

José Carlos Pinto de Oliveira Lopes

**Ensino/Aprendizagem do Equilíbrio Químico
Na Disciplina de Química do 12º ano
Uma Abordagem Laboratorial**



Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química para o Ensino sob orientação dos Profs. Doutores Gabriela Ribeiro e Aquiles Barros

**Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Junho de 2002**

À Isabel
e ao
Rodrigo

Agradecimentos

Desejo manifestar os meus agradecimento a todos os que colaboraram neste trabalho de investigação ou que pelo seu apoio e incentivo o tornaram possível.

Aos Professores, Doutora Gabriela Ribeiro e Doutor Aquiles Barros, orientadores desta investigação, pela disponibilidade, apoio, orientação critica, materiais disponibilizados e incentivos durante a supervisão do trabalho.

Ao Professor Doutor Duarte Costa Pereira, pelo seu apoio e disponibilidade na discussão critica deste trabalho.

Aos professores Doutora Joan Solomon e Doutor Roger Maskill, pelas oportunas sugestões e criticas formuladas, que contribuíram decisivamente para a execução deste trabalho.

Aos professores deste Curso de Mestrado, pela sua contribuição para o meu alargamento de conhecimentos pertinentes para a concretização do presente estudo.

À colega Dra. Helena Rosário e aos alunos da Escola Secundária da Maia que participaram neste estudo por toda a colaboração prestada.

À minha família e amigos, pelo apoio e incentivo proporcionados e especialmente aos meus Pais, à minha mulher Isabel e ao meu irmão Paulo, um reconhecimento muito especial por todo o apoio e estímulo sobretudo nos momentos de maior dificuldade.

Resumo

No presente estudo investigou-se a eficácia da utilização de uma estratégia de ensino/aprendizagem baseada em trabalho laboratorial na leccionação dos conteúdos de Equilíbrio Químico, na disciplina de Química do 12º ano de escolaridade, tentando ainda identificar-se as evidências experimentais que promoveram o desenvolvimento conceptual dos alunos.

A estratégia foi aplicada em duas turmas do 12º ano da Escola Secundária da Maia e consistiu na realização pelos alunos, em pequeno grupo, de uma sequência de quatro actividades laboratoriais baseadas numa mesma reacção química de complexação, seguindo-se a cada uma dessas actividades, a sua discussão em grande grupo.

As actividades laboratoriais foram realizadas pelos alunos de acordo com um protocolo distribuído pelo professor, tendo sido desenhadas de forma a tentar promover a insatisfação dos alunos relativamente às suas concepções e a introduzir os novos conceitos com base no estudo de um fenómeno concreto. Do protocolo experimental constavam, para além da tradicional descrição do procedimento experimental, um conjunto de questões e tarefas, visando um envolvimento efectivo do aluno com a actividade de aprendizagem em curso, através da interpretação de resultados, da formulação e verificação de hipóteses, da confrontação das ideias dos alunos com os resultados experimentais e da aplicação dos conhecimentos recém adquiridos em novas situações.

Em resultado da aplicação dessa estratégia, verificou-se um desenvolvimento conceptual para a maioria dos alunos relativamente aos aspectos de conteúdo abordados, tendo ainda esses alunos apresentado uma melhor prestação na resolução de questões de cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico comparativamente a alunos não pertencentes ao estudo.

Foram ainda identificadas, nalgumas situações, as evidências experimentais que contribuíram para o desenvolvimento conceptual dos alunos.

São apresentadas as implicações educacionais do estudo, que apontam ao nível da prática docente para a importância de conhecer as ideias dos alunos e de as ter em consideração, bem como para a necessidade de reforçar a componente laboratorial no ensino da Química, particularmente do Equilíbrio Químico. No que concerne ao currículo do Ensino Secundário, sugere-se a sua alteração, através da inclusão da noção de constante de equilíbrio ao nível introdutório do estudo do Tema, no 10º ano, e por uma abordagem mais detalhada dos aspectos cinéticos de aproximação ao estado de equilíbrio químico.

Abstract

In this study, the efficiency of using of a teaching/learning strategy, based on laboratory work, has been investigated. This work is related to Chemical Equilibrium, a subject under study on the 12th grade. Moreover, the experimental results that contributed to the development of the students' acquisition of concepts have been subject to identification attempts.

This strategy has been applied to two classes of the 12th grade of the "Escola Secundária da Maia", subdivided into small groups, and consisted of performing a sequence of four laboratorial activities based on a same complex reaction, followed by a discussion in larger groups.

The experimental activity has been guided by written instructions provided by the teacher, which had been designed in order to promote the students' insatiation regarding their own concepts and to introduce new ones after studying a specific phenomenon. In those instructions, besides the usual description of the experimental procedures, a set of questions and tasks had been included. These, were intended to deepen further the students' commitment to the learning process, by making them interpret the experimental results, formulate hypothesis and verify their validity as well as cross their initial concepts with the experimental results and apply the newly acquired knowledge to new situations.

As a result of the application of that strategy, it has been confirmed that the majority of the students had in fact improved their own concepts related to the studied subjects, and even improved their capability of performing calculations on the system composition of chemical equilibrium, in comparison to other students not belonging to the target group.

In some situations, the specific experimental facts that had contributed to the students' improvement of the concepts had been identified.

In this study, the implications for the global education scheme, are presented, namely those regarding the teaching procedures, the importance of knowing in advance the students' ideas and intentions and the need for increasing the experimental component in Chemistry teaching, particularly in Chemical Equilibrium. As for the program contents in the secondary level, it is suggested that the concept of the equilibrium constant should be added to the 10th grade program, and the kinetic approximations to the chemical equilibrium should be studied in more detail, in further grades.

Résumé

Ce travail de recherche a étudié l'efficacité de l'utilisation d'une stratégie d'apprentissage fondée sur un travail de laboratoire pour l'enseignement des contenus d'Equilibre Chimique, concernant la matière de Chimie de la 12^e année, en identifiant les évidences expérimentales qui sont à l'origine du développement conceptuel des élèves.

La stratégie a été appliquée à deux classes de la 12^e année de l'Ecole Secondaire de Maia et elle se composait d'une séquence de quatre activités de laboratoire fondées sur la même réaction chimique de complexation, à réaliser par les élèves en petit groupe, suivies de la discussion en grand groupe.

Les activités de laboratoire ont été réalisées par les élèves d'après un protocole distribué par le professeur, spécialement conçues pour prouver l'insatisfaction des élèves par rapport à leurs concepts et pour introduire les nouveaux concepts à partir de l'étude d'un phénomène concret. Le protocole expérimental se composait de la traditionnelle description du procédé expérimental, d'un ensemble de questions et de tâches, qui visaient à l'engagement effectif de l'élève avec l'activité d'apprentissage en cours, par l'interprétation de résultats, la formulation et vérification d'hypothèses, la confrontation des idées des élèves avec les résultats expérimentaux et l'application des connaissances acquises à de nouvelles situations.

En résultat de l'application de cette stratégie là, on a vérifié un développement conceptuel de la plupart des élèves par rapport aux genres de contenus étudiés, ils ont eu une meilleure performance concernant à la résolution de questions de calcul de la composition de systèmes en équilibre chimique par comparaison aux élèves qui n'appartenaient pas à cette étude.

On a présenté les implications éducationnelles de l'étude, qui indiquent l'importance de la connaissance des idées des élèves, au niveau de l'enseignement, de prendre en charge ces idées, et qui visent aussi le besoin de renforcer le composant de laboratoire pour l'enseignement de la Chimie et de l'Equilibre Chimique, en particulier.

En ce qui concerne le curriculum de l'Enseignement Secondaire, on suggère à le remodeler, par l'inclusion du concept de Constante d'Equilibre au niveau introductoire de l'étude du Thème, en dixième année et par une approche plus détaillée des aspects cinétiques de proximité de l'état d'équilibre chimique.

ÍNDICE

	Página
Agradecimentos	3
Resumo	4
Abstract	5
Résumé	6
Índice	7
Lista de Quadros	12
Capítulo I - Introdução	15
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	17
Capítulo III - Metodologia do estudo	36
3.1 Objectivos	36
3.2 Amostra	36
3.3 Conteúdos programáticos	37
3.4 Estratégia de Ensino	40
3.4.1 Princípios Orientadores do Programa	40
3.4.2 Proposta de estratégia do manual adoptado na escola	40
3.4.3 Estratégia escolhida para este estudo	41
3.5 Desenho do Estudo	43
3.5.1 Estratégia de ensino aprendizagem na sala de aula	43
3.5.1.1 Fase I - Estudo qualitativo do equilíbrio de complexação	46
a) Objectivos	47
b) Actividade laboratorial	47
<i>b1) Descrição</i>	47
<i>b2) Protocolo Experimental</i>	48
c) Discussão na sala de aula	50
3.5.1.2 Fase II - Estudo quantitativo do equilíbrio de complexação	52
3.5.1.2.A - Parte A : Determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação	53

Capítulo IV - Resultados e sua discussão	77
4.1 Implementação da estratégia de ensino aprendizagem	77
4.1.1 Fase I – Estudo qualitativo do equilíbrio de complexação	77
a) <u>Descrição do sistema em equilíbrio químico</u>	77
b) <u>Reacção entre soluções aquosas de ferro (III) e tiocianato</u>	80
c) <u>Adição de solução aquosa de catião prata (I) ao sistema em equilíbrio químico</u>	81
d) <u>Adição de solução aquosa de hidróxido de sódio ao sistema em equilíbrio químico</u>	84
e) <u>Adição de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico</u>	86
f) <u>Adição de nitrato de ferro (III) ao sistema em equilíbrio químico</u>	88
g) <u>Interpretação dos resultados obtidos nas actividades e conclusões</u>	89
4.1.2 Fase II – Estudo quantitativo do equilíbrio de complexação	96
4.1.2.1 Parte A – Determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação	96
a) <u>Obtenção de quatro sistemas em equilíbrio químico de diferentes composições</u>	96
b) <u>Medições realizadas e cálculo da composição de cada sistema em equilíbrio químico</u>	98
c) <u>Cálculo da constante de equilíbrio</u>	98
d) <u>Cálculo da composição do sistema em equilíbrio utilizando a constante de equilíbrio</u>	101
e) <u>Planeamento de experiência para verificar a constância de K_c</u>	102
4.1.2.2 Parte B – Alteração da composição do sistema e constante de equilíbrio	103
4.1.3 Fase III – Estudo da dependência de K_c relativamente à temperatura	104
4.2 Avaliação Final	107
4.2.1 Fase I – Resolução de problemas envolvendo cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico	107
a) Problema 1	107
b) Problema 2	109
4.2.2 Fase II – Entrevistas	111
4.2.2.1 Actividade 1	111
a) <u>Identificação do estabelecimento do estado</u>	

<u>de equilíbrio químico</u>	112
b) <u>Carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico</u>	112
c) <u>Carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico</u>	113
d) <u>Constante de equilíbrio</u>	113
e) <u>Alteração da composição do sistema em equilíbrio químico - Princípio de Le Chatelier</u>	113
f) <u>Dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema</u>	116
4.2.2.2 Actividade 2	120
a) <u>Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico</u>	121
b) <u>Carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico</u>	122
c) <u>Carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico</u>	122
d) <u>Constante de equilíbrio</u>	123
e) <u>Alteração da composição de um sistema em equilíbrio químico - Princípio de Le Chatelier</u>	123
f) <u>Dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema</u>	129
4.2.2.3 Apreciação dos alunos sobre a estratégia utilizada	131
Capítulo V - Conclusões e implicações educacionais	133
5.1 Conclusões	133
5.1.1 Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico	133
5.1.2 Carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico	135
5.1.3 Carácter dinâmico do estado de Equilíbrio Químico	137
5.1.4 Efeito da alteração da composição do sistema em equilíbrio químico	139
5.1.4.1 Reconhecimento do estabelecimento de um novo estado de equilíbrio após alteração da composição do sistema	139
5.1.4.2 Utilização do princípio de le Chatelier para explicar o efeito da alteração da composição do sistema	141
5.1.5 Constante de equilíbrio	142
5.1.5.1 Reconhecimento da constante de equilíbrio como grandeza que relaciona as concentrações dos componentes do sistema no estado	

de equilíbrio químico	142
5.1.5.2 Reconhecimento da constância da constante de equilíbrio após alteração da composição do sistema em condições isotérmicas	142
5.1.5.3 Dependência da constante de equilíbrio da temperatura do sistema	145
5.1.6 Cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico	147
5.1.7 Planeamento de uma experiência para verificar que a constante de equilíbrio se mantém inalterada por adição de um reagente	148
5.1.8 Apreciação dos alunos sobre a estratégia utilizada	148
5.1.9 Apreciação da estratégia	148
5.2 Implicações educacionais	149
5.2.1 Ter em consideração as ideias dos alunos	149
5.2.2 Dar relevância ao trabalho laboratorial	149
5.2.3 Utilização cuidadosa da linguagem	150
5.2.4 Alteração de currículo	150
5.2.5 Limitações do estudo	150
5.2.6 Sugestões para futuras investigações	150
Anexos	152
Anexo 1 Tabela de Conteúdos/Objectivos relativos ao equilíbrio Químico no Programa em vigor no 10º ano de escolaridade	153
Anexo 2 Tabela de conteúdos/Objectivos relativos ao equilíbrio Químico no Programa em vigor no 12º ano de escolaridade	156
Anexo 3 Protocolo Experimental da Fase I	158
Anexo 4 Protocolo Experimental da Fase II – Parte A	166
Anexo 5 Protocolo Experimental da Fase II – Parte B	175
Anexo 6 Protocolo Experimental da Fase III	178
Anexo 7 Exemplos de problemas surgidos no exame nacional do 12º ano semelhantes aos apresentados no teste de avaliação dos alunos	182
Anexo 8 Resolução das questões numéricas apresentadas aos alunos	184
Bibliografia	187

Lista de Quadros

	Página
Quadro 3.1 – Caracterização da amostra.	37
Quadro 3.2 – Esquematização da estratégia de ensino/aprendizagem.	44
Quadro 3.3 – Exemplo da forma de apresentação de instruções e questões no protocolo laboratorial.	49
Quadro 3.4 – Actividade laboratorial 1- Fase I.	51
Quadro 3.5 – Actividade laboratorial 2 - Fase II : Parte A.	57
Quadro 3.6 – Actividade laboratorial 3 - Fase II : Parte B.	60
Quadro 3.7 – Actividade laboratorial 4 – Fase III.	62
Quadro 3.8 – Calendarização das actividades de sala de aula.	64
Quadro 3.9 – Avaliação Final.	66
Quadro 3.10 – Identificação dos problemas apresentados a cada uma das turmas.	67
Quadro 3.11 – Actividade estímulo 1.	75
Quadro 3.12 – Actividade estímulo 2.	76
Quadro 4.1 – Descrição inicial do estado de equilíbrio químico pelos alunos.	78
Quadro 4.2 – Razões apresentadas para a manutenção da cor da solução.	81
Quadro.4.3 - Observações registadas pelos alunos em consequência da formação de tiocianato de prata.	82
Quadro.4.4 – Explicação dos alunos para a diminuição da concentração do complexo por adição de catião prata (I) ao sistema em equilíbrio químico.	83
Quadro.4.5 - Explicação dos alunos para a diminuição da concentração do complexo por adição de anião hidróxido ao sistema em equilíbrio químico.	86
Quadro.4.6 – Explicação dos alunos para o aumento da concentração de complexo por adição de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico.	88
Quadro 4.7 – Situações que constituíram para os alunos evidência do carácter incompleto da reacção química.	90
Quadro 4.8 – Justificações apresentadas pelos alunos para o não esgotamento de reagentes.	92

Quadro 4.9 – Descrição submicroscópica do sistema em equilíbrio químico.	93
Quadro 4.10 – Desenvolvimento conceptual identificado pelos alunos resultante da realização da actividade laboratorial.	94
Quadro 4.11 – Evidências experimentais clarificadoras do carácter incompleto da transformação associada ao estado de equilíbrio químico.	95
Quadro 4.12 – Evidências experimentais clarificadoras do carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.	95
Quadro 4.13 – Relação entre as concentrações das espécies num sistema em equilíbrio químico.	97
Quadro 4.14 – Valores para as constantes de equilíbrio da reacção de formação do complexo tiocianoferro (III) determinados pelos alunos para os quatro sistemas desenvolvidos.	99
Quadro 4.15 – Desvio médio dos valores experimentais de K_c em cada sistema, obtidos pelos diversos grupos.	100
Quadro 4.16 – Média dos valores da constante de equilíbrio da reacção de formação do complexo tiocianoferro (III).	100
Quadro 4.17 – Cálculo da composição de um sistema no estado de equilíbrio químico.	101
Quadro 4.18 – Propostas de actividade sugeridas pelos alunos para investigar a obediência da composição do sistema, no novo equilíbrio a K_c .	102
Quadro 4.19 – Valores experimentais para a constante de equilíbrio.	103
Quadro 4.20 – Diferença relativa entre o valor de K_c para o estado de equilíbrio inicial e o novo estado de equilíbrio.	104
Quadro 4.21 – Grau de resolução do problema 1.	107
Quadro 4.22 - Erros de estequiometria associados à resolução do problema 1.	108
Quadro 4.23 - Incidência dos erros de estequiometria tipificados nos dois grupos de alunos.	108
Quadro 4.24 – Grau de resolução do problema 2.	109
Quadro 4.25 – Grau de consecução da resolução do problema 2.	110
Quadro 4.26 – Justificações para a alteração da composição do sistema.	114
Quadro 4.27 – Explicação para a alteração da composição do sistema por diminuição da temperatura.	117
Quadro 4.28 – Alteração da temperatura do sistema e constante de equilíbrio.	118

Quadro 4.29 – Justificações de que o estado de equilíbrio se havia estabelecido.	121
Quadro 4.30 – Justificação para o aumento da quantidade de precipitado por aumento da concentração de reagente.	124
Quadro 4.31 – Justificação para a diminuição da quantidade de precipitado por adição de solução aquosa de amoníaco.	125
Quadro 4.32 – Perturbação do sistema por adição de solução aquosa de amoníaco e constante de equilíbrio.	127
Quadro 4.33 – Variação da temperatura do sistema e constante de equilíbrio.	130
Quadro 4.34 – Apreciação crítica dos alunos à estratégia de ensino/aprendizagem implementada.	131
Diagrama 5.1 – Desenvolvimento conceptual dos alunos - identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico.	134
Diagrama 5.2 - Desenvolvimento conceptual dos alunos – carácter incompleto da transformação química.	136
Diagrama 5.3 - Desenvolvimento conceptual dos alunos – carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.	138
Diagrama 5.4 - Desenvolvimento conceptual dos alunos – reconhecimento do estabelecimento de um novo estado de equilíbrio químico por alteração da composição de equilíbrio.	140
Diagrama 5.5 - Desenvolvimento conceptual dos alunos – relação entre as concentrações dos componentes no estado de equilíbrio químico.	143
Diagrama 5.6 - Desenvolvimento conceptual dos alunos – constância da constante de equilíbrio por alteração da composição sistema em condições isotérmicas.	144
Diagrama 5.7 - Desenvolvimento conceptual dos alunos – dependência da constante de equilíbrio da temperatura do sistema.	146

Capítulo I

Introdução

O Equilíbrio Químico é reconhecidamente um dos temas curriculares de Química onde surgem mais dificuldades no processo ensino/aprendizagem (Wheeler & Kass, 1978; Quilez-Pardo & Solaz-Poroles,1995), razão pela qual desde finais da década de 70 se têm vindo a realizar trabalhos de investigação com o intuito de as identificar, detectar as suas origens e propor soluções para a deficiente aquisição de conceitos a si associados.

A existência de dificuldades relacionadas com este tema é claramente evidenciada por trabalhos de investigação educacional que demonstram a existência de concepções alternativas associadas ao equilíbrio químico (Wheeler & Kass,1978 ; Hackling & Garnett, 1985; Berquist & Heikkinen,1990; Huddle & Pillay,1996), amplamente difundidos quer entre alunos quer entre professores, sejam eles do ensino secundário ou do ensino superior (Camacho & Good,1989) .

A importância deste tema no contexto do estudo da Química é inquestionável, devido ao seu carácter transversal. Alguns estudos indicam que a incompreensão do equilíbrio químico ou a incapacidade para transferir esses conhecimentos para novas situações, estão na base de dificuldades associadas ao estudo do comportamento ácido-base (Banerjee,1991), das reacções de oxidação-redução (Pardo & Portolés,1995) e da solubilidade (Berquist & Heikkinen,1990) ou seja da Química reaccional.

O interesse do professor/investigador nesta temática resulta de há alguns anos leccionar a disciplina de Química do 12º ano do Ensino Secundário, e ter constatado que os alunos apresentam dificuldades nesta temática, mau grado o meu empenhamento e o dos alunos.

No caso dos conteúdos tratados no 12º ano, o desenvolvimento de concepções alternativas associadas à noção de constante de equilíbrio e suas aplicações, afectará o posterior estudo quantitativo dos diferentes equilíbrios químicos, em que se fará uso dos mesmos conceitos, levando ao aparecimento de dificuldades nos alunos, favorecendo o aparecimento de novas concepções alternativas nos novos conteúdos estudados, construídas sobre os primeiros (Nakhleh,1992).

Desde a década de 70 e particularmente na de 80, foram realizados muitos estudos sobre as concepções alternativas, quer de professores quer de alunos, em diversos temas de

Química. Esses estudos não só identificaram as concepções alternativas associadas ao tema, mas também se dedicaram à pesquisa das suas origens, propondo metodologias para as evitar.

Uma consequência desses trabalhos é permitir aos agentes envolvidos no processo ensino/aprendizagem, nomeadamente autores de programas, autores de manuais e professores, fundamentar as suas opções em bases concretas, no sentido de melhor ajudar os alunos a ultrapassar as suas dificuldades (Garnett, Garnett & Hackling, 1995). Saem assim reforçadas a importância e responsabilidade do professor no processo de ensino/aprendizagem, uma vez que passa a dispor de informação que lhe permite tomar decisões fundamentadas relativamente às estratégias a implementar na sala de aula. Para o caso em apreço do estudo dos conteúdos relativos ao equilíbrio químico leccionados no 12º ano, assumirá especial importância a estratégia utilizada na abordagem da noção da constante de equilíbrio que deverá ser delineada de forma a evitar o aparecimento de concepções alternativas que poderão ser persistentes (Pardo & Portolés, 1995; Novak, 1988) e que comprometerão as aprendizagens futuras.

É neste contexto, de reconhecimento da relevância do tema e da dificuldade dos alunos na sua compreensão, bem como da possibilidade do professor influenciar positivamente a aprendizagem dos alunos através da utilização de uma estratégia adequada que surge o presente trabalho. Tentou delinear-se uma estratégia de ensino/aprendizagem sobre Equilíbrio Químico no 12º que pudesse contribuir para melhorar a aprendizagem dos alunos, tomando em consideração as orientações pedagógicas de estudos anteriores, nomeadamente ao alargar no estudo dos aspectos quantitativos uma abordagem laboratorial que foi utilizada com sucesso, por outros autores, no estudo de aspectos qualitativos deste tema.

Pretende-se assim com este estudo investigar se uma estratégia baseada em actividades laboratoriais, desenhadas para provocar conflitos conceptuais, pode promover o desenvolvimento conceptual dos alunos acerca do tópico de equilíbrio químico e se é possível identificar as evidências experimentais que são importantes para promover esse desenvolvimento conceptual. A identificação dessas evidências experimentais pode ser de grande importância para os professores.

Capítulo II

Revisão bibliográfica

A investigação educacional tem produzido alguns trabalhos acerca do ensino/aprendizagem de conceitos associados ao Equilíbrio Químico.

Segue-se a descrição sumária de alguns trabalhos de investigação e comunicações realizados nesta área, e das suas conclusões.

Wheller e Kass (1978) realizaram um estudo envolvendo noventa e nove alunos do 12º ano com a finalidade de identificar a natureza e incidência de concepções alternativas relativas ao equilíbrio químico e de investigar até que ponto estavam relacionadas com o nível de desenvolvimento cognitivo dos alunos. Para identificar as concepções alternativas dos alunos, os autores utilizaram um teste de resposta múltipla constituído por trinta questões.

As concepções alternativas com maior incidência detectadas foram as seguintes:

- incapacidade de distinguir entre massa e concentração;
- incapacidade de distinguir entre velocidade e extensão da reacção;
- incerteza quanto à constância da constante de equilíbrio;
- utilização de raciocínio baseado no Princípio de Le Chatelier em situações que não é aplicável;
- incapacidade de reconhecer que determinadas espécies não alteram a sua concentração em certas reacções químicas;
- incapacidade de considerar os diversos factores que afectam as condições de equilíbrio de um sistema químico.

Os alunos realizaram também um teste de avaliação sobre o tema equilíbrio químico, no sentido de identificar se as concepções alternativas identificadas eram coincidentes com as dificuldades manifestadas no teste de avaliação, o que vieram a confirmar ser verdade.

Os alunos foram ainda avaliados relativamente ao seu nível cognitivo, tendo para tal sido utilizados dois instrumentos, um baseado em actividade laboratorial, outro baseado num teste de resposta múltipla.

De acordo com os autores existe uma relação inequívoca entre as concepções alternativas dos alunos e o seu nível de desenvolvimento cognitivo. Os resultados obtidos sugerem que antes de introduzir os alunos ao estudo do equilíbrio químico, se tenha em consideração o seu nível cognitivo.

Os autores sugerem uma aproximação laboratorial ao tema, utilizando situações concretas em que os alunos possam prever e depois observar o resultado da alteração de certas variáveis.

Relativamente às dificuldades associadas à aplicação do Princípio de Le Chatelier, os autores consideram que na maior parte das situações abordadas no ensino secundário, esse Princípio é aplicável, devendo no entanto ser apresentados exemplos em que tal não suceda, demonstrando as limitações da sua aplicação.

Consideram ainda adequada a utilização de representações gráficas durante o estudo da noção de constante de equilíbrio e da sua constância.

Gussarsky e Gorodetsky (1990) utilizaram o método de associação de palavras para investigar as concepções que alunos do ensino secundário possuíam sobre equilíbrio (associado ao estudo de fenómenos físicos e do dia-a-dia) e sobre equilíbrio químico.

A investigação foi realizada com 309 alunos do 12º ano, com idades entre os 17 e os 18 anos, os quais foram subdivididos em três grupos, A, B e C mediante o grau de aprofundamento do tema Equilíbrio Químico nos seus currículos.

As autoras concluíram que após a leccionação do tema, os alunos associavam ao estado de equilíbrio químico propriedades do estado estacionário, não considerando o carácter dinâmico do equilíbrio químico.

Como implicações dos factos relatados para o ensino do Equilíbrio Químico, as autoras sugerem que :

- os fenómenos do quotidiano que possam ser descritos com situações de equilíbrio e que possam ser causa do desenvolvimento de concepções alternativas sobre o Equilíbrio Químico devem ser profundamente analisados e discutidas as diferenças e semelhanças com o equilíbrio químico.
- se evite a utilização do termo equilíbrio como abreviatura de equilíbrio químico.
- na apresentação de qualquer conceito científico se tenham em consideração os pré-conceitos dos alunos, quer no planeamento, quer durante o processo de ensino.

Van Driel (1998) refere que a introdução da noção de estado de equilíbrio químico requer a mudança das concepções sobre reacções químicas que os alunos possuem em resultado do estudo da Química em cursos introdutórios. O autor define três mudanças conceptuais que devem ocorrer após a introdução do conceito de equilíbrio químico:

- as reacções químicas são apresentadas a nível introdutório como ocorrendo numa única direcção, transformação de reagentes em produtos não podendo os reagentes ser regenerados directamente através dos produtos de reacção. Após o estudo do equilíbrio químico o aluno deve reconhecer que muitas reacções são aparentemente reversíveis, ou seja, a conversão de reagentes em produtos pode ser revertida por uma “simples” intervenção (por exemplo, aquecimento do sistema ou variação do seu volume),

- antes do estudo do equilíbrio químico os alunos assumem que uma reacção química ocorre completamente, ou seja, os reagentes são completamente convertidos (em produtos de reacção), desde que estejam presentes em proporção estequiométrica, enquanto que após o seu estudo devem reconhecer que num estado de equilíbrio químico a reacção não ocorre completamente, ou seja, todos os reagentes e produtos estão presentes no sistema em equilíbrio.

- a ocorrência de uma reacção química, na fase inicial do estudo da Química, é associada a alterações macroscópicas, que podem ser observadas directamente (por exemplo, pela alteração de cor) ou com a ajuda de instrumentos específicos (por exemplo, mudança do ponto de fusão da mistura reaccional). Com a introdução da noção de equilíbrio químico, o aluno deve reconhecer que num sistema em equilíbrio químico, todas as propriedades macroscópicas são constantes. Apesar disso, devem reconhecer que duas reacções opostas estão a ter lugar, a velocidades iguais, cancelando mutuamente os seus efeitos observáveis, razão pela qual o equilíbrio químico se diz dinâmico.

Era também objectivo do investigador, o desenvolvimento de estratégias que promovessem a mudança conceptual atrás descrita.

Para isso foi desenvolvido um estudo para se identificarem pré-conceitos associados ao tema. Foi utilizado um questionário e algumas sessões de discussão entre os alunos. Em função dos resultados obtidos foi delineado um curso experimental que incluía :

- apresentação de situações que desafiavam as concepções dos alunos.
- realização de actividades experimentais
- discussão, em grupo, de questões que envolviam fenómenos que frequentemente entravam em conflito com as suas concepções iniciais.

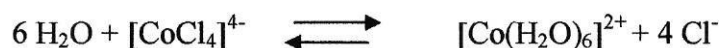
Numa segunda fase após a análise dos resultados obtidos, o autor procedeu à reformulação do curso experimental, tendo-o aplicado nos dois anos seguintes, com o objectivo de validar as conclusões tiradas.

Como resultado do estudo o autor refere:

- os alunos faziam a distinção entre fenómenos físicos e fenómenos químicos, associando aos primeiros processos reversíveis e aos segundos processos irreversíveis;
- a maior parte dos alunos considerou que numa reacção química, os reagentes “desaparecem para sempre”;
- os alunos tinham dificuldade em admitir que uma reacção possa ocorrer sem que se esgote o reagente limitante;
- apesar de alguma dificuldade associada à noção de dinamismo do estado de equilíbrio químico, quer em consequência do elevado grau de abstracção exigido, quer em resultado de problemas de linguagem, a maioria dos alunos aceitava a existência de duas reacções simultâneas, sobretudo porque isso lhes permitia a resolução do conflito levantado pela existência de conversões incompletas.

Como consequência dos resultados obtidos, o autor sugere as seguintes estratégias no ensino do Equilíbrio Químico:

- uso de experiências simples mas de algum impacto visual, onde através de pequenas intervenções sobre o equilíbrio químico se provoque a sua evolução ora num sentido ora noutro. Uma sugestão é a utilização do equilíbrio entre os complexos tetraclorocobaltato(II) e hexaquocobalto(II) :



- demonstração do carácter incompleto das reacções de equilíbrio, através da realização de uma experiência em que, uma vez atingido o equilíbrio químico, seja possível os alunos constatar o não esgotamento dos reagentes.

Thomas e Schwenz (1998) num estudo realizado com 16 alunos que frequentavam a disciplina de Química Física, detectaram e classificaram as concepções alternativas sobre Equilíbrio Químico e Termodinâmica, utilizando entrevistas clínicas em que era explorado um sistema heterogéneo em equilíbrio químico.

Na sequência desse trabalho, listaram um conjunto de concepções alternativas relacionadas com equilíbrio químico, que obtiveram 25% ou mais respostas dos elementos da amostra :

- inexistência de relação entre o valor da constante de equilíbrio e ΔH° ou ΔS° ;
- esgotamento do reagente sólido quando o estado de equilíbrio químico é atingido, desde que se utilizem temperaturas muito elevadas ou pressões muito reduzidas;
- dependência do valor da constante de equilíbrio relativamente à pressão;
- cessação de todas as reacções quando o equilíbrio químico é atingido;
- a alteração da composição do sistema quando se altera a temperatura é consequência da alteração da velocidade das reacções

Os resultados obtidos indicam, de acordo com os autores, que a compreensão dos alunos que frequentam cursos de bacharelato, sobre conceitos elementares é muitas vezes limitado, distorcido ou pura e simplesmente inexistente, o que sugere que o ensino da Química no Ensino Secundário deve ser radicalmente alterado, de forma a que se resolva a esse nível de ensino os problemas detectados e que são transportados para o ensino Superior.

Como causa para os problemas detectados, indicam a utilização de linguagem informal e de analogias com situações do quotidiano utilizadas pelos professores na sua prática lectiva.

A nível de prática educativa consideram que os professores devem ter em atenção as concepções que os alunos possuem e aconselham a utilização de uma estratégia baseada num modelo construtivista, em que as concepções alternativas dos alunos sejam desafiadas de forma a que estes sintam a necessidade de evoluir, adquirindo concepções mais próximas dos conceitos científico.

Pardo e Portolés (1995) num estudo realizado com 170 alunos do 1º ano de um curso Universitário de Química, que haviam estudado o tema Equilíbrio Químico recentemente, e 40 de professores Química (23 do ensino secundário e 17 do ensino superior), investigaram as

concepções alternativas associadas à aplicação do Princípio de Le Chatelier, bem como a sua origem.

Relativamente aos alunos, o estudo baseou-se nas respostas a um teste com a duração de uma hora, envolvendo 5 questões sobre sistemas em equilíbrio químico, sobre os quais se actuava exteriormente, sendo pedido que fosse feita uma previsão da forma como o sistema era afectado.

Ao analisarem os resultados, os investigadores depararam com um desconcertante número de respostas erradas:

- 100 % na previsão do efeito da alteração da quantidade de substância de um reagente gasoso, sobre um equilíbrio em fase gasosa, a temperatura e pressão constantes;
- 81 % na previsão do efeito sobre um equilíbrio químico heterogéneo sólido - gás, da adição de reagente sólido a temperatura constante;
- 91% na previsão do efeito sobre um equilíbrio químico heterogéneo sólido - gás da adição de um reagente gasoso, a temperatura constante;
- 69% na previsão do efeito sobre um equilíbrio químico heterogéneo sólido - gás, do aumento do volume do reactor , a temperatura constante;
- 90% na previsão do efeito sobre um equilíbrio químico homogéneo em fase gasosa da introdução de um gás inerte;
- 91% na previsão do efeito sobre um equilíbrio químico em solução aquosa , da diluição.

Identificaram concepções alternativas nas seguintes áreas:

- variação de massa e aplicação do Princípio de Le Chatelier;
- alteração de pressão (volume) e aplicação do Princípio de Le Chatelier;
- reagente limitante;
- concepções alternativas envolvendo concentração e massa de sólidos
- constante de equilíbrio;
- problemas gerais de compreensão relacionados com Equilíbrio Químico.

Os autores concluem que dificuldades relativamente a aprendizagens anteriores constituem aspectos problemáticos para a aprendizagem do conceito de Equilíbrio Químico.

Referem ainda que o argumento mais utilizado nas respostas dos alunos era o Princípio de Le Chatelier, o qual não faz afinal qualquer sentido para os alunos, tendo em consideração o elevado número de respostas erradas.

Relativamente aos professores, o estudo baseou-se num teste que consistia, numa primeira parte, na discussão qualitativa do efeito, sobre um equilíbrio heterogéneo sólido - gás, da adição:

- a) de um produto gasoso;
- b) de um gás inerte a temperatura e pressão constantes;
- c) de reagente sólido.

Numa segunda parte, os professores deviam proceder à determinação da composição do sistema após adição de uma quantidade específica de um produto da reacção gasoso, a pressão e temperatura constantes, e, delinear uma metodologia que pudesse ser utilizada numa sala de aula para ilustrar a forma de resolver o problema proposto.

A análise dos resultados da primeira parte revelou:

- 80% de respostas erradas à primeira questão;
- 70% de respostas erradas à segunda questão;
- 5% de respostas erradas à terceira questão.

o que levou os autores a concluir que os professores, tal como os alunos, apresentam concepções alternativas sobre o Princípio de Le Chatelier, no qual basearam maioritariamente as suas previsões, desconhecendo o seu limite de aplicação. Os autores referem ainda que as concepções alternativas dos alunos são induzidas pelos próprios professores durante o processo de ensino/aprendizagem, que também as possuem.

Relativamente à segunda parte verificou-se que nenhuma das estratégias propostas pelos professores tinha em consideração concepções que os alunos já possuíam e que a grande maioria não tinha em consideração nem o controlo prévio de variáveis nem o carácter limitado da aplicação do Princípio de Le Chatelier. A maioria dos professores procedeu a uma resolução baseada num algoritmo sem nenhuma razão justificativa para a sua escolha.

Estes autores sugerem, em face dos resultados, que o ensino de conceitos relacionados com o Princípio de Le Chatelier seja feito numa base Termodinâmica, considerando a Lei do

Equilíbrio e a Equação de van't Hoff, devido às limitações do referido Princípio e aos erros que derivam da sua aplicação acrítica.

De uma forma genérica, alertam para a necessidade de os professores estarem cientes das concepções dos alunos acerca do tema que os professores pretendem leccionar, de forma a poderem planear estratégias em conformidade, evitando assim o aparecimento de concepções alternativas que são altamente persistentes e resistentes a instrução posterior. Alertam ainda para a linguagem utilizada e analogias empregues nas aulas, que podem estar na origem das concepções alternativas identificadas.

Banerjee (1991) num estudo realizado com 162 estudantes do ensino superior e 69 professores do ensino secundário, detectou a existência de concepções alternativas em aspectos relacionados com a previsão das condições de equilíbrio químico, relação entre velocidade de reacção e equilíbrio químico, equilíbrio de ácido - base, equilíbrio de solubilidade e aplicação de princípios gerais do equilíbrio químico a situações do dia-a-dia.

O estudo baseou-se nos resultados obtidos num teste desenvolvido pelo autor que consistia em 21 questões, sendo 7 de resposta múltipla, 8 de resposta curta, 3 problemas envolvendo cálculos e 3 relacionadas com situações do quotidiano.

As principais conclusões do estudo foram as seguintes :

- uma larga percentagem de alunos e professores não reconhece o carácter limitado da aplicação do Princípio de Le Chatelier, utilizando-o abusivamente em situações em que não é aplicável;
- estão largamente disseminados por professores e alunos concepções alternativas em áreas que relacionam extensão de reacção e velocidade de reacção;
- professores e alunos apresentam dificuldades em equilíbrio de ácido - base e equilíbrio iónico.

O autor constatou a ocorrência de concepções alternativas relacionadas com o tema Equilíbrio Químico, quer em alunos quer em professores, e, sugere que as concepções alternativas apresentadas pelos alunos são induzidos pelos seus professores, durante o processo de ensino/aprendizagem, tendo por seu lado os professores adquirido essas mesmas concepções alternativas durante a sua vida estudantil, sem que a experiência profissional posterior os conseguisse alterar.

Voska e Heikkinen (2000) desenvolveram um Teste para Identificar os Conceitos dos Alunos (Test to Identify Student Conceptualizations, TISC) com a finalidade de identificar e quantificar os conceitos que os alunos usavam na resolução de problemas que requeriam a utilização do Princípio de Le Chatelier. Esse teste foi aplicado a 95 estudantes universitários do segundo semestre de Química Geral, após terem recebido instrução sobre Equilíbrio Químico homogéneo, em meios aquoso e gasoso e sobre um Equilíbrio heterogéneo envolvendo sólido e respectivos iões em solução aquosa.

O estudo incidiu sobre três conceitos:

- aplicação do Princípio de Le Chatelier;
- constância da constante de equilíbrio;
- efeito de um catalisador.

