diminuição de Q relativamente a K , o sistema evolui de modo que Q aumente progressivamente até atingir novamente o valor de K . A partir desta altura verifica-se invariância da composição química do sistema.

b) interpretação termodinâmico-cinética: se da perturbação eficaz do sistema resultar um aumento de Q relativamente a K , a velocidade da reacção inversa passa a ser maior do que a da reacção directa; consequentemente, verifica-se a diminuição da concentração dos produtos e o aumento da concentração dos reagentes, até que as reacções inversa e directa tenham novamente velocidades iguais. A partir desta altura verifica-se invariância da composição química do sistema. Se da perturbação eficaz do sistema resultar uma diminuição de Q relativamente a K , a velocidade da reacção directa passa a ser maior do que a da reacção inversa, diminuindo a concentração dos reagentes e aumentando a concentração dos produtos, até que as reacções inversa e directa tenham novamente velocidades iguais, verificando-se então invariância da composição química do sistema.

Note-se que a interpretação da evolução do sistema e a consequente alteração da sua composição numa perspectiva cinética se fundamenta na consideração de as velocidades das reacções directa e inversa passarem a ser diferentes, tendo uma das reacções momentaneamente uma velocidade superior à outra (não é equivalente a dizer-se que a velocidade de uma das reacções aumenta, como se verifica nos resultados deste estudo), resultando numa contínua variação da composição do sistema e das velocidades das duas reacções, até que ambas as reacções se processem novamente com igual velocidade. Nesta altura deixa de se verificar

$$Q_p = \frac{P_X^x P_Y^y}{P_A^a P_B^b} \quad K_p = \frac{P_{X_i}^x P_{Y_i}^y}{P_{A_i}^a P_{B_i}^b}$$

alteração macroscópica da composição do sistema, o qual, ao atingir a nova situação de equilíbrio, terá uma composição diferente da composição no estado de equilíbrio inicial, muito embora a K permaneça a mesma.

3. variação da temperatura do sistema: variação da composição do sistema por alteração da extensão da reacção.

a) Interpretação termodinâmica:

Por aplicação da equação $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$ a sistemas em equilíbrio: $\Delta G = 0$ e $Q = K$, obtém-se a equação $\Delta G^0 = -RT \ln K$, que combinada com a equação de Gibbs-Helmoltz, $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$, origina a equação $\ln K = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$ de onde resulta $\ln (K_2/K_1) = (-\Delta H^0/R) (1/T_2 - 1/T_1)$; com $T_2 > T_1$ (equação de Van't Hoff).

Raciocinando com base na equação de Van't Hoff pode afirmar-se que, para uma reacção endotérmica $\Delta H^0 > 0$, o $\ln(K_2/K_1)$ é positivo, consequentemente $\ln K_2$ é superior a $\ln K_1$, logo K_2 é superior a K_1 , ou seja, a constante de equilíbrio aumenta com o aumento de T e, por isso, assumirá valores superiores para temperaturas mais elevadas do que para temperaturas mais baixas.

De modo idêntico para uma reacção exotérmica, $\Delta H^0 < 0$, conclui-se que o $\ln(K_2/K_1)$ é negativo, consequentemente K_2 é menor que K_1 , ou seja, a constante de equilíbrio diminui com o aumento de T e, por isso, assumirá valores menores para temperaturas mais elevadas do que para temperaturas mais baixas.

b) Interpretação cinética:

Vários são os conceitos e a informação a ter em consideração:

Princípio da reversibilidade microscópica; energia de activação; constante específica de velocidade de reacção; distribuição de energias cinéticas moleculares a diferentes temperaturas (distribuição de Maxwell-Boltzmann); variação da constante específica de velocidade de reacção com a temperatura; noção de mecanismo e processo elementar de uma reacção química.

O princípio da reversibilidade microscópica estabelece que, em qualquer estado de equilíbrio (macroscópico), cada processo elementar e o seu inverso se desenvolvem com a mesma velocidade, permitindo estabelecer a relação entre a constante de equilíbrio para a reacção e as constantes de velocidade dos processos elementares que a constituem.

