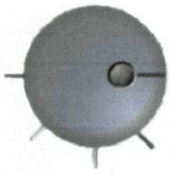


FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO



Influência de Gases Inertes no Equilíbrio Químico: Nuances e Simulações Computacionais

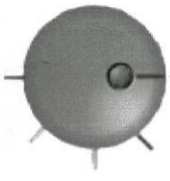
Susana Cristina Morais da Fonseca

Dissertação de Mestrado em Educação Multimédia

Orientador: Professor Doutor João Carlos de Matos Paiva
Co-orientador: Professor Doutor Jorge Marques Gonçalves


Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
D000119426

FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO



Influência de Gases Inertes no Equilíbrio Químico: Nuances e Simulações Computacionais

Susana Cristina Morais da Fonseca

Dissertação submetida para obtenção do grau de mestre em Educação Multimédia
pela
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

17 de Março de 2006

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala
Coloc. 1 M U P 131
N.º 9187
Depart. Química

Orientador: **Professor Doutor João Carlos de Matos Paiva**
Co-orientador: **Professor Doutor Jorge Marques Gonçalves**

Resumo

O Equilíbrio Químico é uma das temáticas que mais concepções alternativas desenvolve nos alunos, sendo muito difícil de compreender e simultaneamente uma das mais complexas de ensinar. Sendo caracterizado como abstracto e de interpretação microscópica complexa, é um dos temas do currículo da Química que mais apela ao recurso a simulações computacionais para o seu ensino. Estas, por meio de analogias, possibilitam efectuar representações de eventos não observáveis e assim tornar mais simples a compreensão dos modelos científicos.

Associado ao carácter particular de temáticas como o Equilíbrio Químico, que envolvem múltiplos factores e raciocínios avançados, está a necessidade de proceder a simplificações que possibilitem o seu ensino em níveis médios. Este facto é propiciador do levantamento de questões que desafiam o rigor das abordagens científicas usuais.

Neste trabalho, questiona-se o modelo habitualmente utilizado na explicação da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico. De acordo com o mesmo, a resposta à comum pergunta de teste: "A adição de gases inertes, a volume e temperatura constantes afecta o Equilíbrio Químico?", é invariavelmente "não" independentemente das condições e composições do sistema. Com esta investigação, conclui-se que a validade desta resposta está limitada a condições de idealidade, dado que a pressões moderadas já é verificável o efeito da adição de um gás inerte no deslocamento do estado de equilíbrio de uma mistura gasosa, passando a resposta a ser "sim".

Com vista à introdução de melhoramentos relativamente a recursos já existentes nesta área, nomeadamente o comportamento mais realista do sistema por meio de uma inovação (a opção de adição de quantidades elevadas de gás inerte), procedeu-se à construção de uma simulação computacional sobre Equilíbrio Químico para o ensino.

Depois de concluído um protótipo da simulação, foi recolhido o parecer de professores numa fase preliminar de consulta. Estes foram questionados sobre as potencialidades da simulação para o ensino da temática do Equilíbrio Químico em geral e em particular como meio de abordagem pedagógica da questão da influência de gases inertes em sistemas reais. Os professores reconheceram bastante relevância pedagógica na simulação construída, caracterizando-a, de forma geral, como uma estratégia motivante e facilitadora da aprendizagem.

Por fim, traçam-se alguns propósitos para o futuro associados a possíveis reformulações e ao desenvolvimento do protótipo construído.

Abstract

Chemical Equilibrium is one of the issues that develops more alternative conceptions in students, being highly difficult to understand and simultaneously one of the most complex to teach. Known as abstract, involving difficult microscopic interpretation is one of the thematics in Chemistry curriculum that most appeals to the use of computer simulations in its teaching. These, through the use of analogies, have the capability of representing non observable events, simplifying the understanding of scientific models.

Associated to the specific character of issues like Chemical Equilibrium, involving multiple variables and advanced reasonings, is the necessity of applying simplifications in their teaching at medium levels. This fact propitiates the raise of questions defying the rigour of common scientific approaches.

In this work, the usual model used for the explanation of the influence of inert gases in Chemical Equilibrium is questioned. According to the same, the answer to the common examination question: "Does the addition of inert gases, at constant volume and temperature, affect Chemical Equilibrium?" is a permanent "no" independently of the conditions and composition of the system. With this research, we conclude that the validity of this answer is limited to ideal systems, since at moderate pressures it is already verifiable a displacement in equilibrium state from the addition of inert gases, being the answer "yes" in this case.

In order to introduce improvements relatively to other resources already available in this area, namely the more realistic behaviour of the system using an innovation (option of addition of large quantities of inert gas), we constructed a computational simulation for the teaching of Chemical Equilibrium.

After concluding the prototype of the simulation, the opinion of several teachers was collected in a preliminary consulting phase. They were questioned about the potential of the simulation for the teaching of Chemical Equilibrium and in particular as a mean to approach the influence of inert gases in real systems. Teachers recognised pedagogical relevance in the simulation, defining it, in general, as a motivating and learning facilitator strategy.

Finally, some purposes were traced for the future, associated to possible reformulation and development of the prototype constructed.

Agradecimentos

Ao Prof. Doutor João Paiva, pela ideia original desta tese e pela orientação prestada, marcada por contribuições valorosas e observações perspicazes.
Agradeço ainda o apoio, preocupação e incentivos constantes ao longo de todo o Mestrado.

Ao Prof. Doutor Jorge Gonçalves, pela orientação prestada, de que saliento a disponibilidade e empenho na análise do trabalho, resultando em apreciações, sempre pertinentes, que em muito contribuíram para tornar mais rigorosa esta dissertação.

Ao Prof. Doutor Duarte Costa Pereira pelos ensinamentos ao longo da Licenciatura e do Mestrado que se revelam muito úteis na minha prática educativa.

A todos os professores de Química que participaram na consulta sobre a simulação e a todos os meus amigos e colegas que, de alguma forma, me apoiaram ao longo da elaboração deste trabalho.

E muito especialmente,

aos meus pais.
Por sempre me incentivarem perante os desafios,
partilho convosco a satisfação de os vencer!
Obrigada pelo apoio incondicional.

Índice Geral

Índice de Figuras 7

Índice de Gráficos 11

Índice de Tabelas 12

Lista de Abreviaturas 13

Lista de Símbolos 14

1. Introdução

1.1 As TIC e os desafios da Escola na sociedade de informação 16

1.2 As TIC e o ensino da Química 21

1.3 Gases inertes e Equilíbrio Químico - abordagem científica e aplicação pedagógica por recurso a uma simulação computacional 26

2. Simulações computacionais e sua aplicação pedagógica

2.1 As simulações computacionais na diversidade de recursos das TIC 30

2.2 Simulações computacionais e seu âmbito de aplicação no ensino 35

2.3 As TIC e as simulações computacionais no contexto de diferentes teorias da aprendizagem.. 39

2.4 Uso de simulações computacionais face aos novos papeis de professores e alunos na Educação 48

3. Problemática da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico e sua abordagem pedagógica

3.1 Equilíbrio Químico

3.1.1 Conceito de Equilíbrio Químico 52

3.1.2 Perturbação e restabelecimento do Equilíbrio Químico 64
3.1.3 O Equilíbrio, a Tecnologia e a Sociedade 75
3.2 Ensino do Equilíbrio Químico
3.2.1 Complexo de ensinar / Difícil de aprender 78
3.2.2 Equilíbrio Químico no ensino em Portugal 80
3.2.3 Concepções alternativas em Equilíbrio Químico 81
3.2.4 Possíveis orientações face às dificuldades de aprendizagem identificadas 89
3.2.5 O desafio a abordagens habituais no ensino do Equilíbrio Químico 95
3.3 Influência de gases inertes no Equilíbrio Químico
3.3.1 A adição de gases inertes, a volume e temperatura constantes, afecta o Equilíbrio Químico? Sim- Não- Sim 100
3.3.2 Discussões e particularidades associadas ao estudo da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico 118
3.3.3 Implicações pedagógicas 121

4. Simulações computacionais no caso particular do ensino do Equilíbrio Químico

4.1 Relevância da integração de simulações no ensino do Equilíbrio Químico 124
4.2 Diversidade de recursos para ensino do Equilíbrio Químico face a resultados na aprendizagem 126
4.3 Alguns exemplos de recursos computacionais para o ensino do Equilíbrio Químico 130
4.4 Meios de apoio à utilização de simulações 155

5. Construção de uma simulação computacional para o ensino do Equilíbrio Químico

5.1 *Design* e construção de simulações 158
5.2 Definição dos objectivos da simulação a conceber 167
5.3 Separação do essencial do acessório em função dos objectivos traçados 170
5.4 Definição da situação problema 172
5.5 Modelo representativo das relações existentes na situação problema e conversão do mesmo numa forma passível de simular 173
5.6 Esquematização do modelo de base para o protótipo 180
5.7 Representação do modelo por meio de um protótipo
5.7.1 Considerações pedagógicas 181
5.7.2 Desenvolvimento técnico 183
5.7.3 Definição das limitações impostas pelas diferenças entre "real" e "simulacional" 195
5.7.4 Apresentação do protótipo 197

5.8 Materiais de apoio à aplicação da simulação.

5.8.1 Roteiro de exploração da simulação 220

5.9 Consulta preliminar a alguns professores sobre o impacto do protótipo

5.9.1 Objectivo 221

5.9.2 Metodologia 222

5.9.3 Amostragem 223

5.9.4 Recolha de dados 224

5.9.5 Análise e discussão de resultados 225

5.9.6 Propostas de reformulação e projectos para a simulação 238

6. Conclusões

..... 243

7. Notas finais

7.1 Propósitos para o futuro 245

7.2 Autocrítica e reflexão 246

8. Bibliografia

..... 247

9. Anexos

Anexo 1 - Correlações generalizadas para a determinação do segundo coeficiente virial 259

Anexo 2 - Dados termodinâmicos e cálculo da constante de equilíbrio 260

Anexo 3 - Roteiro de Exploração da Simulação Químico 261

Anexo 4 - Questionário sobre a simulação de Equilíbrio 265

Anexo 5 - Respostas ao Questionário 267

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Exemplos de aplicação das TIC no Ensino da Química: a) informação de consulta não linear disponibilizada na *Internet*; b) programa genérico de tratamento de dados; c) programa de recolha e tratamento de dados para sensores; d) simulação computacional disponível *on-line*; e) jogo didáctico; f) aplicação multimédia composta por informação diversificada adaptada ao currículo de Química 25

Figura 1.2 - Relacionamento das diferentes componentes abrangidas na dissertação 27

Figura 2.1 - Pólos de utilização pedagógica do computador 39

Figura 2.2 - O computador como amplificador de potencialidades 47

Figura 2.3 - O utilizador e os sistemas hipermédia 50

Figura 3.1 - Representação da conversão de reagentes em produtos por meio de uma analogia com esferas que alternam de cor, desde o início da reacção até ser atingido o Equilíbrio Químico. A fracção de conversão de reagentes em produtos e de 1/4 e de produtos em reagentes é de 1/3 62

Figura 3.2 - Composição de um sistema em equilíbrio para uma reacção exotérmica simbólica 65

Figura 3.3 - Equilíbrio estabelecido depois do aumento da pressão para o sistema em equilíbrio representado na Figura 3.2 68

Figura 3.4 - Equilíbrio estabelecido depois da adição de produto ao sistema em equilíbrio representado na Figura 3.2 70

Figura 3.5 - Equilíbrio Químico estabelecido depois do aumento de temperatura do sistema em equilíbrio representado na Figura 3.2 73

Figura 3.6 - Variação da quantidade de amoníaco produzido, em função da temperatura e da pressão. 74

Figura 3.7 - Escurecimento da superfície das lâmpadas incandescentes 76

Figura 3.8 - Higrómetro Visual 76

Figura 3.9 - a) Equilíbrio NO_2-N_2O_4 a baixa temperatura; b) Equilíbrio NO_2-N_2O_4 a alta temperatura 77

Figura 3.10 - a) Equilíbrio inicial; b) Momento da compressão; c) Novo equilíbrio 97

Figura 3.11 - Diagrama de fases da água 120

Figura 4.1 - Equilíbrio Químico e simulações 125

Figura 4.2 - Simulações e concepções alternativas 129

Índice de Figuras

Figura 4.3 - Imagem do *site*: http://proquimica.iqm.unicamp.br/pag1.htm 130

Figura 4.4 - Imagens do *site*: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/hipertexto/Welcome.html..... 131

Figura 4.5 - Imagens do *site*: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/hipertexto/Welcome.html..... 132

Figura 4.6 - Imagens do *site*: http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/introduction.html#top. 133

Figura 4.7 - Imagem do *site*:

http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/ChemicalEquilibrium/HTML/page01.htm# 134

Figura 4.8 - Imagens do *site*: http://www.sasked.gov.sk.ca/docs/chemistry/mission2mars/..... 135

Figura 4.9 - Imagem do *site*: http://www.chem.vt.edu/RVGS/ACT/notes/chem-eqm.html 136

Figura 4.10 - Imagem do programa acessível em: http://www.mineql.com/dnload.html 137

Figura 4.11 - Imagem do jogo disponível em: www.jogodascoisas.net 138

Figura 4.12 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://links.math.rpi.edu/applets/appindex/chemequilib.html..... 139

Figura 4.13 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://www.chm.davidson.edu/java/LeChatelier/LeChatelier.html 140

Figura 4.14 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://ir.chem.cmu.edu/irproject/applets/equilib/Applet.asp 140

Figura 4.15 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://www.bpreid.com/applets/reversible.html 141

Figura 4.16 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://mc2.cchem.berkeley.edu/java/equilibrium/index.html 142

Figura 4.17 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/EquKin/EquKin.htm 142

Figura 4.18 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://www.chem.uci.edu/undergrad/applets/sim/simulation.htm 143

Figura 4.19 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/no2n2o4equilV8.html 144

Figura 4.20 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://www.jce.divched.org/JCEDLib/WebWare/collection/reviewed/WW011/

jceSubscriber/equilibrium.html 145

Figura 4.21 - Imagem inicial (a) e resultados (b) da simulação de Equilíbrio Químico disponível em:

http://gbs.glenbrook.k12.il.us/Academics/gbssci/chem/chem163/projects/factory/factory.htm 146

Figura 4.22 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/equilibria/BasicConcepts.html 148

Figura 4.23 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf 149

Figura 4.24 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/CoCl2equilV8.html .. 150

Figura 4.25 - Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/eqq_lechat2.html 152

Figura 4.26 - Editor de roteiros de exploração no "*Le Chat*". 156

Figura 5.1 - Esquema representativo das fases associadas à construção de uma simulação computacional..... 161

Figura 5.2 - Seis critérios de uma simulação educacional 163

Figura 5.3 - Esquema representativo do modelo quantitativo 177

Figura 5.4 - Esquema representativo do modelo de base do protótipo 180

Figura 5.5 - Desenho da interface da simulação 184

Figura 5.6 - Evolução da construção do protótipo 185

Figura 5.7 - Opções do menu de selecção da temperatura 186

Figura 5.8 - Disposição dos elementos no ecrã central 186

Figura 5.9 - Indicação qualitativa da evolução do sistema: a) sistema vazio (sem ocorrência de reacção); b) deslocamento do equilíbrio no sentido directo; c) deslocamento do equilíbrio no sentido inverso; d) estado de equilíbrio..... 189