Como resultado, o estudo permitiu identificar as seguintes categorias de concepções erradas:

1. Aplicação do Princípio de Le Chatelier :

- Quando a temperatura é alterada, a direcção em que um equilíbrio é deslocado pode ser previsto sem se saber se a reacção é endotérmica ou exotérmica (65%);
- O aumento da quantidade de sólido iónico que está em equilíbrio com os seus iões em solução aumenta produção de iões em solução (61%);
- A mudança de volume de um recipiente não afecta o equilíbrio de um sistema homogéneo gasoso (18%);
- Aumentando a temperatura de um sistema gasoso em equilíbrio, a volume constante, aumenta a pressão do sistema; o aumento de pressão resultante provoca um deslocamento do equilíbrio para o lado da equação química com menor número de moles de gás (14%);
- Aumentando a temperatura de um sistema em equilíbrio aumentará o número de colisões, favorecendo a formação de mais produtos do que de reagentes (7%);
- Quando a temperatura é aumentada, o calor pode ser tratado como um reagente numa expressão do equilíbrio (5%);
- Aumentando a pressão de um sistema gasoso em equilíbrio provoca-se sempre um deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos (5%).

2. Constância da constante de Equilíbrio:

- Quando são adicionados produtos de reacção ao sistema a temperatura constante, K_c aumenta (36%);
 - O valor de K não depende da temperatura (17%);
 - O valor de K diminui sempre que a temperatura diminui (10%)
3. Efeito de um catalisador :
- Um catalisador aumenta a velocidade da reacção directa (21%).

Os resultados obtidos pelos autores vão ao encontro das conclusões de outros trabalhos que consideram que os testes de resposta múltipla não são um instrumento de avaliação satisfatório das concepções dos alunos, uma vez que muitas vezes os alunos seleccionam a resposta certa pelas razões erradas. Assim um aluno pode obter uma classificação relativamente elevada num teste de escolha múltipla e no entanto possuir uma inadequada compreensão dos conceitos químicos.

Apelam ainda aos professores, para terem uma especial atenção na forma como introduzem e explicam o efeito da alteração da temperatura num sistema em equilíbrio químico, especialmente no que se refere ao papel da variação de entalpia da reacção na determinação do sentido de evolução do sistema. Afirmam também que os professores devem tentar ajudar os alunos a compreender que a adição ou remoção de uma ou mais espécies do sistema em equilíbrio químico, a temperatura constante, não provoca a alteração da constante de equilíbrio, desde que a temperatura permaneça constante.

Finalmente consideram que os docentes devem tentar que os alunos compreendam mais profundamente o estado de equilíbrio químico heterogéneo, devendo em particular clarificar que a adição de sólido a um sistema em equilíbrio químico em que ele participa, não altera a concentração de iões em solução.

Hackling e Garnett (1985) num estudo realizado com trinta alunos de Química do 12º ano, baseado em entrevistas individuais, procederam à detecção concepções alternativas dos alunos, relativas ao Equilíbrio Químico. As principais concepções alternativas identificadas, por conteúdos, e respectivas percentagens de alunos que as apresentavam foram as seguintes:

1. Aproximação ao estado de equilíbrio químico
 - A velocidade da reacção directa aumenta conforma a reacção vai decorrendo (23%)

- A velocidade da reacção inversa é igual à da reacção directa.
2. Características do equilíbrio químico
- Há uma relação aritmética simples entre as concentrações de reagentes e de produtos da reacção (50%)
3. Alteração das condições de equilíbrio
- 3.1 Efeito sobre a concentração
- Depois de aumentar momentaneamente a concentração de um reagente , a sua concentração permanece constante (17%)
- 3.2 Efeitos sobre a velocidade das reacções
- Quando a concentração de um reagente é aumentada, a velocidade da reacção inversa diminui (43%)
 - Quando a temperatura é aumentada a velocidade da reacção directa diminui (57%)
 - Quando se diminui o volume a velocidade da reacção inversa diminui (63%)
- 3.3 Velocidades das reacções quando o equilíbrio químico é restabelecido
- Quando o equilíbrio químico é restabelecido após aumento da concentração dum reagente a velocidade das reacções directa e inversa é igual à do equilíbrio químico inicial (40%)
 - Quando o equilíbrio químico é restabelecido após diminuição do volume do sistema a velocidade das reacções directa e inversa é igual à do equilíbrio químico inicial (27%)
 - Quando o equilíbrio químico é restabelecido após aumento da temperatura do sistema a velocidade das reacções directa e inversa é igual à do equilíbrio químico inicial (27%)
- 3.4 Efeito na constante de equilíbrio
- Quando é aumentada a concentração de um reagente e o equilíbrio químico é restabelecido, a constante de equilíbrio é maior do que nas condições iniciais (20%)
 - Quando se diminui o volume do sistema e o equilíbrio químico é restabelecido, a constante de equilíbrio é maior do que nas condições iniciais (30%)
 - Quando a temperatura é aumentada e o equilíbrio químico é restabelecido, a constante de equilíbrio é a mesma que nas condições iniciais (27%)

Os autores referem ainda que as concepções alternativas identificadas podem resultar de contactos anteriores com fenómenos químicos. Assim, reacções químicas que os alunos tenham observado e cuja velocidade aumenta no tempo podem ser responsáveis pelas concepções que os alunos apresentam relativamente à alteração de velocidades durante a aproximação ao estado de equilíbrio químico.

Também a exposição a cálculos estequiométricos baseados em reações que ocorrem completamente, em que se dá ênfase aos coeficientes estequiométricos da equação química podem estar na origem da concepção de que existe uma relação aritmética simples entre reagentes e produtos da reação em sistemas onde é atingido o estado de equilíbrio químico.

Camacho e Good (1989), realizaram um estudo em que filmaram os elementos que constituíam a amostra durante a resolução de sete problemas sobre equilíbrio químico. A amostra era constituída por vinte e um “não especialistas”, e por dez “especialistas” na matéria. Os membros designados como “não especialistas” eram treze alunos do ensino secundário e oito alunos do ensino Superior. Os membros “especialistas” eram respectivamente seis alunos de Doutoramento e quatro professores da Faculdade.

Os autores verificaram que às resoluções “bem sucedidas” estavam normalmente associadas as seguintes posturas:

- análise prévia da tarefa;
- utilização de princípios e conceitos para justificar a opção de resolução;
- confirmação da validade da resposta;
- utilização de estratégias que requerem um maior conhecimento.

Quanto às resoluções “mal sucedidas”, denotavam falta de conhecimentos e de concepções alternativas relativamente à natureza do Equilíbrio Químico. Essas deficiências foram também constatadas nalguns “especialistas”.

Os autores definem três aspectos que estão na base das dificuldades associadas à resolução de problemas sobre equilíbrio químico:

- conhecimentos sobre equilíbrio químico;
- conhecimentos de estequiometria;
- conhecimentos matemáticos.

O primeiro aspecto é identificado como sendo o mais determinante para uma resolução correcta das questões.

Associada às deficientes resoluções dos problemas, estava também a existência de concepções alternativas:

- incapacidade de prever a alteração provocada sobre o equilíbrio químico por variação da temperatura, conhecendo a energética da reacção;
- confusão entre extensão e velocidade da reacção;
- incapacidade de utilizar o valor de K_p para avaliar a extensão da reacção;
- desconhecimento da dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura (dificuldade apresentada por todos os “não especialistas” e por metade dos “especialistas”);
- incapacidade de relacionar K_c com K_p ;
- consideração de que o equilíbrio químico é estático.

Quanto ao segundo aspecto, os autores afirmam que tal como sugerido por outros estudos, a ocorrência de dificuldades a nível de cálculo estequiométrico determina a ocorrência de erros na resolução nos problemas de equilíbrio químico, pelo que deve ser tomado como um pré-requisito.

Relativamente aos conhecimentos matemáticos, estes podem também constituir um factor que limita o sucesso da resolução de problemas de equilíbrio. Os autores identificaram as seguintes dificuldades:

- incapacidade para isolar um parâmetro químico na equação da Lei de Acção das Massas;
- incapacidade para isolar uma razão de concentrações na equação da Lei de Acção das Massas;
- dificuldade na utilização da função logarítmica;
- inabilidade para lidar com expoentes, raízes e notação científica;
- incapacidade para realizar aproximações adequadas.

Os autores apresentam um conjunto de procedimentos a utilizar para melhorar o nível de resolução de problemas sobre equilíbrio químico:

1. Seleccionar problemas que requerem análise e raciocínio;
2. Permitir aos alunos tempo para tentar a resolução do problema, individualmente e em grupo;
3. Detectar concepções alternativas dos alunos e lidar com elas na sala de aula;
4. Encorajar os alunos a avaliar os resultados obtidos e descobrir inconsistências;

5. Garantir que os alunos possuam os conhecimentos matemáticos necessários;
6. Enfatizar a organização de conceitos e princípios subjacentes ao equilíbrio químico e explicar como essa organização é utilizada para resolver problemas.

Berquist e Heikkinen (1990), apresentaram uma síntese das principais concepções alternativas associadas ao Equilíbrio Químico identificadas na literatura, as quais, de acordo com os autores se enquadram em quatro categorias :

- 1 Confusão entre quantidade de substância e concentração
- 2 Confusão entre aparecimento e desaparecimento de matéria:
 - 2.1 existe flutuação da concentração das espécies até o equilíbrio químico ser estabelecido;
 - 2.2 a reacção sendo reversível , ocorre completamente;
 - 2.3 a reacção directa deve ocorrer completamente antes de se iniciar a reacção inversa;
 - 2.4 a adição de mais reagente só altera a concentração de produtos de reacção
- 3 Confusão acerca de K_c :
 - 3.1 K_c varia apesar de a temperatura se manter constante;
 - 3.2 K_c altera-se por variação da concentração de reagentes ou de produtos de reacção;
- 4 Confusão relativamente ao Princípio de Le Chatelier:
 - 4.1 um sistema sofre evolução quando já está em equilíbrio químico;
 - 4.2 altera-se unicamente a concentração de um reagente adicionado;
 - 4.3 incerteza acerca da forma como a alteração da temperatura , volume ou pressão alterará as concentrações em equilíbrio.

Os autores apresentam ainda outras concepções alternativas identificadas num estudo com alunos universitários:

1. Comportamento oscilatório ou pendular

O comportamento oscilatório traduz a concepção segundo a qual a reacção directa ocorre completamente antes de ter inicio a reacção inversa; o comportamento pendular, traduz a concepção de que o estado de equilíbrio químico é atingido através da ocorrência alternada das reacções directa e inversa.

2. Aparecimento e desaparecimento de matéria

A este respeito foram identificadas três ideias principais :

- um reagente pode ser totalmente consumido se no estado de equilíbrio se adicionar o outro;
- o equilíbrio químico é atingido quando um ou ambos os reagentes são totalmente consumidos;
- o equilíbrio químico é controlado por um reagente limitante.

Em consequência dos resultados obtidos, os autores apresentam algumas causas que consideram estar na origem das concepções alternativas detectadas:

- na origem da crença da existência de um comportamento oscilatório ou pendular, pode estar o raciocínio utilizado na aplicação do Princípio de Le Chatelier. O raciocínio do género “provoca-se uma alteração, logo ocorre um deslocamento...”, pode levar os alunos a pensar numa segunda geração do fenómeno, resultando numa nova evolução, agora no sentido contrário ao original, repondo a situação inicial;
- utilização de linguagem do quotidiano num contexto científico;
- métodos e materiais utilizados no ensino do equilíbrio químico que podem estar na origem das dificuldades dos alunos, devendo realizar-se a sua análise crítica;
- suposição por parte dos alunos de que os problemas envolvendo o reagente limitante são um modelo de raciocínio acerca de sistemas em equilíbrio químico;
- utilização de termos como “o lado dos reagentes” e o “lado dos produtos” ao avaliar equações químicas, pode contribuir para a crença dos alunos de que a reacção ocorre num sentido de cada vez.

Em conclusão, os autores sugerem a introdução precoce de reacções em que permanecem no sistema todas as espécies. Relembrem ainda que os métodos de ensino que dão relevância à capacidade de resolução de questões numéricas, falham em promover a compreensão dos conceitos químicos subjacentes. Sugerem que os docentes devem dar oportunidade aos seus alunos para verbalizar as suas concepções, tornando possível a identificação, diagnóstico e eliminação de concepções alternativas.

Johnstone et al (1997) procederam à identificação das dificuldades conceptuais associadas ao Equilíbrio Químico utilizando um teste de resposta múltipla. O teste foi realizado por 225 estudantes de Escolas Secundárias após a obtenção dos seus certificados de Exame.

Os resultados obtidos indicam que os alunos consideram a existência de reagentes e produtos em separado. Os alunos consideram por exemplo, que num sistema gasoso em equilíbrio químico, é possível aumentar a pressão de forma exclusiva para os reagentes. Os resultados indicam que os alunos visualizam os reagentes e produtos de reacção como existindo separadamente, de forma compartimentada e não como um todo.

Refere ainda o autor que os alunos apresentavam dificuldades de interpretação da convenção da seta dupla quando elas são representadas com diferentes comprimentos, pois os alunos assumem que a seta mais comprida corresponde à reacção com maior velocidade.

Foram também detectadas dificuldades na previsão, utilizando o Princípio de Le Chatelier, dos efeitos provocados num sistema em equilíbrio químico por alteração da concentração de uma das espécies, alteração da pressão do sistema e alteração da temperatura.

No que diz respeito ao efeito da adição de catalisadores, foram identificados as seguintes concepções alternativas :

- os catalisadores não têm efeito sobre a velocidade da reacção inversa;
- os catalisadores diminuem a velocidade da reacção inversa;
- os catalisadores aumentam a quantidade de produto da reacção formado;
- os catalisadores podem ser utilizados para deslocar o equilíbrio químico no sentido desejado.

Como estratégias para contornar as dificuldades identificadas propõem :

- dar maior ênfase às limitações de aplicabilidade do Princípio de Le Chatelier;
- eventual abandono da leccionação do Princípio de Le Chatelier e substituição pela utilização da constante de equilíbrio em termos qualitativos;

Atendendo ao carácter altamente abstracto do conceito de Equilíbrio Químico, alertam os professores para a eventualidade de alguns alunos nunca chegarem a compreendê-lo, uma vez que tal requer que os alunos tenham já atingido o estado formal a nível de desenvolvimento intelectual.

Pedrosa e Dias (2000), reconhecendo o papel determinante da linguagem utilizada no processo de ensino/aprendizagem no eventual desenvolvimento e reforço de concepções

alternativas, e considerando que os manuais escolares podem constituir veículos para a sua disseminação, realizaram um estudo baseado na análise do quatro manuais, três utilizados no Ensino Secundário e um no Ensino Superior portugueses.

Era objectivo desse estudo, focando o equilíbrio químico e conteúdos com ele relacionados:

- identificar nos manuais analisados possíveis fontes de concepções alternativas associadas aos conteúdos seleccionados;
- identificar palavras ou frases que são utilizadas com frequência em livros de texto e que podem ser mal interpretadas pelos alunos, podendo contribuir para o desenvolvimento de concepções alternativas;
- fornecer reflexões e sugestões, de forma a contribuir para uma consciencialização dos professores acerca de problemas de aprendizagem associados ao equilíbrio químico e da necessidade de utilizar estratégias inovadoras e reflexivas para estimularem e promoverem aprendizagens significativas em Química.

As autoras analisaram os manuais identificando linguagem considerada problemática enquanto promotora de um conjunto de concepções alternativas, por si previamente seleccionadas. Essa selecção foi realizada com base nas concepções alternativas identificadas na literatura, e na experiência das autoras enquanto professoras de Química no Ensino Superior e Formadoras de professores.

Em resultado do estudo realizado, as autoras identificaram a ocorrência de linguagem que é considerada por alguns autores como estando na origem do desenvolvimento de algumas concepções alternativas citadas na literatura, e que se identificam seguidamente:

- existência de uma relação aritmética simples entre as concentrações de reagentes e produtos;
- efeito diferenciado de um catalisador sobre as velocidades das reacções directa e inversa;
- interpretação compartimentada do sistema em equilíbrio químico,
- no estado de equilíbrio não ocorrem reacções químicas;
- incapacidade de distinguir entre velocidade e extensão de reacção.

As autoras identificaram ainda um segundo conjunto de frases e palavras que consideraram problemáticas, por considerarem ambígua a sua utilização, tendo clarificado nalguns casos o significado que provavelmente lhes estava associado. Apresentam-se seguidamente algumas das situações identificadas pelas autoras:

- utilização do termo reacção significando reacções ou sistema em equilíbrio
- utilização do termo equilíbrio significando sistema em equilíbrio
- utilização do termo equilíbrio significando estado de equilíbrio
- utilização do termo restabelecimento do equilíbrio significando que um novo estado de equilíbrio é atingido
- utilização do termo equilíbrio significando equações de equilíbrio
- utilização do termo evolução significando que ocorre a interrupção de um estado de equilíbrio e que ocorrem alterações na mistura de reacção até que outro estado de equilíbrio é atingido
- utilização do termo deslocamento
- utilização do termo posição de equilíbrio significando um estado de equilíbrio
- utilização do termo reacção reversível significando reacções directa e inversa ou transformações químicas incompletas;
- utilização do termo reacção química incompleta
- utilização do termo reacção significando reacções

As autoras alertam para alguns aspectos que consideram abordados de uma forma deficiente nos manuais, como é o caso do dinamismo associado ao estado de equilíbrio. De acordo com as autoras este aspecto é tratado de uma forma superficial na maioria dos manuais, que se limitam a passar a utilizar a convenção da seta dupla, sem aprofundar o seu significado. Também a utilização de linguagem pouco adequada associada à situação de equilíbrio, como seja a referência “à reacção” em vez de “reacções”, faz perder a noção de que duas reacções têm lugar no sistema.

Sublinham também a necessidade de clarificar a noção de dinamismo relacionado com o equilíbrio químico, diferenciando entre o dinamismo do próprio sistema e o que está associado às reacções químicas.

Consideram ainda ser necessária alguma atenção com a utilização do termo “sistema”, sobretudo quando se discute a evolução de um sistema entre dois estados de equilíbrio em resultado de alterações introduzidas. De acordo com as autoras, o sistema não permanece o

mesmo, devendo por isso a utilização do termo sistema nesse contexto ser utilizado com prudência.

Chamam ainda a atenção para o facto de linguagem imprecisa ocultar processos de raciocínio pouco claros, contribuir para a redução da química a um conjunto de símbolos e equações omitindo-se o objectivo fundamental que é o estudo das transformações da matéria, e ser causadora do desenvolvimento de concepções alternativas.

Capítulo III

Metodologia do estudo

3.1 Objectivos

O presente estudo tem como objectivos:

- promover a aprendizagem de conceitos referentes ao tema Equilíbrio Químico (identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio, carácter incompleto da reacção associada ao estado de equilíbrio químico, carácter dinâmico do equilíbrio químico, perturbação de um sistema em equilíbrio químico por alteração das condições de equilíbrio, constante de equilíbrio e cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico) no 12º ano usando uma estratégia que dê relevância ao trabalho laboratorial.
- avaliar o conjunto de actividades laboratoriais propostas, identificando evidências experimentais relevantes para o desenvolvimento conceptual dos alunos.

3.2. Amostra

A amostra foi constituída por onze alunos pertencentes a duas turmas do 12º ano do 1º agrupamento da Escola Secundária da Maia.

As aulas de laboratório de cada turma eram leccionadas em dois turnos, com sensivelmente metade dos alunos cada turno. O trabalho laboratorial era realizado pelos alunos em grupos de dois ou três elementos. Os onze alunos da amostra constituíam quatro grupos de trabalho, um grupo por cada turno de ambas as turmas.

A participação dos alunos foi voluntária.

A caracterização da amostra apresenta-se no quadro 3.1 :

Grupo	Nº de ordem do aluno	Idade	Aproveitamento
1	A1	17	Bom
	A9	17	Muito Bom
	A11	17	Muito Bom
2	A6	18	Muito bom
	A7	18	Suficiente
	A10	17	Suficiente
3	A2	17	Muito bom
	A8	17	Bom
4	A3	17	Muito Bom
	A4	17	Bom
	A5	17	Muito Bom

Quadro 3.1 – Caracterização da amostra.

O aproveitamento apresentado baseou-se na avaliação obtida pelos alunos na disciplina de Química no final do período lectivo anterior à realização deste estudo, realizado numa escala de zero a vinte, utilizando-se as seguintes equivalências : Muito Bom a ser atribuído aos alunos que obtiveram classificação entre dezassete e vinte, Bom para os que obtiveram classificação entre catorze e dezasseis e Suficiente para os alunos cuja classificação se fixou no intervalo de dez a treze.

3.3 Conteúdos programáticos

No actual sistema de ensino português, o estudo do Equilíbrio Químico é iniciado no 10º ano de escolaridade, na unidade temática 3 – “Reacções incompletas e equilíbrio químico“ (Anexo1) sendo a esse nível realizada a descrição qualitativa do estado de equilíbrio químico em sistemas homogéneos e heterogéneos.

O programa da disciplina propõe que o estudo do estado de equilíbrio químico se inicie com o reconhecimento da existência de transformações químicas em que não ocorre o consumo total de reagentes ou pelo menos do reagente limitante, contrariamente ao que se considerava em anos anteriores. A esse propósito é estabelecida a noção de rendimento de uma reacção, realçando-se o interesse industrial dessa grandeza.

O estudo prossegue com a distinção entre velocidade e extensão da reacção, de forma a permitir o reconhecimento de que a maior ou menor velocidade com que ocorre uma reacção não determina se ela ocorre completamente ou não.

Através da analogia com as mudanças de estado, em que podem ocorrer transformações inversas, é apresentada a ocorrência simultânea da reacção inversa para justificar o carácter incompleto das reacções em sistema fechado. A obrigatoriedade quanto à ocorrência da reacção em sistema fechado, permitindo o contacto entre produtos de forma a viabilizar a ocorrência da reacção de regeneração dos reagentes, conduz à necessidade de definição de sistema e sua classificação.

O estado de equilíbrio químico é então apresentado como a situação para que evolui um sistema fechado quando nele tem lugar uma reacção química e que corresponde, submicroscopicamente, à ocorrência a igual velocidade das reacções directa e inversa. É também realizada uma avaliação das consequências macroscópicas do estabelecimento do estado de equilíbrio químico no sistema, que se traduz na manutenção das suas propriedades macroscópicas.

Uma vez introduzido o conceito de “estado de equilíbrio químico” é demonstrada a existência duma multiplicidade de situações (composições) de equilíbrio possíveis associados a uma determinada transformação química, em sistema fechado, a que correspondem portanto diferentes estados de equilíbrio químico.

O estudo prossegue com a interpretação do efeito da alteração da concentração de um reagente sobre o estado de equilíbrio químico, a temperatura constante, estudando-se o Princípio de Le Chatelier com a finalidade de prever de que forma é alterada a composição do sistema. O efeito da alteração de volume num sistema gasoso em equilíbrio químico é seguidamente apresentado como uma situação de alteração simultânea da concentração de todos os componentes, e portanto com uma interpretação idêntica à da abordagem anteriormente realizada. Finalmente é avaliado o efeito da alteração da temperatura sobre o estado de equilíbrio químico, utilizando mais uma vez o Princípio de Le Chatelier para realizar a previsão da forma como a composição do sistema é alterado em função da energética da reacção. São ainda avaliadas as implicações do Princípio de Le Chatelier na produção industrial.

O estudo do Equilíbrio Químico é retomado posteriormente no 12º ano, na unidade temática 4 – “Progredindo no estudo da extensão das reacções”, sub-tema 4.2 “ Constante de equilíbrio para sistemas homogéneos e heterogéneos” numa aproximação quantitativa (Anexo 2), através da apresentação da noção de constante de equilíbrio. Progredir-se depois para o

cálculo da composição do sistema em diferentes estados de equilíbrio químico, nomeadamente a composição do sistema num novo estado de equilíbrio por alteração da concentração de um dos componentes do sistema. A este propósito é feita a revisão do Princípio de Le Chatelier, de forma a relacionar as suas previsões com as que decorrem da utilização da noção de constante de equilíbrio. Segue-se o estudo dos equilíbrios específicos de solubilidade e de ácido - base, iniciados no 10º ano, e das reacções de oxidação-redução, segundo uma perspectiva quantitativa e já usando a noção de constante de equilíbrio.

Neste estudo foram seleccionados conteúdos do 10º e do 12º ano. A selecção dos conteúdos do 10º ano – carácter incompleto, dinamismo do estado de equilíbrio químico e Princípio de Le Chatelier - foi realizada por terem sido considerados pré-requisitos à aprendizagem específica do 12º ano.

Para que o estudo quantitativo do estado de equilíbrio químico possa ser realizada com sucesso, é necessário garantir que os alunos possuam uma ideia clara, em termos qualitativos, do estado de equilíbrio químico, uma vez que segundo Pereira (1993) as dificuldades manifestadas pelos alunos a nível de resolução de questões envolvendo cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico, resultam sobretudo da deficiente conceptualização do sistema e das reacções que aí têm lugar. De facto, o estudo da constante de equilíbrio realizada no 12º ano, e a sua utilização em cálculo, só fará sentido reconhecendo o não esgotamento de reagentes, o que é ignorado por muitos alunos após o estudo do equilíbrio químico, conforme refere Gage (1986).

Também o reconhecimento do carácter dinâmico é fulcral para a compreensão do estado de equilíbrio químico, sendo no entanto ignorado por muitos alunos, de acordo com os resultados de estudos efectuados (Gorodetsky & Gussarsky, 1986; Gage, 1986). A assunção de que *no estado de equilíbrio cessaram todas as reacções* é uma concepção alternativa persistente (Gorodetsky & Gussarsky, 1986).

3.4 Estratégia de Ensino

3.4.1 Princípios Orientadores do Programa

Consultando a Orientação Geral do Programa para a disciplina de Química do 12º ano (Anexo 2), são apresentadas as seguintes sugestões metodológicas:

- introduzir K_c e K_p ;
- omitir a referência a actividades, considerando as constantes de equilíbrio como índices;
- relacionar com as aprendizagens do 10º ano : Princípio de Le Chatelier.

Não é sugerida qualquer estratégia de aproximação concreta ao tema.

3.4.2 Proposta de estratégia do manual adoptado na escola

No manual de 12º ano adoptado na escola (Pereira, A. & Camões, F.,1998) é proposta a apresentação da noção de constante de equilíbrio através da análise de dados relativos à composição de “múltiplos estados de equilíbrio químico” associados à reacção de síntese do Iodeto de Hidrogénio, com a verificação de que todas essas composições satisfazem a constante de equilíbrio.

Procede-se depois ao estudo do efeito sobre o estado de equilíbrio químico da alteração das condições de equilíbrio, sendo revista a aplicação do Princípio de Le Chatelier e apresentada a noção de quociente da reacção. É apresentado o cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico, utilizando a constante de equilíbrio e conhecida que seja a composição inicial do sistema, tomando como exemplo a síntese do Iodeto de Hidrogénio. Num exemplo posterior é apresentado o segundo tipo de cálculo sugerido no programa oficial em vigor, relacionado com a determinação da composição do sistema no novo estado de equilíbrio, estabelecido após a modificação da composição de estado de equilíbrio inicial por acção externa, utilizando como exemplo a reacção de síntese do amoníaco.

As reacções utilizadas nesta primeira abordagem de aspectos quantitativos do estado de Equilíbrio Químico, são duas reacções em fase gasosa, nomeadamente a reacção de produção de um halogeneto de hidrogénio e do amoníaco, a partir das espécies elementares. A utilização dessas reacções apresenta como vantagens:

- o facto de se poder desde logo introduzir simultaneamente as noções de K_c e K_p ; e

- não ser necessário fazer quaisquer considerações quanto à concentração do solvente, o que sucederia utilizando reacções em solução.

A utilização dessas reacções apresenta no entanto a desvantagem de se tratarem de reacções que transcendem a vivência dos alunos, impedindo uma visualização do fenómeno que pode ser importante para a sua melhor compreensão.

A dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema é explorada com base nas alterações previstas pelo Princípio de Le Chatelier. Assim é avaliado o efeito da variação da temperatura sobre um sistema em equilíbrio químico utilizando o princípio de Le Chatelier para prever as alterações de composição introduzidas no sistema, deduzindo-se a forma como as concentração dos diversos componentes são alteradas e o seu efeito sobre o valor da constante de equilíbrio.

3.4.3 Estratégia escolhida para este estudo

A delineação duma estratégia para a leccionação dos conteúdos levou em consideração um conjunto de condições que se consideravam desejáveis:

- ter em consideração os objectivos do programa;
- ter em consideração as concepções alternativas identificadas na literatura acerca deste tema;
- realizar trabalho laboratorial;
- utilizar trabalho de grupo.

Os trabalhos de investigação em Educação em Ciência, referem que frequentemente os alunos têm concepções acerca dos fenómenos com que contactam que diferem substancialmente da visão aceite consensualmente pela comunidade científica. Essas concepções alternativas têm vindo a ser objecto de investigação relativamente à sua caracterização, origem e formas de evitar o seu desenvolvimento. A delineação de uma estratégia de ensino/aprendizagem de um qualquer conteúdo, deve ter em consideração as concepções alternativas identificadas e a sua origem, de forma a que as situações de aprendizagem propostas evitem o seu desenvolvimento.

Concepções alternativas semelhantes têm sido identificadas em alunos de culturas distintas e de diferentes graus de ensino o que deve levar o educador a reflectir na elevada

probabilidade de também os seus alunos desenvolverem concepções alternativas. Por outro lado tendo em consideração a sua estabilidade, ou seja, a sua persistência mesmo após o ensino formal e as suas consequências sobre aprendizagens futuras, a acção do professor deverá ser orientada no sentido de evitar o seu desenvolvimento nos alunos.

Tratando-se de um tema envolvendo Química Reaccional a utilização de trabalho laboratorial assente na realização e estudo de reacções químicas surge como uma opção natural. A relevância do trabalho laboratorial é reconhecido pelos autores do Programa de Química do 12º ano em vigor ao incluí-lo em diversos tópicos e definindo processos de avaliação do trabalho laboratorial.

No caso dos conteúdos associados ao Equilíbrio Químico, não está no entanto prevista a realização de qualquer actividade laboratorial.

No trabalho laboratorial o aluno entra em contacto com um fenómeno, permitindo-lhe relacionar as evidências experimentais com os conceitos que o explicam, o que constitui uma estratégia motivadora que pode facilitar a aprendizagem de conceitos científicos promovendo a cooperação e diálogo entre pares, o desenvolvimento de uma atitude científica e a aquisição de competências laboratoriais (Cruz, 2000).

Este tipo de estratégia baseada em trabalho laboratorial, em que o aluno é parte activa no processo de ensino/aprendizagem, pode ser mais motivante pelo facto do aluno possuir um papel activo, levando-o a um maior envolvimento : “Só quando os alunos se tornam activos e têm que pensar a aprendizagem ocorre” (Bodner, 1990).

Trabalhos recentes (Lazarowitz & Tamir, 1994) têm vindo a acentuar a importância de execução do trabalho laboratorial numa perspectiva inovadora, em que o aluno perante um determinado problema é responsável pela delineação e execução duma estratégia experimental que conduza à sua resolução. Embora reconhecendo as vantagens dessa estratégia, o trabalho laboratorial proposto neste estudo segue moldes tradicionais, em que é o professor que determina o protocolo a executar. Esta opção resultou das limitações de tempo a que está sujeito um docente de turmas de 12º ano. O tempo de implementação dessa estratégia seria incompatível com as aulas previstas para o estudo deste tema devido à falta de experiência anterior dos alunos nesse tipo de trabalho. Por outro lado, neste estudo pretendeu-se confrontar o aluno com actividades laboratoriais desenhadas para criar conflito conceptual no aluno e o protocolo foi desenhado nesse sentido.

A realização de trabalho laboratorial em grupo apresenta a vantagem de possibilitar a troca de impressões entre os alunos e destes com o professor, durante a sua realização. Este aspecto, sendo do agrado dos alunos, dá-lhes oportunidade de verbalizar e discutir as suas

ideias, o que constitui uma situação de aprendizagem importante (Solomon, 1991) promovendo a evolução conceptual dos alunos e permitindo ao professor identificar dificuldades (Berquist & Heikkinen, 1990).

3.5 Desenho do estudo

O estudo desenvolveu-se em duas partes :

- implementação da estratégia de ensino/aprendizagem na sala de aula, estruturada em três Fases, em função dos conteúdos especificamente tratados em cada uma delas;
- avaliação final da aprendizagem dos alunos relativamente aos conteúdos tratados.

3.5.1–Estratégia de ensino/aprendizagem na sala de aula

No quadro 3.2 apresentam-se as diferentes fases de desenvolvimento da estratégia, sendo para cada uma delas indicados os conteúdos, as actividades laboratoriais desenvolvidas, os momentos de recolha de dados e os instrumentos utilizados.

Os conteúdos abordados em cada uma das três Fases de implementação da estratégia foram os seguintes:

Fase I – Estudo qualitativo do equilíbrio químico de complexação

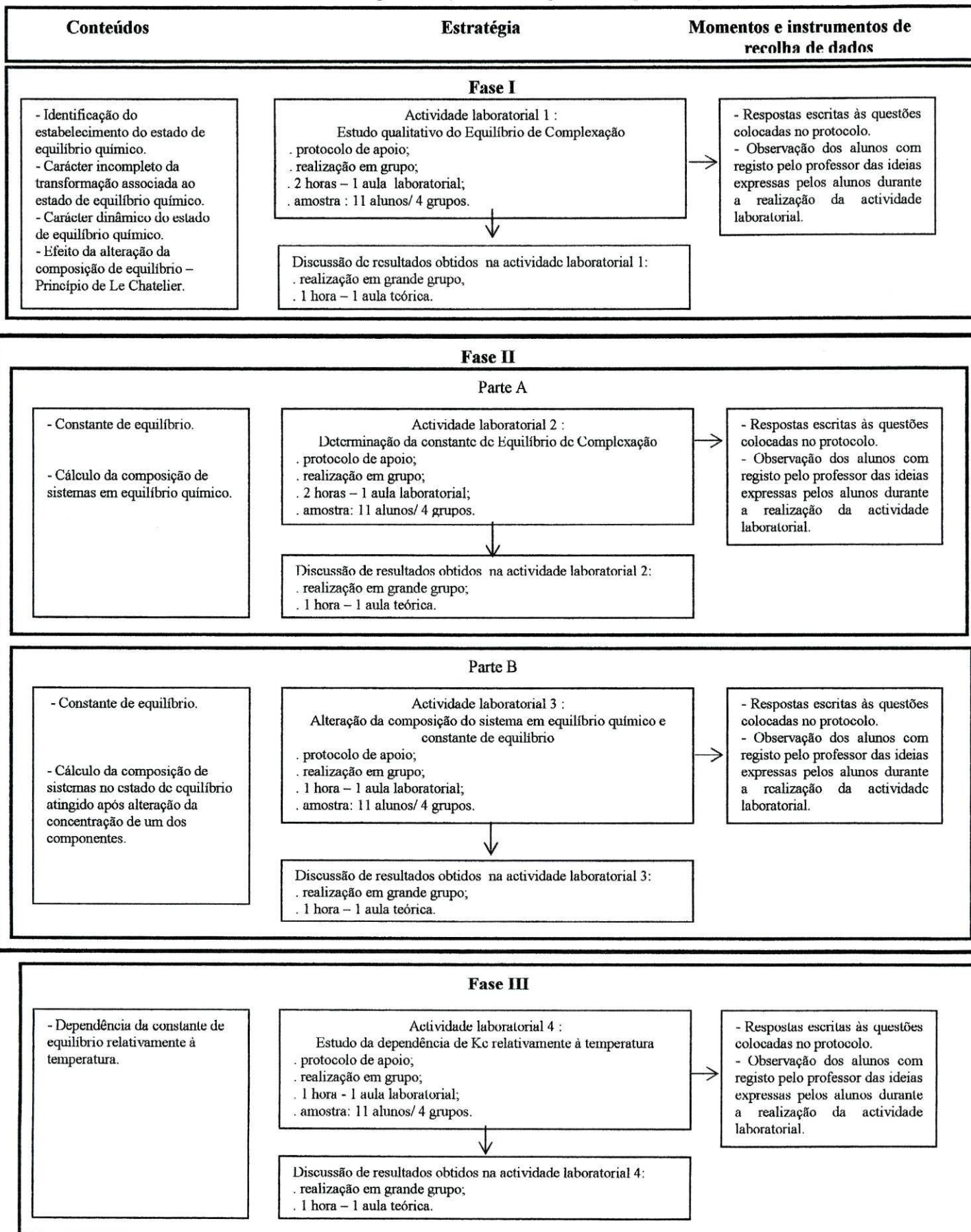
- identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico;
- carácter incompleto da transformação associada ao estado de equilíbrio químico;
- carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico;
- efeito da alteração da composição de equilíbrio – Princípio de Le Chatelier.

Fase II – Estudo quantitativo do equilíbrio químico de complexação

- constante de equilíbrio;
- cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico.

Fase III – Estudo da dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura

Quadro 3.2 – Esquematização da estratégia ensino/aprendizagem.



Em todas as Fases foram realizadas actividades laboratoriais em pequeno grupo - uma actividade em cada uma das Fases 1 e 3 , e duas actividades na Fase 2 - seguida de discussão em grande grupo.

Todas as actividades laboratoriais basearam-se no equilíbrio de complexação representado pela equação química :



A escolha desta reacção fundamentou-se nos seguintes argumentos:

- foi usada, com sucesso, num estudo realizado por Van Driel (1998), para leccionar aspectos qualitativos do estado de equilíbrio químico,
- trata-se de uma reacção em que intervém uma espécie corada, o que para além de constituir um factor apelativo para os alunos permite o acompanhamento da evolução da composição do sistema, a nível qualitativo, através visualização da alteração da intensidade da coloração da solução;
- possui uma constante de estabilidade relativamente pequena, $2,0 \times 10^2$ (Sandell, 1959), tornando-se assim possível a determinação do valor da sua constante de equilíbrio a partir das concentrações iniciais de reagentes e da concentração de complexo no estado de equilíbrio;
- o complexo é doseável espectrofotometricamente, através do método da recta de calibração. Esta técnica já havia anteriormente sido utilizada pelos alunos aquando do estudo do tema do programa : “Estrutura dos átomos e das moléculas”, não constituindo um factor de dispersão para os alunos, o que poderia suceder utilizando uma técnica que não lhes fosse familiar (Johnstone and Wham, 1982)
- apresenta uma estequiometria simples, em virtude de se coordenar um único anião ao catião metálico, permitindo a sua utilização na introdução ao cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico.

Seguidamente passa-se a descrever em pormenor cada uma das três Fases da estratégia utilizada.

As actividades laboratoriais foram realizadas pelos alunos, utilizando como apoio um protocolo distribuído a cada um dos elementos de cada grupo. Durante a realização da

actividade os alunos trocavam impressões entre si e com o professor, no entanto as respostas às questões constantes do protocolo eram realizadas individualmente . Esta opção prende-se com o facto de por vezes, no caso da resposta ser elaborada em grupo, alguns alunos prescindirem de contribuir para a elaboração da resposta por considerarem que outro colega o faz habitualmente melhor. A existência de um líder no grupo pode contribuir para essa situação.

Tratando-se de uma estratégia de sala de aula, o autor, no seu papel de professor, acompanhou a realização das actividades, e interveio junto dos grupos, quer esclarecendo dúvidas, quer colocando novas questões, quer chamando a atenção para determinados evidências experimentais, e ainda estando atento a dificuldades sentidas pelos alunos e ajudando-os a resolvê-las.

3.5.1.1 Fase I - Estudo qualitativo do equilíbrio de complexação

Na Fase I procedeu-se à consolidação de conhecimentos relativamente aos conteúdos de 10º ano seleccionados.

Na impossibilidade de demonstrar experimentalmente o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico que pode ser realizado utilizando espécies marcadas (radioisótopos), optou-se por tentar demonstrar que somente a assunção da ocorrência em simultâneo de ambas as reacções, directa e inversa, permite justificar o estabelecimento do estado de equilíbrio.

A estratégia delineada consistiu em mostrar a coexistência de reagentes no sistema quando o estado de equilíbrio se estabelece, e a sua tendência para reagirem entre si. Simultaneamente é também demonstrada a ocorrência da reacção inversa.