Considere-se o caso mais simples de uma reacção reversível correspondente a dois processos elementares, i. e., as reacções directa e inversa ocorrem numa única etapa tendo a molecularidade e a ordem de reacção o mesmo valor. Quando a mistura de reagentes e produtos atinge uma situação de equilíbrio inicial (i) à temperatura T , teremos $k_1[A]^a[B]^b = k_{-1}[X]^c[Y]^d$, em que k_1 e k_{-1} são as constantes específicas de velocidade para as reacções directa e inversa, respectivamente; o quociente entre o 1.º e o 2.º membro desta equação iguala a unidade, consequentemente pode afirmar-se que $(k_1/k_{-1}) = ([X]^c[Y]^d)/([A]^a[B]^b)$ ou seja $(k_1/k_{-1}) = K$. Idêntica discussão para mecanismos de reacção mais complexos é apresentada em bibliografia diversificada - ver p. ex. [4].

Sendo a velocidade total de colisão [4] proporcional à velocidade molecular média e por isso proporcional à \sqrt{T} , embora as velocidades de algumas reacções sejam pratica-

mente independentes de T , uma variação de 10 K faz aumentar a velocidade da maioria dos processos bimoleculares de factores entre 1,5 e 5. Assim, p. ex., se T passar de 300 K para 310 K a velocidade média de colisão aumenta de um factor 1,015 $((310/300)^{1/2} = 1,015)$. No entanto, uma vez que a velocidade molecular média é pouco sensível às variações de T , as grandes variações de velocidade de algumas reacções por aumento de T são interpretadas com base nas curvas de distribuição de energia cinética molecular dependente de T - curvas de distribuição de Maxwell-Boltzmann [1, 4]. Note-se que a fracção de moléculas com energia igual ou superior à energia de activação, E_a - energia (potencial) do estado de transição - varia muito com a temperatura e consequentemente o número de colisões eficazes depende da temperatura. O coeficiente pré-exponencial, A , na expressão matemática da constante específica da velocidade de reacção varia muito menos com T do que o factor exponencial, $e^{-E_a/RT}$; deste modo pode considerar-se como uma boa aproximação $\ln k = \ln A - E_a/RT = -E_a/RT + \text{constante}$.

Compreende-se assim que, quando se aumenta a temperatura de uma mistura gasosa em equilíbrio químico num sistema fechado, o estado de equilíbrio é destruído. No caso da reacção directa ser exotérmica, as velocidades das reacções, directa e inversa, aumentam, muito embora a velocidade da reacção inversa aumente mais do que a velocidade da reacção directa e, deste modo, o sistema contraria a perturbação imposta - consumindo parte da quantidade de calor fornecida. A composição do sistema vai, portanto, sendo alterada; a concentração dos reagentes vai aumentando e a concentração dos produtos vai diminuindo até que as velocidades de ambas as reacções se igualem novamente. Nesta altura o sistema atinge um novo estado de equilíbrio e, consequentemente, a concentração dos reagentes neste estado de equilíbrio é superior à concentração dos reagentes no estado de equilíbrio inicial e a concentração dos produtos da reacção no novo estado de equilíbrio é inferior à concentração destes mesmos componentes no estado de equilíbrio inicial. Note-se que, se a reacção directa for endotérmica, a evolução do sistema se faz de modo inverso ao descrito para a reacção directa exotérmica, de tal modo que, no novo estado de equilíbrio, a concentração dos reagentes é inferior à concentração destes componentes no estado de equilíbrio inicial, enquanto a dos produtos é superior.

Importa notar que a discussão anterior se restringe a sistemas que possam ser considerados ideais; contudo, esta discussão pode ser alargada e aplicada a sistemas químicos não ideais, desde que sejam introduzidos os conceitos de actividade e fugacidade, o que permite incluir na discussão, nomeadamente, sistemas envolvendo a evolução para estados de equilíbrio químico em soluções diluídas.