Figura 5.10 - Representação microscópica de : a) água; b) monóxido de carbono; c) hidrogénio; d) dióxido de carbono; e) xénon 190

Figura 5.11 - Representação microscópica do sistema para diversas condições..... 192

Figura 5.12 - Imagens do "reactor" ilustrando várias formas possíveis deste elemento 193

Figura 5.13 - Imagem de abertura do protótipo..... 197

Figura 5.14 - Imagem do protótipo após selecção de "iniciar"..... 198

Figura 5.15 - Imagens do protótipo quando pressionados os botões informativos: a) "?"; b)" www"; c) "@"..... 199

Figura 5.16 - Imagem do protótipo depois de seleccionado o sistema reaccional 201

Figura 5.17 - Imagem do protótipo depois de seleccionado o botão informativo "lâmpada"..... 202

Figura 5.18 - Imagens do protótipo relativas à configuração das condições iniciais:
a) temperatura; b) pressão/volume; c) reagentes/produtos; d)gás inerte..... 203

Figura 5.19 - Sequência a), b) e c) de imagens do protótipo depois de pressionado "equilibrar".. 206

Figura 5.20 - Imagem do protótipo quando pressionado o botão "lupa"..... 208

Figura 5.21 - Imagens do protótipo referentes ao factor reagentes/produtos: a) adicionar ou remover; b) remover 209

Figura 5.22 - Imagem do protótipo ilustrativa das hipóteses de previsão do deslocamento do equilíbrio..... 210

Figura 5.23 - Imagem do protótipo ilustrativa do *feedback* sobre a previsão do deslocamento do equilíbrio..... 211

Figura 5.24 - Imagem do protótipo ilustrativa da selecção de gás inerte a adicionar..... 212

Figura 5.25 - Imagem do protótipo ilustrativa da selecção de 1 bar de gás inerte..... 213

Figura 5.26 - Imagens do protótipo referentes à previsão (a) e resposta do sistema (b) para a adição de 1 bar de xénon..... 214

Figura 5.27 - Imagem do protótipo pressionando a "lupa" para a adição de 1 bar de gás inerte. 215

Figura 5.28 - Imagens do protótipo referentes à selecção (a), previsão (b), resposta (c) e "*zoom*" (d) para a adição de 10 bar de xénon..... 216

Figura 5.29 - Imagem do protótipo ilustrativa do "*zoom*" para a adição de 100 bar de gás inerte.. 218

Figura 5.30 - Imagem do protótipo referente a tentativa de alteração de volume quando se encontra adicionado gás inerte 219

Índice de Gráficos

Gráfico 3.1 - Variação da energia de Gibbs com a extensão da reacção 56

Gráfico 3.2 - Representação da velocidade da reacção directa (R→P) e da reacção inversa (P→R) ao longo do tempo..... 60

Gráfico 3.3 - Representação da variação da concentração em função do tempo partindo de reagentes e produtos 63

Gráfico 5.1 - Representação gráfica da média das respostas à pergunta 1 do questionário 227

Gráfico 5.2 - Representação gráfica da média das respostas à pergunta 2 do questionário 228

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Síntese de Concepções Alternativas e Dificuldades em Equilíbrio Químico..... 88

Tabela 3.2 - Relação entre a analogia e as concepções alternativas 94

Tabela 3.3 - Composição do sistema nos vários momentos analisados 112

Tabela 3.4 - Coeficientes de fugacidade dos gases puros a 600 K 112

Tabela 3.5 - K_c e K_p para diversas pressões de xénon 112

Tabela 3.6 - Composição do sistema nos vários momentos analisados 115

Tabela 3.7 - Segundos coeficientes viriais a 600 K 115

Tabela 3.8 - K_c e K_p para diversas pressões de xénon 115

Tabela 3.9 - K_c (t_2) e K_p (t_2) para a adição de 100 bar de gás inerte à reacção de deslocamento gás-água nas condições descritas..... 116

Tabela 3.10 - Valores de K_c e K_p a diferentes pressões totais para a reacção de síntese do amoníaco 117

Tabela 4.1 - Comparação das simulações analisadas ao longo da secção 154

Tabela 5.1 - Diferentes categorias de *input*, cálculos e *output* associadas a uma simulação 162

Tabela 5.2 - Frequência dos vários níveis de classificação para cada uma das alíneas da pergunta 1. 227

Tabela 5.3 - Frequência dos vários níveis de classificação para cada uma das alíneas da pergunta 2. 229

Tabela 5.4 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 3 230

Tabela 5.5 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 4 231

Tabela 5.6 - Análise dos melhoramentos propostos na pergunta 5 232

Tabela 5.7 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 6 233

Tabela 5.8 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 7 234

Tabela 5.9 - Quantidade de respostas nulas ao questionário 235

Tabela 5.10 - Auto-avaliação da simulação face aos objectivos definidos 236

Tabela 5.11 - Concepções alternativas comuns em Equilíbrio Químico e sua relação com o protótipo 239

Lista de Abreviaturas

BASIC – *Beginers All-purpose Symbolic Instruction Code* / Código de instruções simbólico para principiantes e para todos os fins

CD-ROM – *Compact Disc Read-Only Memory* / Disco Compacto Apenas de Leitura

CTS – Ciência, Tecnologia e Sociedade

DVD – Disco de Vídeo Digital

EUA – Estados Unidos da América

ISO – *Internacional Standard Organization* / Organização Internacional de Normas

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* / União Internacional de Química Pura e Aplicada

JCE – *Journal of Chemical Education*

MBLs – *Microcomputer-Based Labotories* / Laboratórios Baseados em Microcomputadores

TIC – Tecnologias de Informação e Comunicação

URL – *Uniform Resourse Locator* / Localizador Uniforme de Recursos

Lista de Símbolos

a	actividade
aq	aquoso
B	segundo coeficiente virial
C	terceiro coeficiente virial
cr	cristalino
f	fugacidade
f^*	fugacidade de uma espécie pura
g	gasoso
G	energia de Gibbs
ΔG	variação da energia de Gibbs
$\Delta_r G$	energia de Gibbs da reacção
$\Delta_r G^o$	energia de Gibbs padrão da reacção
H	entalpia
ΔH	variação da entalpia
$\Delta_f H^o$	entalpia de formação padrão
$\Delta_r H^o$	entalpia padrão da reacção
$\Delta_r H$	entalpia da reacção
k	parâmetro empírico de interacção específica
k_d	velocidade específica da reacção directa
k_i	velocidade específica da reacção inversa
K	constante de equilíbrio
K_a	constante de equilíbrio em termos das actividades
K_c	constante de equilíbrio em termos das concentrações
K_f	constante de equilíbrio em termos das fugacidades
K_p	constante de equilíbrio em termos das pressões parciais
K_ϕ	constante de equilíbrio em termos dos coeficientes de fugacidade
K_ϕ^*	constante de equilíbrio em termos dos coeficientes de fugacidade das espécies puras
n	quantidade de substância
p	pressão parcial
P	pressão
P^o	pressão padrão
P_c	pressão crítica

Q_f	quociente da reacção em termos das fugacidades
Q_p	quociente da reacção em termos das pressões parciais
Q_ϕ	quociente da reacção em termos dos coeficientes de fugacidade
Q_ϕ*	quociente da reacção em termos dos coeficientes de fugacidade das espécies puras
R	constante dos gases
s	sólido
S	entropia
S^o	entropia padrão
ΔS	variação da entropia
ΔS_{ext}	variação da entropia do exterior
ΔS_{sis}	variação da entropia do sistema
ΔS_{univ}	variação da entropia do universo
$\Delta_r S^o$	entropia padrão da reacção
T	temperatura
T_c	temperatura crítica
T_r	temperatura reduzida
v_i	velocidade da reacção directa
v_d	velocidade da reacção inversa
$\Delta\nu$	diferença entre os somatórios dos coeficientes estequiométricos dos produtos gasosos e dos coeficientes estequiométricos dos reagentes gasosos
V	volume
V_m	volume molar
V_m*	volume molar de um gás puro
V_c	volume crítico
x	fracção molar
Z_c	factor de compressibilidade crítico
ϕ	coeficiente de fugacidade
ϕ*	coeficiente de fugacidade de uma espécie pura
ξ	extensão da reacção
$\Delta\xi$	variação da extensão da reacção
μ	potencial químico
μ^o	potencial químico padrão
μ*	potencial químico de uma espécie pura
ω	factor acêntrico de Pitzer

1 Introdução

1.1 As TIC e os desafios da Escola na sociedade de informação

Observando o ambiente social da actualidade conclui-se que o conhecimento nunca esteve tão acessível. Todavia, o ser humano depara-se com um contexto em que a quantidade de informação já existente sobre um determinado assunto, adicionada àquela que é produzida continuamente, excede em muito a que poderá ser consultada e modificada pelo mesmo.

As problemáticas colocadas aos cidadãos, quer profissionalmente, quer em certos aspectos da sua vida pessoal, são muito diferentes daquelas com que os mesmos se deparavam há algumas décadas atrás. Passou-se de uma era em que o essencial era obter informação e memorizar conhecimento para outra, onde o essencial passa a ser seleccionar informação, actualizar e mesmo reformular o conhecimento.

Nesta sequência de ideias já muito se escreveu sobre a distinção entre duas sociedades separadas no tempo: no passado uma sociedade industrial, onde havia lugar para profissionais capazes de desempenhar de forma expedita funções específicas num processo repetitivo de aplicação dos mesmos conhecimentos; no presente, a sociedade de informação, cujo elevadíssimo ritmo de mudança, implica uma actualização constante dos conhecimentos de cada um, de forma a adaptar-se à frequente redefinição das funções a desempenhar.

Se outrora o papel da Escola passava por proporcionar ao aluno uma formação inicial que o tornasse qualificado para desempenhar a sua futura profissão ao longo da sua vida activa, praticamente sem necessitar de adquirir novos conhecimentos para o desempenho da mesma, as mudanças levadas a cabo na sociedade impedem que se continue a ter a mesma pretensão. Actualmente, já não se pode limitar a Educação a uma etapa inicial da vida mas sim vê-la como um processo contínuo. Esta ideia está patente no Livro Verde para a Sociedade da Informação em Portugal (1997): "O esforço de formação não pode ser concentrado só nos jovens, sob pena de termos amanhã uma população adulta excluída da aprendizagem e da qualificação. Assim, a educação ao longo da vida faz parte

do processo de passagem de uma sociedade de base industrial a uma sociedade do conhecimento".

A modernização da Escola exige o reconhecimento da incapacidade do processo de memorização de conhecimentos, que em muitos casos ainda privilegia, para o sucesso profissional dos cidadãos que forma, devendo voltar-se para o desenvolvimento de capacidades de adaptação a uma sociedade que se renova a cada dia.

A instituição escolar está, portanto, colocada perante o desafio de corresponder às necessidades de uma sociedade que evolui para um quadro de instabilidade com rupturas contínuas, interacção entre países, culturas e empresas, onde predomina a polivalência e integração de funções. Para tal, tem de dar lugar a uma aprendizagem contínua, à multiplicação das fontes de saber, à importância da adaptabilidade e à flexibilização do currículo (Azevedo, 1995).

Ao permanecer totalmente fiel aos seus princípios, a instituição escolar não se confronta apenas com a incapacidade de formar com sucesso, mas depara-se, agora também, com o fenómeno da concorrência. Tendo firmado como objectivo proporcionar informação para a aquisição de conhecimento pelos alunos, terá de competir com outras poderosas fontes de informação, igualmente credíveis e das quais se destacam as TIC (Tecnologias de Informação e Comunicação). Contudo, ao assumir que o seu papel não é o de fornecer grandes quantidades de informação para memorização pelos alunos mas sim o de tornar essa informação em conhecimento mobilizável, poderá tornar as novas tecnologias de comunicação em suas aliadas.

Numa época em que a presença do computador associado às novas tecnologias e aplicações hipermédia constitui um objecto de valor imprescindível na organização das culturas minimamente desenvolvidas, a aproximação da Escola com a sociedade em que está inserida seria por si só condição suficiente para deixar entrar pela "porta principal" os meios tecnológicos que assumem preponderância na vida dos cidadãos. Não se trata de adaptar a Escola às novas tecnologias, embora tenham sido estas as grandes impulsionadoras da mudança na sociedade. A Escola deve modelar-se com fins de natureza social, económica e cultural de adaptação dos cidadãos que forma (Figueiredo, 1995).

Contudo, o uso destas ferramentas na Educação não passa apenas pela sua exploração e domínio, por forma a que os alunos se familiarizem com as mesmas e assim mais facilmente consigam lidar com situações futuras que as englobem. Verifica-se que estas tecnologias podem influenciar também o modo de ensinar e constituir recursos educativos.

O computador possibilita disponibilizar numa determinada aplicação ou programa um conjunto de diferentes media (texto, som, imagem fixa e animada, vídeo), numa única tecnologia de apresentação, sendo este tipo de integração o que hoje se denomina de multimédia. Se for efectuada a sua associação com a *Internet* e as ferramentas de comunicação *on-line,* a interacção com o utilizador é amplificada, dado que a utilização conjunta destes meios implica a escolha constante de caminhos a seguir e acções contínuas de selecção e organização da informação recolhida. Informação essa, que pode ser armazenada em espaços cada vez mais reduzidos, possibilitando o seu transporte ou envio para qualquer parte do mundo. Assim, "as novas tecnologias poderão constituir ferramentas de trabalho, meios de descoberta e formação de conceitos, e instrumentos de resolução de problemas" (Ponte, 1997).

Apesar do processo de mudança da instituição escolar poder estar em muitos aspectos ainda numa fase preliminar, o discurso que o originou foi proclamado em tão grande escala que o reconhecimento da necessidade de modernizar a Educação e da importância da integração das TIC nesse processo, parece ser já um dado mais do que adquirido, sendo previsto inclusivamente na recente revisão curricular do ensino português. Contudo, verifica-se ainda alguma resistência a essa mudança e existe um certo "nevoeiro" em torno do modo como a modernização da Escola deverá ser conduzida. Papert e Caperton (1999) afirmam: "A resistência à mudança é muitas vezes atribuída a falta de dinheiro, tecnologias, ou formação de professores; obviamente será necessário melhorar em todas estas áreas, mas a principal falta é muito diferente: um conjunto de visões coerentes, inspiradoras e contudo realistas sobre como a educação poderá ser daqui a dez ou vinte anos". Tal como afirmou, há cerca de uma década, Ponte (1997), "a grande questão é saber como as novas tecnologias serão compreendidas pelos professores e aproveitadas pelos alunos".