O não esgotamento dos reagentes, apesar da sua tendência para reagirem entre si é então justificada pela ocorrência simultânea das reacções directa e inversa com igual velocidade. O carácter dinâmico do equilíbrio químico surge então como explicação para o não esgotamento dos reagentes, com manutenção das propriedades macroscópicas do sistema.

a) Objectivos

São objectivos desta Fase rever os seguintes aspectos relacionados com o equilíbrio químico leccionados no 10º ano:

- identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico;
- carácter incompleto da transformação química associada ao estado do equilíbrio químico;
- carácter dinâmico do equilíbrio químico;
- efeito da alteração da composição de equilíbrio – Princípio de Le Chatelier.

b) Actividade laboratorial

b1) Descrição

A actividade laboratorial inicia-se com a obtenção do equilíbrio de complexação obtido por reacção entre soluções aquosas de catião Fe(III) e de anião tiocianato. As reacções que têm lugar no sistema estão representadas pela equação química :



Uma vez estabelecido o estado de equilíbrio químico, identificável visualmente através da manutenção da intensidade da coloração da solução, procede-se á transferência de parte dessa solução para dois tubos de centrifuga, obtendo-se dois sistemas em equilíbrio químico de igual composição.

Ao conteúdo de um dos tubos de centrifuga é adicionada solução aquosa de nitrato de prata, formando-se tiocianato de prata e diminuindo a intensidade da coloração da solução.

Ao conteúdo do outro tubo de ensaio é adicionada solução aquosa de hidróxido de sódio, formando-se hidróxido de ferro (III) e ocorrendo também a diminuição da intensidade da cor da solução.

Através das tarefas descritas, torna-se possível aos alunos concluir que:

- ambos os reagentes, anião tiocianato e catião ferro(III), existiam no sistema em equilíbrio químico;
- ocorre a diminuição da concentração de complexo no sistema. evidenciando que a decomposição deve ter tido lugar.

Seguidamente procede-se à adição ao sistema em equilíbrio contido em dois tubos de ensaio preparados para o efeito, de respectivamente, tiocianato de potássio e nitrato de ferro (III). Os reagentes são adicionados na sua forma sólida, evitando o efeito de diluição que ocorreria caso se optasse pela utilização de reagentes em solução, tornando menos evidente o aumento da concentração de complexo em solução.

Em resultado dessas acções, dá-se um aumento da intensidade da cor da solução, permitindo deduzir o aumento da concentração de catião complexo no sistema. Esse facto permite que os alunos concluam que:

- ambos os reagentes existem no sistema em equilíbrio químico;
- ocorre o aumento da concentração de complexo no sistema, evidenciando que a reacção directa continua a ter tendência a ocorrer.

b2) Protocolo Experimental

Para a realização da actividade laboratorial foi elaborado um protocolo experimental (Anexo3), que se encontra estruturado em cinco secções que se passam a descrever.

Secção I – Material

Nesta secção procede-se à listagem do material utilizado na actividade laboratorial.

Secção II – Reagentes

Nesta secção procede-se à listagem dos reagentes utilizados na actividade laboratorial.

Secção III – Comentário

Pede-se que o aluno faça uma descrição do sistema a nível submicroscópico quando o equilíbrio for atingido. Pretende-se identificar de que forma o aluno interpreta o estabelecimento de um estado de equilíbrio químico.

Secção IV - Procedimento Experimental

Nesta secção são dadas as instruções relativas à execução da actividade laboratorial, as quais são intercaladas com questões que visam promover a reflexão dos alunos sobre os fenómenos observados, e/ou identificar como os alunos interpretam esses mesmos fenómenos, como é exemplificado no quadro 3.3 relativamente à questão 1 desta secção:

1	Transferir para um tubo de ensaio um pequeno volume de solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (até 1/3 da sua altura) e adicionar igual volume de solução aquosa de KSCN . Agitar com vareta de vidro.
<p>Questão 1 : És capaz de explicar porque razão o líquido mudou de cor ?</p> <p>_____</p> <p>_____</p> <p>Questão 2: Pode afirmar – se que o estado de equilíbrio já foi atingido?</p> <p>Porquê _____</p> <p>_____</p> <p>_____</p>	

Quadro 3.3 – Exemplo da forma de apresentação de instruções e questões no protocolo laboratorial.

Secção V - Interpretação de Resultados e Conclusões

Nesta secção são apresentadas sete questões sobre a actividade realizada.

As questões 1 e 2, desta secção, referem-se ao carácter incompleto da transformação química envolvida no estado de equilíbrio sendo pedido explicitamente ao aluno que identifique as evidências experimentais que lhe permitem justificar o carácter da transformação química que tem lugar.

As questões 3 e 4 desta secção, funcionam como pistas para a dedução do carácter dinâmico do equilíbrio químico cuja descrição é pedida na questão 5.

As questões 6 e 7 desta secção, têm como objectivo permitir aos alunos realizar uma reflexão sobre a sua aprendizagem. Na questão 6 os alunos são solicitados a comparar as conclusões formuladas com as suas descrições iniciais (Comentário) e na questão 7 é-lhes pedido que indiquem as evidências experimentais que os levaram a mudar as suas ideias.

No quadro 3.4 apresenta-se a sequência para o procedimento laboratorial desta Fase, e o que os alunos podem observar. São ainda identificadas as questões do protocolo laboratorial, indicando-se o que é pretendido com cada uma delas e os aspectos de conteúdo focados.

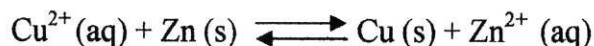
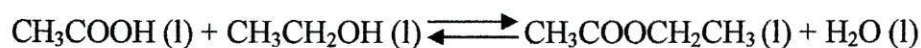
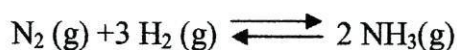
c) Discussão na sala de aula

Após a realização da actividade laboratorial foi realizada uma sessão de discussão em grande grupo, tendo por base as interpretações dos resultados e as conclusões.

Cada grupo, através de um dos seus elementos, apresentava as respostas do grupo ou as várias alternativas que tinham surgido no grupo, a cada uma das questões, seguindo-se uma discussão das ideias apresentadas.

A discussão relativa a cada um dos aspectos focados era encerrada com a realização de uma síntese das principais ideias pelo professor, e salientadas as evidências experimentais que as fundamentavam.

Essa sessão foi ainda utilizada para relembrar aos alunos a distinção entre estados de equilíbrio químico ditos homogéneos ou heterogéneos, realizada no 10º ano, através da apresentação das equações químicas que se seguem:



As três primeiras equações referem-se a equilíbrios químicos homogéneos e as duas últimas a equilíbrios químicos heterogéneos.

Procedimento	O que os alunos podem observar	Questões do protocolo	Pretende-se que o aluno	Aspectos de conteúdo programático focados
		Comentário (Secção III)	Interprete o estabelecimento de um estado de equilíbrio químico.	Carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.
Adição de soluções de nitrato de ferro(III) e tiocianato de potássio.	Desenvolvimento de coloração vermelha na solução.	1 (Secção IV)	Estabeleça uma relação entre cor da solução e a presença de complexo.	Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico através da manutenção das propriedades macroscópicas do sistema – cor.
		2 (Secção IV)	Relacione a manutenção da cor da solução com o estabelecimento do estado de equilíbrio químico.	
Adição de solução de nitrato de prata (I) ao sistema em equilíbrio químico.	Formação de precipitado e diminuição da intensidade da cor da solução.	3 (Secção IV)	Reconheça a presença de anião tiocianato em solução.	Carácter incompleto da reacção associada ao estado de equilíbrio químico.
		4 (Secção IV)	Identifique a diminuição da concentração de complexo no sistema e reconheça ocorrência da sua reacção de decomposição .	Alterações produzidas sobre a composição do sistema em equilíbrio por diminuição da concentração de reagentes - Princípio de Le Chatelier. Carácter dinâmico.
Adição de solução hidróxido de sódio ao sistema em equilíbrio químico.	Formação de precipitado e diminuição da intensidade da cor da solução.	5 (Secção IV)	Reconheça a presença de catião ferro (III) em solução.	Reconhecimento da presença de reagente no sistema- Carácter incompleto da reacção associada ao estado de equilíbrio químico.
		6 (Secção IV)	Identifique a diminuição da concentração de complexo no sistema e reconheça a ocorrência da sua reacção de decomposição	Perturbação do estado de equilíbrio por alteração da composição do sistema em equilíbrio - Princípio de Le Chatelier. Carácter dinâmico.
Adição de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico.	Aumento da intensidade da cor da solução.	7, 8 (Secção IV)	Reconheça a presença de catião ferro (III) em solução.	Reconhecimento da presença de reagente no sistema- Carácter incompleto da reacção associada ao estado de equilíbrio químico.
		7, 8 (Secção IV)	Identifique o aumento da concentração de complexo e reconheça a ocorrência da reacção directa.	Perturbação do estado de equilíbrio por alteração da composição do sistema em equilíbrio - Princípio de Le Chatelier. Carácter dinâmico.
Adição de nitrato de ferro (III) ao sistema em equilíbrio químico.	Aumento da intensidade da coloração da solução.	9 (Secção IV)	Reconheça a presença de anião tiocianato em solução.	Carácter incompleto da reacção associada ao estado de equilíbrio químico.
		9 (Secção IV)	Identifique o aumento da concentração de complexo, e reconheça a ocorrência da reacção directa.	Perturbação do estado de equilíbrio por alteração da composição do sistema em equilíbrio - Princípio de Le Chatelier. Carácter dinâmico.

Quadro 3.4 – Actividade laboratorial 1- Fase I.

3.5.1.2 Fase II : Estudo quantitativo do equilíbrio de complexação

Nesta Fase foi realizada a abordagem quantitativa do equilíbrio químico de acordo com os conteúdos estabelecidos no programa do 12º ano:

- constante de equilíbrio; e
- cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico.

Durante o estudo qualitativo do equilíbrio químico que os alunos realizaram no 10º ano e lembrado na Fase I, é suposto reconhecerem que podem ocorrer múltiplos estados de equilíbrio associados a uma determinada reacção química, a temperatura constante. Desconhecem no entanto o que há de comum entre eles, tanto mais que possuem composições distintas. A constante de equilíbrio é nesta Fase II apresentada como a grandeza comum a esses múltiplos estados de equilíbrio, em condições isotérmicas. A Fase II é realizada em duas Partes.

Parte A – Determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação

A introdução da noção de constante de equilíbrio é realizada através da demonstração de que a composição de quatro sistemas em equilíbrio químico, obtidos a partir de composições iniciais diferentes, satisfazem uma mesma condição : a constante de equilíbrio.

Parte B – Alteração da composição do sistema em equilíbrio e constante de equilíbrio

Após perturbação de um estado de equilíbrio inicial, por aumento da concentração de um reagente, estuda-se se a composição do sistema continua a satisfazer a constante de equilíbrio.

Nesta fase iniciam-se os alunos ao cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico, conforme indica o programa de Química para o 12º ano: “realizar cálculos simples de sistemas em equilíbrio”. Existindo um número infinito de formulações possíveis, relativamente à realização de cálculos baseados em estados de equilíbrio químico, verifica-se no entanto que existem dois tipos de cálculo que englobam a maioria das situações apresentadas, conforme se passam a descrever.

- Tipo I - determinação da composição do sistema no estado de equilíbrio, conhecida que seja sua composição quantitativa inicial e a composição quantitativa relativamente a um dos seus componentes no estado de equilíbrio químico.
- Tipo II - determinação da composição do sistema no estado de equilíbrio químico, conhecida que seja a sua composição quantitativa inicial e o valor da constante de equilíbrio químico.

São realizados os dois tipos cálculo apresentados, podendo surgir dificuldades na sua realização pelo facto de até ao 12º ano os alunos realizarem cálculos estequiométricos considerando as reacções como completas (Hackling & Garnett, 1985).

3.5.1.2.A - Parte A : Determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação

a) Objectivos:

São objectivos da Fase II (Parte A) :

- verificar que o que há de comum na composição dos múltiplos estados de equilíbrio de um sistema químico, à mesma temperatura é a constante de equilíbrio;
- efectuar cálculos da composição de sistemas em equilíbrio químico.

b) Actividade laboratorial

b1) Descrição

Com vista à apresentação da constante de equilíbrio, enquanto grandeza comum aos múltiplos estados de equilíbrio referentes ao sistema onde ocorre a transformação química traduzida pela equação química



promoveu-se o desenvolvimento de quatro estados de equilíbrio em quatro sistemas, partindo de diferentes concentrações iniciais de anião tiocianato. As quatro misturas reaccionais possuíam volumes rigorosamente conhecidos, tendo sido obtidos por adição de volumes rigorosos de soluções padrão de ambos os reagentes, com vista a permitir a determinação da composição quantitativa de cada sistema no estado de equilíbrio químico.

Foi realizada a medição da absorvância de cada uma das soluções a 447 nm, devida ao complexo tiocianoferro(II) e foi determinada a sua concentração em cada sistema utilizando a recta de calibração para o complexo que foi fornecida aos alunos.

A composição dos diversos sistemas no estado de equilíbrio químico foi calculada, utilizando a concentração inicial dos reagentes e a concentração de complexo no estado de equilíbrio.

Após a apresentação da expressão da constante de equilíbrio para a reacção de complexação, procedeu-se ao cálculo do valor da constante de equilíbrio para cada um dos sistemas.

A obtenção de valores próximos para a constante de equilíbrio nos vários sistemas, permitiu assumir, como era pretendido, que para os diferentes estados de equilíbrio as suas composições satisfaziam uma única constante de equilíbrio, tomando-se como valor dessa constante de equilíbrio a média dos valores encontrados.

Foi ainda proposto o cálculo da composição de um sistema, onde se estabelecesse o equilíbrio de complexação em estudo, partindo das concentrações iniciais dos iões ferro (III) e tiocianato, e da constante de equilíbrio recém determinada.

b2) Protocolo Experimental (Anexo 4)

Para a realização da actividade laboratorial foi elaborado um protocolo (Anexo 4), que se encontra estruturado em cinco secções que se passam a descrever :

Secção I - Material I

Nesta secção procede-se à listagem do material utilizado na actividade laboratorial.

Secção II – Reagentes

Nesta secção procede-se à listagem dos reagentes utilizados na actividade laboratorial.

Secção III – Procedimento Experimental

Nesta secção são dadas as orientações relativas à execução da actividade laboratorial e são formuladas questões que visam promover a reflexão dos alunos sobre os fenómenos observados.

Nas questões 1 a 3 desta secção, discutem-se aspectos relacionados com os sistemas em equilíbrio desenvolvidos, nomeadamente identificação da espécie responsável pela cor das soluções, a possibilidade ou não de se afirmar que o equilíbrio químico se havia estabelecido e a descrição da composição desses sistemas.

Nas questões 4 e 5 desta secção, os alunos são questionados acerca da possibilidade de se conhecer as concentrações dos diversos componentes do sistema e qual a relação que pensam existir entre essas concentrações.

Secção IV – Realização de Cálculos

Nesta secção os alunos registam as medições efectuadas, calculam a concentração de complexo em cada um dos sistemas em equilíbrio e calculam a composição do sistema no estado de equilíbrio químico (calculado do tipo I).

Secção V - Interpretação de Resultados e Conclusões

Nesta secção procede-se à exploração dos resultados obtidos, sendo apresentadas algumas questões e tarefas com o objectivo de introduzir a noção de constante de equilíbrio.

Na questão 1, os alunos são solicitados a investigar possíveis regularidades entre as composições dos sistemas em equilíbrio químico, pretendendo-se confrontá-los com a inexistência de relações aritméticas simples entre as concentrações dos diferentes componentes.

Seguidamente procede-se à apresentação da noção de constante de equilíbrio, sendo os alunos solicitados a escrever a expressão da constante de equilíbrio para a reacção em estudo (questão 2), a determinar o seu valor em cada um dos sistemas (questão 3) e a calcular a média desses valores (questão 4). A média calculada é tomada como o valor da constante de equilíbrio da reacção, à temperatura de trabalho.

Nas questões 5 e 6 desta secção, é pedido o cálculo da composição de um sistema em que se estabeleça o equilíbrio químico em estudo, a partir das concentrações iniciais de catião

ferro(III) e anião tiocianato e da constante de equilíbrio recém determinada. Pretende-se assim promover a consolidação da noção de constante de equilíbrio enquanto única grandeza que determina a composição do sistema no estado de equilíbrio (cálculo tipo II).

Na questão 7 desta secção, é pedido aos alunos para fazerem uma interpretação, à luz dos novos conhecimentos, da composição dos sistemas quando se restabelece o estado de equilíbrio, após alteração da sua composição.

Na questão 8 propõe-se que os alunos planeiem uma actividade laboratorial que permita verificar que há manutenção do valor da constante de equilíbrio quando se altera a concentração dum componente do sistema. A discussão das propostas apresentadas pelos alunos serviu de base à realização da Parte B desta Fase, em que se procede a esse estudo.

No quadro 3.5 apresenta-se a sequência para o procedimento laboratorial para esta segunda actividade e o que os alunos podem observar. São ainda identificadas as questões ou tarefas do protocolo laboratorial, indicando-se o que é pretendido com cada uma delas e os aspectos de conteúdo focados.

c) Discussão na sala de aula

A discussão em grande grupo foi realizada tomando por base a determinação do valor da constante de equilíbrio e das composições dos sistemas nos diversos estados de equilíbrio químico.

Para tal foram sendo comunicadas por um aluno de cada grupo as respostas às questões formuladas, tendo o professor registado no quadro negro os valores obtidos por cada um dos grupos para a constante de equilíbrio associada a cada um dos sistemas e respectivo valor médio, tendo-se procedido à comparação dos resultados obtidos entre os diferentes grupos e avaliado se esses valores obtidos poderiam traduzir uma mesma grandeza.

Foram do mesmo modo discutidas as questões 5 e 6.

Durante a sessão de discussão procedeu-se à generalização da escrita da expressão da constante de equilíbrio a outros sistemas, homogéneos e heterogéneos, utilizando para tal os exemplos fornecidos na Fase I, tendo também sido realizada a introdução da escrita da expressão da constante de equilíbrio em termos de pressões parciais e estabelecida a relação entre K_c e K_p .

Procedimento	O que os alunos podem observar	Questão/tarefa do protocolo	Pretende-se que o aluno	Aspecto de conteúdo focado
Preparação de quatro sistemas em equilíbrio químico por reacção entre volumes rigorosamente medidos de ambos os reagentes.	Desenvolvimento de cor vermelha de intensidade constante nos quatro sistemas.	1 (Secção III)	Reconheça a formação de complexo nos quatro sistemas.	Identificação do estabelecimento de estados de equilíbrio químico através da manutenção da cor da solução
		2 (Secção III)	Identifique o estabelecimento de estados de equilíbrio químico nos quatro sistemas.	
		3 (Secção III)	Reconheça a coexistência de reagentes e produtos nos sistemas em equilíbrio químico.	Carácter incompleto da reacção associada ao estado de equilíbrio químico.
		4, 5 (Secção III)	Preveja eventuais relações entre as concentrações das espécies no estado de equilíbrio químico.	Relação entre as concentrações dos componentes do sistema no estado de equilíbrio químico.
Medição da absorvância e temperatura de cada sistema.		quadro (Secção III)	Registe os valores obtidos.	Constante de equilíbrio como grandeza comum aos múltiplos estados de equilíbrio químico e cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico.
Determinação da concentração do complexo nos diversos sistemas.	1 (Secção IV)	Determine a concentração do complexo nos quatro sistemas.		
	2 (Secção IV)	Calcule a composição de cada sistema no estado de equilíbrio.		
Cálculos da e com a constante de equilíbrio.		1 (Secção V)	Analise os valores obtidos para a composição dos sistemas e pesquise eventuais regularidades.	
		2 (Secção V)	Escreva a expressão da constante de equilíbrio.	
		3 (Secção V)	Calcule a constante de equilíbrio em cada sistema.	
		4 (Secção V)	Calcule a média dos valores encontrados.	
		5 (Secção V)	Reconheça a obediência da composição do sistema em equilíbrio à constante de equilíbrio.	
		6 (Secção V)	Calcule a composição de um sistema em equilíbrio químico utilizando a constante de equilíbrio.	
		7 (Secção V)	Reconheça que a composição de qualquer estado de equilíbrio em condições isotérmicas, satisfaz a mesma constante de equilíbrio.	
		8 (Secção V)	Planeie uma actividade laboratorial conducente à verificação da veracidade da conclusão estabelecida na questão anterior.	

Quadro 3.5 – Actividade laboratorial 2 - Fase II : Parte A.

A aula terminou com a apresentação por cada um dos grupos da sua proposta de trabalho, relativa ao planeamento de uma actividade que permitisse investigar a constância do valor da constante de equilíbrio, tendo-se analisado as vantagens e limitações de cada uma delas.

3.5.1.2.B - Parte B : Alteração da composição do sistema em equilíbrio químico e constante de equilíbrio

a) Objectivos

São objectivos da Parte B da Fase II :

- verificar que a composição do sistema num novo estado de equilíbrio continua a satisfazer a constante de equilíbrio, após a perturbação de um estado de equilíbrio inicial por aumento da concentração de um reagente;
- calcular a composição do sistema no novo estado de equilíbrio a partir das concentrações iniciais (no momento da adição de reagente) e da concentração do produto de reacção no estado de equilíbrio (calculado tipo I).

b) Actividade laboratorial

b1) Descrição

Tendo em vista a verificação de que a composição do sistema num novo estado de equilíbrio que se estabelece, em resultado da adição de um reagente a um estado de equilíbrio inicial, satisfaz o mesmo valor da constante de equilíbrio, procede-se à alteração da concentração de anião tiocianato, num sistema em equilíbrio químico. Essa alteração é realizada por adição de um volume rigoroso de solução padrão de anião tiocianato ao sistema em equilíbrio químico, onde ocorre a transformação química representada pela equação química:



A utilização de um volume extremamente pequeno de solução de anião tiocianato, 5 microlitros, volume que é 1×10^4 vezes inferior ao volume do sistema, permite-nos considerar que no momento da adição permanecem inalteradas todas as concentrações excepto a do anião tiocianato.

Uma vez estabelecido um novo estado de equilíbrio, é medida a absorvância da solução e determina-se a concentração do ião complexo no sistema em equilíbrio químico. Segue-se o cálculo da composição do sistema no novo estado de equilíbrio e a determinação do valor da constante de equilíbrio si associada.

b2) Protocolo Experimental (Anexo 5)

O protocolo distribuído aos alunos para realização desta actividade encontra-se estruturado em cinco secções:

Secções I – Material

Nesta secção é listado o material utilizado na actividade laboratorial.

Secção II – Reagentes

Nesta secção são listados os reagentes utilizados na actividade laboratorial.

Secção III - Procedimento Experimental

Nesta secção são dadas as instruções relativas à execução da actividade laboratorial.

Secção IV – Registo de Resultados e Cálculos

Nesta secção é realizado o registo dos valores experimentais e realizada a determinação da composição do novo estado de equilíbrio e da constante de equilíbrio a si associada.

Secção V - Interpretação de Resultados

Nesta secção os alunos são solicitados a avaliar criticamente os resultados obtidos tendo em consideração a previsão por eles realizada.

No quadro 3.6 apresenta-se a sequência para o procedimento laboratorial desta actividade e o que os alunos podem observar. São ainda identificadas as questões ou tarefas constantes do protocolo laboratorial, indicando-se o que é pretendido com cada uma delas, e os aspectos de conteúdo focados.

Procedimento	Questão/tarefa do protocolo	Pretende-se que o aluno	Aspectos de conteúdo focados
Adição de um microvolume de solução padrão de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico.			
Medição da absorvância da solução.	1 (Secção IV)	Registe o valor de absorvância obtido.	Constante de equilíbrio como grandeza comum aos múltiplos estados de equilíbrio e cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico.
Determinação da concentração do complexo.	2 (Secção IV)	Determine a concentração do complexo no novo estado de equilíbrio químico.	
Cálculo da constante de equilíbrio.	2 (Secção IV)	Calcule a composição do sistema após adição de tiocianato de potássio.	
	2 (Secção IV)	Calcule a composição no novo estado de equilíbrio.	
	2 (Secção IV)	Determine o valor da constante de equilíbrio para o novo estado de equilíbrio.	
	1 (Secção V)	Analise criticamente o valor encontrado.	

Quadro 3.6 – Actividade laboratorial 3 - Fase II : Parte B.

c) Discussão na sala de aula

A sessão de discussão, realizada em grande grupo, tomou como ponto de partida os cálculos realizados referentes à composição do novo estado de equilíbrio, à determinação da constante de equilíbrio e à análise crítica desses valores. Os diversos grupos indicaram os valores por si obtidos para a constante de equilíbrio associada ao novo estado de equilíbrio, que foram registados no quadro, seguindo-se uma discussão acerca da validade de considerar cada um desses valores como representativos da mesma constante de equilíbrio.

Foi apresentado pelo professor um exemplo de cálculo de determinação da composição de um sistema num novo estado de equilíbrio, obtido após alteração da composição do sistema, utilizando pressões parciais e K_p .

3.5.1.3 - Fase III : Estudo da dependência de K_c relativamente à temperatura

Para realizar o estudo da dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura, procedeu-se respectivamente ao aquecimento e arrefecimento de um sistema em equilíbrio químico.

A significativa e permanente alteração da intensidade da coloração da solução, em resultado das alterações de temperatura realizadas, podem permitir deduzir de que forma foi alterada a composição do sistema em cada uma das situações e como são afectadas as concentrações dos diferentes componentes, por comparação com o estado de equilíbrio original. Pretendia-se determinar o efeito que cada uma das acções provocava sobre o valor da constante de equilíbrio.

Em conformidade com a sugestão metodológica do Programa foi proposta a previsão da variação do valor da constante de equilíbrio com base nas alterações previstas para a composição do sistema, resultantes da aplicação do Princípio de Le Chatelier.

a) Objectivos

Constitui o objectivo desta fase, identificar a alteração do estado de equilíbrio químico por variação da temperatura, como resultante da variação da constante de equilíbrio.

b) Actividade laboratorial

b1) Descrição

Nesta actividade promoveu-se a perturbação, por variação da temperatura do sistema em equilíbrio químico em que ocorre a transformação química representada pela equação química:



Para tal, após estabelecido o equilíbrio de complexação, divide-se a solução em três porções de volumes idênticos, de igual composição.

Procede-se seguidamente, ao arrefecimento de um dos sistemas e aquecimento de outro, utilizando o terceiro como termo de comparação.

No quadro 3.7 apresenta-se a sequência para o procedimento laboratorial desta fase e o que os alunos podem observar. São ainda identificadas as questões do protocolo laboratorial indicando-se o que é pretendido com cada uma delas e os aspectos de conteúdo focados.

Procedimento	O que os alunos podem observar	Questões do protocolo	Pretende-se que o aluno	Aspectos de conteúdo focados
1 Obtenção de três sistemas em equilíbrio químico de igual composição.				
1 Arrefecimento de um dos sistemas.	Aumento da intensidade da cor da solução relativamente ao sistema inicial.	1 (Secção IV)	Reconheça a alteração da concentração de complexo.	Alteração da composição do sistema por variação da temperatura.
		2.1 (Secção IV)	Deduza a forma como são alteradas as concentrações dos componentes do sistema.	
		3 (Secção IV)	Reconheça a alteração do valor da constante de equilíbrio.	Alteração da constante de equilíbrio por variação da temperatura do sistema.
		4, 5 (Secção IV)	Deduza a forma como o valor da constante de equilíbrio é afectada por diminuição da temperatura.	
2 Aquecimento de um dos sistemas.	Diminuição da intensidade da cor da solução relativamente ao sistema inicial.	1 (Secção IV)	Reconheça a alteração da concentração de complexo.	Alteração da composição do sistema por variação da sua temperatura.
		2.2 (Secção IV)	Deduza a forma como são alteradas as concentrações dos componentes do sistema.	
		3 (Secção IV)	Reconheça a alteração do valor da constante de equilíbrio.	Alteração da constante de equilíbrio por variação da temperatura do sistema
		4, 5 (Secção IV)	Deduza a forma como o valor da constante de equilíbrio é afectada por aumento da temperatura.	

Quadro 3.7 – Actividade laboratorial 4 – Fase III.

b2) Protocolo Experimental (Anexo 6)

O protocolo de apoio fornecido aos alunos para a realização desta actividade laboratorial está estruturado em quatro secções (Anexo 6):

Secção I – Material

Nesta secção é listado o material utilizado na actividade laboratorial.

Secção II – Reagentes

Nesta secção são listados os reagentes utilizados na actividade laboratorial.

Secção III – Procedimento Experimental

Nesta secção são fornecidas orientações para a realização da actividade laboratorial.

Secção IV- Interpretação de Resultados e Conclusões

Nesta secção, são apresentadas questões de interpretação dos fenómenos observados e promove-se a sua relação com conhecimentos anteriores.

Nas questões 1 e 2 desta secção, pretende-se que os alunos avaliem o efeito sobre a composição do sistema da alteração da temperatura.

Nas questões 3 e 4 desta secção, pretende-se que os alunos deduzam o efeito da variação da temperatura sobre a constante de equilíbrio.

Nas questões 5 e 6 desta secção, pretende-se que os alunos utilizem as previsões resultantes da aplicação do Princípio de Le Chatelier para deduzir a forma como varia a constante de equilíbrio por alteração da temperatura, respectivamente em reacções endotérmicas e exotérmicas.

Na questão 7 desta secção, pretende-se que os alunos expressem a forma como a constante de equilíbrio da reacção é afectada pela variação da temperatura.

c) Discussão na sala de aula

A discussão na sala de aula foi realizada a partir das interpretações dos alunos acerca dos fenómenos observados e apresentados pelos alunos Para tal foi pedido a um aluno de cada

grupo que apresentasse sua resposta, relativamente a cada questão. O professor registou no quadro negro as várias ideias apresentadas, seguindo-se a discussão.

Foram também formuladas questões pelo professor no sentido de clarificar a relação entre as evidências experimentais e as conclusões formuladas.

Nessa sessão foi ainda avaliada a implicação industrial, na síntese do ácido sulfúrico e do amoníaco, da dependência do valor da constante de equilíbrio relativamente à temperatura.

3.5.1.4 Calendarização das actividades de sala de aula

As actividades laboratoriais e sua discussão foram realizadas de acordo com o calendário apresentado no quadro 3.8:

Fase I	Execução da actividade	1 aula laboratorial de 2 horas
	Discussão de resultados	1 aula teórica 1 hora
Fase II – Parte A	Execução da actividade	1 aula laboratorial de 2 horas
	Discussão de resultados	1 aula teórica de 1 hora
Fase II – Parte B	Execução da actividade	1 aula laboratorial de 1 hora
	Discussão de resultados	1 aula teórica de 1 hora
Fase III	Execução da actividade	1 aula laboratorial de 1 hora
	Discussão	1 aula teórica de 1 hora
Avaliação Final	Teste de Avaliação	1 aula teórica de 1 hora
	Entrevistas	1 hora/aluno em horário não lectivo

Quadro 3.8 – Calendarização das actividades de sala de aula.

3.5.1.5 Recolha de dados durante a implementação da estratégia de ensino/aprendizagem

Durante a implementação da estratégia de ensino/aprendizagem procedeu-se, á recolha de dados relativos às ideias dos alunos, com o objectivo de avaliar a aprendizagem dos alunos relativamente aos conteúdos focados.

Foram utilizados dois instrumentos que se consideraram mais adequados:

a) Notas do professor

A execução das actividades laboratoriais foi acompanhada pelo professor/investigador. Assim foi possível, através do diálogo estabelecido entre os alunos e o professor/investigador, identificar algumas ideias ou dificuldades dos alunos que eram anotados pelo professor.

b) Respostas às questões que acompanham o protocolo de apoio das actividades laboratoriais

Técnica de análise de dados

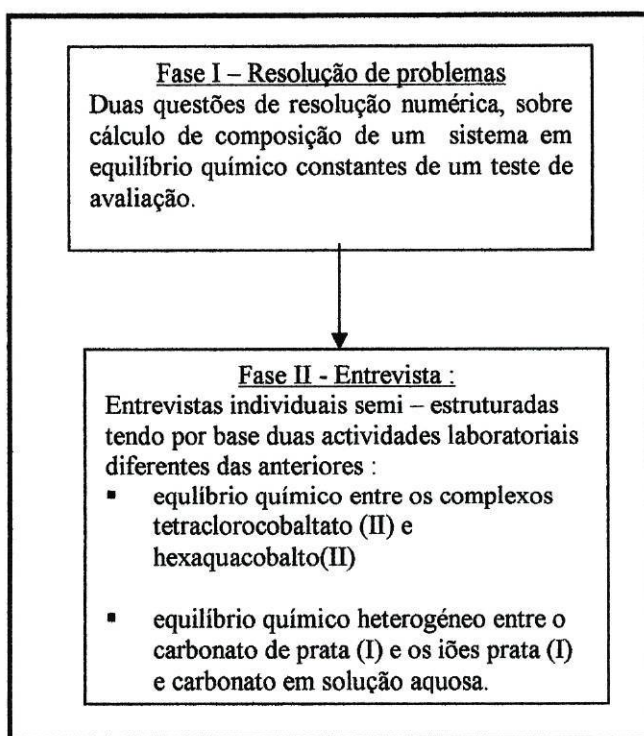
O método utilizado para analisar os resultados obtidos foi o “Método dos Inventários Conceptuais”, desenvolvido por Erickson (1979), no qual é realizada a análise das respostas dos alunos no sentido de identificar expressões que constituam evidência das ideias dos alunos relativamente aos conteúdos focados. As ideias assim identificadas são agrupadas em função da sua semelhança, dando origem cada um desses conjuntos a uma Categoria de Resposta. A utilização deste método conduz por vezes à classificação de uma resposta em mais do que uma categoria, pelo facto de nela se manifestarem ideias correspondentes a categorias de resposta distintas. Respostas que diverjam significativamente do objectivo da questão, traduzindo por vezes a não compreensão da questão formulada, são integradas numa categoria designada por “Outras Respostas”.

A utilização deste método de análise de resultados foi considerado adequado no presente estudo porque é mantida a linguagem original do aluno, não sendo por isso realizadas inferências relativamente às ideias expressas pelos alunos nas suas resposta.

As respostas de cada um dos alunos que constituía a amostra, às questões do protocolo, foram oportunamente recolhidas e procedeu-se à sua análise de acordo com o método descrito.

3.5.2 Avaliação Final

Após a implementação da estratégia de ensino /aprendizagem, procedeu-se a uma avaliação da aprendizagem dos alunos. Esta avaliação foi realizada em duas Fases cuja descrição se faz no quadro 3.9 :



Quadro 3.9 - Avaliação Final.

3.5.2.1 Fase I – Avaliação dos alunos na resolução de problemas envolvendo cálculos de composições de sistemas em equilíbrio

A avaliação do desempenho dos alunos relativamente à resolução de questões numéricas envolvendo o cálculo da composição de sistemas no estado de equilíbrio foi realizada utilizando dois problemas. Cada um desses problemas integrava o segundo teste de avaliação sumativa do 2º Período de cada uma das turmas do estudo.

A uma das turmas (T1) composta por vinte e seis alunos, foi apresentado um problema (P1) que correspondia ao tipo de cálculo I, anteriormente definido. Á outra turma (T2), constituída por vinte e quatro alunos, foi apresentado um segundo problema (P2) que corresponde ao tipo de cálculo II.

Para além destas duas turmas, esses problemas foram também resolvidos por trinta e sete alunos de duas outras turmas não pertencentes ao estudo e leccionadas por outro professor.

No quadro 3.10 indica-se a constituição da amostra associada à resolução de cada um dos problemas, atrás descrita:

Turmas	Problemas	
	P1	P2
T1 (N=26)	X	-
T2 (N=24)	-	X
T3 e T4 (N=37)	X	X

Quadro 3.10 – Identificação dos problemas apresentadas a cada uma das turmas.

Apresentam-se em seguida os enunciados dos dois problemas:

Problema 1

Enunciado : Num recipiente vazio de volume constante, encerrou-se, à temperatura de 800 K, uma amostra de NOCl à pressão de 1,0 atm. Quando se estabeleceu o equilíbrio químico representado pela equação :



verificou-se que a pressão parcial de NO era de 0,0654 atm. Determine a pressão parcial dos componentes do sistema no estado de equilíbrio.

Descrição : O primeiro problema baseia-se na reacção de dissociação em fase gasosa do cloreto de nitrosilo, sendo pedida a determinação da composição do sistema quando o estado de equilíbrio é atingido, a partir do conhecimento da composição inicial do sistema (pressão parcial do reagente) e da pressão parcial de um dos produtos da reacção, óxido de azoto (II), no estado de equilíbrio.

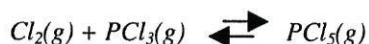
Os passos fundamentais para a sua resolução são os seguintes:

1. Estabelecimento da relação entre as pressões parciais dos produtos de reacção, óxido de azoto (II) e dicloro, no estado de equilíbrio químico.
2. Estabelecimento da relação entre a pressão parcial de óxido de azoto (II) no estado de equilíbrio químico e a variação da pressão parcial de cloreto de nitrosilo até ao estabelecimento do estado de equilíbrio químico.
3. Determinação da pressão parcial no estado de equilíbrio de cloreto de nitrosilo.

O principal aspecto que é focado neste tipo de enunciado, para além das relações estequiométricas envolvidas, prende-se com o reconhecimento de que a pressão parcial dum componente no estado de equilíbrio é calculável através da sua pressão parcial inicial, adicionada da sua variação.

Problema 2

Enunciado : *O pentacloreto de fósforo pode ser produzido por reacção entre o dicloro e o tricloreto de fósforo, conforme traduzido pela seguinte equação química :*



Considere que num recipiente de 2,0 L coexistem em estado de equilíbrio químico 10,0 mol de PCl_5 , 1,50 mol de PCl_3 e 0,66 mol de Cl_2 .

Indique qual será a concentração de todas as espécies no novo estado de equilíbrio, atingido após introdução nesse sistema de 2,0 mol de PCl_5 , sem alteração de temperatura.

Descrição : Este problema utiliza o equilíbrio químico correspondente à síntese do pentacloreto de fósforo, consistindo na determinação da composição do sistema quando se atinge um novo estado de equilíbrio químico, após ocorrer a sua perturbação por adição de um dos componentes Este problema enquadra-se no segundo tipo de calculo previamente descrito em 3.5.1.2 e a sua resolução passa pela realização dos seguintes passos:

1. Determinação do valor da constante de equilíbrio à temperatura considerada.
2. Cálculo da composição (em concentrações ou quantidade de substância) do sistema após a adição de pentacloreto de fósforo.
3. Estabelecimento da relação entre as variações de concentração (ou quantidades de substância) das diferentes espécies.

4. Estabelecimento da concentração das diferentes espécies no novo estado de equilíbrio em termos da concentração inicial e da sua variação.
5. Substituição das concentrações do novo estado de equilíbrio na expressão de K_c .
6. Cálculo da variação das concentrações, em módulo.
7. Cálculo das novas concentrações.

Os principais aspectos focados, para além do aspecto puramente matemático que se traduz na resolução de uma equação de segundo grau e portanto acessível aos alunos neste grau de ensino, correspondem ao reconhecimento de que no novo estado de equilíbrio, as concentrações das várias espécies se relacionam pela constante de equilíbrio e que o valor da constante de equilíbrio não é modificada pela perturbação realizada.

A selecção dos problemas apresentados foi realizada tendo em consideração que deviam obedecer ao estabelecido no Programa da disciplina de Química do 12º ano em vigor e assemelhar-se às situações mais comuns apresentadas nos Exames Nacionais do 12º ano. Em anexo (Anexo 7) apresenta-se uma listagem de questões surgidas nesses Exames que na sua totalidade ou parcialmente, envolvem a utilização de um algoritmo de resolução semelhante ao dos problemas seleccionados.

As resoluções dos alunos relativamente a cada um dos problemas foram analisadas, determinando-se para cada um o grau de consecução da tarefa, tomando como comparação os passos considerados essenciais à sua resolução, apresentados na descrição de cada problema e constantes da proposta da sua resolução (Anexo 8).

3.5.2.2 Fase II– Avaliação dos alunos relativamente aos conceitos envolvidos no estudo do equilíbrio químico

Nesta fase pretendeu-se avaliar a aprendizagem dos alunos relativamente aos aspectos de conteúdo abordados na estratégia de ensino/aprendizagem e a capacidade dos alunos utilizarem os conhecimentos adquiridos num contexto diferente daquele em que foi realizada a aprendizagem.