Uma vez discutidos os efeitos perturbadores de sistemas em equilíbrio químico à luz da termodinâmica e da cinética, seria então enunciado o Princípio de Le Chatelier e discutido à luz desses princípios, destacando-o como um meio expedito de prever a evolução para novas situações de equilíbrio químico daqueles sistemas. Uma sequência de ensino deste tipo estimularia uma representação de conhecimentos integradora dos aspectos termodinâmicos e cinéticos e poderia evitar o aparecimento de algumas das CA detectadas neste estudo.

Os resultados aqui apresentados evidenciam sérias deficiências na compreensão das modificações de sistemas de reagentes e produtos, evoluindo para estados de equilíbrio químico, assim como dos aspectos dinâmicos destes estados e das evoluções dos sistemas de um estado de equilíbrio dinâmico para outro. Linguagem pouco rigorosa do tipo «... o equilíbrio desloca-se ...» poderá constituir um meio de operacionalizar a resolução de certos problemas numéricos relativos a situações de equilíbrio químico, mas pode estimular, e mesmo induzir, representações incorrectas do conhecimento relativas à evolução de tais sistemas. Esta linguagem deve ser abandonada privilegiando-se a designação de estados de equilíbrio ou de não equilíbrio e fazer-se a discussão da evolução para novas situações de equilíbrio.

Referências

- [1] Formosinho, Sebastião J., *Fundamentos de Cinética Química*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.
- [2] Gilbert, J. K. and Watts, Concepts, Misconceptions and Alternative Conceptions: Changing Perspectives in Science Education, *Studies in Sci. Educ.*, **10**, 61-98, 1983.
- [3] Hackling, M. W. and P. J. Garnett, Misconceptions of Chemical Equilibrium, *Int. J. Sci. Educ.*, **7**(2), 205-214, 1985.
- [4] Mahan, Bruce H., *University Chemistry* (3rd Ed.), Addison-Wesley Publishing Company, 1975.
- [5] Osborne, R. J. and M. C. Wittrock, Learning Science: A Generative Process, *Sci. Educ.*, **67**(4), 489-504, 1983.
- [6] Pedrosa, M. Arminda, The Use of Oral Assessment in Chemistry, Unpublished PhD thesis, University of East Anglia, 1988.
- [7] Pereira, M. P. B. A., Teaching and Learning Difficulties in Chemical Equilibrium in Secondary Schools in Portugal, Unpublished PhD thesis, University of East Anglia, 1981.
- [8] Wittrock, M. C., A Generative Model of Mathematics Learning, *J. Res. Math. Educ.* **5**, 181-196, 1974.

NATO ADVANCED RESEARCH WORKSHOP

Molecular Electrochemistry of Inorganic, Bioinorganic and Organometallic Compounds

Date and Place:

25-29 March, 1992 (Sintra, close to Lisbon, Portugal)

Contact:

Prof. A.J.L. Pombeiro
Complexo I, Instituto Superior Técnico,
Av. Rovisco Pais,
1096 Lisbon Codex, Portugal
Fax - 351-1-3524372. Tel. - 351-1-3524303

Organizing Committee:

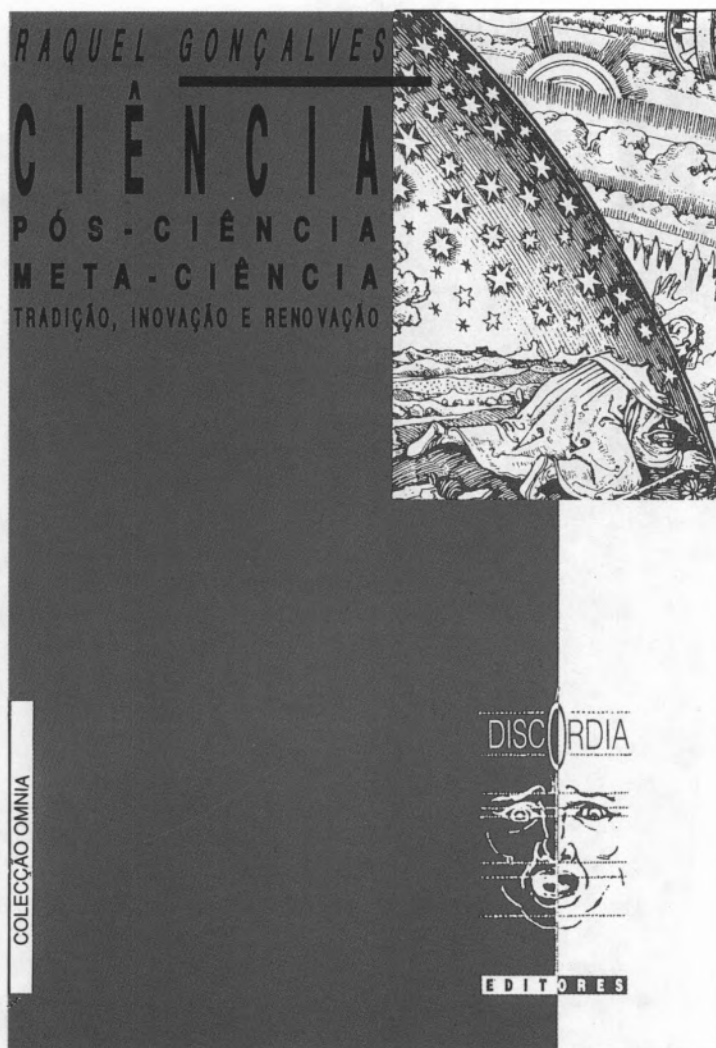
Profs. A.J.L. Pombeiro (Director)
J. McCleverty (Director),
J.-M. Savéant and
K.M. Kadish

General Objective:

Assessment of the state-of-the-art in the application of electrochemistry to the investigation of the properties (including synthesis and reactivity) of inorganic, bioinorganic and organometallic complexes, discussion of prospects and formulation of recommendations.

PROGRAMME

- (i) Overview. Main Trends
- (ii) Electrosynthesis
- (iii) Redox properties
 - Redox potential/structure relationships, ligand and metal effects
 - Metal-centred and ligand-centred electron transfers
 - Redox properties, structure and reactivity
- (iv) Dynamics of electron-transfer
- (v) Electrochemistry of supramolecular coordination compounds
- (vi) Molecular electroactivation and electrocatalysis
- (vii) Mechanistic studies (including detection and characterization of metallo-intermediates, kinetic studies, techniques, numerical and computing methods)
- (viii) Spectroelectrochemistry
- (ix) Experimental aspects (including, e.g., reference electrodes and reference potentials, modified electrodes by coordination compounds, cells, other instrumentation, techniques)
- (x) Electrochemistry in non-conventional conditions
 - Ultramicroelectrodes
 - Non-conventional media (solids, gas phase, very low temperatures, supercritical fluids)
- (xi) Prospects



DISCÓRDIA, imagem e exemplo do contraditório, assume o **elogio do conflito** e a recusa do consenso. Porque no mundo do complexo e do excesso de informação, a comunicação pode ser, em milhares de bits, uma só frase, uma só palavra, urge procurar em cada coisa o seu oposto, gerir a mudança, resolver contradições sem conciliar os contrários, viver os saberes que aspiram à sabedoria. Caminho para a Discórdia.

Número dois da Colecção OMNIA, editado por Discórdia Editores.

Nome _____

Morada _____

Sou sócio da SPQ, e desejo receber um exemplar do livro *Ciência, Pós-Ciência, Meta-Ciência*, com 10% de desconto sobre o preço de capa, para o que junto envio o cheque n.º _____, do Banco _____, no valor de 1.575\$00, em nome de Discórdia Editores, Lda., Av. de Roma, 93 c/v Esq., 1700 Lisboa.

Edição apoiada pela Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia.