"Depressa se chegou à conclusão que questões como: as TIC proporcionam formas mais eficazes de atingir os objectivos educacionais? (ii) proporcionam novas formas de aprendizagem? (iii) levam a novos modos de trabalho dentro da escola?... eram insuficientes sendo agora dada muito mais importância a questões como (iv) de que modo as TIC alteram (ou podem alterar) a natureza dos objectivos educacionais visados pela escola? (v) de que modo alteram as relações entre os alunos e o saber? (vi) de que modo alteram as relações entre alunos e professores? (vii) de que modo alteram o modo como os professores vivem a sua profissão? (viii) a emergência da sociedade de informação requer ou não uma nova pedagogia?" (Ponte, 2000).

De acordo com uma visão construtivista da Educação, o aluno deve participar activamente na sua aprendizagem, seleccionando, organizando e elaborando informação. O recurso às novas tecnologias, aliado a uma correcta gestão do processo por parte do professor que se assume como um facilitador da aprendizagem, é sem dúvida uma forma de retirar o aluno de uma posição demasiado passiva na sua aprendizagem, que embora com tendência decrescente, ainda se vai verificando actualmente no Ensino. Esta ideia é resumida por Carrier (1998), citado por Rosa (2000): "As tecnologias de informação e comunicação trazem dentro de si uma nova possibilidade: a de poder confiar realmente a todos os alunos a responsabilidade das suas aprendizagens". Figueiredo (1995) afirma que a "grande importância do acesso a ciberespaços é o facto de aí os alunos poderem aprender fazendo coisas, em vez de aprenderem ouvindo dizer como é que as coisas devem ser feitas".

Apesar deste optimismo associado ao uso das TIC, é necessário ter em conta que "numa visão construtivista não é ao computador por si só que pode ser atribuído qualquer efeito do ponto de vista cognitivo ou afectivo" (Bagão, 1998). Barreto (1999) relaciona os vários elementos existentes na sociedade actual, propondo uma designação para o computador perante os novos desafios colocados à Escola: "amplificador de potencialidades", tanto dos alunos, como dos professores e da própria instituição escolar.

Deste modo, a utilização das novas tecnologias implica um importante papel de selecção, organização e orientação que fica a cargo do professor e da Escola. Conclui-se que "a mudança do computador como meio educacional acontece conjuntamente com o questionamento da função da escola e do papel do professor" (Valente, 1993). Deste modo, "as pessoas, que podem animar este colorido de informação (que hoje não é «folclórico» mas verdadeiramente enriquecedor), os professores - entenda-se - jamais serão prescindíveis, com os seus talentos, a sua competência e o seu entusiasmo" (Paiva, 1997).

As novas tecnologias não implicam a diminuição da importância do professor, apenas apontam para uma redefinição do seu papel, do mesmo modo que a imprensa marcou a sociedade com a ascensão do livro e nem por isso substituiu o professor, constituindo, isso sim, mais um recurso para potencializar as suas capacidades.

Pinto (2002) salienta este papel do professor: "quanto maior a abundância e visibilidade da informação, em que as tecnologias são pródigas e de que a *Internet* é o expoente máximo actual, maior será a necessidade da existência de mediadores da construção do saber (professores) com uma postura da qual seja definitivamente erradicada a ideia da detenção do saber e da qual sejam cada vez mais construídas as ideias da gestão

das aprendizagens, cooperação, co-construção e se centre nos saberes-fazer, mais do que nos saberes em si mesmos".

Seja qual for a corrente seguida na integração das TIC na Educação, há que ter em conta o crescente desinteresse por parte dos alunos relativamente ao processo de ensino--aprendizagem, pelo que a introdução do computador, sendo algo de novo, traz em si próprio a vantagem de motivar os alunos para a aprendizagem. A questão da motivação não seria de certo suficiente por si só para apelar ao uso das TIC mas conjugada com as vantagens atrás apresentadas, constitui um incentivo extra para aplicação das mesmas no Ensino.

A Escola de hoje deve preocupar-se em dotar os alunos de versatilidade, capacidades de adaptação, selecção e criação de informação, não podendo esquecer o enquadramento que é necessário dar às novas tecnologias de informação e comunicação na Educação. Ao recorrer às TIC, a instituição escolar não só se assemelha à sociedade em que se encontra inserida, como faz uso de preciosos agentes capazes de desenvolver competências nos estudantes. O computador demonstra o seu poder ao permitir que o aluno manipule, analise e construa de forma integrada, dando ainda acesso à verdadeira "biblioteca portátil" que a *Internet* constitui.

Tal como afirma Barbara Kantrowitz (1994), citada por Silva (1997) "os computadores expandem as paredes da sala de aula e os horizontes dos estudantes!".

1.2 As TIC e o ensino da Química

Se de uma forma geral o Ensino tem a muito a beneficiar com o uso das TIC pelas potencialidades já referidas, no caso das ciências e particularmente da Química existem certas características que conferem benefícios específicos no recurso às novas tecnologias. Desde logo, é inegável o facto das TIC serem extremamente úteis na obtenção de informação actualizada e uma vez que a Química é uma ciência em constante evolução, tal facto revela-se importante para um ensino rigoroso.

Descobertas recentes ou estudos pedagógicos que até há poucas décadas atrás eram apenas divulgados em revistas científicas da área e cujo conhecimento implicava a pesquisa em diversos locais e publicações, são hoje muitas vezes anunciados ou mesmo publicados na *Internet*. Caso se pretenda encontrar artigos sob determinado assunto como, por exemplo, eventuais dificuldades diagnosticadas na aprendizagem de um conteúdo, a tarefa fica muito mais simplificada efectuando uma busca electrónica de referências relacionadas. O acesso à informação integrada é importante não só para que o professor planifique melhor as suas aulas, como também para o aluno, ao qual se pode agora facilmente propor que efectue pesquisas sobre as recentes descobertas, aplicações ou implicações relacionadas com os conteúdos curriculares, envolvendo-o activamente na compreensão do modo como a Ciência evolui.

Outro aspecto em que o ensino das ciências pode tirar benefícios é a facilidade de comunicação com pessoas em todas as partes do mundo. "A comunicação com outros professores de ciências e com os seus alunos é um modo óbvio de usar a *Internet*; outro é comunicar com cientistas" (Mintzes *et al.*, 2000). Os alunos podem ser envolvidos em projectos orientados por cientistas e professores numa interacção de esforços, que conduzirá de certo a uma aproximação da ciência que se faz com a ciência que se ensina. Afinal, a Química nunca foi uma listagem de conceitos e fórmulas químicas para usar de forma algorítmica em resposta a exercícios académicos que em nada se aproximam dos problemas reais com que os químicos lidam no quotidiano.

Ter acesso, com recurso a um computador apenas, aos desenvolvimentos tecnológicos, acontecimentos ambientais, factos sociais e históricos ou simples questões quotidianas explicadas com recurso à Química, facilita em muito não só o trabalho do professor, mas também permite que seja o aluno a explorar todas estas situações, relacionando os temas que aprendeu com contextos reais, tornando mais facilmente compreensível o significado de diversas grandezas e conceitos.

Para além destes aspectos relacionados com a disponibilidade da informação, a Química tem também muito a lucrar com os programas genéricos de *software* existentes.

As bases de dados electrónicas poderão ser uma forma de aceder a dados sobre determinado elemento ou substância de forma mais confortável e prática, do que realizando a pesquisa dos mesmos em suportes físicos.

As ferramentas de cálculo e representação gráfica desempenham um papel importante sobretudo em apoio à componente experimental do ensino da Química. Note-se que a compreensão dos conceitos é facilitada pela realização de actividades experimentais, uma vez que, estas promovem a participação activa do aluno e permitem a aplicação prática dos conhecimentos teóricos envolvidos.

A componente prática é essencial a uma ciência experimental, como é o caso da Química. Tal como uma imagem pode valer mais do que mil palavras, a realização de uma experiência pode ser muito mais eficaz do que qualquer descrição ilustrada, presente num manual escolar. Todavia, para que uma actividade experimental possibilite a aprendizagem, deve ser correctamente explorada. Tal implica, ao nível do ensino básico e secundário, que a sua execução seja precedida de uma discussão e planificação, com a finalidade de definir os objectivos que se pretendem atingir. Após a realização da experiência é também necessário passar por um cuidado processo de tratamento, análise e discussão dos resultados, pois só deste modo os alunos poderão compreender o fenómeno a ser investigado e retirar conclusões de forma autónoma. Programas que permitem fazer a aquisição dos dados e efectuar o seu tratamento, tornam mais prático e rápido este processo, libertando tempo para as outras etapas do trabalho experimental.

Certo *software* possibilita que os alunos criem os seus próprios artefactos. Estes poderão ter um importante papel no desenvolvimento de competências científicas, uma vez

que permitem efectuar conexões entre as representações mais abstractas utilizadas pelos cientistas e representações que lhes são familiares (Mintzes *et al.*, 2000). Pretende-se que sejam os alunos a efectuar reflexões em torno das ligações existentes, construindo os seus próprios produtos e analogias para explicar os fenómenos. Estes produtos dos alunos poderão ainda depois ser confrontados com versões capazes de explicar ideias que as representações dos mesmos não admitem. Assim, será possível levá-los a alterar as suas concepções resistentes por novos modelos e procurar que reformulem os seus trabalhos de acordo com as novas verificações (Mintzes *et al.*, 2000).

Para além do uso de *software* comum, as novas tecnologias possibilitam ainda a construção das mais variadas aplicações multimédia directamente concebidas para o ensino da Química. Entre estas podemos encontrar os chamados programas para regulação e controlo de experiências. Estes, por meio de uma ligação do computador a outro material experimental, como por exemplo sensores de pH, permitem registar os acontecimentos em função do tempo, representar graficamente de forma imediata os dados adquiridos e muitas vezes efectuar um determinado tratamento matemático ou estatístico, de acordo com o fim pretendido. Os sensores acoplados são destinados a medir as mais diversas propriedades, como por exemplo: temperatura, intensidade da luz e pH. Podem também estar presentes analisadores digitais que permitem apresentar imediatamente as representações em tabelas, gráficos ou outras formas. Estes recursos podem tornar mais intuitiva a representação científica dos fenómenos naturais, permitindo que os alunos aprendam a Ciência de um modo que não era possível por outra via (Mintzes *et al.*, 2000).

O envolvimento dos conceitos químicos em situações tecnológicas e quotidianas no âmbito de uma perspectiva CTS (Ciência, Tecnologia e Sociedade), bem como o recurso à componente experimental, proporcionam que o seu ensino seja mais aliciante e concreto. Contudo, a explicação dos processos subjacentes aos acontecimentos, essencial para a sua compreensão, implica, muitas vezes, recorrer a modelos complexos que envolvem interpretações microscópicas. É o caso da compreensão da formação de novas substâncias numa reacção química, ou a razão porque aumentos de temperatura provocam mudanças de estado físico. Nestes casos, o recurso a simulações computacionais, salvaguardadas as devidas limitações e descritas as diferenças com o real, pode ser um modo de representar

os sistemas e a sua evolução e assim diminuir a abstracção necessária para a compreensão dos conteúdos. "A tecnologia computacional possibilita não apenas modelar a forma como os cientistas vêem determinado fenómeno, mas também a representação microscópica e macroscópica simultânea de um determinado fenómeno" (Russell *et al.*, 1997).

"À medida que o *software* e o *hardware* se tornam mais sofisticados, as simulações estão a tornar-se mais realistas com muito mais opções para o utilizador controlar a dinâmica dos fenómenos representada no ecrã. Parece inevitável que as simulações bem esquematizadas se tornem um modo de ensinar ciência mais importante e penetrante e um mecanismo de aprendizagem para o século XXI" (Mintzes *et al.*, 2000).

Existem ainda muitos outros recursos associados às TIC, como os jogos didácticos que para além do aspecto motivacional treinam o raciocínio lógico, programas de exercitação, ou programas que incluem um pouco de todos recursos já referidos, procurando constituir uma espécie de material de apoio interactivo diversificado.

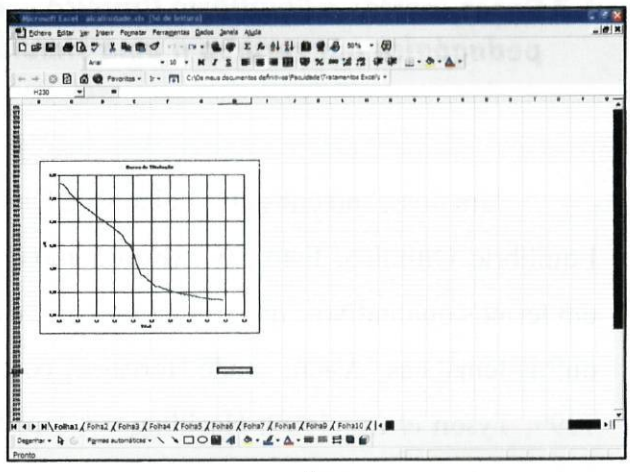
Assim, os recursos focados são apenas alguns dos que a Química lhe vê serem disponibilizados pelas novas tecnologias de informação e comunicação, não se pretendendo esgotar aqui todas a possibilidades de aplicação dos computadores no ensino da Ciência. Não se pretendeu também, enquadrar os vários tipos de utilizações das TIC em categorias típicas de classificações de *software* educacional, deixando este estudo para capítulos subsequentes desta dissertação. Pretende-se apenas concluir, que de um modo geral, o computador, com uma utilização devidamente conduzida, constitui uma poderosa ferramenta intelectual para professores e alunos de Química.

Como síntese desta secção, ilustram-se alguns exemplos da aplicação das TIC no ensino da Química (Figura 1.1) e destacam-se alguns dos objectivos que se visam atingir com a utilização das novas tecnologias de informação na educação em Ciência (Pereira, 1993):

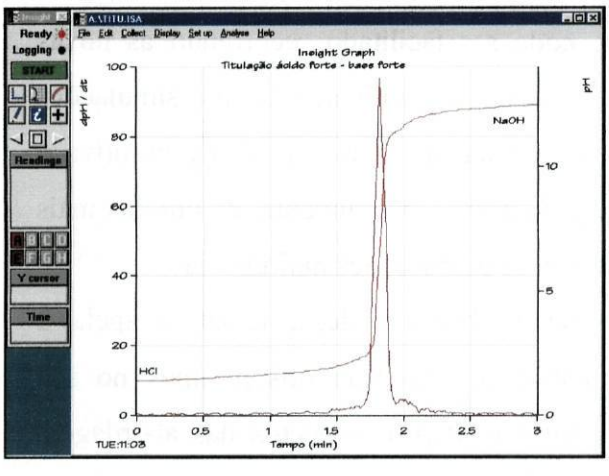
- a possibilidade de serem os alunos a programar a maneira de resolver os seus problemas;
- ajudar a reflectir sobre o próprio pensamento (metacognição);
- contribuir para diagnosticar dificuldades de aprendizagem e bloqueios de pensamento;
- permitir a comunicação sem restrição geográfica e a manipulação de grandes volumes de informação.