Para essa avaliação foi escolhida a técnica de entrevista. A técnica da entrevista consiste na obtenção de respostas do entrevistado a questões formuladas pelo entrevistador, tendo por base um determinado estímulo, sendo comum classificá-la quanto ao seu formato e ao tipo de estímulo.

A primeira classificação reflecte o grau de pré - determinação das questões apresentadas podendo ser:

- Estruturado – situação em que as questões a formular e seu alinhamento está previamente determinado.
- Semi - estruturado – em que são pré - determinadas algumas questões, garantindo que determinados conceitos/conteúdos específicos são abordados, devendo o entrevistador formular novas questões para melhor identificar a ideia do entrevistado, quando a resposta a tal o aconselhar.
- Não estruturado – situação em que o entrevistador deve seguir no encaço das ideias que vão sendo desenvolvidas pelo entrevistado, sendo este que em última análise determina o percurso da entrevista.

A segunda classificação traduz o tipo de estímulo que é utilizado para a realização da entrevista. Existirão assim entrevistas:

- Acerca de exemplos – nessa situação o diálogo é realizado em torno de situações apresentadas pelo entrevistador, o qual vai em cada uma delas questionar o entrevistado, acerca da possibilidade ou não do exemplo apresentado corresponder a determinado conceito.
- Acerca de acontecimentos – a entrevista é realizada tomando por estímulo a observação de um fenómeno, o qual é discutido de forma a explorar determinado conceito.

Esta técnica apresenta a seguintes vantagens :

- permite ao aluno uma melhor explanação das suas ideias;
- permite ao aluno precisar o sentido das questões formuladas;
- permite ao aluno focar a sua atenção no fenómeno em discussão ;
- permite ao investigador esclarecer o significado dos termos utilizados pelo aluno;
- permite ao investigador aprofundar as ideias manifestadas pelo aluno;
- é adaptável às características do aluno ;
- é adequada à exploração de situações experimentais.

No presente estudo optou-se pela utilização duma entrevista semi - estruturada sobre acontecimentos apresentando como estímulo duas actividades laboratoriais.

Constituíram a amostra para a entrevista, os onze alunos pertencentes aos quatro grupos de trabalho das aulas laboratoriais, que haviam já sido acompanhados durante a aplicação da estratégia de ensino/aprendizagem.

As entrevistas, individuais, foram realizadas na Escola Secundária da Maia, no Laboratório de Química, em data previamente estabelecida entre o professor e os alunos envolvidos.

Cada entrevista foi gravada em fita magnética.

As actividades eram realizadas pelo professor, com a colaboração do aluno entrevistado, e decorriam sobre a bancada de trabalho, junto à qual se sentavam os dois intervenientes.

Eram disponibilizadas ao aluno folhas brancas e caneta que ele podia utilizar, se necessário.

A entrevista foi realizada utilizando duas actividades como estímulo. Essa opção prende-se com o facto de se pretender avaliar a capacidade dos alunos aplicarem os conceitos leccionados não só numa situação semelhante à utilizada na fase de instrução mas também numa situação diversa, podendo assim averiguar da eventual dependência da aplicação dos conceitos relativamente ao contexto de aprendizagem. Neste sentido utilizaram-se duas actividades. A primeira, utilizando uma reacção de complexação, possuía alguma analogia com a actividade laboratorial desenvolvida. Esta actividade permite acompanhar as alterações da composição da mistura reaccional através da observação da sua cor e por ser bastante sensível à modificação da temperatura do sistema, possibilitando a discussão do efeito da alteração da temperatura sobre o estado de equilíbrio. A segunda actividade recorria a um equilíbrio heterogéneo de solubilidade, permitindo também proceder ao acompanhamento das alterações da composição da mistura reaccional a partir da quantidade de precipitado existente. Esta reacção apresentava a vantagem de ser possível alterar a composição do sistema em equilíbrio, não só por aumento mas também por diminuição das concentrações de reagentes, através da promoção de reacções secundárias dos reagentes.

Actividade 1 - Equilíbrio Homogéneo entre os complexos tetraclorocobaltato (II) e hexaquacobalto (II):

A primeira actividade baseou-se no equilíbrio estabelecido entre os complexos tetraclorocobaltato (II) e hexaquacobalto (II), em meio não aquoso, traduzido pela seguinte

equação química :



Para tal era apresentado ao aluno um tubo de ensaio contendo uma solução de tetraclorocobaltato (II) em propanol, sendo-lhe indicada a composição da solução. Seguidamente procedia-se à adição de algumas gotas de água, solicitando-se o aluno a interpretar a mudança de cor verificada na solução.

O aluno era informado quanto à identidade dos produtos de reacção e que o sistema atingiria uma situação de equilíbrio químico. O aluno era questionado relativamente aos seguintes aspectos:

- identificação do estabelecimento de um estado de equilíbrio;
- carácter incompleto da reacção;
- carácter dinâmico do equilíbrio.

Seguidamente procedia-se à adição ao sistema de algumas gotas de solução de cloreto de sódio em dimetilformamida, utilizando a observação da alteração da cor ocorrida no sistema para discutir os seguintes aspectos:

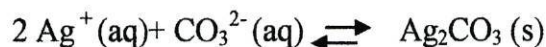
- perturbação do estado de equilíbrio químico por variação da composição o sistema;
- conservação do valor da constante de equilíbrio no novo estado de equilíbrio estabelecido após a alteração da composição do sistema.

Procedia-se depois ao arrefecimento do sistema, partindo-se da observação das alterações da cor da solução para discutir os seguintes aspectos:

- perturbação do estado de equilíbrio químico por alteração da temperatura do sistema;
- variação do valor da constante de equilíbrio no novo estado de equilíbrio estabelecido após a alteração da temperatura do sistema.

Actividade 2 - Equilíbrio Heterogéneo entre o carbonato de prata (I) e os respectivos iões em solução:

A segunda actividade utilizada como estímulo durante as entrevistas teve por base o equilíbrio heterogéneo que se estabelece entre o carbonato de prata os respectivos iões em solução, traduzível pela equação química :



Em cada entrevista procedeu-se à precipitação do carbonato de prata (I) por reacção entre soluções de carbonato de sódio e nitrato de prata, tendo o aluno sido informado quanto à identidade do precipitado e quanto ao facto de o sistema evoluir para um estado de equilíbrio químico, estabelecido entre o sólido e os respectivos iões em solução. A equação química era apresentada ao aluno.

Procedeu-se seguidamente à formulação de questões visando os seguintes aspectos:

- identificação do estabelecimento de um estado de equilíbrio;
- carácter incompleto da transformação associada ao estado de equilíbrio químico; e
- carácter dinâmico do equilíbrio.

Seguidamente procedeu-se à adição ao sistema em equilíbrio químico de respectivamente solução aquosa de nitrato de prata (I) e solução aquosa de amoníaco de forma a discutir os aspectos a seguir indicados:

- perturbação do estado de equilíbrio por variação da concentração de reagentes ou produtos de reacção; e
- conservação do valor da constante de equilíbrio por variação da concentração de reagentes ou produtos da reacção.

Era também discutido, sem realizar qualquer experiência (atendendo a não ser visível qualquer alteração na solubilidade do sólido por variação de temperatura) o efeito da modificação da temperatura sobre a solubilidade do sólido tendo em vista a abordagem dos seguintes aspectos:

- perturbação do estado de equilíbrio por variação da temperatura do sistema; e
- modificação do valor da constante de equilíbrio no novo estado de equilíbrio estabelecido após a variação da temperatura do sistema.

No quadro 3.11, e 3.12 indica-se respectivamente para as actividades 1 e 2, a sequência de procedimentos realizados, os fenómenos observáveis e sua interpretação, bem como as questões previamente preparadas para promover a discussão.

Os dados recolhidos nas entrevistas foram analisados utilizando o Método dos Inventários Conceptuais desenvolvido por Erickson (1979) conforme descrito em 3.5.1.5. Para tal procedeu-se :

- à transcrição da cada entrevista;
- à análise de cada entrevista de forma a identificar as ideias dos alunos relativamente aos aspectos de conteúdo focados em cada actividade estímulo;
- à identificação das ideias comuns entre os diferentes entrevistados relativamente a cada conteúdo, definindo categorias de reposta.

Procedimento	Fenómeno observável	Interpretação do fenómeno	Questão
Adição de algumas gotas de água a uma solução de tetraclorocobaltato(II) em propanol.	Desenvolvimento de um cor rosa de intensidade constante.	- Formação do complexo hexaquocobalto (II) com estabelecimento de um estado de equilíbrio químico no sistema. (1)	- Pode afirmar-se que o estado de equilíbrio já foi estabelecido? - Porquê? - Que espécies existem no sistema? - Porque razão os reagentes não se esgotaram? - O que se está a passar no sistema - Existe alguma relação entre as concentrações das diferentes espécies? Qual?
Adição ao sistema de solução não aquosa de cloreto de sódio.	Mudança da cor da solução para azul.	- Perturbação do estado de equilíbrio por alteração da concentração de anião cloreto. - Alteração da composição do sistema com aumento da concentração de reagentes e diminuição da concentração de produtos. - Estabelecimento de um novo estado de equilíbrio. - Manutenção do valor da constante de equilíbrio.	- És capaz de explicar o que sucedeu? - O valor da constante de equilíbrio é maior menor ou igual à do estado de equilíbrio inicial?
Arrefecimento do sistema.	Mudança da cor da solução para rosa.	- Perturbação do estado de equilíbrio por alteração da temperatura. - Alteração da composição do sistema em equilíbrio com diminuição da concentração de reagentes e aumento da concentração de produtos de reacção. - Estabelecimento de um novo estado de equilíbrio químico. - Alteração do valor da constante de equilíbrio.	- És capaz de explicar o que sucedeu? - A constante de equilíbrio é maior, menor ou igual à do estado de equilíbrio inicial? - Podes dizer se a reacção é endotérmica ou exotérmica?

Quadro 3.11 – Actividade estímulo 1.

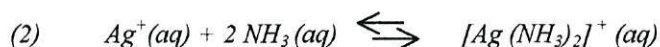
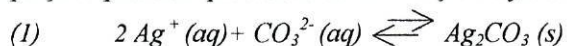
Nota : Equação química que traduz a reacção referida no Quadro 3.11



Procedimento	Fenómeno observável	Interpretação do fenómeno	Questão seleccionada
Adição de soluções aquosas de carbonato de sódio e nitrato de prata e centrifugação do precipitado.	Formação de um precipitado branco.	- Formação de carbonato de prata (I). - Estabelecimento de um estado de equilíbrio no sistema. (1)	- Pode afirmar-se que o estado de equilíbrio já foi estabelecido? Porquê? - Que espécies existem no sistema? - Porque razão os reagentes não se esgotaram? - Existe alguma relação entre as concentrações das diferentes espécies? Qual?
Adição de solução aquosa de nitrato de prata ao sistema.	Formação de mais precipitado.	- Perturbação do estado de equilíbrio por alteração da concentração de catião prata (I). - Estabelecimento de um novo estado de equilíbrio. - Alteração da composição do sistema com diminuição da concentração de reagentes e aumento da quantidade de precipitado. - Manutenção do valor da constante de equilíbrio.	- És capaz de prever o que acontecerá se adicionar catião prata (I) ao sistema? - És capaz de explicar o que sucedeu? - A constante de equilíbrio é igual ou diferente da do estado de equilíbrio inicial?
Adição de solução aquosa de amoníaco ao sistema.	Solubilização parcial do precipitado.	- Perturbação do estado de equilíbrio por diminuição da concentração de catião prata (I) devida à formação do complexo diaminoprata (I).(2) - Estabelecimento de um novo estado de equilíbrio. - Alteração da composição do sistema com aumento da concentração de reagentes e diminuição da quantidade de precipitado. - Manutenção do valor da constante de equilíbrio.	- És capaz de explicar o que sucedeu? - A constante de equilíbrio é maior, menor ou igual à do estado de equilíbrio inicial? - A constante de equilíbrio é maior, menor ou igual à do estado de equilíbrio inicial?
Tarefa		Questão seleccionada	
Discussão acerca do efeito que a variação da temperatura tem sobre a solubilidade do sólido.		- Se quisesse solubilizar o sólido variando a temperatura, poderia fazê-lo? Como? - A constante de equilíbrio seria afectada pela variação da temperatura? - De que forma variava a constante de equilíbrio?	

Quadro 3.12 : Actividade estímulo 2.

Nota : Equações químicas que traduzem as reacções referida no Quadro 3.12



Capítulo IV

Resultados e sua discussão

Neste capítulo será realizada a apresentação dos resultados obtidos no estudo e a sua discussão. Os resultados serão apresentados para cada fase de implementação da estratégia de ensino aprendizagem e para a avaliação final.

4.1 Implementação da estratégia de ensino/aprendizagem

4.1.1 Fase I – Estudo qualitativo do equilíbrio de complexação



Nesta Fase procedeu-se ao estudo do equilíbrio de complexação de um ponto de vista qualitativo, tendo-se abordado os seguintes aspectos de conteúdo :

- identificação do estado de equilíbrio químico;
- carácter incompleto da transformação associada ao estado de equilíbrio químico;
- carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico;
- efeito da alteração da composição de um sistema em equilíbrio químico- Princípio de Le Chatelier

Os resultados vão ser apresentados de acordo com o procedimento experimental.

a) Descrição do sistema em equilíbrio químico (Secção III – Comentário)

Pretendia-se que os alunos explicassem em que consistia o estabelecimento de um estado de equilíbrio químico no sistema. Os alunos deviam referir que quando se atingisse o estado de equilíbrio químico, haveria do ponto de vista macroscópico a manutenção das propriedades macroscópicas do sistema (cor). Deveriam ainda referir a coexistência de reagentes e produtos, bem como a ocorrência das reacções directa e inversa a igual velocidade.

As respostas dos alunos foram categorizadas e os resultados obtidos encontram-se no quadro 4.1:

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplo de respostas dos alunos
Quando se atinge o estado de equilíbrio...		
Ocorre o aparecimento visível de cor.	3 (A7,A8,A11)	A11 : “A nível visível quando nós observarmos uma cor vermelha na solução, para mim será o equilíbrio atingido.”
Mantém-se a cor da solução.	1 (A5)	A5 : “ Forma-se o complexo com mudança de cor da solução, que passa para vermelho. Quando ficar a solução sem mudar de cor pode dizer-se que o equilíbrio foi atingido, ou seja, terá acabado o reagente que tinha menos concentração.”
Esgota-se o reagente limitante.	3 (A4,A5,A8)	A3 : “O catião Fe^{3+} e o anião SCN^- vão reagir para formar o catião complexo e o estado de equilíbrio é atingido quando acabar o reagente limitante.”
Esgotam-se os dois reagentes.	1 (A1)	A1 : “O ligando vai-se ligar ao catião central, como reagem em proporção estequiométrica acho que estará em equilíbrio quando não houver Fe^{3+} e SCN^- .”
A concentração de reagentes é igual à concentração de produtos da reacção.	1 (A2)	A2 : “ Quando o equilíbrio for atingido existirá a mesma concentração de reagentes e produtos da reacção.”
Forma-se a mesma quantidade de reagentes que de produtos.	1 (A3)	A3 : “ Durante o equilíbrio as quantidades de produtos e reagentes formados são iguais.”
A velocidade de formação de reagentes é igual à velocidade de formação de produtos da reacção.	1 (A9)	A9 : “Vão-se estabelecer ligações dativas entre o Fe^{3+} e o ligando SCN^- . O equilíbrio atinge-se quando a velocidade de formação de reagentes for igual à velocidade de formação de produtos.”
Outras respostas.	2 (A6,A10)	A10 : “ Quando juntarmos as duas soluções aquosas, os iões Fe^{3+} e SCN^- separam-se do NO_3^- e do K^+ porque na forma de $(\text{Fe}(\text{SCN}))^{2+}$ são mais estáveis.”
Total	14	

Quadro 4.1 – Descrição inicial do estado de equilíbrio químico pelos alunos.

Quatro alunos (A5, A7, A8, A11) descreveram macroscopicamente o estabelecimento do estado de equilíbrio químico, referindo-se à cor do sistema. No entanto só um aluno (A5), considerou que a cor permanecerá constante no estado de equilíbrio, associando o estabelecimento do estado de equilíbrio à manutenção da propriedade macroscópica observável. Este aluno assinala correctamente que a cor do sistema deverá permanecer constante, mas refere também que deve ter ocorrido o esgotamento do reagente limitante. A manutenção da cor da solução, para este aluno, parece resultar da manutenção da composição do sistema por ter ocorrido o termo da reacção em consequência do esgotamento de um dos reagentes.

Os outros três alunos, (A7, A8 e A11) assinalaram unicamente o aparecimento de cor, como sendo em si, indicativo do estabelecimento do estado de equilíbrio químico. Para estes

alunos a ocorrência de reacção corresponde ao estabelecimento do estado de equilíbrio. Essa ideia pode resultar de os alunos contactarem normalmente com reacções que apresentam cinéticas rápidas, pelo que não têm oportunidade de observar situações em que a mudança das propriedades macroscópicas do sistema se faz de uma forma progressiva.

Três alunos (A4,A5,A8) consideraram como associado ao estabelecimento do estado de equilíbrio o esgotamento do reagente limitante e um aluno (A1) considerou que ambos os reagentes se esgotavam. Estas respostas parecem indicar que estes alunos não associam ao estado de equilíbrio químico uma transformação de reagentes em produtos que é manifestamente incompleta, ocorrendo no estado de equilíbrio quantidades apreciáveis de reagentes. Esta dificuldade em distinguir reacções em que a transformação pode ser considerada total ou em que a transformação de reagentes em produtos é parcial, é apresentada na literatura como tendo particular incidência (Hackling & Garnett, 1985, Pardo & Portolés,1995).

Se a coexistência de reagentes e produtos no estado de equilíbrio tem a sua justificação na ocorrência simultânea das reacções directa e inversa a igual velocidade, é igualmente verdade que a reacção directa só pode continuar a ocorrer porque em nenhum momento ocorre o esgotamento de reagentes. Assim um aluno que considere que pelo menos um dos reagentes se esgotou, não pode considerar que a reacção directa continua a ter lugar.

Um aluno (A2) considerou que quando o equilíbrio químico é estabelecido existe igualdade entre as concentrações de reagentes e produtos de reacção. Esta concepção alternativa é apresentada na literatura como traduzindo a existência de uma relação aritmética simples entre as concentrações de reagentes e produtos de reacção (Hackling & Garnett 1985; Gage, 1986; Gorodetsky & Gussarsky,1986). No 10º ano de escolaridade afirma-se que no estado de equilíbrio químico a concentração de cada componente permanece inalterada no tempo, o que pode ter sido interpretado por este aluno como significando que todas as concentrações são iguais entre si. Esta resposta demonstra no entanto que o aluno reconhecia a coexistência de reagentes e produtos no estado de equilíbrio e portanto o carácter incompleto da transformação que tem lugar no sistema.

Um aluno (A3) considerou que no estado de equilíbrio químico se forma a mesma quantidade de reagentes e produtos. Parece que este aluno confundiu “igual velocidade” com “igual quantidade” ou “igual quantidade formada e consumida de cada espécie”. Este aluno reconheceu a coexistência de reagentes e produtos de reacção no estado de equilíbrio químico, e portanto o carácter incompleto da transformação. Só um aluno (A9) apresenta uma descrição submicroscópica do sistema no estado de equilíbrio químico, ao referir a ocorrência

simultânea das reacções directa e inversa a igual velocidade, manifestando na sua resposta o reconhecimento quer do não esgotamento de reagentes, quer do dinamismo associado ao estado de equilíbrio químico.

b) Reacção entre soluções de ferro (III) e anião tiocianato (Secção IV)

Os alunos adicionam soluções de ferro (III) e de tiocianato, desenvolvendo-se uma coloração vermelha na solução. Pretendia-se que os alunos estabelecessem uma relação entre a cor da solução e a formação de complexo (questão 1, secção IV) e relacionassem a manutenção da intensidade da cor da solução com o estabelecimento do equilíbrio químico (questão 2, secção IV).

Todos os alunos foram capazes de relacionar o aparecimento da cor vermelha na solução e a formação do complexo.

Exemplo

Aluno 2 : “Formou-se o complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ que possui capacidade para absorver determinadas radiações visíveis que conferem ao líquido esta cor.”

Oito alunos afirmaram que o estado de equilíbrio químico se havia estabelecido e três alunos (A6, A7, A10) não souberam dizer se tal tinha ou não sucedido.

Os oito alunos que afirmaram que o estado de equilíbrio já se havia estabelecido, justificam essa afirmação com a manutenção da intensidade da cor da solução.

Exemplo

Aluno 11 : “Sim (atingiu-se o estado de equilíbrio), porque podemos confirmar que a cor é constante, ou seja, não há mudança de cor, nem mais escura nem mais clara.”

Só seis alunos apresentaram uma explicação para a manutenção da cor da solução. As explicações foram categorizadas e apresentam-se no quadro 4.2, correspondendo algumas respostas a mais do que uma categoria:

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplo de respostas dos alunos
A intensidade da cor mantém-se constante porque ...		
A concentração do complexo é constante.	5 (A1,A2,A3,A8,A9)	A9 : "... a cor mantém-se constante porque a concentração do complexo é constante."
A reacção acabou.	3 (A1, A4, A8)	A1 : Acho que sim, porque a cor está sempre igual, não muda de concentração, já deve ter acabado a reacção."
O reagente limitante esgotou-se.	1 (A8)	A8 : "Sim porque o reagente limitante foi totalmente gasto e a reacção acabou. A cor já não muda para mais escuro."
Não justifica.	2 (A5, A11)	-
Total	11	

Quadro 4.2 – Razões apresentadas para a manutenção da cor da solução.

Cinco alunos justificaram a manutenção da cor da solução pelo facto de a concentração de complexo se manter constante. Três desses alunos (A1, A4 e A8) associaram essa constância da concentração ao termo da reacção, e, um deles (A8) referiu ainda que ocorria o esgotamento do reagente limitante. Para este aluno o facto de se estabelecer equilíbrio químico não implica que a reacção seja incompleta.

c) Adição de solução aquosa de catião prata (I) ao sistema em equilíbrio químico

Os alunos procederam à adição de solução aquosa de catião prata (I) ao sistema em equilíbrio químico, ocorrendo a formação de um precipitado e a diminuição da intensidade da cor da solução. Pretendia-se que os alunos reconhecessem a presença de anião tiocianato em solução (questão 3, secção IV), e identificassem a diminuição da concentração de complexo (questão 4, secção IV).

As respostas dos alunos referiram-se só ao que observaram, não sendo dada qualquer outra explicação. As descrições dos alunos acerca do que observaram, foram categorizadas, conforme se apresenta no quadro 4.3.

Só dois alunos interpretaram as alterações ocorridas como resultando da formação de um precipitado. A maioria dos alunos não identifica a "turvação" que observaram como formação de um sólido no seio da solução.

Os alunos que referiram a formação de um precipitado não o identificaram. Tendo em consideração a importância da identificação do precipitado formado para a estratégia

delineada, o professor/investigador informou os alunos que se tinha formado um precipitado, tiocianato de prata (I), não referindo a origem do anião tiocianato.

Categorias de resposta	Nº de alunos (N=11)	Exemplo de respostas dos alunos
Por adição de solução de nitrato de prata ao sistema observa-se...		
A formação de precipitado.	2 (A2,A3)	A3 : "... apareceu um precipitado."
A turvação da solução.	8 (A1, A4, A5,A6, A7, A8, A9, A10)	A4 . "A solução ficou turva."
A opacidade da solução com partículas em suspensão.	1 (A11)	A11 : " Uma cor mais clara e algumas particulazinhas."
Total	11	

Quadro 4.3 – Observações registadas pelos alunos em consequência da formação de tiocianato de prata.

Todos os alunos identificaram a diminuição da intensidade da cor da solução e associaram-na à diminuição da concentração do catião complexo.

Exemplo

Aluno 5: " A cor é mais clara porque a concentração do complexo diminuiu."

Todos os alunos explicaram a diminuição da concentração do complexo pelo facto de estar a ser consumido na reacção com o catião prata, formando tiocianato de prata (I).

Exemplo

Aluno 11 : "Ficou mais claro porque a concentração do complexo diminuiu ao reagir com Ag^+ ."

Nenhum aluno foi capaz de explicar que a diminuição da concentração do complexo resultava da ocorrência da sua decomposição, em consequência da diminuição da concentração de tiocianato numa reacção lateral. Por essa razão o professor sugeriu aos alunos que formulassem uma nova explicação, uma vez que a reacção por eles indicada, entre o $[Fe(SCN)]^{2+}$ e Ag^+ não ocorria. Após esse esclarecimento alguns alunos apresentaram uma segunda interpretação para a diminuição da concentração de complexo. Essas explicações foram categorizadas, conforme se apresenta no quadro 4.4 :

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplo de respostas dos alunos
A concentração do complexo diminuiu porque...		
Ocorre deslocamento do equilíbrio no sentido inverso.	1 (A2)	A2 : “Verifica-se a formação de um precipitado branco que terá resultado da reacção do nitrato de prata com o ião SCN ⁻ e o equilíbrio ter-se-á deslocado no sentido inverso.”
Há menos tiocianato disponível para formar complexo.	7	A7 : “Há uma menor quantidade de SCN ⁻ a formar catião complexo diminuindo assim a intensidade da cor da solução.”
Não formula nova interpretação.	3 (A1, A8, A9)	-
Total	11	

Quadro 4.4 – Explicação dos alunos para a diminuição da concentração de complexo por adição de catião prata (I) ao sistema em equilíbrio químico.

Sete alunos consideraram que pelo facto de o anião tiocianato estar a ser consumido na reacção de precipitação, passava a existir uma menor quantidade de reagente disponível para a formação de complexo. Esta explicação admite como que o reinício da reacção partindo de uma menor quantidade de reagente, tiocianato, entretanto consumido noutra reacção, tendo como consequência a formação de menor quantidade de produto e portanto da diminuição da concentração de complexo. Nesta explicação os alunos não têm em consideração que ocorre a diminuição da quantidade de complexo já formado, não se podendo por isso falar na produção duma menor quantidade de complexo formado, mas antes na ocorrência da sua decomposição.

Um aluno (A2) explica a diminuição da intensidade da cor da solução devido ao “deslocamento do equilíbrio no sentido inverso”. Esta resposta parece significar que o aluno reconhece que a reacção inversa tem lugar no sistema. Isto não significa que considere uma situação dinâmica no equilíbrio químico. Este aluno reconhece também a existência de tiocianato no sistema.

Apesar da terminologia “deslocamento do equilíbrio” ser considerada por alguns autores como problemática, enquanto veículo indutor de concepções alternativas nos alunos (Pedrosa & Dias, 2000), continua, a ser amplamente utilizada por professores, livros de texto (tanto do Ensino Secundário como do Superior) e enunciados de Exame.

A alteração da composição do sistema associada ao estabelecimento de um novo estado de equilíbrio químico, é explicada a este nível de ensino como resultando do “favorecimento” de uma das reacções envolvidas no processo relativamente à sua inversa, uma vez que ambas sempre ocorrem. Esse “favorecimento” corresponde na realidade à maior velocidade da reacção dita “favorecida” relativamente à sua inversa, as quais se igualarão no novo estado de equilíbrio. A não inclusão da exploração da cinética em situações de aproximação ao estado

de equilíbrio pode ter a sua origem no facto de, embora o tratamento para situações de adição de reagentes ou produtos de reacção (ou alteração de volume) ser relativamente fácil de abordar, uma vez que o alunos já estudaram velocidades de reacção e a sua dependência relativamente às concentrações, no caso das alterações de temperatura, essa abordagem implicaria o estudo em algum pormenor da teoria das colisões, com menção à noção de energia de activação e de complexo activado, o que só é realizado a nível do Ensino Superior.

Por comparação entre a composição do sistema no estado de equilíbrio inicial e no novo estado de equilíbrio, verificar-se-á que existe uma menor quantidade de reagentes e um aumento da quantidade de produtos afectos à reacção que foi “favorecida”. Este facto é normalmente traduzido pela afirmação de que o “equilíbrio foi deslocado no sentido correspondente à reacção “favorecida” (directa ou inversa).

Tome-se por exemplo a seguinte proposição: “Por aumento da concentração de um reagente, o equilíbrio desloca-se no sentido directo” Com esta afirmação pretende-se sintetizar as seguintes ideias:

“Por aumento da concentração de reagente ...

- ocorre a perturbação do estado de equilíbrio inicial e estabelece-se um novo estado de equilíbrio;
- a alteração da composição do sistema resulta do aumento da velocidade da reacção directa relativamente à da reacção inversa;
- o estabelecimento do novo estado de equilíbrio é acompanhado da diminuição da quantidade de reagentes e o aumento da quantidade de produtos.

Existe no entanto a possibilidade da terminologia “deslocamento do equilíbrio” ser utilizada de uma forma rotineira, sem compreensão das ideias que lhe estão subjacentes, tal como alertam alguns autores (Pedrosa & Dias, 2000).

d) Adição de solução aquosa de hidróxido de sódio ao sistema em equilíbrio químico

Os alunos adicionaram solução aquosa de hidróxido de sódio ao sistema em equilíbrio químico, formando-se um precipitado e diminuindo a intensidade da cor da solução. Pretendia-se que os alunos reconhecessem a presença de catião ferro (III) em solução (questão

5, secção IV) e identificassem a diminuição de concentração de complexo (questão 6, secção IV).

Todos os alunos nas suas respostas referiram a ocorrência da formação de um precipitado, o que traduz uma evolução relativamente às respostas dadas atrás (questão 3), em que só dois alunos associaram a turvação surgida na solução como correspondendo à formação de um sólido. A utilização de terminologia mais adequada à descrição do fenómeno observado resultou provavelmente do diálogo estabelecido na aula.

Nenhum aluno foi capaz de identificar o precipitado formado, hidróxido de ferro (III). Mais uma vez o professor esclareceu os alunos acerca da composição do precipitado, tendo em consideração a importância dessa informação para a concretização da estratégia definida.

Todos os alunos identificaram a diminuição da intensidade da cor da solução, e explicaram-na como resultado da diminuição da concentração de catião complexo.

Exemplo

Aluno 9 : “O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ precipita, logo ficou mais clara a solução devido à menor concentração de complexo.”

Numa primeira explicação para a diminuição da concentração do complexo, todos os alunos referiram o consumo de complexo devido à sua reacção com o anião hidróxido.

Exemplo

Aluno 8 : “O complexo diminuiu muito a sua concentração devido à reacção com o NaHO e por isso a cor diminuiu de intensidade.”

Tal como sucedera na situação anterior analisada, referente à formação de tiocianato de prata (I), também relativamente à formação de hidróxido de ferro (III), o professor/investigador considerou necessário esclarecer os alunos que o precipitado não resultava da reacção entre o anião hidróxido e o catião complexo. Após esse esclarecimento alguns alunos reformularam a sua interpretação explicação que foram categorizadas e se apresentam no quadro 4.5:

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplos de respostas dos alunos
A concentração do complexo diminuiu porque...		
ocorre deslocamento do equilíbrio no sentido inverso.	1 (A2)	A2 : “A solução é muito mais clara devido ao deslocamento do equilíbrio no sentido inverso.”
há menos catião ferro (III) disponível para formar complexo.	7	A6 : “... o HO ⁻ reage com Fe ³⁺ que dá origem ao complexo, diminuindo a quantidade de Fe ³⁺ disponível.”
não formula nova interpretação.	3 (A1, A8, A9)	-
Total	11	

Quadro 4.5 - Explicação dos alunos para a diminuição da concentração de complexo por adição de anião hidróxido ao sistema em equilíbrio químico.

Os alunos deram respostas semelhante às obtidas na situação anterior (quadro 4.4). Assim o mesmo aluno (A2) justificou a diminuição da concentração do complexo em consequência do deslocamento do equilíbrio no sentido inverso e, também os mesmos sete alunos, consideraram que por consumo de catião ferro(III) na reacção de precipitação, passava a existir menos reagente disponível para formar complexo. Tal como anteriormente, três alunos não apresentaram qualquer explicação para a diminuição da concentração do complexo.

e) Adição de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico

Foi pedido aos alunos para preverem o efeito da adição de reagente, tiocianato de potássio, ao sistema em equilíbrio químico. Em seguida os alunos procediam à adição de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico, ocorrendo o aumento da intensidade da cor da solução. Pretendia-se que os alunos reconhecessem a presença de catião ferro (III) em solução, identificassem o aumento da concentração de complexos e explicassem o que tinha acontecido (questões 7 e 8, secção IV).

Todos os alunos afirmam que por adição de tiocianato de potássio, a cor da solução ficaria mais intensa em resultado do aumento da concentração de complexo

Exemplo

Aluno 5: “Vai aumentar a concentração de complexo, ficando mais escura.”

Três destes alunos (A6, A7, A10) consideraram que só haveria aumento da concentração de complexo se o tiocianato fosse o reagente limitante.

Exemplo

Aluno 6: “Se o tiocianato for o reagente limitante, o tiocianato do tiocianato de potássio reagirá com o ferro(III) em excesso aumentando a quantidade de complexo formado (aumentando também a intensidade da cor da solução). Se por outro lado for o ferro um reagente limitante, o tiocianato ficará em solução sem reagir e formar o catião complexo.”

Esta resposta evidencia que estes alunos consideravam que o reagente limitante se esgotava, não considerando a transformação como incompleta. A actividade anterior, parece não ter influenciado estes alunos.

Após realizarem a previsão, os alunos adicionaram tiocianato de potássio ao sistema, sendo-lhes pedido que observassem e explicassem o que observaram (questão 8). Pretendia-se que os alunos observassem o aumento da intensidade da cor da solução e a associassem ao aumento da concentração de catião complexo. Pretendia-se também que explicassem o aumento da concentração de complexo como resultado da modificação da composição do sistema.

Todos os alunos identificaram que a intensidade da cor da solução havia aumentado, correspondendo ao aumento da concentração de catião complexo.

Exemplo

Aluno 11 : “Ficou uma cor mais escura. Aumentou a concentração de complexo.”

Só seis alunos explicaram o aumento da concentração de complexo por adição de tiocianato de potássio. As respostas foram categorizadas, apresentando-se os resultados no quadro 4.6.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=6)	Exemplos de respostas dos alunos
A concentração de complexo aumenta porque...		
o equilíbrio se deslocou no sentido directo para diminuir o tiocianato.	3 (A2, A3, A9)	A9: “A concentração de SCN^- aumentou, portanto o equilíbrio deslocou-se no sentido directo para diminuir o SCN^- formando mais complexo.”
o anião tiocianato era o reagente limitante.	3 (A6, A7, A10)	A7: “Como o SCN^- é o reagente limitante logo ao aumentar a quantidade de SCN^- na solução aumentamos a quantidade de complexo na solução.”
Total	6	

Quadro 4.6 – Explicação dos alunos para o aumento da concentração de complexo por adição de tiocianato de potássio ao sistema em equilíbrio químico.

Três alunos (A2, A3 e A9) explicaram o aumento da concentração de complexo como forma de o sistema compensar o aumento de concentração de anião tiocianato imposta exteriormente, numa clara referência ao Princípio de Le Chatelier, admitindo que um novo estado de equilíbrio era estabelecido – “o equilíbrio deslocava-se no sentido directo”.

Três alunos (A6, A7 e A10) consideraram que o aumento da concentração de complexo havia sido possível porque se havia adicionado tiocianato, o qual anteriormente se havia esgotado. Também para estes alunos não há coexistência de reagentes e produtos de reacção.

Os cinco alunos que não deram qualquer explicação para o aumento de concentração de complexo, declararam que não sabiam se o sistema se encontrava novamente em equilíbrio porque se tinha modificado a composição do sistema ao adicionar reagente.

Exemplo

Aluno 11 : “O equilíbrio deve ter sido alterado por se ter adicionado o reagente, pode já não estar em equilíbrio.”

f) Adição de nitrato de ferro (III) ao sistema em equilíbrio químico

Os alunos precederam á adição de nitrato de ferro (III) ao sistema em equilíbrio químico, ocorrendo o aumento da intensidade da cor da solução. Pretendia-se que os alunos

reconhecessem a presença de catião ferro (III) em solução, identificassem o aumento da concentração de complexo e explicassem o que tinha acontecido (questão 9, secção IV).

Todos os alunos consideraram ter havido um aumento da concentração de complexo, ao terem observado o aumento da intensidade da cor da solução.

Exemplo

Aluno 1: “Fica mais escuro pois adicionamos Fe^{3+} , logo vai formar mais complexo.”

Só três alunos (A2, A3 e A9) explicaram o aumento da concentração do complexo devido à adição do nitrato de ferro (III), tendo interpretado esse aumento como consequência do “deslocamento do equilíbrio” para compensar o aumento da concentração de reagente, mais uma vez numa aplicação clara do Princípio de Le Chatelier.

Exemplo

Aluno 9 : “Ficou mais escuro devido ao aumento da concentração de complexo, porque ao aumentar a concentração de Fe^{3+} o equilíbrio desloca-se no sentido directo para compensar esse aumento, atingindo novamente o equilíbrio.”

Os restantes oito alunos não apresentaram qualquer justificação para o aumento da concentração do complexo.

Quanto aos três alunos (A6, A7, A10) que na questão anterior tinham concluído que o anião tiocianato se havia esgotado por ser o reagente limitante, neste caso, face aos resultados obtidos (a concentração de complexo aumentava quer se adicionasse anião tiocianato quer catião ferro (III)) concluíram que nenhum reagente se havia esgotado.

Exemplo

Aluno 6 : “Fica mais escuro, o que quer dizer que houve SCN^- que reagiu com o Ferro. O SCN^- também não tinha acabado. A previsão está mal feita.”

A adição primeiro de tiocianato de potássio e depois de nitrato de ferro (III) parece ter contribuído para que estes alunos passassem a considerar a coexistência de reagentes e produtos da reacção no sistema em equilíbrio químico.

g) Interpretação dos resultados obtidos nas actividades e conclusões (Secção V)

Nesta secção pretendia-se que os alunos após a execução da actividade laboratorial, reflectissem sobre os resultados obtidos explicando as evidências experimentais e

relacionando-as com os conceitos envolvidos. Os resultados apresentam-se para cada uma das questões colocadas.

Questão1: Nesta questão pretendia-se que os alunos classificassem a reacção de formação do complexo tiocianoferro (III) como completa ou incompleta.

Todos os alunos classificaram a reacção como incompleta. Estas respostas reflectem um desenvolvimento nas ideias dos alunos, uma vez que a maioria deles tinham, ao longo desta fase, manifestado a ideia segundo a qual um ou ambos os reagentes se esgotava.

Questão 2 : Nesta questão pretendia-se que os alunos identificassem as evidências experimentais que lhes tinham permitido concluir pelo carácter incompleto da reacção. Esperava-se que os alunos referissem como evidência do não esgotamento do anião tiocianato, a formação de tiocianato de prata por adição de catião prata (I) e a formação de catião complexo por adição de nitrato de ferro. Como evidência do não esgotamento do catião ferro (III), esperava-se que os alunos referissem a formação de hidróxido de ferro (III) por adição de solução de hidróxido e a formação de catião de complexo por adição de tiocianato de potássio.

As respostas dos alunos foram categorizadas e os resultados apresentam-se no quadro 4.7.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N = 11)	Exemplos de respostas dos alunos
Constitui evidência de que a transformação química é incompleta... a formação de complexo por adição de reagente (Fe^{3+} e SCN^-).	4 (A3, A4, A5, A8)	A4: " Porque ao deitar mais reagente formou-se mais $[\text{FeSCN}]^{2+}$, quer com o Fe^{3+} quer com o SCN^- ."
a formação de precipitados AgSCN e $\text{Fe}(\text{HO})_3$.	7 (A1, A2, A6, A7, A8, A10, A11)	A6 : "A precipitação de Ag^+ com SCN^- mostra que este existe em solução, o mesmo se passa com o Fe^{3+} , uma vez que reagiu com o HO^- ."
Não responde.	1 (A9)	-
TOTAL	12	

Quadro 4.7 – Situações que constituíram para os alunos evidência do carácter incompleto da reacção química.

Sete alunos referiram como evidência experimental a formação de precipitados de AgSCN e $\text{Fe}(\text{HO})_3$ e quatro referiram a formação de mais complexo por adição de qualquer dos reagentes.

O facto de a maioria dos alunos seleccionar a formação de precipitados como evidência de que a reacção não ocorre completamente, constituiu uma surpresa para o professor/investigador, já que durante a realização da actividade laboratorial tinham surgido algumas dificuldades associadas à interpretação da sua formação. De facto os alunos não só não tinham identificado correctamente esses precipitados como admitiram num primeiro momento que eles se formavam por reacção directa entre o precipitante e o catião complexo.

As respostas dos alunos permitem concluir que a escolha das actividades conduziu aos resultados esperados.

Questão 3 : Nesta questão pretendia-se que os alunos indicassem as evidências experimentais que lhes permitiram concluir que a reacção de decomposição do complexo ocorria.

Todos os alunos nas suas respostas apresentam como evidência a diminuição da intensidade da cor da solução que associaram à diminuição da concentração de complexo.

Exemplo

Aluno 10 : “Sempre que a solução fica mais clara é evidente que foi o complexo que diminuiu a sua concentração porque houve decomposição do complexo.”

Durante a realização da actividade laboratorial só um aluno justificou a diminuição da intensidade da cor da solução com a decomposição do complexo (quadro 4.4).

Questão 4 : Nesta questão pretendia-se que os alunos explicassem porque razão não ocorria esgotamento de nenhum dos reagentes. Pretendia-se que os alunos reconhecessem que é a ocorrência da reacção de decomposição do catião complexo que impede o esgotamento de reagentes.

As respostas dos alunos foram categorizadas, sendo os resultados apresentados no quadro 4.8.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplos de respostas dos alunos
Os reagentes não se esgotam porque... ocorre a reacção de decomposição do complexo.	4 (A1, A3, A7, A11)	A7: "Porque se vai dar a reacção de decomposição que faz com que os reagentes se voltem a formar. Por isso eles não acabam."
os reagentes continuam a reagir entre si mas também o complexo se decompõe.	2 (A4, A10)	A10: "Eles estão a reagir, mas simultaneamente está a reagir o complexo dando origem aos reagentes. Há um equilíbrio que é mantido."
ocorrem simultaneamente a reacção directa e inversa a igual velocidade.	5 (A2, A5, A6, A8, A9)	A6: "Porque num equilíbrio ocorrem duas reacções simultaneamente (directa e inversa). Assim ao mesmo tempo que se formam produtos também ocorre a sua decomposição impedindo que os reagentes acabem. A velocidade das duas reacções é igual."
Total	11	

Quadro 4.8 – Justificações apresentadas pelos alunos para o não esgotamento de reagentes.

Quatro alunos apontam a ocorrência da reacção de decomposição, como impeditiva do esgotamento dos reagentes.

Dois alunos consideraram a ocorrência da reacção de decomposição responsável pelo não esgotamento de reagentes, referindo ainda que a reacção entre os reagentes continua também a ocorrer.

Cinco alunos referem que a velocidade das reacções directa e inversa é igual.

Independentemente do grau de profundidade das respostas obtidas, a totalidade dos alunos reconhece que a reacção inversa tem lugar no sistema, e que é a sua ocorrência que determina o não esgotamento de reagentes.

Questão 5 : Pretendia-se que os alunos reconhecessem o carácter dinâmico do equilíbrio químico referindo-se à continuação da ocorrência das reacções directa e inversa a igual velocidade.

As categorias de resposta identificadas, relativas à descrição submicroscópica do sistema no estado de equilíbrio químico encontra-se no quadro 4.9.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplos de respostas dos alunos
Estão a ocorrer as duas reacções, de formação e de decomposição do complexo.	2 (A5, A9)	A5: "A nível submicroscópico o Fe^{3+} reage com o SCN^- formando-se o complexo, acontecendo ao mesmo tempo a reacção de decomposição."
Estão a ocorrer as reacções directa e inversa a igual velocidade.	9	A8: "Há reagentes a juntarem-se e a formar produtos a uma velocidade idêntica da reacção de decomposição dos produtos."
Total	11	

Quadro 4.9 – Descrição submicroscópica do sistema em equilíbrio químico.

Todos os alunos afirmaram que as duas reacções estão a ter lugar, traduzindo o dinamismo do estado de equilíbrio. Estas respostas constituem uma evolução das ideias dos alunos, já que no início da actividade laboratorial, só um aluno (A9) havia conseguido descrever satisfatoriamente, a nível submicroscópico, o sistema em equilíbrio, apesar de expressamente solicitados para o fazer (Comentário – secção III). Alguns tinham declarado que a reacção tinha acabado enquanto outros tinham referido que o reagente limitante se havia esgotado.

Questão 6 : Nesta questão pretendia-se que os alunos reflectissem sobre a sua aprendizagem, sendo-lhes solicitada a comparação entre as suas ideias, antes e depois da execução da actividade laboratorial.

As ideias que os alunos apontaram como tendo sofrido alteração em resultado da realização da actividade laboratorial são apresentadas no quadro 4.10.

Nove alunos consideraram que em resultado da realização da actividade laboratorial passaram a admitir/compreender que no estado de equilíbrio não cessam as reacções no sistema, mas antes, que ocorrem as reacções directa e inversa, fenómeno traduzido pelo carácter dinâmico do equilíbrio químico.

Oito alunos declararam que, através da realização da actividade laboratorial, passaram a reconhecer que no estado de equilíbrio químico não ocorre o esgotamento de nenhum reagente.

Quatro alunos declararam que passaram a ser capazes de identificar uma situação de equilíbrio químico através da manutenção de propriedades macroscópicas.

Com a actividade laboratorial os alunos consideraram que compreenderam...	Nº de respostas (N=11)	Exemplos de respostas dos alunos
que no estado de equilíbrio químico ocorrem ambas as reacções.	9 (A1, A2, A4, A5, A6, A7, A8, A10, A11)	A11: “Após o comentário inicial e com a exploração de alguns aspectos, entendi e percebi que a nível submicroscópico ocorrem ambas as reacções de forma ao equilíbrio ser mantido.”
que no estado de equilíbrio químico os reagentes não acabam.	8 (A1, A4, A5, A6, A7, A8, A10, A11)	A1: “A minha noção de equilíbrio era totalmente ridícula, pois no início menciono que os reagentes gastam-se todos. Acho que já tenho os conceitos básicos, que no equilíbrio não acabam os reagentes(...).”
que no estado de equilíbrio químico as propriedades macroscópicas do sistema mantêm-se constantes.	4 (A5, A6, A7, A10)	A6: “... compreendi que no equilíbrio as características macroscópicas se devem manter.”
que no estado de equilíbrio químico as concentrações de reagentes e produtos da reacção não são iguais mas constantes.	2 (A2, A8)	A2: “Tinha uma ideia errada quanto às concentrações de reagentes e produtos após o equilíbrio, pois estas não são iguais mas sim constantes.”
...o efeito da adição de reagentes ao sistema em equilíbrio químico e que se “pode retirar reagentes”.	1 (A9)	A9: “Basicamente acho que a teoria se mantém a mesma, embora no início não possuísse a noção do que aconteceria se adicionássemos reagentes e nem sequer punha a hipótese de os poder retirar.”
Não responde.	1 (A3)	-
Total	24	

Quadro 4.10 – Desenvolvimento conceptual identificada pelos alunos resultante da realização da actividade laboratorial.

Dois alunos afirmaram que em consequência da actividade laboratorial, haviam compreendido que no estado de equilíbrio químico as concentrações se mantêm constantes e não iguais entre si, tal como pensavam inicialmente.

Um aluno afirmou que o trabalho laboratorial lhe havia permitido compreender o efeito da adição de “reagentes” ao sistema em equilíbrio químico.

Questão 7: Esta questão tinha como finalidade identificar as evidências experimentais que os alunos consideraram mais significativas na clarificação das suas ideias.

Relativamente ao reconhecimento do carácter incompleto da transformação associada ao estado de equilíbrio químico, as evidências experimentais clarificadores apresentadas pelos alunos encontram-se no quadro 4.11.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=7)	Exemplos de respostas os alunos
Juntando qualquer dos reagentes forma-se mais complexo.	2 (A1, A5)	A5: “ Prova-se também que a reacção é incompleta, porque juntando quer mais um ou outro reagente, este reage com o outro já existente em solução (...) o que indica a presença dos reagentes iniciais na solução.”
Formação de precipitados AgSCN e Fe(OH) ₃ .	3 (A6, A7, A10)	A7 : “Ao ter-se formado Fe(OH) ₃ e AgSCN prova-se que os reagentes não acabam.”
Verificação de existência de reagentes no equilíbrio.	2 (A4,A8)	A4 : “O ter-se verificado que ainda existiam Fe(III) e SCN ⁻ quando se atingia o equilíbrio.”
Total	7	

Quadro 4.11 – Evidências experimentais clarificadoras do carácter incompleto da transformação associada ao estado de equilíbrio químico.

Três alunos consideraram como mais significativa a formação de precipitados em que intervêm as espécies reagentes. Dois alunos apontaram o aumento da concentração de complexo em consequência da adição de qualquer dos reagentes.

Dois alunos, indicaram genericamente a verificação de existência de reagentes no sistema.

As evidências experimentais indicadas pelos alunos como clarificadoras do carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico apresentam-se no Quadro 4.12.

Quatro alunos apontaram a diminuição da intensidade da cor da solução como evidência experimental clarificadora do dinamismo do equilíbrio químico, já que indicava que a reacção inversa ocorria.

Um aluno (A2) referiu-se aos “deslocamentos do equilíbrio” como clarificadores do dinamismo do equilíbrio químico.

As evidências experimentais focadas pelos alunos coincidiram com as que tinham sido consideradas como capazes de ajudar ao desenvolvimento conceptual dos alunos.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=5)	Exemplos de respostas dos alunos
Diminuição da intensidade da cor da solução o que mostra que a reacção inversa ocorre.	4 (A6, A9, A10, A11)	A6: “ A diminuição da intensidade da cor da solução mostrou que a reacção inversa ocorre, provando o carácter dinâmico do equilíbrio.”
Ocorrência de “deslocamentos do equilíbrio”.	1 (A2)	A2: “Todas as deduções feitas ao longo do trabalho me ajudaram a clarificar estes aspectos. Especialmente penso que os deslocamentos me permitiram facilmente perceber o dinamismo do equilíbrio químico.”
Total	5	

Quadro 4.12 - Evidências experimentais clarificadoras do carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

4.1.2 Fase II - Estudo quantitativo do equilíbrio de complexação



Nesta fase procedeu-se ao estudo do equilíbrio de complexação do ponto de vista quantitativo tendo-se abordado os seguintes aspectos:

- determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação; e
- alteração da composição do sistema por adição do reagente e verificação da constância da constante de equilíbrio.

Os resultados vão ser apresentados com o procedimento experimental.

4.1.2.1 Parte A – Determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação

Nesta parte procedeu-se à determinação experimental do valor da constante de equilíbrio da reacção em estudo. Para tal determinou-se a composição de quatro sistemas diferentes, quando neles se estabeleceu o estado de equilíbrio em estudo e determinou-se o valor da constante de equilíbrio associado a cada um deles. Finalmente foi tomado como valor da constante de equilíbrio para a reacção em estudo, à temperatura de trabalho, a média dos valores obtidos.

a) Obtenção de quatro sistemas em equilíbrio químico de diferentes composições

Os alunos prepararam os quatro sistemas e eram questionados acerca do estabelecimento dos diversos equilíbrios (questões 1 e 2, secção IIIA), da existência de reagentes e produtos nos sistemas (questão 3, secção IIIA) e da eventual existência de relação entre as concentrações das espécies no estado de equilíbrio químico (questões 4 e 5, secção IIIA).

Todos os alunos identificaram o complexo produzido como o responsável pela cor da solução.

Os alunos foram unânimes em afirmar que o estado de equilíbrio se tinha estabelecido em todos os sistemas porque a intensidade da cor da solução era constante.

Exemplo

Aluno 1 : “Sim (o sistema está em equilíbrio) a cor não muda.”

Este resultado constitui uma evolução para alguns alunos (A6, A7 e A10) que colocados perante uma questão semelhante na Fase I, não foram capazes de concluir se o estado de equilíbrio se tinha ou não estabelecido.

Todos os alunos referiram a existência em solução das três espécies envolvidas na reacção.

Exemplo

Aluno 1 : “ (As espécies presentes são) Fe^{3+} SCN^- e $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.”

Estes resultados mostram uma evolução para a maioria dos alunos ao reconhecerem a coexistência de reagentes e produtos de reacção, admitindo o carácter incompleto da transformação que ocorria no sistema.

Acerca da eventual existência de relação entre as concentrações das várias espécies nos diferentes estados de equilíbrio, as respostas dos alunos foram categorizadas e os resultados obtidos apresentam-se no quadro 4.13.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplos de respostas dos alunos
No estado de equilíbrio químico... existirá uma relação constante entre as concentrações de reagentes e produtos.	1 (A2)	A2: “ Penso que sim, penso que existe uma relação constante entre as concentrações de produtos e reagentes mas não me recordo com rigor dessa relação.”
as concentrações de reagentes serão iguais em cada sistema em equilíbrio químico.	3 (A6, A7, A10)	A10: “ Sim, as concentrações de reagentes são iguais entre si mas diferentes nas restantes (várias) soluções.”
as concentrações do produto é diferente nos vários sistemas em equilíbrio químico.	1 (A5)	A5: “A concentração dos produtos é diferente (nas várias soluções) pela cor apresentada.”
Não conhece nenhuma relação.	6	A3: “Não conheço nenhuma.”
Total	11	

Quadro 4.13 – Relação entre as concentrações das espécies num sistema em equilíbrio químico.

Um aluno (A2) afirma saber que existe uma relação constante entre as concentrações de reagentes e produtos, não sendo capaz de esclarecer qual. Note-se que este aluno na Fase I tinha afirmado que admitia a igualdade de concentrações de reagentes e produtos no estado de equilíbrio químico, tendo posteriormente passado a considerar a constância dessas concentrações no estado de equilíbrio químico.

Três alunos (A6,A7, A10) admitiram que em cada sistema em equilíbrio, as concentrações de reagentes eram iguais.

Um aluno (A1) não definindo eventuais relações entre as concentrações das espécies em cada sistema, concluiu no entanto que o complexo apresentava diferentes concentrações nos diferentes sistemas, já que apresentavam diferentes intensidades de cor.

Seis alunos afirmaram desconhecer de que forma se relacionam as concentrações das várias espécies no sistema.

b) Medição da absorvância e da temperatura de cada sistema e cálculo da composição dos vários sistemas em equilíbrio químico

Os alunos mediram espectrofotometricamente a absorvância das diferentes soluções bem como a temperatura dos vários sistemas (secção IIIB). Em seguida determinaram as diversas concentrações do complexo através dos valores de absorvância medidos e da recta de calibração do complexo (1, secção IV). A partir da composição inicial do sistema e da concentração do complexo obtida calcularam a composição dos diferentes sistemas em equilíbrio químico (2, secção IV).

Todos os alunos efectuaram as medições referidas e cálculos propostos. A dificuldade que surgiu com maior frequência na determinação das diferentes composições, prendeu-se com a necessidade de realizar o cálculo correspondente à concentração dos reagentes no “momento inicial” em que era necessário ter em consideração a diluição das soluções de reagentes na preparação de cada um dos sistemas.

c) Cálculo da constante de equilíbrio

Os alunos foram questionados sobre se conseguiam encontrar alguma relação entre as concentrações de reagentes e produtos (questão 1, secção V) e após apresentação da expressão da constante de equilíbrio, determinaram o seu valor para cada um dos sistemas (questões 3 e 4, secção V).

Os alunos foram unânimes em afirmar que não identificavam qualquer regularidade nos valores de concentração calculados, inclusive os três alunos que tinham previsto a existência de igualdade entre as concentrações de reagentes em cada sistema. Esta tarefa, podendo parecer redundante, tendo em consideração que se sabe a priori que os alunos não serão capazes de identificar qualquer regularidade, é útil pelo conflito conceptual que provoca nos alunos que admitem a existência de alguma relação privilegiada. Por outro lado, permite

introduzir a constante de equilíbrio como a grandeza que de facto estabelece a relação entre essas mesmas concentrações, aparentemente sem relação.

Todos os alunos escreveram a expressão da constante de equilíbrio para a reacção em estudo, após a apresentação da expressão genérica da constante de equilíbrio.

Todos os alunos determinaram o valor da constante de equilíbrio para cada um dos sistemas em estudo.

Os valores apresentados por cada um dos grupos de trabalho são apresentados no quadro 4.14.

	Grupos			
	1	2	3	4
Equilíbrio	Kc	Kc	Kc	Kc
1	$4,3 \times 10^2$	$3,7 \times 10^2$	$3,5 \times 10^2$	$3,8 \times 10^2$
2	$4,3 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$	$3,4 \times 10^2$	$2,7 \times 10^2$
3	$4,3 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$	$3,6 \times 10^2$	$3,6 \times 10^2$
4	$4,2 \times 10^2$	$4,0 \times 10^2$	$3,7 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$

Quadro 4.14 – Valores da constante de equilíbrio da reacção de formação do complexo tiocianoferro (III) determinados pelos alunos para os quatro sistemas desenvolvidos.

No diálogo estabelecido entre os alunos e o professor analisaram-se os resultados obtidos, no sentido de esclarecer se os valores obtidos poderiam ou não traduzir uma mesma grandeza. O professor /investigador chamou a atenção dos alunos para o facto dos resultados serem bastante próximos, tendo em vista que se tratava de uma determinação experimental, e que só se havia realizado um único ensaio. Os alunos concordaram que a pequena dispersão dos resultados devia traduzir que os valores encontrados correspondiam de facto a uma grandeza comum aos vários sistemas em equilíbrio químico - a constante de equilíbrio – para a qual se tomaria a média dos valores encontrados. No caso do grupo 4, os alunos rejeitaram para o cálculo da média dos resultados obtidos, o valor de Kc associado ao segundo sistema ($2,7 \times 10^2$) por diferir significativamente dos restantes.

Os valores obtidos individualmente por cada grupo são de facto aceitáveis como representativos duma mesma grandeza, Kc, à temperatura de trabalho, tendo em consideração o desvio médio associado a essas determinações que se apresentam no quadro 4.15.

Grupos			
1	2	3	4
d.m.	d.m.	d.m.	d.m.
0,023	0,077	0,11	0,079

Quadro 4.15 – Desvio médio dos valores experimentais de Kc em cada sistema, obtidos pelos diversos grupos.

Os alunos procederam ao cálculo do valor médio dos valores da constante de equilíbrio obtidos para ser tomado como valor da constante de equilíbrio. Os valores médios calculados por cada um dos grupos de trabalho apresentam-se no quadro 4.16:

Grupos			
1	2	3	4
Kc médio	Kc médio	Kc médio	Kc médio
$4,3 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$	$3,5 \times 10^2$	$3,8 \times 10^2$

Quadro 4.16 – Médias dos valores da constante de equilíbrio da reacção de formação do complexo tiocianoferro (III).

A comparação dos diferentes valores médios entre si não é no entanto tão satisfatória, verificando-se alguma dispersão nos resultados. Tendo em consideração que na preparação dos vários sistemas utilizados para a determinação do valor da constante de equilíbrio, todos os grupos utilizaram as mesmas soluções-mãe e que as determinações foram realizados no mesmo dia, não podendo por isso ter ocorrido uma significativa alteração de temperatura, as diferenças registadas só podem ser interpretadas como resultando de erros sistemáticos associados à preparação dos diferentes sistemas.

d) Cálculo da composição do sistema em equilíbrio utilizando a constante de equilíbrio

A partir da indicação das concentrações de catião ferro (III) e de anião tiocianato num sistema, era pedido aos alunos que identificassem a relação que existiria entre as concentrações de todas as espécies quando se atingisse o estado de equilíbrio químico (questão 5) bem como o cálculo dessas concentrações (questão 6).

Todos os alunos afirmaram que a composição do sistema, quando o estado de equilíbrio se estabelecesse, seria tal que as concentrações satisfizessem a constante de equilíbrio.

Exemplo

Aluno 9 : “ A relação que existirá é obedecerem a K.”

Os valores das concentrações das várias espécies em equilíbrio químico calculados pelos alunos, usando cada grupo o valor da constante de equilíbrio determinado anteriormente, apresentam-se no quadro 4.17.

	Grupos			
	1	2	3	4
Espécie	Conc./ mol.dm ⁻³	Conc./ mol.dm ⁻³	Conc./ mol.dm ⁻³	Conc./ mol.dm ⁻³
[Fe ³⁺]	1,7x10 ⁻³	1,8x10 ⁻³	1,9x10 ⁻³	1,8x10 ⁻³
[SCN ⁻]	1,2x10 ⁻²	1,2x10 ⁻²	1,2x10 ⁻²	1,2x10 ⁻²
[[FeSCN] ²⁺]	8,3x10 ⁻³	8,2x10 ⁻³	8,1x10 ⁻³	8,2x10 ⁻³

Quadro 4.17 – Cálculo da composição de um sistema no estado de equilíbrio químico.

Todos os alunos fizeram os cálculos sem dificuldade e todos consideraram que em qualquer novo estado de equilíbrio as concentrações seriam tais que obedeceriam à constante de equilíbrio.

Exemplo

Aluno 5 : “Relacionam-se (as concentrações) através de Kc. Em todos os equilíbrios as concentrações têm que satisfazer Kc.”

e) Planeamento de experiência para verificar a constância de K_c por adição de um reagente.

As propostas de trabalho sugeridas pelos alunos apresentam-se no quadro 4.18.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)	Exemplos de respostas dos alunos
Alterar a concentração de reagentes e determinar K_c a partir da medição da absorvância da solução.	9	A1: “ Fazer uma experiência em que se mude a concentração dos reagentes e se meça a Abs. e calcule K_c .”
Prever as concentrações em equilíbrio através de K_c para um sistema e comparar com os valores dessas concentrações obtidos experimentalmente por medição da absorvância da solução.	2 (A2,A8)	A8: “Fazer uma previsão das concentrações de equilíbrio de uma solução através da relação de K_c e verificar experimentalmente através da medição de Abs., etc., se essas concentrações de equilíbrio se verificavam.”
Total	11	

Quadro 4.18 - Propostas de actividade sugeridas pelos alunos para investigar a obediência do composição do sistema, no novo estado de equilíbrio, a K_c .

Nove alunos apresentaram uma proposta em que a linha de acção consistia em alterar a concentração de uma das espécies reagentes e determinar a constante de equilíbrio.

Como forma de alterar a concentração do reagente, três desses alunos sugeriram adicionar nitrato de ferro (III) sólido e outros três propuseram a adição de solução aquosa (inicial) de reagente.

A discussão destas propostas foi conduzida de forma a focar a necessidade de conhecer com rigor a forma como era modificada a composição do sistema por adição de reagente.

No caso da adição de reagente sólido os alunos sugeriram que se procedesse à adição de uma massa, rigorosamente medida, desse reagente. Foi focado pelo professor/investigador que essa solução implicaria massas extremamente pequenas o que não era viável.

No caso da adição de solução aquosa de reagente, os alunos sugeriram a medição de um volume rigoroso dessa solução. Questionados quanto ao volume de solução a utilizar e quanto à sua concentração, os alunos consideraram adequada a utilização das soluções a partir das quais se tinham preparado os sistemas anteriormente utilizados e propuseram a adição de um volume de 1 a 5 mL. O professor/investigador lembrou os alunos que esse

procedimento, embora exequível, apresentava o inconveniente de alterar não só a concentração da espécie adicionada, mas também a de todos os outros componentes, o que contrariava a hipótese inicial de trabalho em que se alteraria unicamente a concentração duma espécie. Para resolver o problema o professor/investigador sugeriu a utilização de um reduzido volume de solução, cuja adição não alterasse o volume total do sistema, tendo alguns alunos sugerido a utilização de uma solução mais concentrada.

Dois alunos apresentaram uma proposta que consistia em determinar o valor da constante de equilíbrio, o que não dava resposta à questão originalmente colocada.

4.1.2.2 Parte B – Alteração da composição do sistema e constante de equilíbrio

Nesta parte alterou-se a composição do sistema por adição de reagente. Em seguida procedeu-se à determinação do valor da constante de equilíbrio no novo estado de equilíbrio. Pretendia-se que os alunos concluíssem que a constante de equilíbrio se tinha mantido constante. Para tal procedeu-se à adição de um volume rigoroso de solução padrão de anião tiocianato a um sistema em equilíbrio químico, de volume e composição conhecidos. Este procedimento experimental seguiu globalmente a proposta apresentada pela maioria dos alunos.

Em seguida os alunos determinaram experimentalmente, a partir da medição da absorvância da solução, a concentração do complexo e a composição do sistema no novo estado de equilíbrio químico estabelecido após perturbação de um estado de equilíbrio inicial, por adição de tiocianato de potássio.

Calcularam então o valor da constante de equilíbrio associada ao novo estado de equilíbrio químico, a partir da composição do sistema.

Os resultados obtidos por cada um dos grupos de trabalho para as constantes de equilíbrio no estado inicial e no novo estado de equilíbrio químico, apresentam-se no quadro 4.19.

	Grupo1	Grupo2	Grupo3	Grupo4
	Kc	Kc	Kc	Kc
Novo estado de equilíbrio	$4,4 \times 10^2$	$3,7 \times 10^2$	$3,7 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$
Estado de equilíbrio inicial	$4,3 \times 10^2$	$3,9 \times 10^2$	$3,5 \times 10^2$	$3,8 \times 10^2$

Quadro 4.19 – Valores experimentais para a constante de equilíbrio.

Todos os alunos consideraram que a hipótese formulada tinha confirmação nos resultados obtidos já que os valores obtidos para a constante de equilíbrio eram próximos dos valores encontrados inicialmente.

Exemplo

Aluno 11: “ Os valores para as duas constantes de equilíbrio são muito próximas provando o que se pretendia demonstrar, que as concentrações obedecem a K_c .”

De facto a diferença entre os valores das constantes de equilíbrio são pequenas, como se pode observar no quadro 4.20, através do calculo de $\Delta K_c/K_{ci}$:

Grupo1	Grupo2	Grupo3	Grupo4
$\Delta K_c/K_{ci}$	$\Delta K_c/K_{ci}$	$\Delta K_c/K_{ci}$	$\Delta K_c/K_{ci}$
0,023	0,051	0,057	0,026

Quadro 4.20 – Diferença relativa entre o valor de K_c para o estado de equilíbrio inicial e o novo estado de equilíbrio.

4.1.3 Fase III – Estudo da dependência de K_c relativamente à temperatura

Nesta Fase procedeu-se ao estudo do efeito da alteração da temperatura do sistema sobre a sua composição e foram analisadas as consequências das alterações produzidas a nível do valor da constante de equilíbrio. Promoveu-se também a inter-relação entre os efeitos observados no sistema por alteração da temperatura e as previsões resultantes da aplicação do Princípio de Le Chatelier. Para isso os alunos prepararam três sistemas de igual composição. Arrefeceram um dos sistemas e observaram o aumento da intensidade da cor da solução relativamente ao sistema inicial. Aqueceram outro sistema e observaram a diminuição da intensidade da cor da solução.

Todos os alunos concluíram que a diminuição da temperatura do sistema produzia um aumento da concentração de complexo e a diminuição da concentração de reagentes e que o aumento da temperatura do sistema conduzia à diminuição da concentração de complexo e ao aumento da concentração de reagentes (questões 1 e 2).

Os alunos consideraram que a mudança da temperatura do sistema afectava globalmente a composição do sistema.

A verificação de que as alterações produzidas no sistema por variação de temperatura permaneciam no tempo, enquanto o sistema se mantivesse à nova temperatura, permitiu a um aluno (A8), alterar a ideia que tinha relativamente à relação entre temperatura e constante de equilíbrio. Este aluno havia manifestado, antes da realização do trabalho, que considerava que a variação da temperatura não teria influência sobre o valor da constante de equilíbrio. Assim, quando se promoveu a variação da temperatura do sistema, com visível alteração da sua composição, o professor/investigador questionou-o acerca das consequências sobre o valor da constante de equilíbrio. Na sua resposta o aluno afirmou que as consequências seriam nulas, uma vez que o sistema modificaria novamente a sua composição, opondo-se agora à modificação das concentrações, retomando a sua composição inicial, sem qualquer efeito sobre o valor da constante de equilíbrio.

Com o decorrer da actividade o aluno verificou que a alteração da composição do sistema tinha carácter permanente, logo a constante de equilíbrio teria que variar.

A ideia apresentada por este aluno segundo a qual a primeira alteração induziria uma segunda geração do fenómeno, encontra-se identificada na literatura (Berquist & Heikkinen, 1990) e classificada como traduzindo um comportamento pendular do equilíbrio químico.

Todos os alunos declararam que a constante de equilíbrio assumiria diferentes valores nos três sistemas, apresentando como justificação o facto de terem ocorrido alterações de concentrações dos componentes do sistema (questão 3).

Exemplo

Aluno 11 : “ A temperatura aumentando ou diminuindo causa uma alteração nas concentrações, logo a constante de equilíbrio será diferente.”

Este resultado é particularmente significativo no caso do aluno (A8) que considerava que o valor da constante de equilíbrio não era alterado pela variação da temperatura.

Todos os alunos concluíram que a constante de equilíbrio apresentava uma relação inversa à da temperatura. (questão 4).

Exemplo:

Aluno 4 : “ A constante de equilíbrio diminui quando a temperatura aumenta.”

O reconhecimento de que o valor da constante de equilíbrio apresentava uma relação inversa com a variação da temperatura, terá sido especialmente importante para dois alunos,

(A1 e A6) que, em diálogo com o professor tinham manifestado a ideia de que a constante de equilíbrio aumentava quando a temperatura aumentava.

Esta ideia pode estar relacionada com a dificuldade em distinguir extensão de reacção e velocidade de reacção, já que os alunos têm a percepção de que o aumento da temperatura constitui um processo para aumentar a velocidade da reacção (Camacho & Good, 1989).

Todos os alunos afirmaram que a forma como a composição do sistema fora alterada por variação da temperatura, estava em conformidade com as previsões resultantes da aplicação do Princípio de Le Chatelier, pelo que pela aplicação desse Princípio se poderia deduzir a forma como a constante de equilíbrio seria afectada pela variação da temperatura (questão 5).

Exemplo

Aluno 5 : “Como há libertação de energia , o aumento da temperatura vai deslocar o equilíbrio no sentido dos reagentes, aumentando a sua concentração e diminuindo a dos produtos de forma a restabelecer o equilíbrio. Assim K_c diminui com o aumento da temperatura.”

Questionados sobre se podiam prever o efeito sobre a constante de equilíbrio da alteração da temperatura em reacções endotérmicas, a partir das alterações da composição do sistema previstas pelo Princípio de Le Chatelier (questão 6), todos os alunos concluíram por aplicação do Princípio de Le Chatelier, que a composição do sistema seria alterada, o que implicaria a alteração do valor da constante de equilíbrio. Quanto à forma dessa variação, todos consideraram que a constante de equilíbrio variaria de forma directa com a temperatura.

Exemplo

Aluno 11: “Com o aumento da temperatura o deslocamento irá ser no sentido directo, diminuindo a concentração de reagentes e aumentando a concentração de produtos e logo os valores da constante (de equilíbrio).”

Exemplo

Aluno 6 : “ O sistema reage, contrariando as variações de temperatura. O equilíbrio desloca-se no sentido directo ou inverso promovendo a variação da concentração de reagentes e produtos:

Nas reacções exotérmicas se a temperatura aumente a constante de equilíbrio diminui, e, se temperatura diminui a constante de equilíbrio aumenta

Nas reacções endotérmicas, se a temperatura aumenta, a constante de equilíbrio aumenta, e, se a temperatura diminui a constante de equilíbrio diminui.”

4.2 Avaliação Final

Os resultados vão ser apresentado para cada uma das fases desta avaliação.

4.2.1 Fase I – Resolução de problemas envolvendo cálculo de composições de sistemas em equilíbrio químico

As resoluções dos alunos foram analisadas a partir dos passos considerados fundamentais para a sua resolução com sucesso (Anexo 8).

a) Problema 1

Os resultados relativamente ao primeiro problema, são apresentados no quadro 4.21 em função do grau de consecução da tarefa pedida:

Grau de consecução do cálculo	Alunos do estudo (N = 26)		Alunos que não participaram no estudo (N = 37)	
	N	%	N	%
O aluno ...				
não realiza qualquer tarefa significativa.	2	7,7	9	24,3
resolve parcialmente o problema.	3	11,5	8	21,6
resolve integralmente o problema.	21	80,8	20	54,1
Total	26	100	37	100

Quadro 4.21 – Grau de resolução do problema 1.

Por comparação entre os resultados obtidos para os dois grupos de alunos envolvidos na resolução deste primeiro problema, verificou-se que aqueles que participaram no estudo, apresentaram um melhor desempenho do que os restantes. Entre os primeiros, verifica-se que 80,8 % realizam o cálculo integralmente, sem qualquer incorrecção o que só sucedeu com 54,1% dos alunos que não participaram no estudo.

Os erros de resolução apresentados pelos alunos são sintetizados quadro 4.22.

Erros associados à resolução do problema O aluno...	Alunos do estudo (N = 3)	Alunos que não participaram no estudo (N = 9)
1. estabelece relações estequiométricas incorrectas .	3	4
2. considera que no estado de equilíbrio $P(\text{NOCl})=P(\text{NO})$.	-	2
3. considera que a $P(\text{NOCl})$ não é alterada.	-	3
Total	3	9

Quadro 4.22 – Erros de estequiometria associados à resolução do problema 1.

Nos dois grupos de alunos verificou-se ocorrerem erros em resultado de uma deficiente aplicação de cálculo estequiométrico, mas os alunos não pertencentes ao estudo apresentaram dois tipos de erros, não revelados pelos alunos do estudo.

O primeiro tipo de erros associados às relações estequiométricas corresponderam às situações que a seguir se apresentam :

			2 NOCl (g)	\rightleftharpoons	$\text{Cl}_2(\text{g})$	+	$2 \text{ NO}(\text{g})$
Tipo de erro 1a	Variação / atm	- 2x					
Tipo de erro 1b	Variação / atm	- x	+ x		+ x		
Tipo de erro 1c	Variação / atm	- x	+ x		+ 2x		
			+ x ²		X		

A incidência dos tipos de erro apresentados pelos dois grupos de alunos que realizaram a resolução do problema é apresentada no quadro 4.23.

Tipo de erro estequiométrico	Alunos do estudo (N=3)	Alunos não pertencentes ao estudo (N=4)
1 ^a	2	1
1b	1	2
1c	0	1

Quadro 4.23 – Incidência dos erros de estequiometria tipificados nos dois grupos de alunos.

Quanto ao segundo tipo de erro (quadro 4.22) que ocorre somente nos alunos não pertencentes ao estudo, consistiu na admissão de que no estado de equilíbrio as pressões parciais de cloreto de nitrosilo e óxido de azoto (II) são iguais. Este erro pode ter origem na igualdade dos coeficientes estequiométricos das duas espécies, tendo os alunos eventualmente considerado que tal significava a igualdade das suas pressões parciais no estado de equilíbrio.

Um terceiro tipo de erro (quadro 4.22), também só verificado nos alunos não pertencentes ao estudo, consistiu em não considerar que ocorria diminuição da pressão parcial do reagente entre o momento inicial e o estabelecimento do estado de equilíbrio.

Os resultados obtidos mostram que os alunos do estudo apresentaram um melhor desempenho neste problema. Tradicionalmente os alunos são iniciados neste tipo de cálculo fazendo uso de um qualquer sistema em equilíbrio químico, sem qualquer correspondência com um sistema real obtido em laboratório, o que pode levar os alunos a memorizar o algoritmo de resolução. A estratégia utilizada de introdução do cálculo no contexto de uma actividade laboratorial, pode ter ajudado os alunos nessa aprendizagem

b) Problema 2

No quadro 4.24 apresentam-se os resultados da análise das resoluções do problema 2 pelos alunos.

Grau de resolução do problema O aluno ...	Alunos do estudo (N = 24)		Alunos que não participaram no estudo (N = 37)	
	N	%	N	%
não realiza qualquer tarefa significativa.	4	16,7	10	27,1
resolve parcialmente o problema.	7	29,1	12	32,5
resolve integralmente o problema.	13	54,2	15	40,5
TOTAL	24	100	37	100

Quadro 4.24 – Grau de resolução do problema 2.

Quanto ao tipo de cálculo apresentado no problema 2, verifica-se uma maior proximidade entre os resultados obtidos pelos dois grupos de alunos. As resoluções bem sucedidas correspondem a uma percentagens de 54,2%, para os alunos do estudo e de 40,5%

para os restantes. Verificou-se também que 27,1% dos alunos que não participaram no estudo não realizaram qualquer tarefa significativa para a resolução do problema contra 16,7% dos alunos que participaram no estudo.

O grau de consecução do cálculo pelos dois grupos de alunos encontram-se no quadro 4.25, tomando como passos essenciais para a sua resolução, os definidos na proposta de resolução (Anexo 7) e que se listam novamente:

Passo I – Escrita da expressão da constante de equilíbrio.

Passo II – Determinação das concentrações no equilíbrio químico inicial.

Passo III – Cálculo K_c .

Passo IV – Cálculo da composição do sistema no momento da adição de PCl_5

Passo V – Estabelecimento de relações estequiométricas entre as variações das concentrações dos diversos componentes.

Passo VI - Estabelecimento da relação entre as novas concentrações através de K_c .

Passo VII – Cálculo do módulo da variação da concentração

Passo VIII – Cálculo da composição do novo estado de equilíbrio.

Grau de consecução do cálculo	Passo I		Passo II		Passo III		Passo IV	
	N	%	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 24)	15	62,5	17	70,8	15	62,5	14	58,3
Alunos não participantes no estudo (N = 37)	16	43,2	24	64,8	14	37,8	17	45,9

Quadro 4.25 – Grau de consecução da resolução do problema 2.

Grau de consecução do cálculo	Passo V		Passo VI		Passo VII		Passo VIII	
	N	%	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 24)	15	62,5	13	54,2	13	54,2	13	54,2
Alunos não participantes do estudo (N = 37)	19	51,3	15	40,5	15	40,5	15	40,5

Quadro 4.25 (continuação) – Grau de consecução da resolução do problema 2.

Comparativamente com os resultados obtidos para o primeiro problema, verifica-se globalmente uma diminuição da taxa de resoluções bem sucedidas, o que pode estar relacionado com o maior número de passos envolvidos na resolução deste último tipo de questões, aumentando a probabilidade de erro na sua resolução.

Na resolução de problemas envolvendo cálculos do tipo do apresentado nos exames, os alunos do estudo comportaram-se melhor do que os outros alunos da escola.

4.2.2 Fase II - Entrevistas

A apresentação dos resultados obtidos nas entrevista relativos a cada uma das actividades, será apresentada por conteúdos para cada uma das actividades, uma vez que tratando-se duma entrevista semi-estruturada as questões formuladas e a sua sequência variou de aluno para aluno.

4.2.2.1 Actividade 1 - Equilíbrio Homogéneo entre os complexos tetraclorocobaltato (II) e hexaquacobalto (II):

Nesta actividade procedeu-se à reacção entre uma solução não aquosa de tetraclorocobaltato(II) e água, estabelecendo-se um estado de equilíbrio químico no sistema em que ocorre a transformação química representada pela seguinte equação química:



Os aspectos de conteúdo focados foram os seguintes:

- a identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico,
- o carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico;
- o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico;
- a constante de equilíbrio.

Seguidamente, de forma a explorar o efeito da alteração, por acção externa, das condições de um sistema em equilíbrio químico, procedeu-se à adição de solução não aquosa de cloreto de sódio e à diminuição da temperatura do sistema, sendo focados os seguintes aspectos de conteúdo:

- alteração da composição do sistema em equilíbrio – Princípio de Le Chatelier,
- alteração da composição do sistema e constância da constante de equilíbrio,
- dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema.

a) Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico

Todos os alunos foram capazes de identificar o estabelecimento de um estado de equilíbrio, após reacção entre água e uma solução não aquosa de tetraclorocobaltato (II), utilizando como critério a manutenção da intensidade da cor da solução.