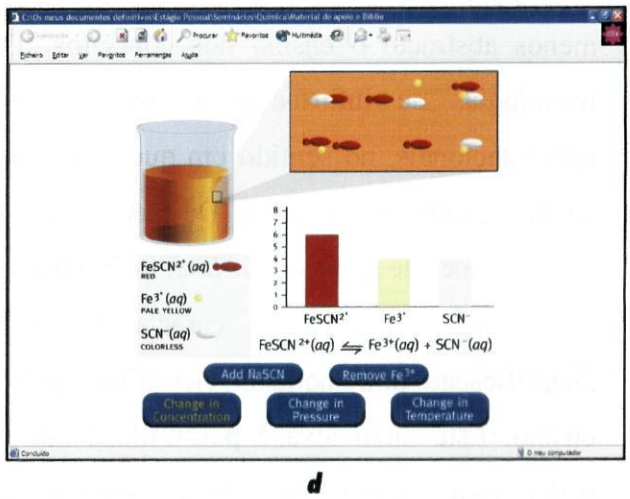
a



b



c



d



e



f

Figura 1.1 - Exemplos de aplicação das TIC no ensino da Química: a) informação de consulta não linear disponibilizada na *Internet*; b) programa genérico de tratamento de dados; c) programa de recolha e tratamento de dados para sensores; d) simulação computacional disponível *on-line*; e) jogo didáctico; f) Aplicação multimédia composta por informação diversificada adaptada ao currículo de Química.

1.3 Gases inertes e Equilíbrio Químico - abordagem científica e aplicação pedagógica por recurso a uma simulação computacional

Um dos conteúdos curriculares de Química mais preenchido de particularidades é o Equilíbrio Químico. Este envolve múltiplos factores, implica capacidade de análise quer em termos qualitativos, quer quantitativos e está fortemente relacionado com o domínio de outras temáticas. Assim sendo, torna-se, como revelam vários estudos (Van Driel *et al.*, 1999; Tyson *et al.*, 1999; Hackling e Garnett, 1985; Wilson, 1998; Maskill e Cachapuz, 1989 e Banerjee, 1995), uma das temáticas mais propiciadoras ao desenvolvimento de concepções alternativas. Este facto apela ao uso de analogias que possibilitem tornar menos abstracto o ensino dos conceitos. Tal, pode ser facilitado recorrendo às novas tecnologias de informação e comunicação e mais especificamente às simulações computacionais, no sentido em que procuram representar de forma simples e intuitiva o modelo científico em causa. De facto, este conteúdo dispõe, actualmente, de um dos mais vastos leques de recursos *on-line*, incluindo simulações e aplicações multimédia.

Por outro lado, o carácter particularmente abstracto desta temática apela à simplificação dos modelos científicos para melhor compreensão dos mesmos no seu ensino. Este facto leva à possibilidade de explorar e discutir aspectos das abordagem pedagógicas, descortinando certas nuances não consideradas pelo modelo usual.

No caso concreto desta dissertação, foi partindo da suspeita de uma excessiva generalização na abordagem científico-pedagógica da influência de gases inertes sobre o Equilíbrio Químico que se avançou para um projecto acima de tudo de desafios. Inicialmente o desafio científico de verificar a hipótese de que, em certas condições, o resultado da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico diverge do previsto e proclamado como universal. Em seguida, e confirmando-se a hipótese, o desafio pedagógico de formular uma abordagem com validade científica e suficientemente simples para permitir a sua compreensão pelos alunos. Por fim, o desafio multimédia de construir um recurso simulacional, de antemão previsto, dadas as já referidas e previamente conhecidas potencialidades do uso de simulações na aprendizagem de conceitos complexos como os envolvidos neste tema.

O trabalho desenvolvido encontra-se, portanto, fundado sobre três pólos relacionados entre si (Figura 1.2). A Educação é simultaneamente o pólo de partida e de chegada. Afinal, é a partir da observação da abordagem usada no ensino, que se questiona se o resultado da adição de gases inertes, a volume e temperatura constantes, é invariavelmente a não influência do Equilíbrio Químico, independentemente das condições e composições do sistema. Com este ponto de partida, passa-se directamente para o pólo da Química, investigando cientificamente a questão. Segue-se o recurso ao pólo Multimédia para estabelecimento de uma ponte entre os outros dois, sendo efectuada a construção da simulação computacional com base no modelo científico atingido, mas tendo em conta na sua elaboração o regresso ao pólo educativo, ou seja, à finalidade de a aplicar ao ensino da Química.

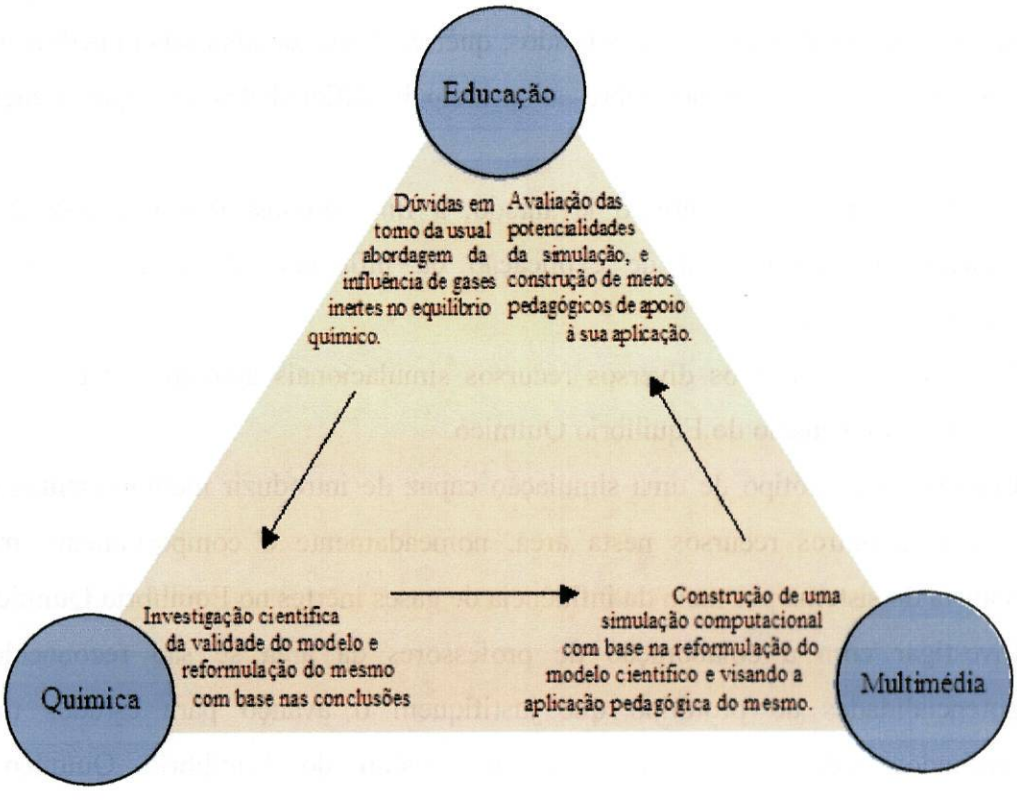


Figura 1.2 - Relacionamento das diferentes componentes abrangidas na dissertação

O protótipo construído foi executado tendo em conta, não só a problemática particular da adição de gases inertes, mas também visando o melhoramento de diversos aspectos em resultado da análise de recursos já existentes nesta área.

Depois de construído o protótipo, as suas potencialidades são analisadas numa fase de consulta a alguns professores. Projecta-se que esta seja preliminar à realização de uma investigação mais alargada envolvendo alunos, sendo esse um dos propósitos para o futuro, dada a necessidade de um tempo alargado para um estudo de impacto deste tipo.

Dado que a tese envolve várias fases de investigação nas três áreas já referidas, a questão central deste estudo abrange, de uma forma geral, a preocupação quer com a relevância da nova abordagem científica, quer com a relevância pedagógica do protótipo construído. Assim, questiona-se se os professores reconhecem potencialidades à simulação computacional concebida para exploração da temática do Equilíbrio Químico em geral e concretamente na nova abordagem da influência de gases inertes.

Sintetizando as várias ideias focadas, os objectivos centrais deste trabalho são:

- Recolher informação sobre o actual ensino do Equilíbrio Químico, quer do ponto de vista dos modelos científicos usados, quer da forma de abordagem pedagógica dos mesmos, bem como sobre as principais dificuldades de aprendizagem identificadas.
- Estudar o problema científico levantado, a fim demonstrar a necessidade de reformulação do modelo de explicação da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico;
- Pesquisar e analisar os diversos recursos simulacionais actualmente existentes *on-line* para o ensino do Equilíbrio Químico.
- Construir o protótipo de uma simulação capaz de introduzir melhoramentos em relação a outros recursos nesta área, nomeadamente o comportamento mais realista do sistema por meio da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico.
- Investigar com a colaboração de professores da área se são reconhecidas potencialidades ao protótipo que justifiquem o avanço para estudos mais profundos sobre a sua utilização no ensino do Equilíbrio Químico e simultaneamente recolher dados para o procedimento a reformulações fundamentais na simulação.

Estruturando este documento em coerência com a sequência de ideias descrita, depois destes tópicos introdutórios, passa-se ao segundo capítulo, no qual se relacionam, de forma geral, os três pólos presentes nesta dissertação sendo esclarecido o papel das

simulações no domínio das TIC e as potencialidades da sua aplicação ao ensino e concretamente ao caso da Química.

No capítulo 3 é feita a abordagem da temática central da tese, incluindo a exposição dos princípios fundamentais do Equilíbrio Químico, a exploração de aspectos característicos do seu ensino e a investigação relativa à influência dos gases inertes. Esta secção engloba dificuldades sentidas, discussões mantidas, resultados, conclusões e implicações para o ensino.

Segue-se a descrição de todo o processo relacionado com a simulação computacional, nos capítulos 4 e 5, iniciando-se com um breve estudo da relação deste recurso com a temática específica do Equilíbrio Químico. Depois, passa-se ao processo de construção, envolvendo a concepção do modelo para representação das relações existentes, o processo de representação do modelo através de um protótipo e a descrição das preocupações pedagógicas e científicas encontradas. Numa fase posterior é efectuada a recolha de opiniões sob o protótipo concebido junto de professores que leccionam a temática e a discussão dos resultados obtidos. São ainda definidas algumas reformulações de acordo com as indicações da fase de consulta.

A tese termina com as conclusões (capítulo 6) e o traçado de propósitos para o futuro (capítulo 7), já que a complexidade inerente quer ao campo científico em estudo, quer ao seu ensino, deixa em aberto diversos pontos de continuidade para o trabalho.

2 Simulações computacionais e sua aplicação pedagógica

2.1 As simulações computacionais na diversidade de recursos das TIC

Actualmente é imensa a diversidade de aplicações informáticas com diferentes funcionalidades. Estas são quase na sua totalidade passíveis de constituir recursos educacionais, como verificado no capítulo introdutório, para a área da Química. Alguns autores (Teixeira, sem data) chegam mesmo a referir que todos os programas podem ser considerados educacionais desde que se utilize uma metodologia que os contextualize no processo de ensino-aprendizagem. Contudo, independentemente das linhas de orientação seguidas na sua implementação e até da intenção do professor em as utilizar, as TIC invadem a aula pela mão de trabalhos elaborados pelos alunos.

Assim, "o que é importante é que esses instrumentos que são as TIC, além de serem utilizáveis ou reutilizáveis em qualquer área disciplinar, são eles próprios geradores de padrões globais, de formatações de competências pessoais e até de hábitos mentais que representam a essência da integração das aprendizagens. Isto conduz necessariamente a uma nova maneira de aprender a que nenhum docente pode estar alheio." (Pinto, 2002).

As diversas aplicações informáticas com potencialidades para constituir *software* educativo, são actualmente tão diversificadas, que são habitualmente classificadas em diferentes categorias. No contexto do *software* educativo, são apresentadas inúmeras classificações possíveis para a sua caracterização. Certos autores preferem classificar o *software* de acordo com o modo como o conhecimento é manipulado: geração de conhecimento, disseminação de conhecimento e gerenciamento da informação (Knezek, Rachlin e Scanell, 1988 citados por Valente, 1993). Outras classificações dividem os recursos de acordo com a função que os mesmos desempenham. Em seguida, apresenta-se a designação habitual e uma breve descrição das aplicações computacionais de uso mais comum em Educação, com base na compilação de informação de diversas fontes (Mintzes *et al.*, 2000; Pereira, 1993; Teixeira, sem data e Valente, 1993):

- Tutoriais: nestes programas é usado o padrão de ensino da sala de aula tradicional e o conteúdo organizado numa estrutura predefinida. A maioria contém questões de teste e no fim da utilização são contabilizados os erros cometidos. São apreciados pelo facto da sua introdução requerer pouca mudança na estrutura da aula. Actualmente, estes programas são ricos em imagens e animações, tornando-se mais interactivos e atraentes e "possuindo a vantagem de apresentarem características que não são permitidas no papel". Recentemente, existem também os tutoriais inteligentes, em que são utilizadas técnicas de inteligência artificial associadas a teorias da aprendizagem. Nos bons programas deste tipo é incluída a análise de padrões de erro, avaliação do estilo e capacidade de aprendizagem do aluno e instrução especializada para o conceito em que o aluno está a sentir dificuldade. Contudo, a maioria destes sistemas é ainda muito superficial e requer muito espaço em disco.
- De exercitação e prática (*drill-and-practice*): são usados para memorização e revisão, ou seja um treino mecânico, pelo que se aplicam mais especialmente a certo tipo de matérias. Tal como os tutoriais, actualmente fazem uso dos recursos hipermédia. Estes programas requerem a resposta frequente do aluno e propiciam *feedback* imediato. Podem ser muito agradáveis para o professor, uma vez que lhe colocam ao dispor uma infinidade de exercícios e muitas vezes a contabilização de erros permitindo saber como está a ser absorvido determinado conteúdo pela turma. No entanto, eles dão apenas um visão mecânica do processo de avaliação e não permitem conhecer a razão do aluno ter errado.
- Jogos educacionais: podem ser de tipos diversificados, sendo assim classificados por apresentarem uma componente lúdica e de entretenimento. Normalmente procuram criar um ambiente em que o utilizador tem alguma liberdade para ir descobrindo, em vez de mostrarem de forma explícita e directa todo o conteúdo. O grande problema dos jogos é que a competição pode desviar o aluno do conceito envolvido.
- Simulações computacionais: envolvem a criação de modelos dinâmicos e simplificados do mundo real (micromundo) dentro do contexto abordado, oferecendo ainda a possibilidade do aluno desenvolver hipóteses, testá-las, analisar resultados e redefinir conceitos. Podem possibilitar maior ou menor grau de interactividade ao aluno. Estas, por serem objecto central desta tese, serão devidamente aprofundadas em capítulos subsequentes.