Exemplo

Aluno 1

Entrevistador (E): *“Sabe dizer o que aconteceu ?”*

Aluno 1 (A1): *“Formou-se hexaquacobalto(II).”*

E: *“Pode-se dizer que o estado de equilíbrio já foi atingido?”*

A1: *“Acho que sim porque a cor já não está a mudar.”*

Num contexto semelhante ao utilizado nas aulas, todos os alunos foram capazes de identificar o estabelecimento do estado de equilíbrio químico, utilizando um critério macroscópico.

b) Carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico

Todos os alunos afirmaram a existência em solução, quer de reagentes quer de produtos de reacção, confirmando o reconhecimento de que a transformação ocorre de forma incompleta.

Exemplo

Aluno 8

E: *“Neste tubo de ensaio tenho...”*

A8: *“Todas as substâncias em equilíbrio.”*

E: *“Quem são elas?”*

A8: *“O tetraclorocobalto (tetraclorocobaltato(II)), a água, o complexo hexaquacobalto(II) e o cloro (cloreto).”*

c) Carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

Todos os alunos afirmaram que no estado de equilíbrio continuavam a ocorrer as reacções directa e inversa, reconhecendo dessa forma o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

Exemplo

Aluno 6

E: *“A reacção acabou?”*

A6: *“Não, ela nunca acaba porque se é uma reacção de equilíbrio, no estado de equilíbrio ocorre nos dois sentidos e a velocidade de formação dos produtos em reagentes e dos reagentes em produtos é a mesma.”*

d) Constante de equilíbrio

Todos os alunos apresentaram a constante de equilíbrio da reacção como a grandeza que relacionava as concentrações das espécies no estado de equilíbrio, não referindo a existência de outras relações.

Exemplo

Aluno 5

E: *“Podemos afirmar que a reacção já acabou?”*

A5: *“Não, ainda está a ocorrer tal como a reacção inversa.”*

E: *“Existe alguma relação entre as concentrações das espécies?”*

A5: *“Por K_c .”*

e) Alteração da composição do sistema em equilíbrio químico– Princípio de Le Chatelier

Adicionou-se solução não aquosa de cloreto de sódio ao sistema em equilíbrio químico e pretendia-se que os alunos explicassem a mudança de cor observada no sistema.

Todos os alunos reconheceram que em resultado da adição de solução de cloreto de sódio ocorria a alteração da composição do sistema com aumento da concentração de reagente tetraclorocobaltato (II), baseando-se para tal na alteração da cor da solução.

Exemplo

Aluno 6

A6: *“Vai ficar mais azul...se aumenta a concentração de Cl a reacção de equilíbrio dá-se no sentido de gastar...digamos assim ...o Cl (cloreto) devendo estabelecer-se outro equilíbrio, portanto vai-se gastar o que está a mais. Vai formar-se mais CoCl (tetraclorocobaltato (II)).”*

Todos os alunos apresentaram como justificação para a alteração da composição do sistema “a ocorrência da reacção no sentido inverso”.

Exemplo

Aluno 7

A7: *“Então se ao adicionar maior concentração de Cl (cloreto), o equilíbrio vai ter que compensar este aumento de concentração, vai ter de reagir para o lado inverso e vai-se formar mais complexo azul.”*

Os alunos reconheceram que ocorre um aumento da quantidade de reagente à custa do consumo de produtos, no entanto as respostas não evidenciaram o facto de durante todo o processo de alteração da composição do sistema, também a reacção directa continuar a ocorrer.

As justificações apresentadas pelos alunos para a ocorrência da reacção inversa, apresentam-se no quadro 4.26.

Categorias de resposta	Nº de respostas
Aplicação do Princípio de Le Chatelier.	11
A composição tem que verificar novamente o valor da constante de equilíbrio.	1 (A4)
Total	12

Quadro 4.26 – Justificações para a alteração da composição do sistema.

Todos os alunos apresentaram como justificação para a alteração verificada na composição do sistema, o facto dessa alteração conduzir ao consumo de anião cloreto, o qual havia sido adicionado,. Esta ideia de oposição à perturbação introduzida tem por base o Princípio de Le Chatelier.

Exemplo

Aluno 10

A10: “...vai haver um rearranjo do equilíbrio, de forma a alterar aquilo que se introduziu e formando um novo equilíbrio.”

Um aluno (A4) para além de referir o Princípio de Le Chatelier, apresentou também como justificação o facto da alteração produzida ser aquela que conduzia à manutenção do valor da constante de equilíbrio.

Exemplo

Aluno 4

A4: “... tem que manter a constante de equilíbrio...tem que se manter esta relação constante... tem que reagir ao contrário .”

Sendo ambas as respostas válidas, e possuindo os alunos conhecimentos que lhes permitiam a formulação de qualquer delas, é de notar a preferência dos alunos pela resposta de carácter qualitativo, fazendo apelo ao Princípio de Le Chatelier.

Todos os alunos reconheceram que um novo estado de equilíbrio era estabelecido.

Exemplo

Aluno 3

A3: “Se adicionasse mais Cl foi deslocar o equilíbrio para aqui (aponta os reagentes na equação química)... há mais produtos logo o equilíbrio desloca-se para formar mais reagentes até atingir outra vez o equilíbrio.”

Este resultado constitui um evolução dos conceitos dos alunos, uma vez que durante a Fase I, a maioria dos alunos não sabia dizer se após a alteração da composição de equilíbrio, o sistema voltava ou não a estar em equilíbrio químico.

Dez alunos consideraram que no novo estado de equilíbrio, a constante de equilíbrio assumia o mesmo valor que no estado de equilíbrio inicial.

Exemplo

Aluno 4

E: “Neste novo equilíbrio, se substituir as concentrações na expressão da constante de equilíbrio obtém-se o mesmo valor (do equilíbrio inicial) ou dá um valor diferente ?”

A4: “Vai dar o mesmo valor.”

Só um aluno considerou que a alteração da composição do sistema em equilíbrio químico, alterava o valor da constante de equilíbrio.

Exemplo

Aluno 8

A8: *“Aumentou a concentração daqui (apontando na equação química o anião cloreto) o equilíbrio deslocou-se no sentido inverso para gastar o cloro (cloreto).”*

E: *“... e agora as espécies que estão aqui dentro...quais são?”*

A8: *“As mesmas...”*

E: *“E a constante de equilíbrio é a mesma que há bocadinho (situação inicial)? Ou é outra?”*

A8: *“É outra, porque é outra reacção...outro equilíbrio.”*

Hackling & Garnett (1986) e Voska & Heikkinen (2000) apresentam esta concepção como persistente. Uma razão para que a maioria dos alunos não apresente esta ideia pode dever-se ao facto de os alunos, não só terem discutido com alguma profundidade essa situação, como terem verificado experimentalmente esse facto.

Estes resultados parecem indicar que a actividade laboratorial e a discussão de evidências experimentais pode estar na origem da maioria dos alunos considerar que a alteração da composição não altera o valor da constante de equilíbrio.

f) Dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema

Pretendia-se que os alunos interpretassem a mudança de cor verificada no sistema em resultado do seu arrefecimento.

Todos os alunos reconheceram a alteração da composição do sistema e que essa alteração resultava da ocorrência da reacção no sentido directo.

Exemplo

Aluno 7

E: *“Porque está (o conteúdo do tubo) mais claro?”*

A7: *“Porque está a aumentar a concentração deste complexo (hexaquacobalto (II)).”*

E: *“Porquê?”*

A7: *“Porque a temperatura diminuiu...reagiu para este lado...talvez a reacção seja exotérmica...acho eu...se diminui a temperatura vai reagir para este lado.”*

Embora os alunos indicassem como era alterada a composição do sistema, ao referirem que ia ocorrer a reacção no sentido directo, parece não estarem a considerar que

ambas as reacções estão sempre a ter lugar. A resposta parece indicar que só após a alteração da temperatura do sistema começa a ocorrer a reacção directa até se estabelecer novo estado de equilíbrio (a reacção inversa não teve lugar).

As razões apresentadas pelos alunos para a ocorrência da reacção directa foram categorizadas e as categorias de resposta apresentam-se no quadro 4.27.

Categorias de respostas	Nº de respostas
Aplicação do Princípio de Le Chatelier .	9
Para que a composição do sistema satisfaça Kc.	2 (A5, A8)
Total	11

Quadro 4.27 – Explicação para a alteração da composição do sistema por diminuição da temperatura.

Nove alunos apresentaram como justificação para a forma como evoluiu a composição do sistema, o facto de assim ser contrariado o aumento de temperatura exteriormente imposto.

Exemplo

Aluno 6

A6: *“O equilíbrio deslocou-se no sentido directo e portanto... no sentido directo... no sentido de formar mais calor para compensar a diminuição de temperatura...portanto é exotérmica. Acho que sim.”*

Esta justificação baseia-se no princípio de oposição que é postulado no Princípio de Le Chatelier.

Dois alunos (A5 e A8) apresentaram como justificação para a alteração verificada, o facto de ter ocorrido a modificação do valor da constante de equilíbrio, obrigando à alteração da composição do sistema.

Exemplo

Aluno 8

A8: *“O Kc mudou por causa da temperatura ter mudado também, porque está dependente.”*

E: *“Kc mudou e mudou a composição do sistema?”*

A8: *“Sim.”*

E: *“E de que forma é que alterou ?”*

A8: *“O equilíbrio deslocou-se no sentido directo, a cor passou de azul para cor de rosa.”*

E: *“Pode-me dizer se a constante aumentou ou diminuiu? O arrefecimento provocou um aumento ou diminuição da constante?”*

A8: *“É inversa, por isso aumenta... as concentrações têm que se adaptar à nova constante de equilíbrio.”*

Um raciocínio baseado no Princípio de Le Chatelier constituiu a justificação mais comum entre os alunos, já que só dois deles raciocinaram em termos de Lei de Acção das Massas.

Todos os alunos reconheceram que um novo estado de equilíbrio era estabelecido.

Exemplo

Aluno 9

E: *“O sistema neste momento pode-se dizer que está em equilíbrio?”*

A9: *“Está outra vez em equilíbrio...depois do deslocamento atinge outra vez o equilíbrio...”*

As ideias dos alunos relativamente ao efeito da variação da temperatura sobre o valor da constante de equilíbrio, foram categorizadas e as categorias de resposta apresentam-se no quadro 4.28.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)
A variação da temperatura do sistema ... altera o valor da constante de equilíbrio.	10
não altera o valor da constante de equilíbrio.	1 (A7)
Total	11

Quadro 4.28 – Alteração da temperatura do sistema e constante de equilíbrio.

Dez alunos consideraram que o valor da constante de equilíbrio era alterado devido ao do arrefecimento do sistema.

Exemplo

Aluno 6

E: *“A nível de constante de equilíbrio... permanece o valor do equilíbrio inicial ou muda ?”*

A6: *“A constante de equilíbrio varia com a temperatura...deixe-me ver... no frio a concentração deste (complexo tetraclorocobaltato (II)) diminui portanto a constante vai ser maior.”*

Estes alunos consideraram que a constante de equilíbrio aumentava a partir da observação da variação da cor da solução e portanto da composição do sistema.

Exemplo

Aluno 11

E: *“A constante de equilíbrio tem o mesmo valor à temperatura ambiente e a frio?”*

A11: *“Eu acho que não...neste caso (a frio) ela (a solução) é mais rosa, há uma maior concentração de produtos de reacção e uma menor concentração de reagentes, logo parece-me que a constante vai aumentar.”*

Só um aluno (A7) considerou que o valor da constante de equilíbrio não era alterado. Voska & Heikkinen (2000), referem esta concepção alternativa como de grande incidência.

Exemplo

Aluno 7

E: *“Se substituir as concentrações na expressão da constante de equilíbrio, volto a obter o mesmo valor para a constante de equilíbrio ou outro valor?”*

A7: *“Volto a obter o mesmo.”*

E: *“... novamente o mesmo valor a esta temperatura. É isso?”*

A7: (O aluno acena que sim)

E: *“...nós temos alguma maneira de alterar o valor da constante de equilíbrio?”*

A7: *“Não sei, acho que não, se é um equilíbrio é suposto ter uma constante...chama-se constante porque e sempre igual.”*

A observação dos efeitos permanentes da variação da temperatura sobre a composição do sistema pode ser responsável pelo facto de a maioria dos alunos considerar que a constante de equilíbrio varia com a temperatura

Todos os alunos consideraram que a reacção era exotérmica.

Dez alunos, deduziram a energética da reacção utilizando um baseado no Princípio de Le Chatelier. Esses alunos consideraram que a modificação da composição do sistema era tendente a contrariar a diminuição da temperatura. Como verificaram ocorrer o aumento da concentração de complexo concluíram que a reacção era exotérmica.

Exemplo:

Aluno 6

A6: *“A concentração deste complexo (tetraclorocobaltato (II)) diminuiu.”*

E: *“E diminuiu porquê?”*

A6: *“Porque o equilíbrio se deslocou no sentido directo e portanto...no sentido directo...no sentido de formar mais calor...portanto é exotérmica. Acho que sim.”*

Um aluno (A5) memorizou a relação entre a energética da reacção e a forma como a constante de equilíbrio era afectada pela diminuição da temperatura.

Exemplo

Aluno 5

A5: “Diminuí a temperatura, há um deslocamento do equilíbrio no sentido directo, há produção de mais complexo haxaquocobalto (II).”

E: “Pode-me dizer se a reacção é endotérmica ou exotérmica?”

A5: “Exotérmica ... se está a diminuir a temperatura ... é como se estivesse a libertar...”

E: “...Está a arrefecer...o sistema ... fica mais cor de rosa e pode concluir que a reacção é exotérmica?”

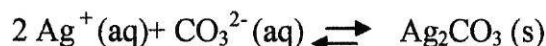
A5: “Primeiro porque sei que quando uma reacção é exotérmica o K_c diminui com (o aumento) da temperatura.”

Estes resultados parecem indicar que os alunos reconheceram a existência de uma dependência entre a forma como é modificada a composição do sistema por variação da temperatura e a energética da reacção. Voska & Heikkinen (2000), referem que este facto é maioritariamente ignorado por alunos após o ensino formal do equilíbrio químico

Mais uma vez a maioria dos alunos utilizou o Princípio de Le Chatelier como forma de prever a forma como a composição do sistema seria afectada.

4.2.2.2 Actividade 2 - Equilíbrio Heterogéneo entre o carbonato de prata (I) e os respectivos iões em solução

Nesta actividade procedeu-se à precipitação do carbonato de prata (I), por reacção entre soluções de catião prata (I) e anião carbonato, e estabeleceu-se um estado de equilíbrio químico no sistema em que ocorre a transformação química representada pela equação química seguinte :



Os aspectos de conteúdo focados foram os seguintes:

- identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico;
- carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico;
- carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico;
- constante de equilíbrio.

Seguidamente de forma a explorar o efeito sobre o estado de equilíbrio químico da alteração da composição do sistema, procedeu-se à adição ao sistema em equilíbrio químico de solução aquosa de nitrato de prata (I) e de solução aquosa de amoníaco.

a) Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico

Todos os alunos afirmaram que o estado de equilíbrio já se havia estabelecido. No quadro 4.29 apresentam-se as categorias de resposta relativas à justificação que os alunos apresentaram para a confirmação de que o estado de equilíbrio se havia estabelecido:

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)
Pode-se afirmar que o estado de equilíbrio já foi estabelecido porque...	
já não se vêm alterações a ocorrer no sistema.	4 (A1, A4, A5, A7)
já não se vê a formação de precipitado.	9 (A2, A3, A4, A6, A7, A8, A9, A10, A11)
Total	13

Quadro 4.29 – Justificações de que o estado de equilíbrio se havia estabelecido.

Quatro alunos (A1, A4, A5, A7) indicaram genericamente a inexistência de alterações visíveis no sistema para afirmar que o estado de equilíbrio se havia estabelecido.

Exemplo

Aluno 5

A5: “Podemos (dizer que o sistema está em equilíbrio) porque já não está nada a mudar na solução (sistema).”

Nove alunos, incluindo dois que também integravam o grupo anterior, referiram a não ocorrência de formação de precipitado.

Exemplo

Aluno 10

A10 : “(Sabe-se que o sistema está em equilíbrio) porque não se vê a formar precipitado”.

Qualquer das categorias de resposta aponta para a inexistência de transformações visíveis a ocorrer no sistema como critério de identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio.

Estes resultados parecem indicar que os alunos passaram a identificar o estabelecimento do estado de equilíbrio pela manutenção das propriedades macroscópicas do sistema, mesmo num contexto distinto do usado na aula. Note-se que durante a Fase I, a maioria dos alunos associava a inexistência de alterações visíveis no sistema ao termo da reacção.

b) Carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico

Todos os alunos reconheceram que a transformação ocorria de forma incompleta, ao afirmarem que todas as espécies estavam presentes no sistema.

Exemplo:

Aluno 4

E: “Qual a composição do sistema ?”

A4: “Tem prata (catião prata), carbonato e carbonato de prata.”

Os alunos denotaram uma evolução significativa já que na Fase I a maioria considerava a transformação completa. Para além disso os alunos foram capazes de usar esses conceitos num contexto distinto daquele em que realizaram a aprendizagem.

c) Carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico

Todos os alunos afirmaram que no estado de equilíbrio tinham lugar ambas as reacções, directa e inversa, reconhecendo o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

Exemplo

Aluno 8

E: “O que se está a passar aqui dentro (no sistema) ?”

A8: “A reacção está a ocorrer no sentido directo, a formar precipitado tem a mesma velocidade que a reacção inversa, portanto forma-se (estabelece-se) o estado de equilíbrio e mantêm-se constantes as concentrações de todos os produtos (espécies).”

Num contexto diverso do utilizado durante a aprendizagem, os alunos reconheceram o dinamismo do estado de equilíbrio químico, que era maioritariamente ignorado pelos alunos, sugerindo mais uma vez a eficácia da estratégia no desenvolvimento conceptual.

d) Constante de equilíbrio

Todos os alunos apresentaram a constante de equilíbrio como a grandeza que relacionava as concentrações das espécies no estado de equilíbrio químico, não considerando existirem quaisquer outras relações.

Exemplo

Aluno 2

E: *“Que espécies é que estão presentes no aqui (no sistema) ?”*

A2: *“Todas...”*

(...)

E: *“Se eu quiser relacionar as concentrações das espécies no equilíbrio, posso fazê-lo?”*

A2: *“Penso que sim... normalmente por uma constante de equilíbrio.”*

Estes resultados mostram uma evolução dos alunos que durante a implementação da actividade haviam considerado a existência de relações predefinidas. Dois alunos (A2, A8), consideraram então que as concentrações de reagentes e produtos eram iguais, e outros três alunos (A6,A7,A10) consideravam serem iguais as concentrações dos reagentes.

e) Alteração da composição de um sistema em equilíbrio químico- Princípio de Le Chatelier

A interpretação pelos alunos do efeito da alteração da composição de equilíbrio nesta actividade, foi realizada com base na exploração dos resultados de duas situações distintas:

- aumento da concentração de reagente do sistema, por adição de solução de catião prata (I), provocando o aumento da quantidade de precipitado carbonato e prata (I) (situação 1);
- diminuição da concentração de reagente, catião prata (I), por adição de solução aquosa de amoníaco, provocando a diminuição da quantidade de precipitado em resultado do seu consumo na reacção lateral de formação do complexo diaminoprata (situação 2).

Todos os alunos, reconheceram que em qualquer das situações apresentadas, ocorria a alteração da composição do sistema.

Quer no caso da adição de solução de nitrato de prata (I), quer no caso da adição de solução de amoníaco, os alunos acompanharam visualmente a alteração registada na composição do sistema, através da perceptível alteração da quantidade de precipitado.

Exemplo (no contexto da situação 1)

Aluno 5

A5: *“Em termos de equilíbrio formou-se mais precipitado.”*

Exemplo (no contexto da situação 2)

Aluno 9

E: *“O que aconteceu?”*

A9: *“Digamos que está a desaparecer sólido.”*

No caso da adição da solução de nitrato de prata (I) ao sistema em equilíbrio químico, perante o aumento da quantidade de precipitado observado, todos os alunos consideraram que tal se devia à “ocorrência da reacção directa”.

Estas respostas não evidenciam contudo que os alunos considerem que durante o processo de modificação da composição do sistema, ambas as reacções têm lugar.

As razões apresentadas pelos alunos para o aumento da quantidade de precipitado, apresentam-se no quadro 4.30.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)
Aplicação do Princípio de Le Chatelier.	9
A composição do sistema tem que satisfazer Kc.	2 (A1,A11)
Total	11

Quadro 4.30 –Justificação para o aumento da quantidade de precipitado por aumento da concentração de reagente.

Nove alunos consideraram que em consequência da adição de solução de nitrato de prata (I) ao sistema se dá o aumento da quantidade de precipitado, porque dessa forma o sistema se opõe à alteração exteriormente introduzida. Esta é uma explicação baseada no Princípio de Le Chatelier

Exemplo:

Aluno 8

A8: *“Aumenta-se a concentração dos reagentes, o equilíbrio desloca-se no sentido directo para compensar isso e portanto vai-se formar mais precipitado.”*

Dois alunos (A1, A11) referem a necessidade de a composição do sistema obedecer ao valor da constante de equilíbrio, fazendo assim uso da Lei de Acção das Massas.

Exemplo

Aluno 11

A11: *“Porque ele (catião prata(I)) vai reagir com o carbonato por causa do próprio equilíbrio... para obedecer à constante de equilíbrio... vai-se formar mais precipitado.”*

No caso da adição de solução aquosa de amoníaco ao sistema em equilíbrio químico, as justificações apresentadas pelos alunos para a diminuição da quantidade de precipitado observada, foram categorizadas e apresentam-se no 4.31.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)
Aplicação do Princípio de Le Chatelier.	8
A composição do sistema tem que satisfazer Kc.	2 (A4, A9)
Formação de menos precipitado.	1 (A7)
Total	11

Quadro 4.31 – Justificação para a diminuição da quantidade de precipitado por adição de solução aquosa de amoníaco.

A maioria dos alunos apresenta como razão para a diminuição da quantidade de precipitado, a ocorrência da decomposição do precipitado, por dessa forma ser contrariada a diminuição da quantidade de reagente consumido na reacção lateral, fazendo uso do Princípio de Le Chatelier.

Exemplo

Aluno 2

A2: *“Vão diminuir os reagentes e o equilíbrio vai ter que se deslocar no sentido inverso para compensar essa diminuição.”*

Dois alunos (A4, A9) justificaram a decomposição do precipitado pela necessidade da composição do sistema voltar, no novo estado de equilíbrio, a obedecer à constante de equilíbrio, baseando o seu raciocínio na Lei de Acção das Massas.

Exemplo

Aluno 4

A4: *“O sólido vai formar outra vez o catião prata para se manter a constante de equilíbrio.”*

Um aluno (A7) justifica a decomposição do precipitado, diminuição da quantidade de precipitado, como resultado da insuficiência de catião prata, pelo facto dele ter reagido com o amoníaco. Esta explicação, já avançada por este aluno numa situação semelhante durante a implementação da estratégia de ensino/aprendizagem, não leva em consideração que tem de ocorrer a solubilização de precipitado já existente no sistema, não se tratando por isso da formação de uma menor quantidade de precipitado.

Exemplo

Aluno 7

A7: *“Então foi o amoníaco que reagiu com um dos reagentes que formava o precipitado... reagiu com um desses reagentes...faltando um dos dois não vai poder depois formar-se o sólido...vai faltar um dos reagentes. (...) Uma parte do Ag^+ que era suposto reagir com o carbonato no sentido directo para formar carbonato de prata não vai poder reagir porque vai estar a reagir com o amoníaco. (...) Se vai haver menos reagentes para formar carbonato de prata também a quantidade de substância (de precipitado) vai ser menor”.*

É de realçar o facto de a maioria dos alunos optar por utilizar na sua resposta de uma regra qualitativa – Princípio de Le Chatelier – em vez de a fundamentar em termo quantitativos- Lei de Acção das Massas.

Todos os alunos reconheceram que em qualquer das situações abordadas um novo estado de equilíbrio se havia estabelecido.

Exemplo (no contexto da situação 1)

Aluno 6:

A6: *“Se aumenta a quantidade de Ag^+ , a concentração vai ser maior, e portanto o equilíbrio vai deslocar-se de modo a atingir um novo estado de equilíbrio, no sentido directo.”*

Exemplo (no contexto da situação 2)

Aluno 8

E: *“Este sistema ainda está em equilíbrio?”*

A8: *“É outro equilíbrio...mas está.”*

Os resultados indicam que os alunos reconheceram que, após a perturbação do sistema em equilíbrio químico por actuação externa, o sistema atinge um novo estado de equilíbrio químico, o que constitui uma evolução se comparamos com os resultados da Fase I.

No caso da adição de solução aquosa de nitrato de prata (I), todos os alunos afirmaram que o valor da constante era o mesmo nos dois estados de equilíbrio envolvidos.

Exemplo (no contexto da situação 1)

Aluno 5

E: *“O valor da constante de equilíbrio neste novo (estado) de equilíbrio é igual ao anterior? Ou muda para outro valor?”*

A5: *“Acho que continua a ser Y (o mesmo). Aumenta a concentração deste (catião prata) mas a concentração deste (catião carbonato) vai diminuir... para se formar mais precipitado.”*

No caso da adição de solução aquosa de amoníaco, as ideias dos alunos relativamente ao efeito sobre o valor da constante de equilíbrio foram categorizadas e os resultados apresentam-se no quadro 4.32.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)
No novo estado de equilíbrio...	
a constante assume o mesmo valor que no estado de equilíbrio inicial.	9
a constante de equilíbrio tem um valor diferente relativamente ao estado de equilíbrio inicial .	2 (A7, A8)
Total	11

Quadro 4.32 – Perturbação do sistema por adição de solução aquosa de amoníaco e constante de equilíbrio.

Nove alunos reconheceram que o valor da constante de equilíbrio não era modificado em resultado da alteração da composição do sistema.

Exemplo

Aluno 10

E: *“E a constante de equilíbrio é a mesma de há pouco ou modificou o seu valor?”*

A10: *“Acho que é a mesma ... se a temperatura for a mesma.”*

Dois alunos (A7e A8), afirmaram que no novo estado de equilíbrio, a constante de equilíbrio assumiria um valor distinto.

Exemplo

Aluno 7

A7: *“Neste caso não sei ...porque diminuiu-se a concentração dos reagentes ... normalmente não vai ser igual.(...)eu acho que tínhamos a constante de equilíbrio... aplica-se, ... mas se houver depois a adição de outros reagentes (espécies) que reajam com os reagentes ou produtos vai alterar a constante.”*

Exemplo

Aluno 8

E: *“A constante de equilíbrio aqui...”*

A8: *“Outra vez...”*

E: *“Igual ou diferente da que era antes de solubilizar parte do precipitado?”*

A8: *“Acho que é diferente.”*

A maioria dos alunos conseguiu, perante uma reacção que constituía uma situação nova para eles, aplicar os conhecimentos que haviam adquirido, relativamente à constância do valor da constante de equilíbrio por actuação externa sobre a composição do sistema em equilíbrio químico. Só dois alunos consideraram que ocorria a modificação do valor da constante de equilíbrio.

Um dos alunos que considerou a constante de equilíbrio era alterada em resultado da adição de amoníaco (A8), também na primeira actividade, havia considerado que por adição produto de reacção ao sistema (solução de cloreto de sódio) a constante de equilíbrio seria modificada.

Estes resultados parecem indicar que este aluno tem dificuldade em reconhecer a constância do valor da constante de equilíbrio por variação da composição de equilíbrio, quando ocorre a diminuição da quantidade de produto de reacção.

Outro aluno (A7) apresentou pela primeira vez a ideia de que a adição ao sistema de reagentes ou produtos ia alterar a constante de equilíbrio.

f) Dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema

Todos os alunos reconheceram a relação entre a variação da composição do sistema por variação da temperatura e a energética da reacção. De facto quando lhes foi pedido para prever de que forma se devia alterar a temperatura do sistema para favorecer a dissolução do precipitado, todos declararam que tinham que saber se a reacção era endotérmica ou exotérmica.

Exemplo:

Aluno 1

E: *“Se eu quisesse dissolver o precipitado por variação da temperatura, sabe como deveria fazer?”*

A1: *“Era preciso saber o ΔH ... para saber como evolui a reacção por variação da temperatura ... procurava deslocar a reacção (de precipitação) no sentido inverso.”*

O reconhecimento por parte dos alunos da dependência entre energética de reacção e a forma como a composição do sistema é afectada por variação da temperatura, parece indicar que a estratégia seguida foi bem sucedida já que a literatura indica que essa ideia não é bem compreendida pelos alunos (Voska & Heikkinen, 2000).

Todos os alunos consideraram que a modificação da composição do sistema resultaria da ocorrência da decomposição do precipitado e justificaram a ocorrência da decomposição de complexo por variação da temperatura do sistema, como a forma de “o sistema se opôr à perturbação exteriormente imposta”, numa alusão ao Princípio de Le Chatelier.

Exemplo

Aluno 4

A4: *“Se (a reacção) for exotérmica, sei que liberta energia, e se adicionarmos (aumentarmos a) energia vai reagir no sentido inverso, no sentido de eliminar esse aumento de temperatura.”*

As respostas dos alunos sobre a relação entre a temperatura e a constante de equilíbrio foram categorizadas e os resultados apresentam-se no quadro 4.33.

Categorias de resposta	Nº de respostas (N=11)
A variação da temperatura do sistema...	
modifica o valor da constante de equilíbrio.	10
não modifica o valor da constante de equilíbrio.	1 (A7)
Total	11

Quadro 4.33 – Variação da temperatura do sistema e constante de equilíbrio.

Dez alunos reconheceram que a alteração da temperatura do sistema implicava a mudança do valor da constante de equilíbrio.

Exemplo

Aluno 3

E: *“E a nível de constante de equilíbrio... o seu valor permanece o mesmo?”*

A3: *“Com variação da temperatura há variação (do valor) da constante de equilíbrio. Ao deslocar o equilíbrio no sentido inverso ia baixar (o valor da) a constante de equilíbrio.”*

Estes alunos foram capazes de prever a forma como a constante de equilíbrio era afectada, aplicando o Princípio de Le Chatelier para prever a alteração da composição do sistema.

Exemplo

Aluno 5

E: *“Esses deslocamentos têm alguma coisa a ver com a constante de equilíbrio?”*

A3: *“A constante de equilíbrio varia com a temperatura.”*

E: *“A constante de equilíbrio ia mudar?”*

A3: *“A constante de equilíbrio ia mudar porque ia aumentar a concentração do catião prata (I) e do carbonato ... ficava mais pequena (a constante associada a reacção de precipitação).”*

Um aluno (A7) considerou que a modificação da temperatura do sistema não alterava o valor da constante de equilíbrio.

Exemplo

Aluno 7

E: *“Pelo facto de mudarmos a temperatura, provocamos a mudança do valor da constante de equilíbrio?”*

A7: *“...não sei...”*

E: *Suponha que por aumento da temperatura se provoca a dissolução de mais sólido...isso era acompanhado da mudança da constante de equilíbrio?”*

A7: *“Acho que não.”*

A maioria dos alunos reconheceu que o valor da constante de equilíbrio é afectado pela modificação da temperatura, o que sugere que a estratégia utilizada foi bem sucedida, uma vez que esse aspecto constitui uma das dificuldades associadas ao estudo do estado de equilíbrio químico (Hackling & Garnett, 1985; Voska & Heikkinen, 2000).

4.2.2.3 Apreciação dos alunos sobre a estratégia utilizada

No termo da cada entrevista, o professor/entrevistador entabulou um pequeno diálogo com o aluno, pedindo-lhe a sua apreciação relativamente à estratégia utilizada na leccionação dos conteúdos de equilíbrio químico.

No quadro 4.34, apresentam-se as opiniões expressas pelos alunos :

Categorias de resposta	Nº de respostas
A visualização dos fenómenos facilita a compreensão dos conceitos.	8 (A1, A2 A3,A4, A5 A6,A9, A10)
As aulas práticas são mais motivantes.	3 (A4, A6, A9)
Está-se mais atento.	1 (A4)
Vemos que funciona o que estamos a aprender.	1 (A9)
Percebemos que o equilíbrio é dinâmico ao ver os deslocamentos no sentido inverso.	5 (A1, A2, A3, A7, A10)
Confirmamos o carácter incompleto.	1 (A2)
Esclarecemos que as concentrações não eram iguais.	2 (A2, A8)
Esclarecemos a relação entre as concentrações.	5 (A1, A2, A5,A8, A11)
Vimos que a constante de equilíbrio é constante em transformações isotérmicas.	A2

Quadro 4.34 – Apreciação crítica dos alunos à estratégia de ensino/aprendizagem implementada.

A maioria dos alunos considerou que a visualização dos fenómenos facilita a compreensão de conceitos. Alguns alunos referem que as aulas práticas aumentam a motivação dos alunos para aprender e ajuda-os a estar mais atentos nas aulas. Os alunos referiram também algumas ideias sobre o tema equilíbrio químico que tinham sido alteradas como resultado da realização das actividades laboratoriais tais como as relações entre reagentes e produtos da reacção no estado de equilíbrio químico, a constância da constante de equilíbrio quando a temperatura se mantém constante, o carácter incompleto da transformação química envolvida e o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

Capítulo V

Conclusões e implicações educacionais

5.1 Conclusões

No início deste estudo pretendia-se investigar se uma estratégia baseada em actividades laboratoriais desenhadas para promover conflitos conceptuais poderia promover o desenvolvimento conceptual dos alunos acerca do tema equilíbrio químico. Para responder a esta questão desenvolveu-se um estudo no qual os alunos envolvidos desenvolveram um conjunto de actividades laboratoriais apoiadas por situações de reflexão acerca das evidências experimentais e da sua relação com os conceitos e teorias que as explicam. Através da avaliação da aprendizagem dos alunos nos aspectos de conteúdo definidos para o tema, é possível responder a esta questão de investigação colocada inicialmente. Por essa razão apresenta-se para cada conteúdo definido as aprendizagens conseguidas.

Pretendia-se ainda no início deste estudo identificar as evidências experimentais relevantes para o desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste tema. Para responder a esta questão foram identificadas mudanças nas ideias dos alunos ao longo das várias actividades procurando identificar para cada um deles as mudanças relevantes. Além disso foi pedido aos alunos que reflectissem acerca das mudanças nas suas ideias ao longo do tempo que durou este estudo e que tentassem identificar o que tinha sido relevante para essas mudanças. Por estas razões apresenta-se, para cada conteúdo definido, as evidências experimentais mais relevantes identificadas.

5.1.1 Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico

O desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste aspecto do tema em estudo, bem como as evidências experimentais que podem ter tido um papel relevante nesse desenvolvimento conceptual apresentam-se no diagrama 5.1.

Neste diagrama o número de alunos referidos diz respeito aos alunos que foram capazes de identificar o estabelecimento do estado de equilíbrio químico através da manutenção da cor da solução.

Identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico através da manutenção das propriedades macroscópicas do sistema

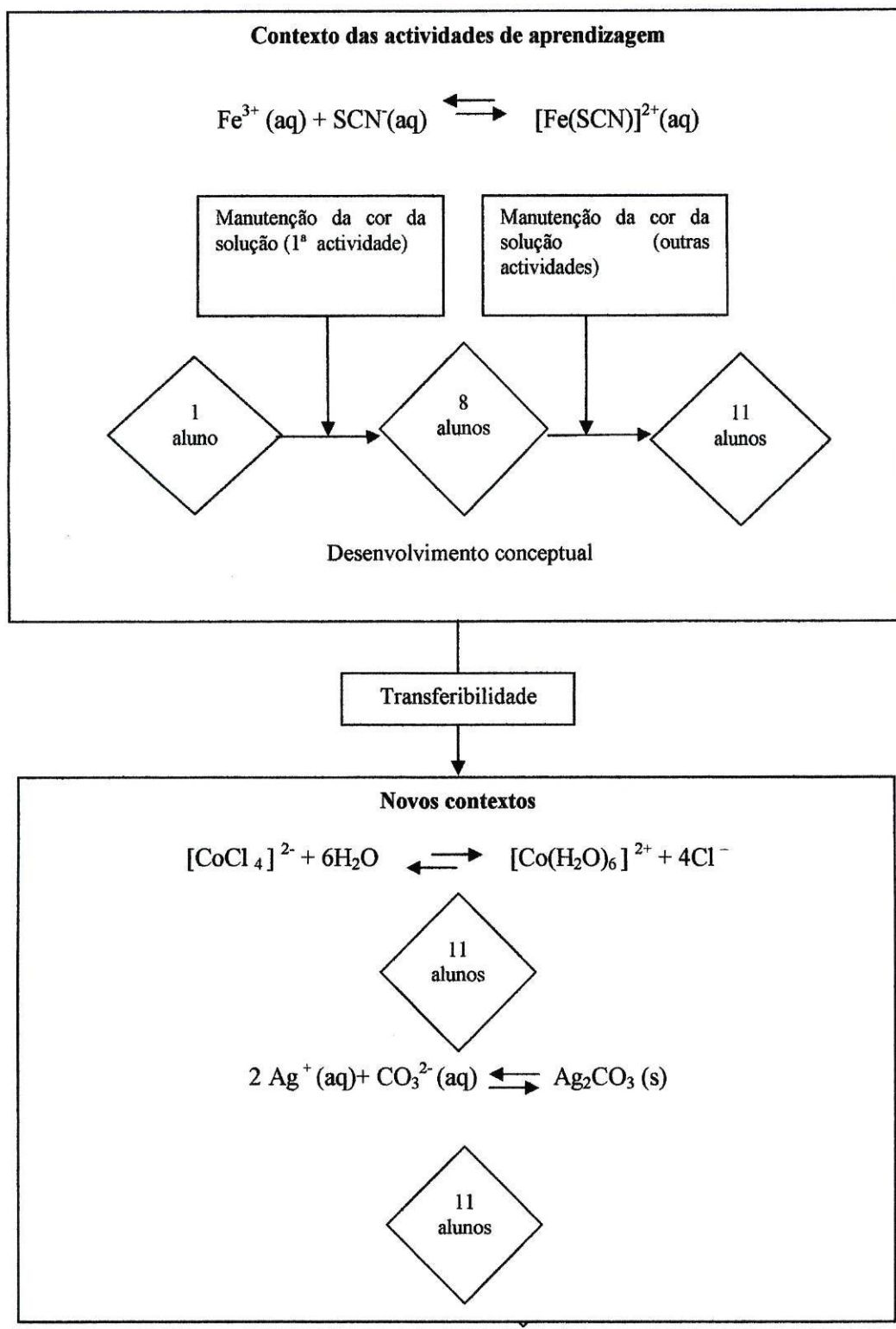


Diagrama 5.1 – Desenvolvimento conceptual dos alunos – identificação do estabelecimento do estado de equilíbrio químico.

No contexto das actividades de aprendizagem o número de alunos capaz de explicar porque razão se podia afirmar que o estado de equilíbrio se havia estabelecido foi aumentando no decorrer da implementação da estratégia de ensino/aprendizagem. Após a implementação da estratégia de ensino/aprendizagem, todos os alunos foram capazes o fazer.

Antes da realização das actividades laboratoriais a maioria dos alunos não se referiam à forma como era possível identificar o estabelecimento do estado de equilíbrio. Depois da realização da primeira actividade laboratorial, oito alunos já consideravam que o estado de equilíbrio se tinha estabelecido uma vez que observaram que a cor da solução não variava. Com a realização de mais actividades laboratoriais, em que se preparavam vários sistemas em equilíbrio químico, os alunos puderam observar que também nessas situações a intensidade da cor das soluções não se alterava. Tal poderá ter sido o caso de três alunos que durante a realização da primeira actividade não sabiam identificar o estabelecimento do estado de equilíbrio químico, mas que já o fizeram correctamente durante a realização de outras actividades.