- Programas de modelação: permitem a construção de simulações computacionais pelos próprios alunos, possibilitando a confrontação dos modelos científicos com as suas próprias representações.
- MBLs (*Microcomputer-Based Laboratories* / Laboratórios Baseados em Microcomputadores) ou programas de controlo de processo: são programas de recolha de dados e tratamento experimental, já referidos na introdução. Estudos sobre os mesmos, revelaram que nesse ambiente os alunos podem desenvolver as suas capacidades de observação e previsão. As actividades de previsão parecem facilitar uma maior integração do conhecimento dos domínios específicos. Contudo, há que ter atenção que se o tratamento da ciência laboratorial não for bem planeado poderá ser encarado pelos estudantes como exercícios maçadores e sem significado. Uma das vantagens deste processo é eliminar certos aspectos tediosos da descrição de fenómenos.
- Redes de computadores: actualmente estão a ser exploradas por diversos grupos associados ao ensino. Alunos de todas as partes do mundo colectam e disseminam via rede dados sobre a sua região. Estes são analisados por especialistas no assunto e novamente compartilhados por todos os alunos incluídos no estudo.
- Aplicações gerais do tipo ferramenta: programas de processamento de texto, manipulação de dados, construção de gráficos, etc. São úteis tanto para o aluno como para o professor, dado que permitem grande manipulação da informação.
- Sistemas periciais: usados em áreas muito complexas com raciocínios particulares em que os alunos aprendem através da comparação entre os seus erros e o trabalho dos peritos como conduzir o raciocínio que leva à solução dos problemas colocados.
- Programas *tutee*: o aprendiz expressa a resolução de problemas segundo uma linguagem de programação. Tem a vantagem da precisão da linguagem e do aluno poder testar o programa, verificando o sucesso das suas acções. Assim, constituem veículos para a expressão de ideias. São exemplos deste tipo de *software* o BASIC (*Beginers All-purpose Symbolic Instruction Code* / Código de instruções simbólico para principiantes e para todos os fins) e o Logo.

Convém não esquecer que "a grande inovação aportada pelas TIC está não apenas na possibilidade da construção dos saberes, mas sobretudo na sua mobilidade permanente e na sua operacionalidade *on-line*..." (Pinto, 2002). Assim, para os materiais focados existe a possibilidade de disponibilização por meio *on-line* e em suportes digitais como o CD-ROM

(*Compact Disc Read-Only Memory* / Disco Compacto Apenas de Leitura) ou o DVD (Disco de Vídeo Digital).

A disponibilização de recursos na *Internet* é já tão generalizada que se justifica considerar também ela própria, ainda que não constituindo um *software*, como um recurso educacional.

A *Internet* "é uma rede mundial de milhares de pequenas redes, utilizando todas uma linguagem comum que os computadores usam para transferir informações de uns para os outros" (Mintzes *et al.*, 2000). No que respeita à sua evolução verifica-se que "o crescimento prodigioso exponencial da *Internet* deu-se nos anos 80, com a abertura da rede de computadores e sub-redes independentes. Em 1987 a *Internet* é aberta ao público, primeiramente nos EUA e nalguns países europeus, mas depois e muito rapidamente no mundo inteiro" (Paiva, 1997).

Entre as potencialidades do uso da *Internet* na Escola estão o espírito de partilha e colaboração com a divulgação que é feita nas *Homepages* e a comunicação através do *E-mail* (Paiva, 1997), o ganho de tempo no sentido em que é possível aceder rapidamente a grande quantidade de informação e o aumento do conhecimento geral e actual do mundo que é possível ter com um acesso regular.

"A *Internet* permite a cada indivíduo integrar-se, ajudar a transformar ou dar origem a redes inter-subjectivas, e isso independentemente de constrangimentos, espaço-temporais e da localização dos restantes parceiros com quem interage" (Ponte, 2000).

De acordo com Lévy (1997), citado por Ponte (2000), " a produção de conhecimento em rede promove a heterogeneidade na medida em que faz convergir a multiplicidade de competências e experiências para a resolução de um problema. A reflexividade aparece como o elemento de coerência aglutinadora, gerando o salto qualitativo do somatório de inteligências para a inteligência colectiva".

Deste modo, tal como afirma Ponte (2000) não devemos ver a *Internet* como um simples repositório de informação. "Mais do que isso, ela é um lugar propiciador da dinâmica social, em que a própria informação perde o seu carácter estático e adquire uma dinâmica de mudança constante, alterando-se, crescendo e permitindo aos seus criadores a sua apropriação de forma transformadora" (Ponte, 2000).

Os hipertextos e os hipermédia são aplicações bastante relacionadas com a *Internet*, uma vez que as páginas *Web,* vão de encontro aos seus princípios. Correspondem a processos de apresentar a informação de modo não linear, podendo o leitor escolher a informação que quer ler e a sua ordem de processamento (Pereira, 1993). Embora muito mais aliciantes que a consulta linear de informação, dois problemas que podem surgir são a possibilidade de perda do objectivo e a diminuição progressiva da capacidade de notar os contrastes (Pereira, 1993).

Vários dos recursos educacionais acima listados permitem a construção de artefactos. Este é um dos meios possíveis para ajudar os alunos na compreensão conceptual. Quando os estudantes constroem artefactos (1) organizam e sintetizam a informação de muitas fontes, (2) estruturam o artefacto e (3) representam a informação" (Mintzes *et al.*, 2000).

Os vários tipos de *software* aqui focados são ainda, muitas vezes, englobados em categorias mais abrangentes e já relacionadas não apenas com a sua estrutura e função mas com a tendência de aplicação dos computadores na Educação. Estas classificações serão discutidas no âmbito das teorias da aprendizagem em secções seguintes deste capítulo.

2.2 Simulações computacionais e seu âmbito de aplicação no ensino

As simulações computacionais, já focadas em secções anteriores, serão agora descritas com maior pormenor.

Este tipo de aplicação tem por base um modelo com o qual se visa efectuar a representação de determinado evento. Esta representação é, muitas das vezes, efectuada com recurso a analogias e com vista a simplificar a compreensão do processo em questão.

Nas simulações, os alunos podem comparar as suas previsões com o modo como o computador simula determinado comportamento (Pereira, 1993). A simulação oferece a possibilidade do aluno desenvolver hipóteses, de as testar, analisar resultados e refinar os conceitos. Assim, compreende-se que possam também ser muito úteis no trabalho em grupo, principalmente as que envolvem a tomada de decisões (Valente, 1993).

As simulações podem ser dos mais diversos tipos, indo desde a simples animação (em que o utilizador se limita a observar o evoluir de determinado evento), até ao limite em que cabe ao aluno introduzir as expressões que controlam a simulação, sendo a sua participação muito activa. As simulações controladas pelo utilizador permitem aos alunos estabelecer as condições iniciais e fazer representações múltiplas para compararem os resultados (Mintzes *et al.*, 2000). Contudo, a maioria das simulações que se encontram no mercado são muito triviais ou simples (Valente, 1993).

Uma das maiores complexidades associada à construção de simulações é a de tornar a situação problema o mais próxima possível do real (Valente, 1993). Deste modo, o cuidado na aplicação dos recursos simulacionais é essencial, pois em caso contrário o aluno pode formar uma visão distorcida a respeito do mundo, como ser levado a pensar que este pode ser controlado tal como na simulação (Valente, 1993).

Este recurso tem vindo a ganhar cada vez mais dimensão na aplicação ao Ensino, o que se relaciona, entre outros factores, com o aumento da capacidade dos computadores e da velocidade de processamento. Estes factos tornam o *software* instrucional actual para a ciência escolar mais realista na modelação dos fenómenos físicos (Mintzes *et al.*, 2000).

Pelas características acima descritas, podemos, de certo modo, antever qual o tipo de conteúdos curriculares que apela ao uso das simulações e cuja aprendizagem pode ser facilitada com a utilização deste recurso.

Compilando as ideias de vários autores (Medeiros e Medeiros, 2002; Mintzes *et al.*, 2000; Ribeiro e Greca, 2003 e Valente, 1993) verifica-se que as simulações são consideradas bastante relevantes no Ensino quando um dado fenómeno não pode ser estudado ou experimentado fisicamente, por algum dos seguintes motivos:

- trata-se de uma situação fictícia;
- a complexidade associada ao sistema não possibilita a sua análise pelos métodos experimentação comuns;
- o processo a ser estudado ocorre tão rapidamente ou tão lentamente na realidade que impede a sua análise pela experimentação;
- o sistema a ser analisado situa-se a uma escala muito pequena (ex: movimentos moleculares) ou a uma escala muito grande (ex: movimentos planetários), sendo impossível a sua observação directa;
- a manipulação do sistema real é perigosa;
- a situação implica a realização de experiências que são muito complicadas;
- a situação implica a realização de experiências que são dispendiosas.

Analisando o âmbito de aplicação das simulações, conclui-se que este recurso pode ser útil em variados domínios da Educação. No entanto, no caso das Ciências em que são usados constantemente modelos abstractos para representar o real, o seu papel torna-se evidente. De acordo com Mintzes, Novak e Wandersee (2000) "ajudar os estudantes de ciência a construírem melhores modelos científicos da natureza é um papel muito promissor para os computadores, especialmente para as simulações e os laboratórios baseados em microcomputadores".

De acordo com Sandberg e Belamy (2003) os livros de texto até providenciam bons exemplos, o problema é que não são capazes de permitir que os estudantes visualizem um conceito suficientemente bem para fazerem previsões e o aplicarem a outras situações. Propõem então a construção de simulações para superar esta limitação dos livros.

Segundo Russel, Kosma, Jones, Wykoff, Marx e Davis (1997) as tecnologias podem mudar o modo de visualizar os fenómenos químicos à escala microscópica. De acordo com estes autores visualizar animações sobre o mundo microscópico pode estimular os estudantes a ultrapassar o grau de abstracção necessário para a compreensão de alguns conceitos.

Reif (1987) e Zietsman e Hewson (1986) todos citados por Hameed, Hackling e Garnett (1993) defendem o uso de computadores para apoiar a mudança conceptual, uma vez que as capacidades gráficas podem ser usadas para representações simbólicas com significado e processos dinâmicos ao longo do tempo. Eventos não observáveis como o comportamento das moléculas podem ser representados em apresentações coloridas.

Para além da questão de diminuição da abstracção, outro dos campos de aplicação das simulações relacionado com a Ciência é a impossibilidade de utilizar uma aproximação ao conteúdo por via experimental ou quando a mesma não é efectiva. "Para as experiências que são difíceis, perigosas ou dispendiosas de fazer numa aula normal de ciências, as simulações oferecem uma alternativa atractiva para professores e alunos." (Mintzes *et al.*, 2000). Contudo, é importante salientar que as simulações não devem ser usadas para substituir o trabalho laboratorial mas sim, onde o mesmo não consegue ser eficaz, constituindo assim o computador um "parceiro do laboratório" (Mintzes *et al.*, 2000).

Gaddis (2000), citado por Medeiros e Medeiros (2002) fez um levantamento das principais justificações apontadas para o uso das simulações no ensino das Ciências, das quais se destacam:

- Fornecer um *feedback* para aperfeiçoar a compreensão dos conceitos;
- Permitir aos estudantes recolherem uma grande quantidade de dados rapidamente;
- Permitir aos estudantes testar hipóteses;
- Envolver os estudantes em tarefas com alto nível de interactividade;
- Apresentar uma versão simplificada da realidade pela destilação de conceitos abstractos nos seus elementos mais importantes;
- Tornar os conceitos abstractos mais concretos;
- Reduzir a ambiguidade e ajudar a identificar relações de causa e efeito em sistemas complexos;
- Desenvolver habilidades de resolução de problemas;
- Promover habilidades de raciocínio crítico;
- Auxiliar os alunos a aprenderem sobre o mundo natural, interagindo com os modelos científicos subjacentes que não poderiam ser inferidos através da observação directa.

Investigações sobre educação com base no computador revelaram que esta é mais vantajosa em relação a outros métodos de ensino e que as simulações são mais eficazes nas notas mais elevadas (Mintzes *et al.*, 2000).

Wiliamsom e Abraham (1995) citados por Mintzes, Novak e Wandersee (2000), efectuaram um estudo em que grupos de estudantes usaram simulações sobre os comportamentos atómicos e moleculares enquanto um grupo de controlo não recebeu animações computadorizadas. Concluíram que os grupos que usavam simulação conseguiam grandes resultados nos testes destinados a avaliar a compreensão da natureza dinâmica e corpuscular das reacções químicas e dos conceitos subjacentes. Assim, concluíram que as "as animações podem aumentar a compreensão conceptual ao promover a formação de modelos mentais dinâmicos dos fenómenos" (Mintzes *et al.*, 2000).

Rivers e Vockell (1987) citados por Mintzes, Novak e Wandersee (2000), "referiram que alunos que receberam aconselhamento, enquanto usavam simulações, tiveram melhores resultados do que os que receberam pouco ou nenhum aconselhamento e, quando são comparados com estudantes que não usaram as simulações, os estudantes das simulações guiadas eram melhores a fazer deduções e interpretações dos dados".

Roth (1995), citado por Mintzes, Novak e Wandersee (2000), centrou-se nas potencialidades de um micromundo de simulações computacionais para envolver os alunos na conversa sobre a Ciência, concluindo que o uso destas pelos professores "permite uma adaptação evolutiva das conversas científicas dos estudantes para que possam ser compatíveis com os cânones científicos".

O termo micromundo, aqui associado às simulações, pode ser definido como um cenário relevante para o aprendiz em que nem toda a complexidade do mundo real que constitui o objecto do conhecimento é reflectida (por isso se designa micromundo), mas apenas as variáveis relevantes. No micromundo o aluno aprende a partir do comportamento gerado pelas variáveis que estão sob o seu controlo e que podem ser afectadas com base nas ferramentas tecnológicas ao dispor (Galvis, sem data).

Outros estudos e resultados relacionados directamente com o conteúdo Equilíbrio Químico, serão apresentados no capítulo quatro em que é explorado o uso de simulações nesse caso particular.

Concluindo, verifica-se que a Química é uma das áreas disciplinares que apela ao uso de simulações computacionais, uma vez que muitos dos seus conteúdos se enquadram nos campos de aplicação das simulações no ensino. Como será explicitado no capítulo quatro e verificado pela descrição das dificuldades associadas ao ensino do Equilíbrio Químico efectuada no capítulo três, este é um dos conteúdos de Química para o qual mais se propicia o uso deste recurso computacional.

2.3 As TIC e as simulações computacionais no contexto de diferentes teorias da aprendizagem

Tendo em conta o papel cada vez mais interveniente que as TIC foram tomando na Educação, desde logo as diferentes abordagens teóricas se preocuparam em enquadrar o uso do computador no Ensino à luz da respectiva visão.

As várias teorias de aprendizagem não só tecem considerações distintas em torno da aplicação das TIC no Ensino, como avaliam e valorizam de diferente modo a utilização das categorias de *software* educativo focadas em secções anteriores.

Nos anos 60 e 70 do século passado, "deram-se os primeiros passos na construção de modelos que permitiram fazer a ligação entre os sistemas de computação e a educação, sendo eles fundamentados em teorias educacionais que iam do behaviorismo até aos modelos então inovadores do construtivismo, na altura centrados em Piaget." (Pinto, 2002).

Assim, a integração das TIC na Educação é muitas vezes discutida comparativamente na sua relação com dois grandes paradigmas de aprendizagem que marcaram o século passado: o behaviorismo e o construtivismo.

De acordo com Valente (1993) a orientação pedagógica de utilização do computador oscila entre dois grandes pólos. Este autor esquematiza esta linha de pensamento através de uma figura semelhante à seguinte:

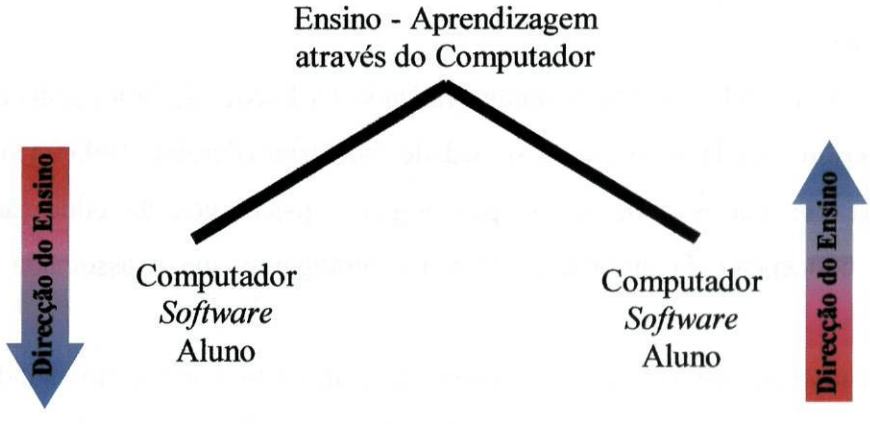


Figura 2.1 - Pólos de utilização pedagógica do computador

Adaptado de: Valente, 1993

Embora ambos os pólos sejam constituídos pelos mesmos componentes, a direcção do ensino altera-se. No pólo da esquerda o aluno aprende através do computador que funciona como "máquina de ensinar". No pólo da direita é o aprendiz que "ensina" o computador, o qual pode ser visto como uma ferramenta que permite ao aluno representar e organizar as suas ideias por intermédio do *software*.

De acordo com esta linha de pensamento, dentro do primeiro pólo, enquadra-se *software* que vai de encontro à instrução guiada por computador e todo o tipo de aplicações relacionadas com a visão comportamentalista (behaviorista) do ensino-aprendizagem. Aqui se inserem os programas tutoriais e os exercícios repetitivos do tipo *drill-and-practice* (Valente, 1993).

O behaviorismo procura desenvolver um estudo científico e puramente objectivo do comportamento humano. Segundo esta corrente, a aprendizagem baseia-se num processo de condicionamento, resultante de uma associação de estímulos específicos e reacções específicas (Pereira, 1993). Estas reacções podem ser reforçadas caso sejam a resposta pretendida, ou ignoradas até à extinção, se afastarem o aluno da finalidade. Esta teoria valoriza o "saber fazer", o comportamento exterior, observável e susceptível de ser medido. Assim, assenta numa visão mecanicista da aprendizagem, sem considerar os processos mentais seguidos no caminho entre o comportamento inicial e final. Deste modo, aproxima-se da utilização do computador como máquina de ensinar (Pinto, 2002).

Os princípios psicopedagógicos desta teoria passam pela definição dos objectivos da aprendizagem com a maior exactidão possível, a estruturação do ensino em unidades pequenas de forma a permitirem um melhor condicionamento do aluno e conduzi-lo a experiências positivas de aprendizagem. Entre os representantes desta teoria estão Watson, Thordike e Skinner.

Este tipo de modelo é ainda bastante praticado na Escola de hoje, dado que esta, como já foi referido, continua "presa" à sociedade industrial (Pereira, 1993). Contudo, é posto em causa por vários educadores, pedagogos e psicólogos da educação. Estes defendem uma concepção da aprendizagem mais abrangente que é associada à teoria construtivista.

O construtivismo sustenta que o significado é imposto por nós ao mundo e não existe independentemente de nós (Pereira, 2003). Nesta teoria é enfatizado o papel dos processos internos ao indivíduo, entendendo a aprendizagem como um processo em que o aluno é o sujeito activo que percebe e organiza os objectos e lhes atribui significado.

O aluno é tido como um ser criativo, capaz de interagir com o seu próprio mundo e de reformular os seus conceitos de acordo com as experiências porque vai passando. Verifica-se uma construção subjectiva da realidade (Moura, 2000). Esta definição está associada ao tipo de utilização do computador visada no segundo pólo do esquema de Valente (1993). Aqui, insere-se *software* como: processadores de texto, programas de pesquisa, selecção e organização de informação, *software* para criação de bases de dados e gráficos. Assim, situam-se neste campo alguns programas de hipertexto ou hipermédia, bem como o trabalho de pesquisa selecção e organização que é necessário para obter informação da *Internet*.

Ao consultar um programa de hipertexto, ao contrário do ensino dirigido, o utilizador tem de escolher o percurso e seleccionar a informação, a qual ao ser cruzada com capacidades preexistentes será transformada em conhecimento. Também se inserem neste pólo os programadores, como o Logo e o BASIC, que transferem o controlo da situação para o utilizador.

Este processo de selecção e organização de informação é totalmente necessário no nosso dia-a-dia, dada a quantidade de meios de informação não lineares que temos ao nosso dispor. Deste modo, a abordagem construtivista apresenta bastante coerência com a sociedade de informação actual, sendo assim defendida por muitos, quer no que respeita à aplicação ao Ensino, quer na relação TIC / Educação.

De acordo com este paradigma o educando já não é um ser passivo, puro receptor de estímulos, mas sim o construtor do seu próprio conhecimento. A aprendizagem passa pelo interior do sujeito e só será significativa se não for meramente imposta pelo exterior, terá de passar pela descoberta do significado, da organização existente numa dada situação, o que provoca uma mudança interior, baseada na experiência do sujeito. O computador permite, neste âmbito, estimular e diversificar as actividades cognitivas, proporcionando ao aluno um papel mais determinante na construção do conhecimento (Pinto, 2002).

Nas raízes desta corrente estão presentes os trabalhos de Piaget, que foi um dos primeiros psicólogos a debruçar-se sobre o ensino, estudando a forma como a criança aprende. Este, defendeu que o currículo deve acompanhar o ritmo normal do desenvolvimento do aluno. Para este psicólogo a aprendizagem é um processo normal, harmónico e progressivo, de exploração, descoberta e reorganização mental, em busca da equilibração da personalidade. Por muitos considerado sobretudo um cognitivista, Piaget, preocupava-se apenas com a componente mental do sujeito.

"Piaget via a aprendizagem como um processo biológico caracterizado por períodos sucessivos de assimilação, acomodação e equilibração" (Mintzes *et al.*, 2000). O acontecimento mais crítico é considerado a transição do estádio "concreto" para o "formal", no qual as operações lógicas como as hipotético-dedutivas, combinatórias, probabilísticas e de raciocínio ficam disponíveis. Neste enquadramento a função do professor é assegurar a adequação da tarefa de aprendizagem (Mintzes *et al.*, 2000). Contudo, Piaget não tomou em consideração as diferenças entre os indivíduos, devido a variáveis contextuais ou ao conhecimento anterior (Lawson, 1991 citado por Mintzes *et al.*, 2000). Depois deste psicólogo sugiram outros pensadores, valorizando também a componente afectiva e psicomotora do sujeito.

Bruner e Ausubel foram dois importantes autores, que embora com posições muito pessoais, são em muitos aspectos considerados construtivistas. Bruner defendeu a aprendizagem pelo método da descoberta, em que o aluno, orientado pelo professor, deve deduzir os princípios e leis subjacentes aos conceitos. Este ensino pressupõe actividades de pesquisa, observação e exploração. Algumas das críticas apontadas a este autor são as consequências indesejadas que podem resultar de uma má orientação, o facto de ser um processo moroso e de potencializar uma visão errada da Ciência, uma vez que o aluno chega sempre a resultados correctos e no método científico as conclusões não são tão simples. De acordo com Bruner (1960) citado por Mintzes *et al.* (2000), os alunos devem ser encorajados a desenvolver as capacidades intuitivas e analíticas dos cientistas.

Ausubel defende que para se obterem bons resultados na aprendizagem e para que esta seja significativa, o ensino deve estar muito bem organizado e orientado. Os alunos necessitam possuir pré-requisitos bem adquiridos, para poderem adequar os novos conhecimentos. "O mais importante conceito de Ausubel é a distinção entre aprendizagem significativa e aprendizagem mecânica" (Mintzes *et al.*, 2000). Segundo Ausubel a aprendizagem significativa pode ser explicada por um processo de "subsunção", no qual o novo conhecimento, composto por conceitos mais específicos (menos inclusivos), é ligado a conceitos mais gerais e inclusivos e às proposições que já fazem parte da estrutura cognitiva do sujeito" (Mintzes *et al.*, 2000). Os conceitos devem ser interligados, constituindo-se um fio condutor da aprendizagem e obtendo-se uma visão da globalidade do programa. Segundo Ausubel, o professor deve estabelecer pontes cognitivas, isto é, relacionar a matéria com os conhecimentos que o aluno já possui, de forma a que este possa perceber o que está a aprender e integrar os novos conhecimentos na sua estrutura

cognitiva. Ausubel escreveu "o factor que mais influencia a aprendizagem é o que o aluno já sabe. Averiguem o que ele sabe e ensinem em conformidade" (Mintzes *et al.*, 2000).

No que respeita a pensadores directamente relacionados com o ensino das Ciências Novak desempenhou um papel importante nos últimos anos. Inspirado em Ausubel este autor chamou a sua posição de construtivismo humano (Mintzes *et al.*, 2000). De acordo com a mesma, os processos cognitivos que resultam no trabalho criativo de cientistas e descobridores são essencialmente os mesmos através dos quais um indivíduo constrói os seus significados. Nesta visão "o objectivo principal da ciência escolar é a qualidade sobre a quantidade, o significado sobre a memorização e a compreensão sobre a consciencialização." (Mintzes *et al.*, 2000). Entre as estratégias propostas para facilitar a mudança conceptual estão o uso de organizadores gráficos, ferramentas metacognitivas e analogias e também o recurso a materiais hipermédia. As tecnologias interactivas são consideradas uma forma com potencial na resolução dos conflitos conceptuais. (Mintzes *et al.*, 2000).

No campo dos autores que, dentro das abordagens clássicas, se preocuparam em concreto com o enquadramento dos computadores no ensino, são em seguida focados os trabalhos de Patrick Suppes e Seymour Papert.

De acordo com Pinto (2002), um dos mais relevantes autores no que respeita à utilização do computador como manual escolar interactivo e portanto com aproximações ao behaviorismo é Patrick Suppes. Este, defende a metodologia de *drill-and-practice*, por trás da qual está um ensino elementar com uma estrutura estímulo-reforço, do tipo:

Resposta correcta _____ pergunta seguinte
Resposta errada _____ pergunta outra vez

Esta concepção de "rotinas de aprendizagem" deu resultados mas sobretudo em condições especiais, como para alunos com dificuldades de aprendizagem (Pinto, 2002).

No que respeita à utilização do computador como meio de expressão é imprescindível referir a intervenção de Seymour Papert. No Logo, uma ferramenta por si criada, uma tartaruga é programada por comandos simples que podem ser combinados para formar manobras complexas. Papert desenvolveu o Logo com base nas ideias de Piaget, nomeadamente a importância das crianças explorarem ambientes ricos em possibilidades de aprendizagem (Mintzes *et al.*, 2000).

Assim, para Papert os assuntos devem ser leccionados tendo em conta o estádio de desenvolvimento do aluno, a aprendizagem não pode ser centrada no sistema mas sim no aprendiz e o trabalho deve ser dinâmico. O Logo alia a matemática à tecnologia procurando seguir estes propósitos (Pinto, 2002).

O relevo dos dois paradigmas acima focados (behaviorismo e construtivismo) é ainda mais evidenciado quando se verifica que muitos dos modelos emergentes vão buscar raízes aos mesmos. Diversas visões, de autores discípulos de diferentes correntes, foram surgindo ao longo dos anos nesta área da relação Educação/TIC e descrições aprofundadas destes factos podem ser encontradas em trabalhos actuais (Pinto, 2002; Mintzes *et al.*, 2000).

A maioria dos modelos emergentes assume um sujeito da aprendizagem activo e com identidade própria, possuindo portanto mais aproximações ao construtivismo. As tendências actuais apontam também para uma aprendizagem colaborativa. Este facto está em conformidade com a própria evolução das TIC, uma vez que se caminha no sentido de que os computadores, "mesmo em casa de cada um, embora sendo operados individualmente, sejam grupais e colaborativos porque, genericamente estão em rede" (Pinto, 2002).

Alguns tipos de *software* ainda não foram aqui focados, uma vez que podem ser muito variados e assim aproximar-se mais de um ou outro paradigma. É o caso das simulações que podem ser construídas com diferentes níveis de controlo por parte do utilizador envolvendo participações de diversos graus na selecção de percursos e dos resultados encontrados. Assim, estas são por vezes mais aproximadas ao construtivismo e noutros casos ao behaviorismo.

O construtivismo como teoria global, é o mais aceite e divulgado dos paradigmas (Pinto, 2002). Contudo, não significa, que o computador não deva também ser usado com recurso a aplicações mais voltadas para a concepção comportamentalista. Hoje em dia, os programas tutoriais são já bastante diferentes daqueles que se desenvolveram inicialmente, contendo agora uma forte componente multimédia ou mesmo a interactividade característica da hipermédia. Deste modo, a informação fornecida não é dada de forma tão sequencial como se fazia outrora, envolvendo maior participação do aluno e atribuindo-lhe uma certa liberdade de efectuar opções.

Na actualidade, várias simulações são construídas de modo a possibilitar que o aluno crie novas perguntas ou tarefas que permitem expor as suas ideias, aproximando-se, deste modo, da utilização do computador como ferramenta para a expressão pessoal e

tendendo portanto para o construtivismo. Mesmo as simulações mais voltadas para a simples animação, em que o grau de interactividade não é elevado, possuem, muitas vezes, associadas às mesmas, aplicações para pesquisa de informação na *Internet* ou hipertextos para consulta e selecção de informação.

Assim sendo, "pelas características das aplicações multimédia actuais, que oferecem uma diversidade de meios de representação, qualquer aplicação, por mais behaviorista que seja faz aproximações ao construtivismo" (Paiva e Cunha, 2002).

Independentemente de ser englobada num ou noutro tipo de ideias psicológicas ou filosóficas, uma abordagem teórica muito particular das questões educacionais através do computador é o recurso à inteligência artificial (Pinto, 2002). Boyle e Reiser (1985), citados por Pinto (2002) descreveram um sistema inteligente de aprendizagem por computador como "um sistema que simule a compreensão do domínio que ensina e com isso permita responder especificamente às estratégias de resolução de problemas dos sujeitos da aprendizagem." Pioneiros nesta área foram Alan Turing e Marvin Minsky (Pinto, 2002).