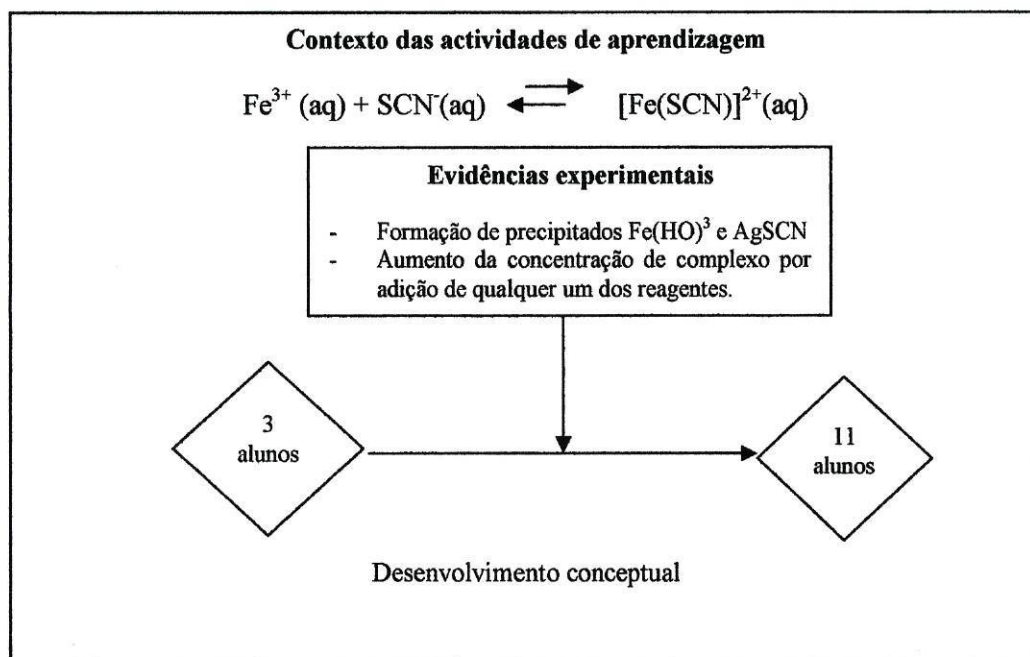
A manutenção da cor em qualquer das soluções utilizadas no contexto de aprendizagem parece ter constituído a evidência experimental que permitiu o desenvolvimento conceptual dos alunos.

Também em novos contextos todos os alunos continuaram a identificar o estabelecimento do estado de equilíbrio químico através da manutenção das propriedades macroscópicas do sistema como no caso da transformação química em que não era observável qualquer cor no sistema, sendo a única propriedade observável a quantidade de sólido existente no sistema. Isto pode significar que a aprendizagem foi significativa para os alunos, já que foram capazes de utilizar as novas ideias em contextos diversos do utilizado na situação de aprendizagem.

5.1.2 Carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico

O desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste aspecto do tema em estudo, bem como a indicação das evidências experimentais que podem ter tido um papel relevante nesse desenvolvimento conceptual apresenta-se no diagrama 5.2. Neste diagrama o número

Reconhecimento da carácter incompleto da transformação química associada ao estado de equilíbrio químico – coexistência de reagentes e produtos da reacção



Transferibilidade

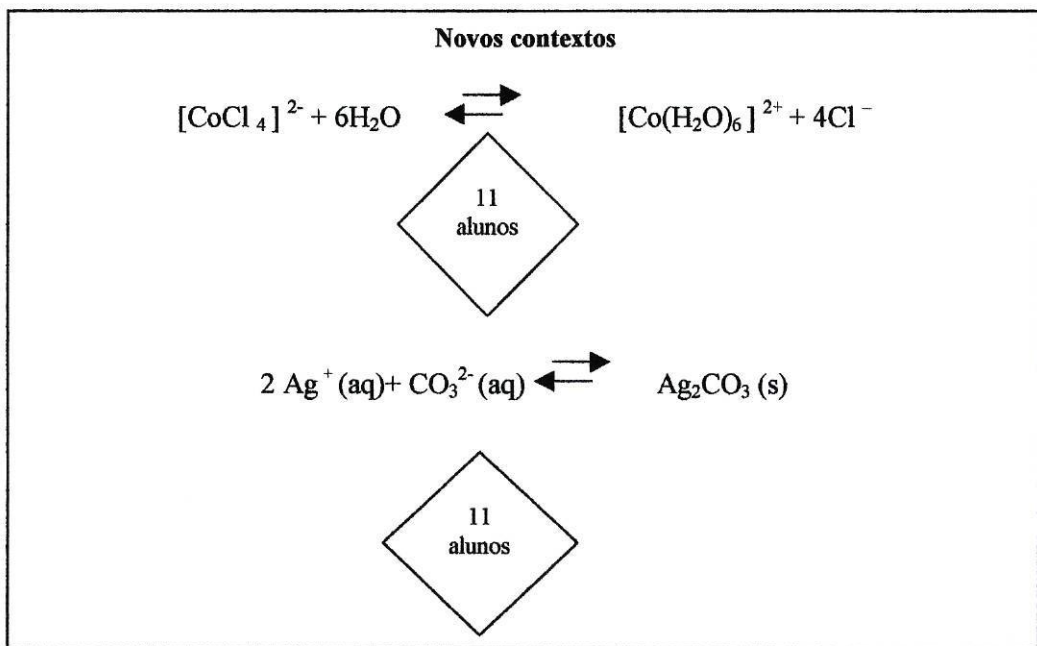


Diagrama 5.2 – Desenvolvimento conceptual dos alunos – carácter incompleto da transformação química.

de alunos referidos diz respeito aos alunos que foram capazes de reconhecer a coexistência de reagentes e produtos no sistema.

No período que antecedeu a aplicação da estratégia de sala de aula, e antes da realização de qualquer actividade, só três alunos consideravam que num sistema em equilíbrio químico coexistiam reagentes e produtos da reacção, enquanto a maioria considerava que pelos menos um dos reagentes se havia esgotado. No contexto das actividades da aprendizagem todos os alunos passaram a considerar que não havia esgotamento de nenhum reagente quando o estado de equilíbrio se estabelecia.

As evidências experimentais que podem ter contribuído para isso foram a formação de precipitados de tiocianato de prata (I) e de hidróxido de ferro (III) e o aumento de concentração do complexo por adição de qualquer um dos reagentes, tiocianato de potássio ou nitrato de ferro (III).

Quando colocados em contextos diversos do utilizado na aprendizagem, todos os alunos consideraram as transformações químicas associadas ao estabelecimento de um estado de equilíbrio como ocorrendo de forma incompleta, demonstrando que os alunos foram capazes de transferir para contextos diversos do utilizado durante a aprendizagem a ideia de transformação química incompleta.

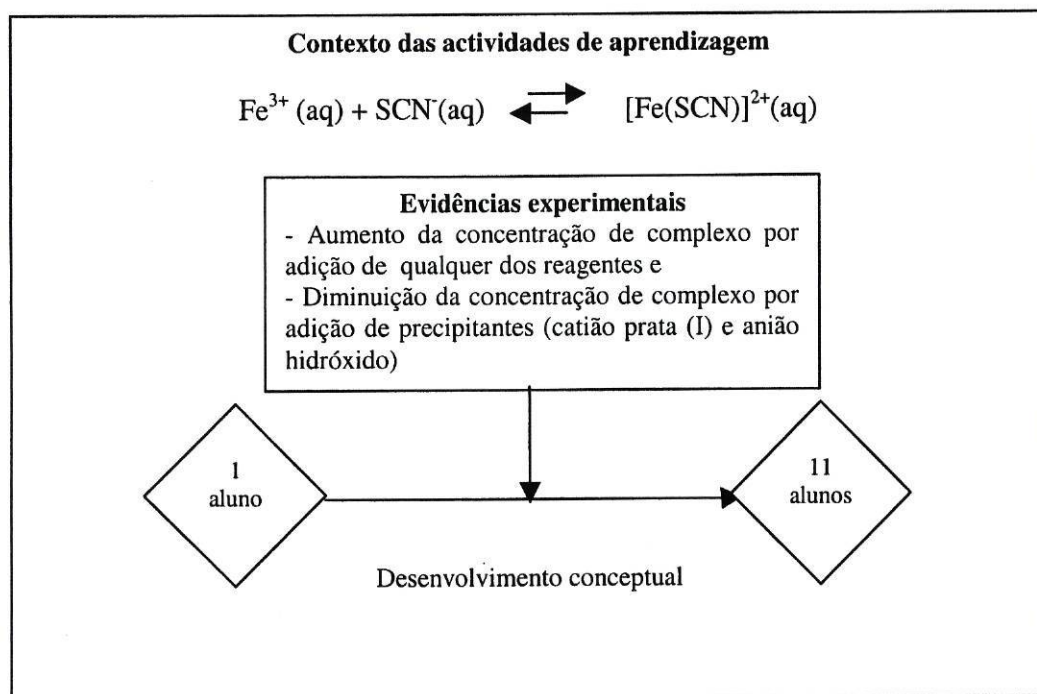
5.1.3 Carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico

O desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste aspecto do tema em estudo, bem como a indicação das evidências experimentais que podem ter tido um papel relevante nesse desenvolvimento conceptual apresenta-se no diagrama 5.3. Neste diagrama o número de alunos referidos diz respeito aos alunos que consideraram que no estado de equilíbrio químico ocorrem duas reacções directa e inversa à mesma velocidade.

No contexto das actividades da aprendizagem só um aluno manifestou reconhecer o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico, antes de realizar qualquer das actividades laboratoriais. Após a realização da primeira actividade, todos os alunos passaram a considerar que quando o estado de equilíbrio se estabelecia, continuavam a ocorrer as reacções directa e inversa a igual velocidade reconhecendo o carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

As evidências experimentais, indicadas pelos alunos, que podem ter estado na origem do desenvolvimento conceptual dos alunos foram o aumento de concentração de complexo

Reconhecimento do carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico – ocorrência simultânea das reacções directa e inversa a igual velocidade



Transferibilidade

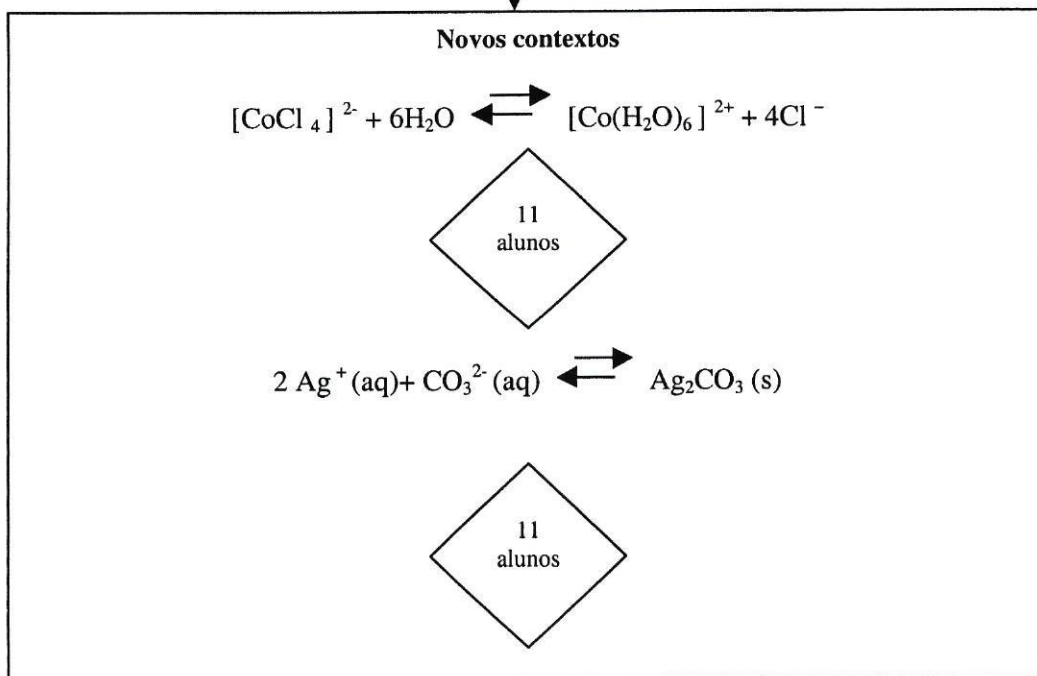


Diagrama 5.3 – Desenvolvimento conceptual dos alunos – carácter dinâmico do estado de equilíbrio químico.

por adição de qualquer um dos reagentes e a diminuição da concentração de complexo por adição de precipitantes que reagiram com os reagentes.

De facto, alguns alunos consideraram que quando se adicionava um dos reagentes e havia formação de complexo isso se devia a esse reagente já se ter esgotado. Mas quando observaram que a adição do outro reagente provocava o mesmo efeito concluíram que afinal tinham que existir ambos em solução, devendo por isso reagir entre si. No caso de adição dos precipitantes que reagiam com um ou outro dos reagentes provocando a decomposição de complexo, os alunos concluíram que se era possível precipitar cada um deles, então ambos existiam em solução. Um dos alunos referiu que “no início não possuía a noção do que aconteceria se adicionássemos reagentes e nem sequer punha a hipótese de os poder retirar.”

Todos os alunos foram ainda capazes de transferir para novos contextos a ideia de que ambas as reacções têm lugar quando se estabelece o estado de equilíbrio químico

5.1.4 Efeito da alteração da composição do sistema em equilíbrio químico

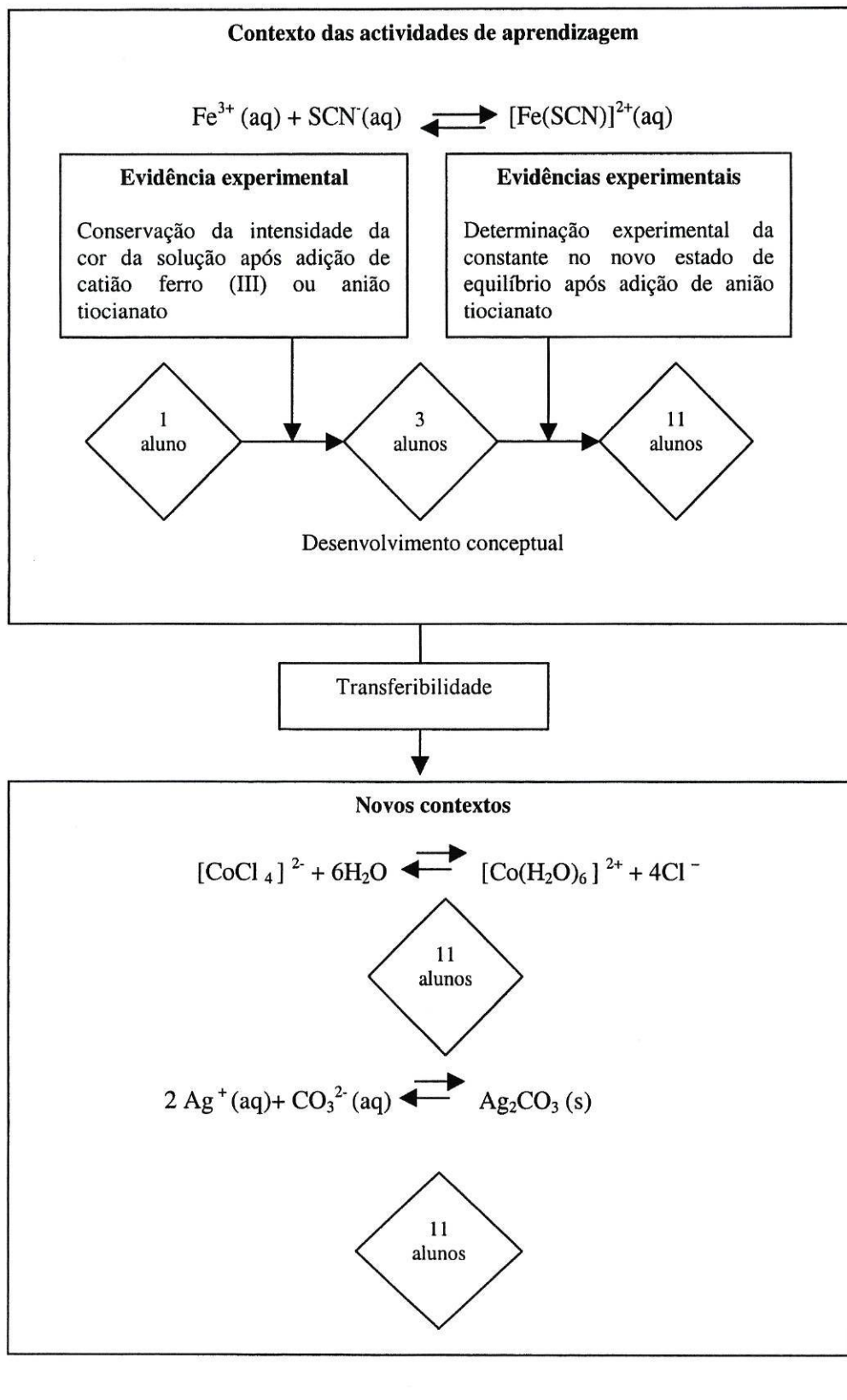
5.1.4.1 Reconhecimento do estabelecimento de um novo estado de equilíbrio após alteração da composição do sistema

O desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste aspecto do tema em estudo, bem como a indicação das evidencias experimentais que podem ter tido um papel relevante nesse desenvolvimento conceptual apresenta-se no diagrama 5.4.

No contexto das actividades de aprendizagem todos os alunos identificaram o aumento ou diminuição da concentração de complexo através da alteração da cor da solução. Este facto aponta para a importância de utilizar uma actividade laboratorial em que os alunos possam acompanhar as alterações da composição dos sistema de forma simples.

Durante a realização da primeira actividade laboratorial, na situação em que se observou a diminuição da concentração de complexo provocada pela adição de precipitantes que diminuíram a concentração de reagentes na solução, só um aluno considerou que um novo estado de equilíbrio químico se estabeleceu no sistema. O número de alunos capaz de reconhecer que um novo estado de equilíbrio foi atingido foi aumentando no decorrer da implementação da estratégia de ensino/aprendizagem, até

Reconhecimento do estabelecimento de um novo estado de equilíbrio após alteração da composição de equilíbrio



Digrama 5.4 – Desenvolvimento conceptual dos alunos – reconhecimento do estabelecimento de um novo estado de equilíbrio químico por alteração da composição de equilíbrio.

atingir a totalidade dos alunos.

As evidências experimentais que podem ter contribuído para isso foram, para dois alunos, a observação de que apesar da intensidade de cor da solução variar, a partir de determinado momento permanecia novamente constante (quando se adicionava anião tiocianato ou catião ferro (III)) e para oito alunos a determinação experimental do valor da constante de equilíbrio correspondente ao novo estado de equilíbrio e verificação da sua constância.

Todos os alunos foram ainda capazes de transferir para novos contextos estes conhecimentos.

5.1.4.2 Utilização do Princípio de Le Chatelier para explicar o efeito da alteração da composição do sistema

No contexto das actividades de aprendizagem só três alunos utilizam o Princípio de Le Chatelier de forma espontânea para explicar as alterações verificadas no sistema por aumento da concentração de reagentes.

Todos os alunos passaram a utilizar o princípio de Le Chatelier quando lhes foi pedido especificamente para prever a influência da variação da temperatura na constante de equilíbrio, sabendo que a reacção de complexação era exotérmica. Foi identificado pelo professor/investigador que todos os alunos sabiam enunciar o princípio de Le Chatelier. A não utilização espontaneamente desse princípio parece indicar que os alunos não eram capazes de reconhecer os contextos em que era utilizável e útil. Uma vez o contexto identificado os alunos usaram-no correctamente.

Em novos contextos todos os alunos foram capazes de utilizar espontaneamente e adequadamente o princípio de Le Chatelier o que parece indicar que o facto de os alunos terem evidências experimentais que confirmaram as previsões do Princípio de Le Chatelier os levou a ser capazes de identificar os contextos em que a sua utilização é adequada.

5.1.5 Constante de equilíbrio

5.1.5.1 – Reconhecimento da constante de equilíbrio como grandeza que relaciona as concentrações dos componentes do sistema no estado de equilíbrio químico.

O desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste aspecto do tema em estudo, bem como a indicação das evidências experimentais que podem ter tido um papel relevante nesse desenvolvimento conceptual apresentam-se no diagrama 5.5.

No contexto das actividades de aprendizagem, antes de iniciar-se o estudo da constante de equilíbrio, nenhum aluno tinha ouvido falar sobre a constante de equilíbrio. No entanto cinco alunos consideraram existirem relações privilegiadas entre as concentrações dos componentes do sistema em equilíbrio químico (dois admitiam que as concentrações de reagentes e produtos da reacção seriam iguais, três consideravam que as concentrações de reagentes seriam iguais entre si).

Após a implementação da estratégia de ensino/aprendizagem passaram a considerar a constante de equilíbrio como a única relação que se podia estabelecer entre as concentrações dos diversos componentes de um sistema em equilíbrio químico.

Poderão ter constituído evidências experimentais que permitiram o desenvolvimento conceptual dos alunos, a determinação experimental da constante de equilíbrio para quatro sistemas de diferentes composições em equilíbrio químico com a verificação da constância dos valores encontrados e também a constatação de que não era possível estabelecer outras relações entre as concentrações desses sistemas.

Também nos novos contextos utilizados, os alunos consideraram que a relação existente entre as concentrações das diversas espécies era traduzida pela obediência à constante de equilíbrio. Este facto parece demonstrar que os alunos conseguiram transferir os novos conhecimentos para contextos diversos do utilizado durante a aprendizagem.

5.1.5.2 – Reconhecimento da constância da constante de equilíbrio após alteração da composição do sistema em condições isotérmicas.

O desenvolvimento conceptual dos alunos acerca deste aspecto do tema em estudo, bem como a indicação das evidências experimentais que podem ter tido um papel relevante nesse desenvolvimento conceptual apresentam-se no diagrama 5.6.

Reconhecimento da constante de equilíbrio como a grandeza que relaciona as concentrações do sistema em equilíbrio químico

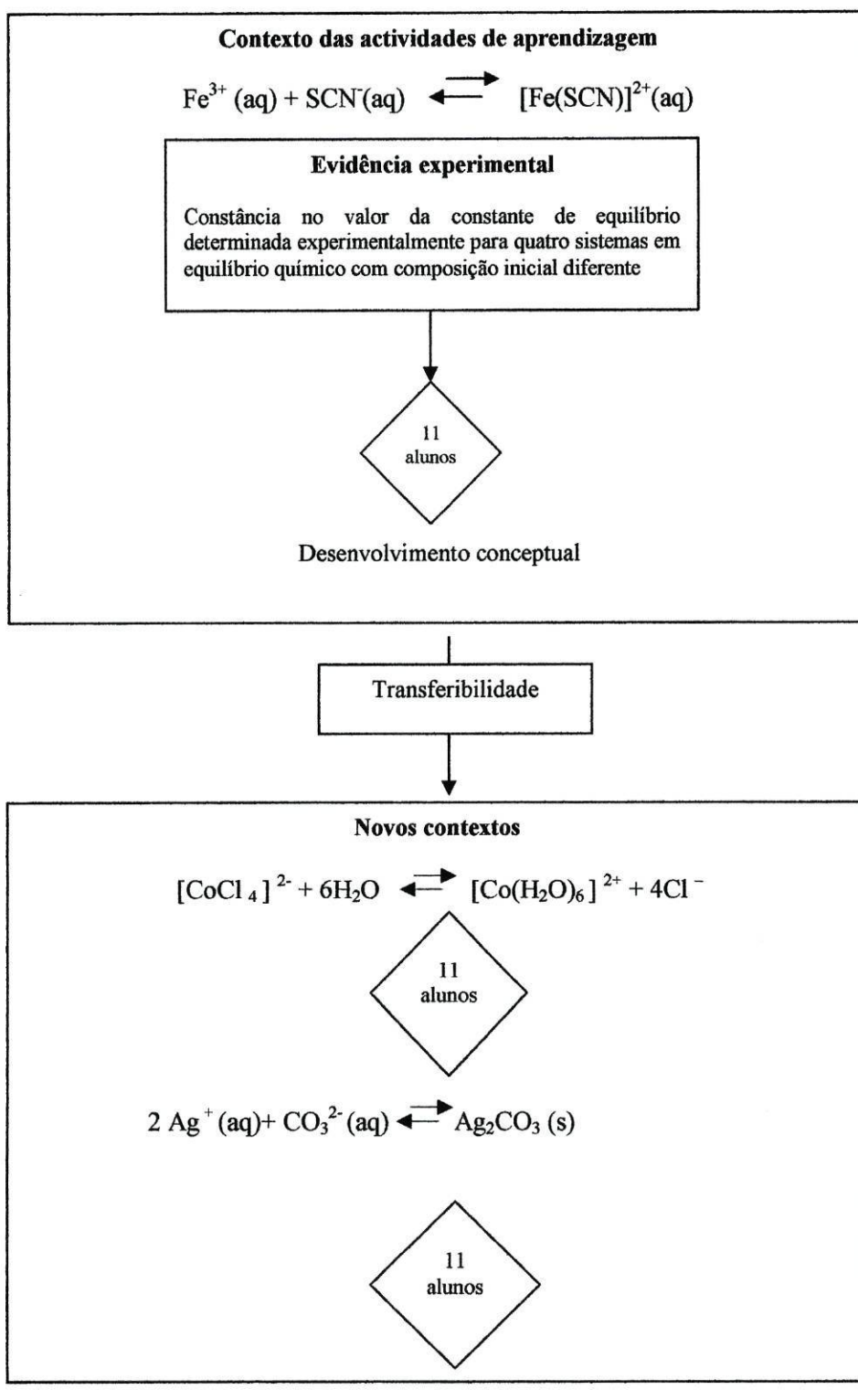


Diagrama 5.5 – Desenvolvimento conceptual dos alunos - relação entre as concentrações dos componentes no estado de equilíbrio químico.

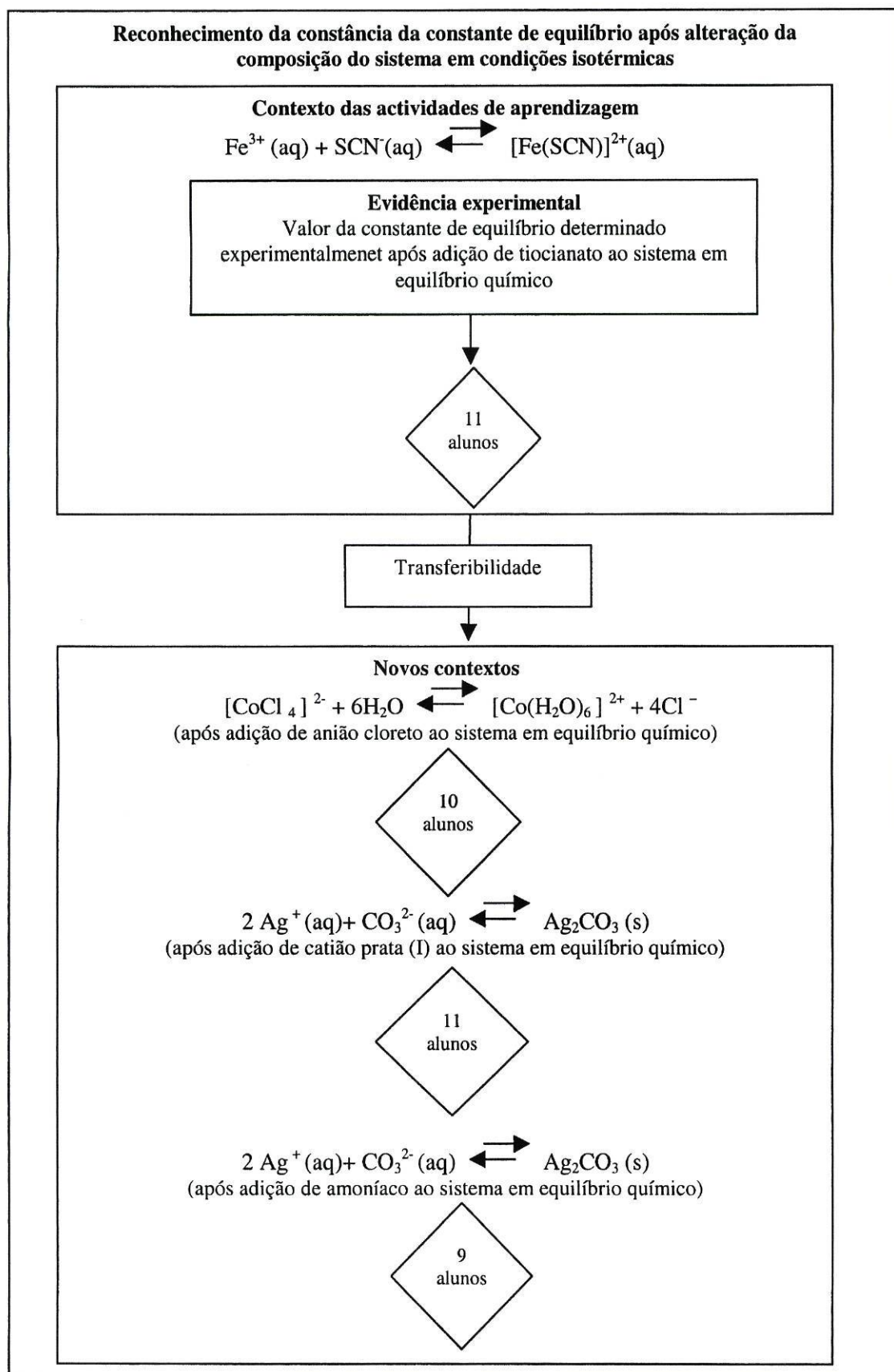


Diagrama 5.6 –Desenvolvimento conceptual dos alunos - constância da constante de equilíbrio por alteração da composição de equilíbrio em condições isotérmicas.

No contexto das actividades de aprendizagem todos os alunos reconheceram a constância da constante de equilíbrio por alteração da composição de equilíbrio a temperatura constante. Para isso pode ter contribuído (evidências experimentais) a determinação experimental do valor da constante de equilíbrio quando, ao sistema em estudo, em equilíbrio, era adicionada solução de anião tiocianato. Os alunos verificaram que o valor da constante de equilíbrio era suficientemente próxima da anterior, podendo considerar –se como traduzindo a mesma grandeza.

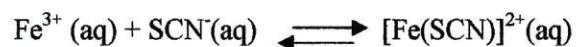
A transferibilidade para novos contextos ocorreu para a maioria dos alunos. No entanto um aluno, no caso do equilíbrio de solubilidade, quando se adicionou amoníaco ao sistema, considerou, pela primeira vez, que a constante de equilíbrio ia ser alterada. Este aluno regrediu relativamente a este aspecto. Outro aluno nas duas situações em que ocorre diminuição da quantidade de produto da reacção, quer por adição do próprio produto quer por diminuição da concentração de reagente consumido numa reacção lateral considera que a constante de equilíbrio ia variar. Voska & Heikkinen (2000) e Hackling & Garnett (1985) referem que a ideia de que a constante de equilíbrio é alterada por adição de reagentes ou produtos ao sistema é comum para alunos de 12º ano e até universitários. Isto pode indicar a necessidade de no contexto das actividades de aprendizagem, os alunos determinarem experimentalmente o valor da constante de equilíbrio em situações em que em resultado duma acção externa, diminua a quantidade de produto.

5.1.5.3 Dependência da constante de equilíbrio da temperatura do sistema

Relativamente à relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura do sistema, no contexto de aprendizagem, dois alunos afirmaram que o valor da constante de equilíbrio seria sempre crescente com a temperatura (diagrama 5.7). Embora esses alunos considerassem que a constante de equilíbrio variava com a temperatura, consideravam que essa relação era sempre crescente. Esta ideia pode estar relacionada com a dificuldade em distinguir extensão de reacção de velocidade de reacção, já que os alunos têm a percepção que o aumento da temperatura constitui uma forma de aumentar a velocidade da reacção (Camacho & Good, 1989). É de referir que um aluno considerava que a variação da temperatura não teria influência sobre a constante de equilíbrio, já que o sistema ajustaria a sua composição de forma que a constante de equilíbrio se manteria constante. Berquist &

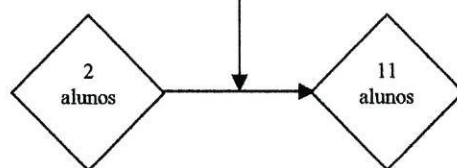
Reconhecimento da dependência da constante de equilíbrio relativamente à temperatura do sistema

Contexto das actividades de aprendizagem



Evidência experimental

Alteração permanente e diferenciada da intensidade da cor da solução quando sujeita a arrefecimento e aquecimento



Desenvolvimento conceptual

Transferibilidade

Novos contextos

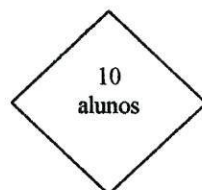
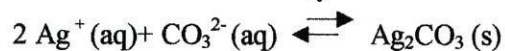
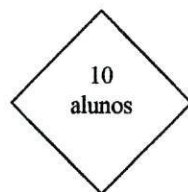


Diagrama 5.7 – Desenvolvimento conceptual dos alunos - dependência da constante de equilíbrio da temperatura do sistema.

Heikkinen (1990) referem-se a esta concepção como reflectindo um comportamento pendular do equilíbrio químico.

Ainda no contexto das actividades de aprendizagem todos os alunos passaram a reconhecer a dependência da constante de equilíbrio da temperatura, em função da energética da reacção, prevendo a forma de variação da constante de equilíbrio utilizando o Princípio de Le Chatelier para prever a variação da composição do sistema.

A alteração permanente e diferenciada da cor de solução quando sujeita a aquecimento e arrefecimento pode ter sido a evidência experimental importante para o desenvolvimento conceptual dos alunos. De facto os alunos verificaram que a intensidade da cor aumentava ou diminuía conforme o sistema era arrefecido ou aquecido. A partir dessa observação eram capazes de indicar como variava a composição do sistema e daí qual seria a variação da constante de equilíbrio.

A transferibilidade para novos contextos ocorreu para a maioria dos alunos. Um aluno porém, em qualquer desses novos contextos considerou que a constante de equilíbrio não era alterada pela temperatura. Garnett & Hackling (1985) referem que esta concepção é comum para alunos deste nível de ensino.

A pouca familiaridade dos alunos com estes contextos, o elevado número de novas ideias que lhes são apresentadas para interpretar os fenómenos observados num curto período de tempo pode tornar difícil a aprendizagem e que essa aprendizagem perdure. A utilização de todas estas novas ideias repetidamente e em novos contextos pode ajudar a aprendizagens mais significativas.

5.1.6 Cálculo da composição de sistemas em equilíbrio químico

Os resultados obtidos pelos alunos do estudo, na resolução de problemas do tipo dos utilizados nos testes de Exame, mostram que o seu desempenho foi melhor, relativamente a alunos que foram introduzidos a esse tipo de cálculo sem realizarem qualquer actividade laboratorial. A estratégia implementada, permitindo o desenvolvimento conceptual desejado relativamente aos conteúdos abordados, não privou os alunos duma preparação considerada apropriada, relativamente ao tratamento matemático associado ao equilíbrio químico.

5.1.7 – Planeamento de uma experiência para verificar que a constante de equilíbrio se mantém inalterada por adição de um reagente.

A maioria dos alunos foi capaz de planear uma experiência de acordo com o objectivo pretendido, embora tivessem dificuldade em sugerir a forma de adicionar o reagente sem provocar a variação da concentração de todos os componentes.

5.1.8 Apreciação dos alunos sobre a estratégia utilizada

A maioria dos alunos considerou que a visualização dos fenómenos facilitava a compreensão dos conceitos. Alguns alunos referiram também que as aulas práticas aumentavam a sua motivação para aprender e ajudava-os a estar mais atentos às aulas.

5.1.9 Apreciação da estratégia

Esta estratégia ajudou os alunos a desenvolver o seu conhecimento (conhecimento declarativo – conhecimento conceptual) acerca dos conceitos sobre o tema., mas também o seu conhecimento processual (os procedimentos usados para gerar conhecimento conceptual) pois os alunos desenvolveram procedimentos adequados à obtenção de respostas para as questões colocadas. Como exemplo pode indicar-se a determinação experimental da composição de vários sistemas, associados à mesma transformação, em diversos estados de equilíbrio para estudar se a constante de equilíbrio variava com a composição inicial do sistema.

Nesta estratégia privilegiou-se, nas actividades laboratoriais, situações que procuravam promover o desenvolvimento de um pensamento reflexivo.

Segundo Lawson (1994) situações que permitam aos alunos examinar a adequabilidade das suas concepções para explicar fenómenos, pode criar oportunidades para os alunos adquirirem concepções mais apropriadas e tornarem-se mais capazes nos procedimentos usados na aquisição de conceitos, isto é, tipo de raciocínio e forma de argumentar. Por estas razões a estratégia usada é consistente com uma abordagem construtivista da aquisição do conhecimento, aprender Química não é só adquirir um conhecimento declarativo, conceptual, mas também o conhecimento processual.

A realização de actividades laboratoriais são por si só relevantes mas não bastam para garantir uma aprendizagem significativa. A eficácia da estratégia depende também da forma da sua implementação. O acompanhamento dos alunos durante a execução das actividades é importante na estratégia. A reflexão acerca das evidências experimentais promovida através das questões apresentadas no protocolo ou de outras formuladas pelo professor/investigador durante a realização das actividades, com o objectivo de as relacionar com os conceitos químicos é fundamental para o desenvolvimento conceptual.

O desenvolvimento conceptual registado pelos alunos durante a aplicação da estratégia de ensino/aprendizagem para o conjunto dos conteúdos abordados, a par da utilização das novas ideias em contextos diversos do utilizado na estratégia de ensino/aprendizagem, parecem indicar que a aprendizagem foi significativa para os alunos e que a estratégia desenvolvida promoveu essa aprendizagem.

5.2. Implicações educacionais

5.2.1 Ter em consideração as ideias dos alunos

Os resultados deste estudo mostram que na delineação de estratégias de sala de aula é importante o professor conhecer e tomar em consideração as ideias dos alunos. A criação de conflitos conceptuais deve ser promovida.

5.2.2 Dar relevância ao trabalho laboratorial

Os resultados deste estudo indicam que os professores na sua actividade pedagógica devem dar relevância ao trabalho laboratorial já que as evidências experimentais permitem criar conflitos conceptuais e promover a aprendizagem de procedimentos fundamentais na construção do conhecimento.

A realização de trabalho laboratorial é também uma forma de iniciar os alunos numa cultura própria da Ciência. O ensino da Ciência deve procurar iniciar os alunos na “arte de fazer Ciência” (Millar).

5.2.3 Utilização cuidadosa da linguagem

Na mesma linha de opinião de alguns autores (Pedrosa & Dias, 2000) a utilização de alguns termos pode levar à formação de concepções alternativas. Uma utilização cuidadosa da linguagem no sentido da clarificação dos termos usados é importante:

- “ocorrência de reacção directa ou inversa” não evidencia o dinamismo no processo de aproximação ao novo estado de equilíbrio químico ;
- “deslocamento de equilíbrio” enquanto síntese de um conjunto de ideias descritivas do processo em causa, pode camuflar o conhecimento da natureza do processo.

5.2.4 Alteração de currículo

Propõe-se as seguintes alterações no currículo de Química do Ensino Secundário:

- incluir o estudo da cinética de aproximação ao estado de equilíbrio químico, nomeadamente após perturbação do sistema em equilíbrio, de forma a tornar evidente o dinamismo que acompanha esse processo de estabelecimento de um novo estado de equilíbrio químico. Esse estudo poderia basear-se, não nos tradicionais gráficos de concentração versus tempo, mas nos gráficos das velocidades das reacções directa e inversa versus tempo.
- introduzir a noção de constante de equilíbrio no 10º ano de forma a tornar possível aos alunos reconhecer o que há de comum “aos múltiplos estados de equilíbrio” em condições isotérmicas, permitindo ainda prevenir o desenvolvimento de concepções alternativas relacionadas com a relação entre concentrações dos componentes do sistema no estado de equilíbrio.