A maioria dos autores está ciente e aponta as limitações da inteligência artificial. Mintzes, Novak e Wandersee (2000) afirmam que mesmo nos domínios da ciência natural e da matemática, os professores humanos com a sua inteligência humana serão obrigados a coordenar e guiar o processo global da educação, adicionando as qualidades humanas fundamentais da compaixão, disciplina e outros factores que contribuem para a socialização e o crescimento humano.

Não poderia encerrar esta secção sem abordar dois paradigmas bastante valorizados no ensino das ciências: o movimento das concepções alternativas e a perspectiva CTS. O primeiro relaciona-se com o desenvolvimento de ideias erradas nos alunos, muito comuns em temáticas abstractas como aquela em que se centra este trabalho e o segundo procura tornar a Ciência motivante e os conceitos mais significativos para os alunos, através da verificação da sua importância em situações do quotidiano.

Foi por volta de 1970 que os trabalhos de Bachelard começaram a ser usados na Educação. Este construtivista considerava ser necessário o professor conhecer as concepções dos alunos para as substituir por concepções científicas (Pereira, 1993). De facto, segundo a teoria das concepções alternativas, o professor deve começar por questionar os alunos sobre as matérias a fim de descobrir as ideias que estes possuem. De seguida, deverá adoptar metodologias que demonstrem aos alunos a falência das suas

concepções. Assim, o aluno compreende a necessidade de integrar os novos conhecimentos. As TIC e mais especificamente as simulações computacionais, podem ser introduzidas neste processo, ilustrando situações para as quais os alunos não são capazes de dar resposta com base nas suas ideias.

De acordo com Novak (1988), citado por Hameed, Hackling e Garnett (1993) as concepções alternativas, ou seja ideias erradas que os alunos desenvolvem para determinados conceitos, habitualmente com base no senso comum, são muito resistentes e tendem a persistir a não ser que seja usada uma estratégia capaz de possibilitar a mudança conceptual.

O Equilíbrio Químico é um dos conteúdos da Química com maior número de concepções alternativas. Assim, as simulações computacionais, que já se verificou terem um vasto campo de aplicação no ensino da Química, são uma das possíveis estratégias a considerar para diminuir o desenvolvimento das mesmas, existindo estudos que verificaram a sua efectividade, os quais serão apresentados futuramente nesta dissertação, após serem devidamente identificadas as concepções alternativas frequentemente encontradas nesta temática.

Com raízes numa tradição de ensino das ciências praticalista, os actuais movimentos CTS enfatizam as ligações entre os conceitos disciplinares e os problemas do mundo real (Mintzes *et al.*, 2000). Segundo uma perspectiva CTS, os conteúdos devem ser leccionados visando uma associação entre Ciência, Tecnologia e Sociedade. Com esta estratégia, pretende-se que o aluno integre os conhecimentos teóricos em contextos de aplicação prática, como por exemplo, aplicações tecnológicas ou problemas ambientais. As TIC, através de aplicações hipermédia e da *Internet*, poderão constituir um recurso importante no apoio a um ensino com base na teoria CTS. No que respeita concretamente às simulações computacionais, estas poderão também ser úteis neste campo, por exemplo na reprodução de situações tecnológicas complexas, cujo contacto físico não é possível por diversos motivos.

Nunca é demais lembrar que: "o sentido pouco comum da ciência exige orientação competente, por professores bem informados, de modo a ajudar o alunos a construírem conceitos compatíveis com as ideias dos cientistas, acerca do mundo natural" (Mintzes *et al.*, 2000).

Para além do enquadramento específico e globalizante com base nas teorias da aprendizagem, várias opiniões são tecidas sobre o uso do computador na Educação,

apregoando as vantagens que o mesmo pode trazer para o sistema educativo. Em seguida, como remate desta secção, serão expostas algumas visões interessantes.

De acordo com Bagão (1998), o computador pode ser um instrumento facilitador do conhecimento, ajudando a desenvolver a autonomia, que é algo muito valorizado actualmente no sistema de ensino. Segundo este autor, o domínio crescente da tecnologia pelo aprendiz favorece a autoconfiança.

O esquema abaixo, adaptado de Barreto (1999), procura relacionar os vários elementos existentes na sociedade actual.

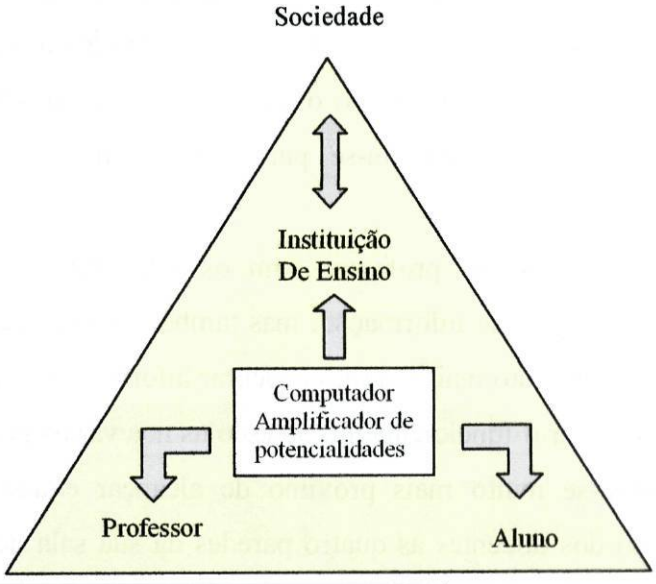


Figura 2.2 - O computador como amplificador de potencialidades

Adaptado de: Barreto, 1999

Por um lado, esta representação salienta o facto, já explorado, de que as instituições de ensino devem estar atentas às modificações da sociedade em que se inserem, que por sua vez também deverão retirar benefícios da formação de cidadãos na escola (seta em duplo sentido). Por outro lado, professor e aluno surgem ligados à instituição escolar mas sem esquecer que ambos se encontram também dentro da sociedade. Assim, devem zelar para que os seus interesses como cidadãos sejam tidos em conta na instituição escolar. O computador, representando aqui as TIC, surge como um intermediário utilizado para amplificar as potencialidades de alunos professores e consequentemente da própria instituição de ensino.

Para os mais cépticos no que respeita à integração das TIC na Educação, fica a mensagem: "por muitas críticas que se façam à problemática das TIC na Educação, verifica-se que talvez não tendo ainda produzido grandes alterações no modo de ensinar, está claro que mudaram o modo de aprender" (Pinto, 2002).

2.4 Uso de simulações computacionais face aos novos papeis de professores e alunos na Educação

Actualmente, ao propor um trabalho ao aluno, o professor não pode controlar de perto as fontes a que este recorre para basear a sua investigação, uma vez que a diversidade de informação actual é imensa. Assim sendo, para responder às dúvidas e questões que um aluno coloca, o professor necessita efectuar ele próprio uma pesquisa acerca de aspectos que não tinha considerado inicialmente. Para aproximar a sua prática pedagógica da actual sociedade de informação, o professor, tal como o aluno, tem de estar sempre a aprender. Deste modo, professores e alunos tornam-se parceiros de um mesmo processo de construção do conhecimento.

Não só o relacionamento do professor com os seus alunos se altera com a emergência das novas tecnologias de informação, mas também o seu relacionamento com os colegas. Neste momento, é muito mais simples procurar informação e comunicar através do mundo, bem como consultar o funcionamento de escolas nos vários pontos do globo. O trabalho cooperativo torna-se muito mais próximo de alcançar e assim mais simples romper com o isolamento dos docentes às quatro paredes da sua sala de aula e ao saber guardado no seu cérebro.

De acordo com a teoria behaviorista, o professor era visto como um receptor executante das teorias programas e métodos de instrução desenvolvidos por peritos do meio científico (Moura, 2000). Considerando o domínio crescente da hipermédia e das novas tecnologias podemos ser levados a pensar que o professor passa a desempenhar um papel de menor relevância podendo mesmo vir a ser substituído pelas máquinas. No entanto, analisando o ambiente de aprendizagem necessário ao enquadramento das TIC no ensino, verifica-se que o que se passa é precisamente o oposto.

No seio da enorme quantidade de informação com que o aluno é bombardeado e que lhe chega de forma desorganizada, o professor tem agora um papel essencial de organizador e facilitador da aprendizagem conduzindo e dando maior sentido a esta informação. Deste modo, a responsabilidade do professor aumenta em vez de diminuir, uma vez que, deixa de agir num plano disciplinar bem definido e limitado a um conhecimento que adquiriu na licenciatura e necessita agora aprender conjuntamente com

os seus colegas a renovar os seus conhecimentos por forma a poder orientar o aluno na diversidade de informação a que este pode aceder.

Esta alteração no processo de ensino-aprendizagem implica uma mudança profunda na forma de agir do professor que deixa de ter o habitual papel de (re)transmissor de conhecimentos para passar a ser aquele que coloca desafios, oferece suporte personalizado e orienta um aluno que aprende activamente. Esta acção do professor passa pelo mesmo ser um (co)aprendente permanente (Pereira, 1993) com os seus alunos, colegas e outros agentes da comunidade.

"A importância do papel do professor enquanto agente de mudança, favorecendo a compreensão mútua e a tolerância, nunca foi tão patente como hoje em dia. Os professores têm um papel determinante na formação de atitudes, positivas e negativas, face ao processo de ensino-aprendizagem. Devem despertar a curiosidade, desenvolver a autonomia, estimular o rigor intelectual e criar as condições necessárias para o sucesso da educação formal e da educação permanente" (Livro Verde para a Sociedade de Informação em Portugal, 1997).

Para que esta modificação do papel do professor seja desencadeada um aspecto que não poderá ser descurado é a formação dos professores para a utilização das novas tecnologias. A formação inicial de muitos dos professores foi muito deficiente no domínio das novas tecnologias, pelo que estes não se sentem à vontade para as utilizar.

Os alunos demonstram cada vez mais dificuldade em se encaixarem numa aula tradicional de transmissão de conhecimentos com ordem pre-estabelecida. Tal, deve-se ao facto dos estudantes de hoje, estarem já familiarizados com os novos meios de comunicação, os programas hipermédia e a obtenção de informação de forma não linear.

As TIC são, antes de mais nada, acção (Pinto, 2002). Para além do aluno ocupar um papel muito mais activo com a integração das TIC no Ensino, os programas hipermédia permitirem que o mesmo aprenda de acordo com o seus interesses e ao seu ritmo.

O aluno, enquanto utilizador das novas tecnologias, percorre as ligações que lhe parecem mais sugestivas, estando, contudo, condicionado por vários factores como a interface, a organização de informação, o tipo de navegação disponível, as ajudas e as suas próprias características.

Ficher e Mandl (1990), citados por Chauss (1997), desenharam um modelo que esquematiza a interacção entre o utilizador e os sistemas hipermédia que designaram de

modelo do tetraedro (Figura 2.1). Este modelo demonstra a interacção e interdependência entre as características do utilizador, os objectivos e finalidades da sua interacção com a hipermédia, as condições de trabalho em que se encontra (*software* e *hardware* envolvido na interacção) e as suas actividades intelectuais e educativas.

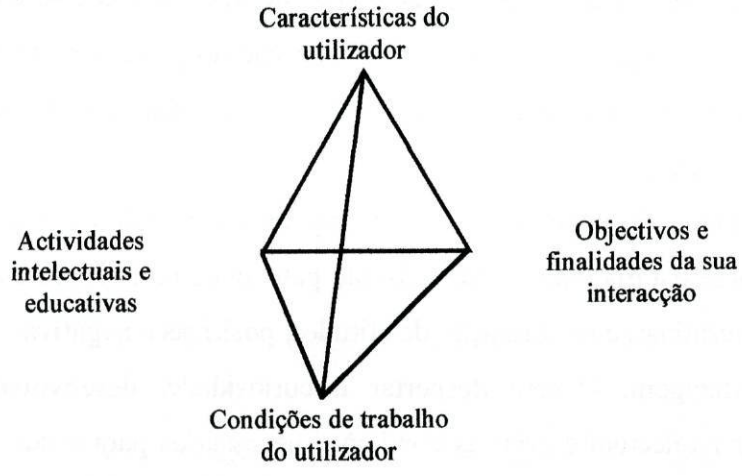


Figura 2.3 - O utilizador e os sistemas hipermédia

Adaptado de: Chauss. 1997

Os quatro pólos do tetraedro estão relacionados, influenciando o modo de aprender através da hipermédia, razão pela qual devem ser tidos em conta na integração das TIC no Ensino.

No que respeita, em particular, à utilização de recursos simulacionais, verifica-se que ao explorar uma simulação computacional com um mínimo de interactividade e experimentação, o aluno toma sempre um papel mais activo na sua aprendizagem do que a partir da transmissão de conhecimento efectuada pelo professor. Refira-se ainda, que trabalhar com uma simulação computacional desperta geralmente entusiasmo no estudante, pelo que tem uma influência positiva na sua motivação.

Se bem desenhada, uma simulação computacional exige algum esforço por parte do utilizador e possui um nível de interactividade que disponibiliza várias hipóteses de exploração. Assim, tendo em conta na sua construção, as possibilidades de acção fornecidas ao utilizador, é possível optimizar os recursos simulacionais para uma aprendizagem construtiva.

Em relação ao professor, o papel de facilitador e organizador do conhecimento torna-se evidente perante o uso de simulações computacionais, uma vez que estas não conseguem dar resposta a dúvidas ou curiosidades que surjam durante a exploração individual da simulação. Tais dúvidas, só poderão ser esclarecidas na interacção com o

professor. Este, enquanto orientador do conhecimento, deverá definir estratégias no sentido de colmatar essas lacunas.

Um dos grandes desafios colocados ao professor que recorre a simulações computacionais na sua prática educativa é o facto de, geralmente, estas não serem construídas de forma a poderem ser adaptadas aos diferentes ritmos de aprendizagem dos alunos.

Assim, a aplicação de simulações computacionais e a visão construtivista de professor e aluno poderão co-habitar, sendo que o aluno explora e interage com o recurso, mas o professor torna-se indispensável para orientação na compreensão da mesma e na pesquisa de informação complementar.

3 Problemática da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico e sua abordagem pedagógica

3.1 Equilíbrio Químico

Nesta primeira secção, do capítulo referente à problemática central da tese, serão abordados os conceitos fundamentais associados ao Equilíbrio Químico, sendo a mesma estruturada de acordo com os seguintes objectivos:

- Focar sobretudo o caso de sistemas gasosos, visto ser sobre estes que se centra a questão levantada;
- Descrever o Equilíbrio Químico em sistemas ideais, nos aspectos essenciais, para a compreensão do mesmo em sistemas reais (o que será explorado na secção 3.3). Deste modo, as deduções quer do ponto de vista cinético, quer do ponto de vista termodinâmico não são exaustivas, uma vez que tais descrições aprofundadas se encontram fora do âmbito deste trabalho.
- abordar os conceitos habitualmente focados no ensino desta temática, por forma a estabelecer uma continuidade lógica com a secção 3.2, onde são apontadas as dificuldades relacionadas com o ensino do Equilíbrio Químico.