5.2.5 Limitações do estudo

- a) O período de tempo para a realização das tarefas pedidas aos alunos foi reduzida tendo em conta a extensão do protocolo. Por essa razão está em

implementação um protocolo mais reduzido mas que mantém os mesmos objectivos.

- b) As limitações que decorrem da metodologia utilizada e já descrita em 3.5.2.2.

5.2.6 Sugestões para futuras investigações

- a) Uma investigação que tivesse por base o equilíbrio de solubilidade de um sólido iónico em que um dos iões na forma hidratada fosse colorido, permitindo acompanhar a evolução do sistema por alteração da intensidade da cor da solução. A actividade consistiria na determinação da constante produto de solubilidade para a reacção por medição espectrofotométrica ou potenciometria da concentração de um dos iões, e da investigação do efeito sobre o sistema da alteração das condições de equilíbrio, nomeadamente por aumento ou diminuição da concentração de iões, aumento da quantidade de sólido e variação da temperatura do sistema. Esta proposta resulta da consideração de que a estratégia seguida no presente estudo, dando relevância ao trabalho laboratorial, teve sucesso e de que a nova investigação proposta se refere a um contexto referido pelos autores Furió & Ortiz (1983), Gorodetsky & Gussarky (1986) e Voska & Heikkinen (2000), como de grande dificuldade para os alunos.
- b) Desenvolver a estratégia usada neste estudo com grupos de alunos de modo que fosse possível avaliar a aprendizagem a longo prazo levando em consideração as escolhas profissionais ou académicas desses alunos.

ANEXOS

ANEXO 1

Conteúdos /Objectivos relativos ao Equilíbrio Químico , no Programa em vigor para o 10º ano

UNIDADE TEMÁTICA 3. Reacções incompletas e equilíbrio químico (8 aulas teóricas 4 aulas práticas)

Na unidade 1, o aluno reconheceu a existência de reacções incompletas, tendo estudado a velocidade das reacções na unidade anterior, poderá agora dar conta que há reacções que se apresentam como incompletas por serem demasiado lentas. Mas esta unidade centra-se sobre reacções incompletas independentemente do tempo que levam a atingir o estado de equilíbrio. Caracterizar-se-á qualitativamente o equilíbrio químico em sistemas homogéneos e heterogéneos (com ilustração na solubridade de sais) realçando-se o interesse industrial, biológico e geológico das alterações dos estados de equilíbrio.

O tratamento quantitativo do equilíbrio químico em termos de constantes de equilíbrio fica para o 12º ano.

CONTEÚDOS	OBJECTIVOS	SUGESTÕES METODOLÓGICAS
<p>3.1 Transformações físicas e químicas inversas.</p> <p>3.2 Reacções incompletas e interpretação a escala molecular: equilíbrio químico</p> <p>3.3 Múltiplos estados de equilíbrio em sistemas homogéneos e heterogéneos. Princípio de Le Chatelier e suas aplicações industriais.</p>	<p>1 - Interpretar a ocorrência de transformações incompletas.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Distinguir, a nível conceptual, reacções completas mas lentas, de reacções incompletas e rápidas. • Reconhecer que há transformações (físicas ou químicas) inversas. • Interpretar a ocorrência de reacções químicas incompletas em termos moleculares: ocorrência simultânea das reacções directa e inversa. • Reconhecer a necessidade de uso da noção de sistema. • Distinguir sistemas isolados, fechados e abertos. • Distinguir sistemas homogéneos e heterogéneos. • Caracterizar e interpretar as situações de equilíbrio para transformações em sistemas não abertos. • Reconhecer que o equilíbrio químico é um equilíbrio dinâmico. • Reconhecer que em situações de não equilíbrio as transformações directa e inversa têm ritmos diferentes. • Reconhecer que em situações de não equilíbrio a composição do sistema varia no tempo até se atingir uma situação de equilíbrio. <p>2</p> <p>1</p> <ul style="list-style-type: none"> • Caracterizar qualitativamente o equilíbrio químico em sistemas homogéneos. • Reconhecer que a uma transformação em sistema fechado podem responder diferentes situações de equilíbrio: estados de equilíbrio. • Justificar a alteração de um estado de equilíbrio por alteração da 	<p>No que respeita à alteração do estado de equilíbrio por variação da concentração de um dos componentes do sistema, deverá omitir-se uma interpretação a nível molecular pois a equação química não traduz necessariamente o</p>

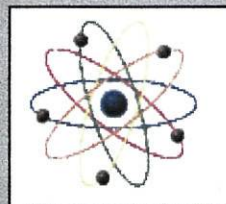
CONTEÚDOS	OBJECTIVOS	SUGESTÕES METODOLÓGICAS
	<p>concentração de um dos componentes do sistema, sem variação de temperatura</p> <ul style="list-style-type: none"> • Estender a justificação anterior ao caso da alteração simultânea das concentrações de todos os componentes de um sistema (gasoso), variação do volume; <p>3 - Avaliar o efeito da variação da temperatura no estado de equilíbrio</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reconhecer variações de temperatura no decurso de um transformação química até se atingir o estado de equilíbrio, no caso da reacção directa ser exotérmica ou endotérmica. • Reconhecer, que no caso da reacção directa ser endotérmica, sujeitando o sistema em equilíbrio a um aumento de temperatura se conduz a um novo estado de equilíbrio por transformação de reagentes em produtos. • Estender a análise anterior ao caso da reacção directa ser exotérmica. <p>4 - Reconhecer o que há de comum nas alterações em estado de equilíbrio - Princípio de Le Chatelier - na perspectiva das suas aplicações práticas.</p> <p>5 - Caracterizar o equilíbrio de solubilidade em termos qualitativos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Reconhecer dissoluções completas e incompletas de sais em água, na perspectiva de uma classificação em sais solúveis, pouco solúveis e insolúveis • Descobrir, por via experimental, algumas regularidades relativas a solubilidade de sais. 	<p>mecanismo da reacção.</p> <p>Relativamente ao efeito da pressão nos estados de equilíbrio, recomenda-se apresentá-lo em termos de variação de volume na sequência do efeito da concentração. O professor tornará presente que um aumento de pressão de um gás estranho ao sistema (que não reage com as espécies em presença), sem variação de volume, não altera o estado de equilíbrio.</p>

ANEXO 2

Conteúdos /Objectivos relativos ao Equilíbrio Químico , no Programa em vigor para o 12º ano

CONTEÚDOS	OBJECTIVOS	SUGESTÕES METODOLÓGICAS
<p>4.2 - Constante de equilíbrio para sistemas homogéneos e heterogéneos.</p>	<p>1 - Caracterizar quantitativamente o equilíbrio químico em sistemas homogéneos e heterogéneos.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Verificar o que há de comum na composição dos múltiplos estados de equilíbrio de um sistema químico, desde que à mesma temperatura: constante de equilíbrio. • Utilizar as constantes de equilíbrio como índices (adimensionais) reveladores da extensão das reacções. • Efectuar cálculos simples para sistemas em equilíbrio, incluindo a composição de um novo estado de equilíbrio por alteração da concentração de um dos componentes do sistema. • Identificar a alteração do equilíbrio por variação da temperatura como variação da constante de equilíbrio. • Efectuar cálculos de equilíbrio químico utilizando pressões parciais. • Analisar dados relativos ao rendimento de reacções de interesse industrial, nomeadamente do amoníaco e ácido sulfúrico, em termos de equilíbrio químico. 	<p>Introduzir as constantes K_c e K_p.</p> <p>Considerando as constantes de equilíbrio como índices, omite-se a referência explícita a actividades.</p> <p>Relacionar com a aprendizagem realizada no 10º ano: Princípio de Le Chatelier.</p>

ANEXO 3

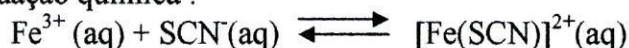


Trabalho experimental 5
Equilíbrio Químico

TEMA – Estudo do equilíbrio químico de formação do catião complexo $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

INTRODUÇÃO

Por reacção em solução aquosa entre o catião Fe^{3+} e o anião SCN^- , ocorre a formação do complexo metálico tiocianoferro(III), correspondente ao equilíbrio químico representado pela seguinte equação química :



Contrariamente às espécies reagentes que são incolores nas presentes condições, o catião complexo apresenta uma cor vermelha, a que corresponde um máximo de absorvância de 447,0 nm, o que permite o seu doseamento espectrofotométrico.

A actividade que seguidamente irás realizar encontra-se dividida em três fases, correspondendo ao estudo de diferentes aspectos do equilíbrio químico em questão.

As soluções reagentes são fornecidas pelo teu professor, devendo cumprir as regras de segurança que aprendeste nos anos anteriores quanto ao manuseamento de reagentes e material, tendo especial cuidado com a solução de nitrato de ferro(III), uma vez que ela é corrosiva em consequência de possuir uma concentração de $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ em ácido nítrico. Deves também ter especial atenção no manuseamento da solução concentrada de hidróxido de sódio devido ao seu carácter corrosivo e da solução de nitrato de prata, em consequência do forte carácter oxidante do catião prata.

Fase I
Estudo qualitativo do equilíbrio de complexação
$$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$$

I – Material

Centrifuga
Microespátula
4 pipetas de Pasteur
Suporte de tubos
4 tubos de ensaio
2 tubos de centrifuga
Varetas de vidro

II - Reagentes :

Solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,020 mol/ dm³
Solução aquosa de KSCN 0,020 mol/ dm³
Solução aquosa de AgNO_3 0,10 mol/dm³
Solução aquosa de NaHO 0,10 mol/dm³
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$
KSCN

III - Comentário

Nesta actividade experimental vais produzir o complexo tiocianoferro(III) por reacção entre uma solução aquosa de nitrato de ferro(III) e uma solução aquosa de tiocianato de potássio. Descreve genericamente o que pensas que vai acontecer quando juntares as duas soluções reagentes e explica o que estará a acontecer no sistema a nível sub - microscópico quando o equilíbrio for atingido.

IV - Procedimento experimental

1. Transferir para um tubo de ensaio um pequeno volume de solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (até 1/3 da sua altura) e adicionar igual volume de solução aquosa de KSCN . Agitar com vareta de vidro.

Questão 1 : És capaz de explicar porque razão o líquido mudou de cor ?

Questão 2: Pode afirmar – se que o estado de equilíbrio já foi atingido?
Porquê?

2. Transferir iguais porções da solução contida no tubo de ensaio para 2 tubos de centrifuga (até cerca de 1/3 da sua altura) e numera- los como 1 e 2 .
3. Ao tubo de centrifuga 1 adicionar 1 a 2 gotas de solução aquosa de nitrato de prata Agitar.

Questão 3 : O que observaste ?

Que explicação dás ao que observaste ?

4. Centrifugar .
5. Decantar o líquido sobrenadante para um tubo de ensaio limpo (tubo 1a).

Questão 4 : Compara a cor da solução contida no tubo de ensaio 1a com a cor da solução original. Explica a relação de cores encontrada.

6. Ao tubo de centrifuga 2 adicionar algumas gotas de solução de NaHO. Agitar.

Questão 5 : O que observaste ?

És capaz de explicar ?

7. Centrifugar.

8. Decantar o líquido sobrenadante para um tubo de ensaio limpo(tubo 2a)

Questão 6: Compara a cor da solução contida no tubo de ensaio 2a com a cor da solução original . Explica a relação de cores encontrada.

9. Transferir metade da solução preparada no ponto 1., ainda restante, para outro tubo de ensaio. Numerar os tubos de ensaio como 3 e 4.

Questão 7: Faz uma previsão do que acontecerá se adicionares uma pequena quantidade de tiocianato de potássio(sólido) à solução contida no tubo 3.

10. Adicionar uma pequena quantidade de tiocianato de potássio à solução contida no tubo 3 (utilizar uma microespátula para recolha do sólido). Agitar.

Questão 8 : O que observaste ?

És capaz de explicar ?

11. Adicionar uma pequena quantidade de nitrato de ferro (III) à solução contida no tubo 4 (utilizando uma microespátula para recolha do sólido). Agitar.

Questão 9: Explica o que observaste

V - Interpretação de resultados e conclusões :

1. De acordo com os resultados obtidos como classificarias a reacção de formação do tiocianoferro (III), como completa ou incompleta?

2. Que evidencias experimentais possuis desse facto ?

3. “No decorrer da experiência foi possível verificar que a reacção de decomposição do complexo pode ocorrer”. Que factos suportam esta afirmação ?

4. Nesta experiência verificaste a existência de reagentes quando o equilíbrio químico é atingido. Porque razão estes não reagem entre si até se esgotarem ou pelo menos até ao esgotamento do reagente limitante ?

5. Como descreverias o que está a acontecer a nível sub – microscópico na solução ?

6. Compara o teu comentário inicial com os aspectos que exploraste na actividade experimental, indicando os aspectos em que alteraste a forma como pensavas.

7. Tenta identificar os factos experimentais que te permitiram a clarificação de algum aspecto referido na alínea anterior.

ANEXO 4

Fase II

Estudo quantitativo do equilíbrio de complexação



A - Determinação da constante de equilíbrio da reacção de complexação

I - Material

II - Reagentes :

5 Balões volumétricos 50,00 mL Solução aquosa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \approx 0,0100 \text{ mol/dm}^3$
Pipetas volumétricas de 2,00; Solução aquosa $\text{KSCN} \approx 0,0100 \text{ mol/dm}^3$
3,00 ; 4,00 e 5,00 mL Água desionizada
Pipetas de Pasteur
Termómetro
Espectrofotómetro de Visível

III - Procedimento Experimental

Obtenção do equilíbrio de complexação

Numerar 5 balões volumétricos de 0 (zero) a 4.

Pipetar para cada um dos balões anteriormente referidos os volumes de solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e de solução aquosa de KSCN de acordo com os valores a seguir tabelados :

Balão volumétrico	Volume sol. padrão $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3/\text{mL}$	Volume sol. padrão KSCN/mL
0	5,00	-
1	5,00	2,00
2	5,00	3,00
3	5,00	4,00
4	5,00	5,00

Adicionar água desionizada a cada um dos balões volumétricos até perfazer o volume de 50,00 mL.

Homogeneizar as soluções preparadas.

Questão 1 : A que se deve a cor das soluções 1 a 4 preparadas ?

Questão 2 : Podemos afirmar que o equilíbrio já foi atingido ?

Porquê ?

Questão 3 : Quais as espécies químicas que estarão presentes em cada uma das soluções preparadas ?

Questão 4 : Consegues prever a concentração de cada uma dessas espécies nos estados de equilíbrio atingidos em cada um dos balões, através da equação química que traduz a formação do complexo e das concentrações iniciais dos reagentes ?

Questão 5 : De acordo com o que estudaste até ao momento sobre equilíbrio químico pensas existir alguma relação entre as concentrações das diferentes espécies quando o estado de equilíbrio é atingido ? Em caso afirmativo , qual é essa relação ?

Determinação da concentração de $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ nos diversos equilíbrios

5. Medir a absorvância a 447,0 nm das soluções 1 a 4 , utilizando como branco a solução 0 (zero), registando os resultados no quadro seguinte :

Registo de Resultados

Balão	Absorvância	Temperatura /°C
1		
2		
3		
4		

6. Medir a temperatura de uma das soluções utilizadas e registá-la no quadro de resultados.

IV - Cálculos Realizados :

1. Utilizando a recta de calibração fornecida pelo professor para o complexo determina a sua concentração em cada um dos equilíbrios :

Balão	Equilíbrio	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
1	1	
2	2	
3	3	
4	4	

2. Realiza os cálculos necessários para preencher os espaços vazios nas tabelas seguintes, de forma a poderes determinar a composição nos estados de equilíbrio atingidos em cada um dos balões :

Solução padrão	Concentração/mol.dm ⁻³
Fe(NO ₃) ₃	
KSCN	

Balão 1 : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$

Momento Inicial Conc. / mol.dm ⁻³			
Equilíbrio 1 Conc. / mol.dm ⁻³			

Balão 2 : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$

Momento Inicial Conc. / mol.dm ⁻³			
Equilíbrio 1 Conc. / mol.dm ⁻³			

Balão 3 : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$

Momento Inicial Conc. / mol.dm ⁻³			
Equilíbrio 3 Conc. / mol.dm ⁻³			

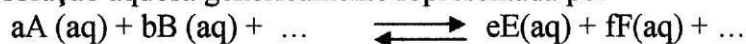
Balão 4 : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$

Momento Inicial Conc. / mol.dm ⁻³			
Equilíbrio 4 Conc. / mol.dm ⁻³			

V - Interpretação de Resultados e Conclusões

1. Consegues deduzir alguma regularidade entre a concentração de reagentes e produtos no estado de equilíbrio, através da análise dos resultados dos quadros anteriores ?

Informação : Os cientistas Guldberg e Wage em 1863 constataram que numa reacção de equilíbrio em solução aquosa genericamente representada por



existe uma relação constante entre as concentrações de reagentes e as concentrações de produtos de reacção que designaram por **constante de equilíbrio**, e que se representa por **Kc**. O valor da constante de equilíbrio é único para cada reacção, a uma determinada temperatura e é calculável pela expressão :

$$K_c = \frac{[E]^e \times [F]^f \times \dots}{[A]^a \times [B]^b \times \dots}$$

2. Escreve a expressão da constante de equilíbrio para a reacção de formação do tiocianoferro(III).

3. Determina para cada um dos equilíbrios (1 a 4) o valor da sua constante de equilíbrio e regista os valores obtidos no quadro seguinte;

Equilíbrio	Kc
1	
2	
3	
4	

4. Como podes verificar os valores obtidos são extremamente próximos. O valor da constante de equilíbrio da reacção poderá então ser considerado o valor médio dos resultados obtidos. Realiza esse cálculo para preencher o quadro seguinte :

Equilíbrio	Kc	Temperatura /°C
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}(\text{aq})$		

5. De acordo com o que aprendeste até ao momento, repetindo a experiência anterior, à mesma temperatura, e utilizando concentrações iniciais de Fe^{3+} e de SCN^{-} respectivamente de $0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ e $0,020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ que relação existirá entre as concentrações de todas as espécies quando o equilíbrio for atingido ?

6. Consegues determinar as concentrações de cada uma dessas espécies ?
 (Sugestão : Avalia a progressão do sistema desde o momento inicial até ser atingido o estado de equilíbrio, realizando um quadro semelhante aos apresentados no ponto 2 da secção de cálculos e designando a variação da concentração de cada reagente pela incógnita -x)

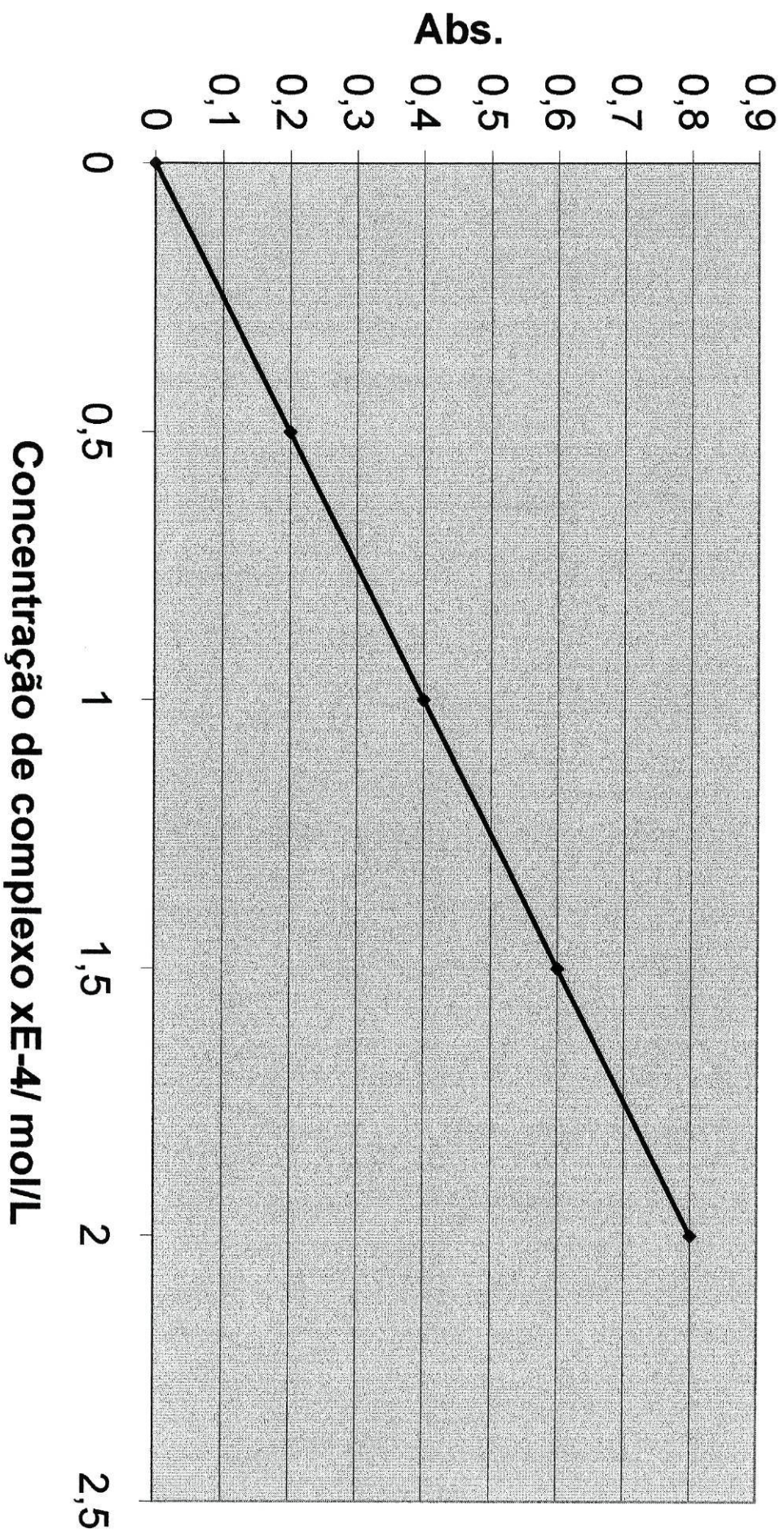
	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	$\text{SCN}^{-}(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$
Momento Inicial Conc. / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$				
Equilíbrio Conc. / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$				

Cálculo :

7. Na 1ª fase do trabalho verificaste que a alteração da concentração de reagentes provocava uma perturbação do estado de equilíbrio, ocorrendo o seu deslocamento até ser atingido um novo estado de equilíbrio. De acordo com os novos conhecimentos, como pensas que se relacionarão as concentrações de todas as espécies quando o novo estado de equilíbrio é atingido ?

8. Projecta com os teus colegas de grupo uma experiência que te permitisse investigar a veracidade da tua resposta na alínea anterior.

Recta de calibración do complexo tiocianoferro(III)



ANEXO 5

B – Alteração da composição do sistema e constante de equilíbrio

I - Material

Material

Pipeta volumétrica (20,00 mL)
 Microseringa
 Espectrofotómetro de Visível

II - Reagentes :

Reagentes

Solução correspondente ao Equilíbrio 1(Parte A)
 Solução padrão de KSCN $\approx 0,2000 \text{ mol/dm}^3$

III - Procedimento Experimental

1. Pipetar 20,00mL de solução contida no balão 1 utilizado anteriormente para um goblé.
2. Adicionar 5 μL de solução padrão de tiocianato de potássio.
3. Agitar com vareta de vidro.
4. Medir a absorvância da solução.

IV – Registo de Resultados e Cálculos Realizados :

1. Completa o quadro abaixo com os valores adequados

C(KSCN)/mol.dm ⁻³	
------------------------------	--

Absorvância	
-------------	--

2. Utilizando a recta de calibração do complexo fornecida pelo professor determina a sua concentração no novo estado de equilíbrio e completa devidamente os quadros seguintes:

Balão 1 : $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}(\text{aq})$

Equilíbrio 1 Conc. / mol.dm ⁻³			
Momento da adição Conc. / mol.dm ⁻³			
Novo estado de equilíbrio /mol.dm ⁻³			

	Kc
Estado de Equilíbrio 1	
Novo estado de equilíbrio	

V - Interpretação de Resultados e Conclusões

1. Procede à comparação dos valores da constante de equilíbrio para os dois estados de equilíbrio envolvidos nesta actividade experimental, explicando se os resultados obtidos estão em conformidade com o esperavas .

ANEXO 6

Fase III – Estudo da dependência de K_c relativamente à temperatura

I – Material

3 tubos de ensaio
2 goblés 250 ml
placa de aquecimento
suporte de tubos de ensaio
vareta de vidro

II – Reagentes

Solução correspondente ao Equilíbrio 3 (Parte A)
Água
Gelo

III – Procedimento Experimental

1. Dividir a restante solução contida no balão volumétrico 4 por três tubos de ensaio e numerá-los (1,2 e 3).
- 2 Arrefecer a solução contida no tubo 1 , colocando-o num goblé contendo gelo e água
3. Aquecer o conteúdo do tubo 3 utilizando um banho –Maria .
4. Suspender o aquecimento do tubo 3 quando o banho – Maria iniciar a ebulição, suspendendo também o arrefecimento do tubo 1 .
- 5.Comparar a coloração dos tubos 1 e 3 com a coloração do tubo 2 que foi mantido à temperatura ambiente.

IV - Interpretação de Resultados e Conclusões

Questão 1. A que se deve a mudança de cor que ocorreu nos tubos 1 e 3 ?

Questão 2. De que forma variaram as concentrações das diferentes espécies envolvidas no equilíbrio de complexação :

2.1 ao diminuir a temperatura do sistema ?

2.2 ao aumentar a temperatura do sistema

Questão 3. A constante de equilíbrio assumirá o mesmo valor nos três sistemas (tubos 1,2 e 3)? Justifica a tua resposta.

Questão 4. De que forma varia a constante de equilíbrio desta reacção com a temperatura ?

Questão 5. Sabendo que a reacção de complexação é exotérmica era previsível a variação encontrada para a constante de equilíbrio com a temperatura ?

Utiliza as previsões do Princípio de Le Chatelier para basear a tua resposta.

Questão 6. Com base nas previsões do Princípio de Le Chatelier, deduz de que forma é afectada a constante de equilíbrio de reacções endotérmicas por variação da temperatura.

Informação : Cada reacção de equilíbrio possui um valor único para a sua constante de equilíbrio a uma dada temperatura .Tal como acabaste de verificar, o valor da constante de equilíbrio de uma reacção é afectado pela alteração temperatura , sendo esta a única forma de o alterar .

Questão 7. Realiza um pequeno texto onde resumas a forma como o valor da constante de equilíbrio varia com a temperatura do sistema.

ANEXO 7

**Exemplos de problemas surgidos no Exames Nacional de Química – 12º ano,
de resolução semelhante aos apresentados no teste de avaliação dos alunos.**

I - Questões de formulação análoga ao problema 1:

Exame Nacional do 12º ano (1993), 1ª fase, 2ª chamada, Questão 4.3

Exame Nacional do 12º ano (1993), 2ª fase, Questões 7.1 e 7.2

Exame Nacional do 12º ano (1994), 2ª fase, Questão 4.1

Exame Nacional do 12º ano (1994), 2ª fase, Questão 5.1

Prova Modelo 1996, Questão 7

Exame Nacional do 12º ano (1996), 1ª fase, 1ª chamada, Questão 6

Exame Nacional do 12º ano (1996), 1ª fase, 2ª chamada, Questão 8.1

Exame Nacional do 12º ano (1996), 2ª fase, , Questão 8.2

Exame Nacional do 12º ano (1999), 1ª fase, 1ª chamada, Questão II.4

Exame Nacional do 12º ano (1999), 1ª fase, 2ª chamada, Questão III.2

II - Questões de formulação análoga ao problema 2:

Exame Nacional do 12º ano (1993), 1ª fase, 2ª chamada, Questão 4.4

Exame Nacional do 12º ano (1993), 2ª fase, Questão 5.3

Exame Nacional do 12º ano (1994), 1ª fase, 2ª chamada, Questão 6

Exame Nacional do 12º ano (1995), 1ª fase, 1ª chamada, Questão 6.2

Exame Nacional do 12º ano (1995), 2ª fase, Questão 6.1

Exame Nacional do 12º ano (1996), 1ª fase, 1ª chamada, Questão 8.1

Exame Nacional do 12º ano (1997), 1ª fase, 2ª chamada, Questão II.2

Prova Modelo (1998), Questão II.4

Exame Nacional do 12º ano (1999), 1ª fase, 1ª chamada, Questão I.4

Exame Nacional do 12º ano (1999), 2ª fase, Questão II.3.2

ANEXO 8

Possíveis resoluções para as questões numéricas apresentadas aos alunos.

Problema 1

i) **Estudo da evolução do sistema entre o momento inicial e o estado de equilíbrio químico.**

	2 NOCl (g)	\rightleftharpoons	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{ NO}(\text{g})$
Momento inicial /atm	1,00		-
Variação / atm	- 2x		+ 2x
Estado de equilíbrio/ atm	1,00 - 2x		x

ii) **Determinação da incógnita x .**

No estado de equilíbrio : $P(\text{NO}) = 0,0654 \text{ atm} = 2 x \Leftrightarrow x = 0,0327 \text{ atm}$

iii) **Determinação da pressão parcial de Cl_2 e NOCl no estado de equilíbrio químico.**

$P(\text{Cl}_2) = x = 0,0327 \text{ atm}$

$P(\text{PCl}_5) = 1,00 - 0,0645 = 0,87 \text{ atm}$

Problema 2.

i) **Escrita da expressão da constante de equilíbrio**

$$K_c = \frac{|\text{PCl}_5|}{|\text{PCl}_3| \cdot |\text{Cl}_2|}$$

ii) **Cálculo da composição do sistema no estado de equilíbrio inicial :**

$$|\text{PCl}_3| = 1,50 / 2,0 = 0,75 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$|\text{Cl}_2| = 0,66 / 2,0 = 0,33 \text{ mol.dm}^{-3}$$

$$|\text{PCl}_5| = 10,0 / 2,0 = 5,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

iii) **Cálculo do valor da constante de equilíbrio à temperatura considerada.**

Considerando os valores de concentração dos diversos componentes no estado de equilíbrio inicial :

$$K_c = \frac{|\text{PCl}_5|}{|\text{PCl}_3| \cdot |\text{Cl}_2|} = \frac{5,0}{0,33 \cdot 0,75} = 20$$

iv) **Cálculo da concentração de Cl_2 no momento da sua adição ao sistema.**

$$|\text{Cl}_2| = 0,33 + 2,0 / 2,0 = 1,33 \text{ mol.dm}^{-3}$$

v) **Estudo da evolução do sistema entre os dois estados de equilíbrio**

	$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{PCl}_3(\text{g})$	\rightleftharpoons	$\text{PCl}_5(\text{g})$
Momento inicial / mol.dm ⁻³	0,33	0,75	5,0
Momento da adição de Cl_2 / mol.dm ⁻³	1,33	0,75	5,0
Variação / mol.dm ⁻³	- x	- x	+ x
Estado de equilíbrio/ mol.dm ⁻³	1,33 - x	0,75 - x	5,0 + 2 x

vi) **Relação entre concentrações no novo estado de equilíbrio químico.**

$$20 = \frac{5,0 + 2x}{(1,33 - x) \cdot (0,75 - x)} \Leftrightarrow$$

vii) **Cálculo do módulo da variação da concentração de PCl_5**

$$\Leftrightarrow \dots \Leftrightarrow x = 1,69 \text{ mol.dm}^{-3} \text{ (valor a rejeitar)} \quad \vee \quad x = 0,44 \text{ mol.dm}^{-3}$$

viii) **Determinação da composição do sistema no novo estado de equilíbrio :**

$$\begin{aligned} |\text{PCl}_3| &= 0,75 - 0,44 = 0,31 \text{ mol.dm}^{-3} \\ |\text{Cl}_2| &= 1,33 - 0,44 = 0,89 \text{ mol.dm}^{-3} \\ |\text{PCl}_5| &= 5,0 + 0,44 = 5,4 \text{ mol.dm}^{-3} \end{aligned}$$

Nota : Os pontos ii) a vii) podem ser igualmente realizados em termos de quantidade de substância, sendo considerados em termos de resolução como situações equivalentes

Bibliografia

- Allsop, R. T., & George, N. H. (1984). "Le Chatelier – a redundant principle?" *Education in Chemistry*, 54 – 56.
- Almeida, B. F. (1996). "Química – 12º ano – Preparação para os Exames Nacionais". Coleção Pontos de Exame, Edições Sílabo, Lisboa.
- Ausubel, D. P. (1978). "Educational psychology: A cognitive view. New York: Holt, Reinhart and Winston.
- Banerjee, A. C. (1991). "Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium". *International Journal in Science Education* 13 (4), 487 – 494.
- Berquist, W., & Heikkinen, H. (1990). "Student Ideas Regarding Chemical Equilibrium". *Journal of Chemical Education*, 67 (12), 1000 – 1003.
- Bodner, G. M. (1990). "Why good teaching fails and hard-working students don't always succeed ". *Spectrum*, 28 (1), 27-30.
- Brosnan, T., Reynolds, Y. (2000). "Understanding physical and chemical change: the role of speculation". *School Science Review*, 81 (296), 61 – 66.
- Camacho, M., Good, R. (1989). "Problem solving and chemical equilibrium: successful versus unsuccessful performance". *Journal of Research in Science Teaching*, 26 (3), 251 – 272.
- Campbell, J. A. (1980). "Reversibility and etyenableity : Or, when can you return again?". *Journal of Chemical Education*. 57 (5), 345.
- Cruz, M. N. (2000). "O Trabalho Experimental e a Formação dos Professores de Química". Comunicação oral apresentada no I Encontro da Divisão de Ensino e Divulgação de Química, Outubro 1999, Universidade de Aveiro.
- Dawson, C. (1993). "Chemistry in Concept". *Education in Chemistry*, 30 (3), 7375.
- Erickson (1979). "Children's conceptions of heat and temperature" *Science Education*, 63 (2), 221-230.
- Farne , A., Frazer, M. J. (1985). "Practical skills in school chemistry". *Education in Chemistry*, 138 – 140.
- Furió & Ortiz (1983). " Presistencia de errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico". *Ensenanza de las Ciencias*, 2,15-20.

- Gage B. A. (1986). "Quantitative aspects of equilibrium systems". PhD thesis, University of Maryland, College Park.
- Garnett, P. J., Garnett, P.J., & Hackling, M.W. (1995). "Student's Alternative Conceptions in Chemistry: A Review of Research and implications for Teaching and Learning". *Studies in Science Education*, 25, 69 – 95.
- Gold, V., & Gold, J.(1985). "Le Chatelier`s Principle and the laws of van't Hoff". *Education in Chemistry*, 82 – 85.
- Gonçalves, M. L. S.S. "Métodos Instrumentais para Análise de Soluções". Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- Gordus, A. a. (1991). "Chemical principles revisited – Chemical equilibrium". *Journal of Chemical Education*, 68 (2), 138 – 140.
- Gorodetsky, M., & Gussarsky, E. (1986). "Misconceptualization of chemical equilibrium concept as revealed by different evaluation methods". *European Journal of Science Education*, 8 (4), 427 – 441.
- Gussarsky, E.,& Gorodetsky, M. (1988). "On The Chemical Equilibrium Concept: Constrained word association and conception". *Journal of Research in Science Teaching*, 25 (5), 319 – 333.
- Gussarsky, E.,& Gorodetsky, M.(1990). " On Concept "Chemical Equilibrium": The Associative Framework". *Journal of Research in Science Teaching*, 27 (3), 197 – 204.
- Hackling, M.W., & Garnett, P.J. (1985). "Misconceptions of chemical equilibrium". *European Journal of Science Education*, 7 (2), 205 – 214.
- Hollinger, H. B., & Zenzen, M. J. (1991). "Thermodynamic Irreversibility". *Journal of Chemical Education*, 68 (1), 31 – 34.
- Huddle, P.A., & Pillay A.E. (1996). "An in-depth Study of Misconceptions in Stoichiometry and Chemical Equilibrium at a South African University". *Journal of research in Science Teaching*, 33(1), 65 - 77.
- Johnstone, A. H., & Wham, A. J. B. (1979). " A model for undergraduate practical work". *Education in Chemistry*, 16 (1), 16 – 17.
- Johnstone, A. H., & Wham, A.J.B. (1982). " The demands of practical work". *Education in Chemistry*, 18 (3), 71 – 73.
- Johnstone, A. H., MacDonald, J. J., & Webb,G. (1997). "Chemical equilibrium and its conceptual difficulties". *Education in Chemistry*, 14 (6), 169 – 171.
- Lazarowitz, R., Tamir, P. (1994) "Research on using laboratory". *Handbook of research science teaching and learning*. Dorothy I. Gabel, Simon and Schusten Macmillan. New York (1994)

- MacDonald, J. J. (1990). "Equilibria and ΔG^0 ". *Journal of Chemical Education*, 67 (9), 745 – 746.
- Millar, R. (1989). "Constructive criticisms", *International Journal of Science Education*, 11, 587-596.
- Nakhleh, M. B. (1992). "Why Some Students don't Learn Chemistry". *Journal of Chemical Education*, 69 (3), 191 – 196.
- Novak, J.D. (1988). "Learning Science and Science Learning". *Studies in Science Education*, 15, 77 - 101.
- Paiva, J., Gil, V. S., Correia, A. F. (2000). "Conceptualização de Assuntos Relacionados com Equilíbrio Químico". *I Encontro da Divisão de Educação e Divulgação de Química*, pp152 – 153.
- Palladino, G. F., & Figgins, C. E. (1981). "Preparing for laboratory work". *Education in Chemistry*, 20 (6), 212 – 213.
- Pardo, J.Q., Portolés, J.J.S. (1995). "Student's and Teacher's Misapplication of Le Chatelier's Principle: Implications for the Teaching of Chemical Equilibrium". *Journal of Research in Science Teaching*, 32 (9), 939 – 957.
- Pereira, A. & Camões, F. (1998). "Química 12º ano". Texto Editora.
- Pereira, M.P. (1983). "Teaching and learning difficulties in Chemical Equilibrium in Secondary Schools in Portugal". PhD thesis, School of Chemical Sciences, University of East Anglia; England.
- Pedrosa, M.A.; Dias M.H. (2000). "Chemistry Textbook Approaches To Chemical Equilibrium And Student Alternative Conceptions". *Chemistry Education : Research and practice in Europe*, 8 (2), 227 – 236.
- Posner, G. J., Strike, K. A., Hewson, P. W., & Gertzog, W. A. (1982). Accommodation of Scientific Conception: Towards a theory of conceptual change". *Science Education*, 66, 211 – 227.
- "Química 12 – Preparar os Exames Nacionais" (1998). Areal Editores. Porto
- "Química 12 – Preparar os Exames Nacionais" (2001). Areal Editores. Porto
- Ribeiro, G.(1990). "A Study of the Nature and Everyday Basis of Undergraduates Thermodynamic Ideas About Some Chemical Reactions" PhD thesis. School of Chemical Sciences, University of East Anglia; England.
- Sandell, E. B., (1959). "Colorimetric Determination of Traces". *Journal of Chemical Education*, 61, 152-24.

- Solomon, J. (1991). "Group discussion in the classroom". SSR, 72 (261), 29 – 34.
- Spears, L. G. Jr., & Spears, L. G. (1984). "Chemical Storage for solar energy using an old colour change demonstration". Journal of Chemical Education, 61, 252 – 254.
- Thomas, P.L., Schwenz, R.W. (1998). "College Physical Chemistry Student's Conception of Equilibrium and Fundamental Thermodynamics". Journal of Research in Science Teaching, 35 (10), 1151 – 1160.
- Thomsen, V. B. E. (2000). "Le Chatelier's Principle in Sciences". Journal of Chemical Education, 77 (2), 173 – 175.
- Van Driel, J.H. (1998). "Developing secondary student's conceptions of chemical reactions: the introduction of chemical equilibrium". International Journal of Chemical Education, 20 (4), 379 – 392.
- Voska, K. W., & Heikkinen, H. W. (2000). "Identification and Analysis of Student Conceptions Used to Solve Chemical Equilibrium Problems". Journal of Research in Science Teaching, 37 (2), 160 – 176.
- Wheeler, A. E., & Kass, H. (1987). "Student misconceptions in Chemical Equilibrium". Science Education, 62 (2), 225 – 232.