3.1.1 Conceito de Equilíbrio Químico

Napoleão Bonaparte recrutou o Químico francês Bertholet para o acompanhar como conselheiro na sua expedição ao Egipto em 1798 (Lower, 2001). Uma vez no Egipto, Bertholet verificou a existência de depósitos de carbonato de sódio nas margens de alguns lagos salgados. Este, concluiu que o carbonato de sódio encontrado devia ter sido formado pela acção de uma solução salgada sobre calcário, num processo oposto àquele com que ele já estava familiarizado e que se acreditava decorrer de forma irreversível em laboratório (Treptow, 1980). Estas observações levaram-no a questionar o facto de uma reacção só poder decorrer num sentido.

Reconhecendo que o curso de uma reacção química depende das quantidades das espécies reagentes, das afinidades intrínsecas entre si e das condições envolventes, Bertholet tomou conhecimento do conceito actualmente designado reversibilidade. Dizer que uma reacção é reversível significa que é possível que a mesma evolua num ou noutro sentido, como se verificou com o sistema:

$$Na_2CO_3\,(cr) + CaCl_2\,(aq) \rightleftharpoons CaCO_3\,(cr) + 2\,NaCl\,(aq) \qquad (1)$$

Numa equação química, o facto da reacção ocorrer significativamente nos dois sentidos, designados directo (→) e inverso (←), é representado pela seta de duplo sentido.

"São poucas as reacções químicas que se dão num único sentido. A maior parte das reacções é reversível, em maior ou menor extensão. No início de um processo reversível, a reacção dá-se no sentido da formação dos produtos. Logo que se formam algumas moléculas de produto, começa o processo inverso, isto é, começam a formar-se moléculas de reagente a partir de moléculas de produto" (Chang, 2005).

Um outro conceito, associado à reversibilidade, pode ser verificado com base na reacção anterior. A presença do sal dissolvido em contacto com o depósito, permite concluir que reagentes e produtos se encontravam simultaneamente presentes para a reacção da equação 1. De facto, muitas reacções não ocorrem de forma completa, não existindo a total conversão de nenhum dos reagentes presentes em produtos.

Quando se encontram reunidas determinadas condições, as reacções reversíveis podem evoluir para um estado de equilíbrio dinâmico, no qual as concentrações dos reagentes e dos produtos permanecem constantes ao longo do tempo e não se observam variações visíveis no sistema. No entanto, a actividade a nível molecular é grande pois as moléculas de reagente continuam a dar origem a moléculas de produto e vice-versa (Chang, 2005). O conceito de Equilíbrio Químico desenvolve-se em torno da definição deste estado e da clarificação dos factores que influenciam o mesmo.

O estado de equilíbrio pode ser atingido em graus variáveis de avanço da reacção, dependendo de múltiplos factores. Existem situações limite, em que as circunstâncias em que a reacção decorre conduzem ao favorecimento muito acentuado de um dos sentidos. Neste caso, a concentração dos produtos no sistema reaccional em equilíbrio pode ser de tal modo superior à concentração residual dos reagentes, que, para todos os fins práticos, a

reacção ocorre de forma completa (Atkins, 1998), quer isto dizer que se desenrola até que um dos reagentes se esgote completamente.

Passou mais de meio século desde as primeiras observações de Bertholet, até que interpretações mais concretas sobre o Equilíbrio Químico surgissem (Treptow, 1980). As explicações do fenómeno do Equilíbrio Químico foram fundadas essencialmente na base de duas perspectivas teóricas diferentes: termodinâmica e cinética (Van Driel e Gräber, 2002).

No campo termodinâmico, o fenómeno do Equilíbrio Químico começou por ser associado ao conceito de entropia. A entropia é a propriedade do sistema normalmente associada à quantidade de desordem (Reger *et al*, 1997). Horstmann, em 1873, defendeu que um sistema se encontrava em Equilíbrio Químico quando a sua entropia estava num máximo (Van Driel e Gräber, 2002), associando tal facto ao sistema tender para uma situação mais estável. No caso de um sistema não isolado é a entropia do universo que deve ser tomada em consideração. O sistema evolui espontaneamente para o estado de equilíbrio porque a entropia do universo aumenta, ou seja, a variação da entropia do universo é positiva. Esta variação é dada pela soma das variações das entropias do sistema e do exterior (Reger *et al.*, 1997).

Formulações quantitativas do Equilíbrio Químico, derivadas com base em considerações energéticas foram formuladas mais tarde por Van't Hoff e Gibbs (Van Driel e Gräber, 2002). A introdução das energias de Gibbs e Helmotz facilitam a análise da condição de equilíbrio pois permitem defini-la unicamente com base nas propriedades do sistema. A energia de Helmotz (Azevedo, 2002) define-se como

$$A = E - TS \qquad (2)$$

sendo E a energia interna, T a temperatura e S a entropia do sistema. Para a energia de Gibbs (Azevedo, 2002), tem-se

$$G = H - TS \qquad (3)$$

sendo H a entalpia do sistema, T a temperatura e S a entropia do sistema. Num sistema a temperatura e volume constantes, uma transformação é espontânea se $dA<0$ e a temperatura e pressão constantes se $dG<0$.

Numa subsecção seguinte desta tese o estudo relativo à adição de gases inertes será efectuado a volume e temperatura constantes. No entanto, tendo em conta que nesta

subsecção está a ser efectuado um estudo genérico, que permita chegar às expressões fundamentais que quantificam o equilíbrio químico, será utilizada a energia de Gibbs, uma vez que é bastante mais familiar, indo assim de encontro à componente educacional incorporada nesta dissertação.

Verifica-se, portanto, que o sistema tende a evoluir para um estado em que a energia é mínima. Assim, a energia de Gibbs deverá ter o seu valor mínimo no estado de equilíbrio. A situação mais favorável, que minimiza G, ou seja, que implica um valor negativo de ΔG é um aumento da entropia (ΔS positiva) e uma diminuição da entalpia (ΔH negativa). A variação da entalpia do sistema corresponde ao calor posto em jogo em condições de pressão constante (Atkins, 1998). Quando o sistema aumenta em desordem e perde calor a reacção é de certo espontânea. Não é, no entanto, necessário que assim seja para que um processo evolua espontaneamente, visto que outras configurações poderão levar a um valor negativo de ΔG, tudo dependendo das quantidades relativas envolvidas na seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4}$$

Quando todas as substâncias presentes num sistema reaccional estão nas condições padrão, é possível definir a energia de Gibbs padrão da reacção (Atkins, 1998),

$$\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o \tag{5}$$

em que todas as grandezas são determinadas em condições padrão.

Saber que o equilíbrio acontece no valor mínimo da energia de Gibbs, não é condição suficiente para conhecer a composição do sistema neste estado. Para tal, é necessário um estudo mais aprofundado.

Em primeiro lugar observe-se que o mínimo da energia ocorre numa dada fase de evolução do sistema entre reagentes e produtos. Impõe-se então a definição da variável ξ, a qual representa o grau de avanço da reacção e se exprime em moles. A sua variação indica o número de moles de reagente em transformação (Atkins, 1998).

Efectuando a derivada da energia de Gibbs em relação ao grau de avanço da reacção dever-se-á obter um valor nulo no Equilíbrio Químico, o que indica a presença de um mínimo, como ilustra o Gráfico 3.1 adaptado de Atkins (1998).

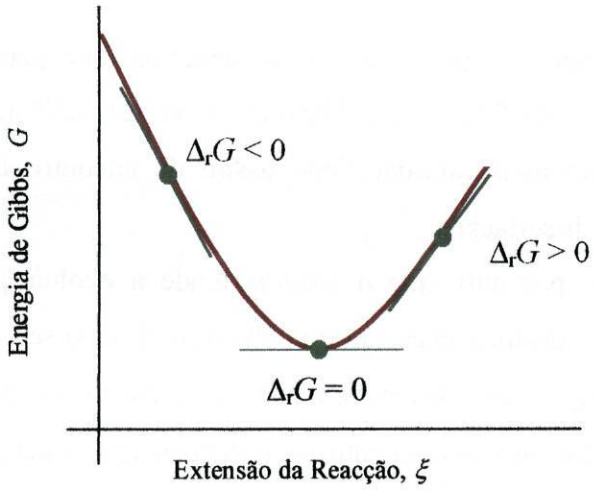


Gráfico 3.1 - Variação da energia de Gibbs com a extensão da reacção Adaptado de: Atkins, 1998

Assim, a pressão e temperatura constantes, a espontaneidade de uma reacção pode ser expressa com base em $\Delta_r G$, que por sua vez pode também ser definida como a variação da energia de Gibbs em relação ao grau de avanço da reacção (Atkins, 1998):

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) \tag{6}$$

Embora o símbolo Δ esteja normalmente associado a uma diferença entre valores, neste caso simboliza a derivada de G em relação a ξ. Contudo, a representação em questão relaciona-se com o facto desta função se poder expressar em termos de diferença entre os potenciais químicos dos reagentes e dos produtos de uma reacção, como se verá em seguida.

Os potenciais químicos (representados por μ) demonstram como a energia de Gibbs de um dado sistema varia quando se fazem alterações de composição. No caso das misturas, o potencial químico de um dado componente é a contribuição dessa espécie para energia de Gibbs. Assim, o potencial químico de um componente A define-se como a energia de Gibbs parcial molar, a pressão e temperatura constantes (Atkins, 1998),

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right) \tag{7}$$

sendo n_A a quantidade de substância do componente A e salvaguardando-se a manutenção da quantidade de substância dos restantes componentes.

A energia de Gibbs está assim dependente da variação dos potenciais das espécies. Para um sistema composto por A, B, ..., em que a temperatura e a pressão são constantes

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + ... \quad (8)$$

No caso de um sistema reaccional, uma vez definido o grau de avanço da reacção e considerando a reacção genérica:

$$A \rightleftharpoons B \quad (9)$$

pode-se escrever a equação 10

$$dG = -\mu_A d\xi + \mu_B d\xi = (\mu_B - \mu_A) d\xi \quad (10)$$

A equação anterior pode ainda ser rescrita (Atkins, 1998)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) = \mu_B - \mu_A \quad (11)$$

e portanto

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A \quad (12)$$

$\Delta_r G$ pode, pois, ser interpretado como a diferença entre os potenciais químicos de produtos e reagentes na composição da mistura reaccional (Atkins, 1998).

Para um gás perfeito puro, os potenciais químicos são definidos com base na equação

$$\mu = \mu^o + RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) \quad (13)$$

em que μ^o é o potencial padrão do gás, R a constante dos gases e P^o a pressão padrão, sendo que um gás perfeito está no seu estado padrão quando a sua pressão for P^o, ou seja, 1 bar (Atkins, 1998).

No caso de um componente gasoso de uma mistura onde a sua pressão parcial é p_A, o potencial químico é dado por (Azevedo, 2002)

$$\mu_A = \mu^o_A + RT \ln\left(\frac{p_A}{P^o}\right) \quad (14)$$

Com base na definição dos potenciais químicos, pode-se chegar a uma forma da energia de Gibbs muito favorável para a descrição do estado de equilíbrio. A e B representam gases ideais e já que o estado padrão de ambos é 1 bar, tem-se (Atkins, 1998),

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu_B - \mu_A \\ &= (\mu^o{}_B + RT \ln p_B) - (\mu^o{}_A + RT \ln p_A) \\ &= \Delta_r G^o + RT \ln\left(\frac{p_B}{p_A}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

Uma vez que se está a assumir qualquer estado de energia do sistema, a relação entre as pressões parciais na equação anterior designa-se quociente da reacção,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^o + RT \ln Q \tag{16}$$

No equilíbrio, $\Delta_r G = 0$, sendo possível relacionar a constante de equilíbrio com a energia de Gibbs padrão da reacção

$$\Delta_r G^o = - RT \ln K \tag{17}$$

Escrevendo a equação em ordem à constante de equilíbrio, obtém-se

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^o}{RT}\right) \tag{18}$$

A equação da constante de equilíbrio para a reacção genérica considerada, é

$$K_p = \left(\frac{p_{B\,eq}}{p_{A\,eq}}\right) \tag{19}$$

A designação K_p deve-se ao facto da constante de equilíbrio ter sido definida em termos de pressões parciais. A equação para a constante de equilíbrio, obtida partindo da reacção simples considerada, é aplicável em todos os casos, sendo que na presença de coeficientes estequiométricos não unitários, as pressões terão de ser elevadas aos respectivos coeficientes. Como exemplo deste tipo de reacção, considere-se a seguinte equação

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} \rightleftharpoons q\mathrm{C} + r\mathrm{D} \tag{20}$$

Para esta reacção $\Delta_r G$ escreve-se

$$\Delta_r G = r\mu_D + q\mu_C - n\mu_B - m\mu_A \tag{21}$$

Logo, para a constante de equilíbrio tem-se

$$K_p = \frac{p_C{}^q \cdot p_D{}^r}{p_A{}^m \cdot p_B{}^n} \tag{22}$$

Esta constante é habitualmente usada quando se trabalha com sistemas gasosos, mas outras constantes de equilíbrio poderão ser definidas. K_c é a constante de equilíbrio definida em termos de concentrações de reagentes e produtos. Escrevendo K_c para a reacção 2, obtém-se:

$$K_c = \frac{[\mathrm{C}]^q \cdot [\mathrm{D}]^r}{[\mathrm{A}]^m \cdot [\mathrm{B}]^n} \tag{23}$$

Tendo em conta a lei dos gases perfeitos

$$PV = nRT \tag{24}$$

que relaciona as variáveis P (pressão), T (temperatura absoluta), n (quantidade de substância) e V (volume), sendo R a constante dos gases, é possível estabelecer a relação entre K_c e K_p:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta v} \tag{25}$$

sendo Δv igual à diferença entre os somatórios dos coeficientes estequiométricos dos produtos gasosos e dos coeficientes estequiométricos dos reagentes gasosos.

Numa perspectiva cinética Pfaundler, pensando em termos moleculares, afirmou que no equilíbrio o número de moléculas em decomposição num dado momento, deveria ser igual ao número de moléculas do mesmo tipo em formação (Treptow, 1980). Em 1867 dois Químicos noruegueses, Guldberg e Wage, desenvolveram uma expressão matemática, relacionando as concentrações no equilíbrio, baseando os seus cálculos em dados empíricos (Van Driel e Gräber, 2002).

Actualmente, a formulação do equilíbrio partindo do ponto de vista cinético tem uma expressão quantitativa definida, assim como uma interpretação do fenómeno a nível microscópico com base na teoria das colisões. Sabemos que a ocorrência de uma determinada reacção em fase gasosa resulta de colisões eficazes existentes entre as partículas, o que leva à formação de novas substâncias. Se entre estas novas substâncias existirem características que possibilitam a colisão eficaz, a reacção inversa pode também ocorrer.

A ocorrência simultânea da reacção nos dois sentidos leva a que parte do reagente consumido na reacção directa seja reposto pela reacção inversa. No entanto, inicialmente dada a maior quantidade reagentes, a reacção começa por ocorrer a maior velocidade no sentido directo, velocidade esta que vai descendo à medida que a concentração de produtos vai aumentando, fazendo subir a velocidade da reacção inversa (Gráfico 3.2).

Assim, se o sistema reaccional for fechado, evitando a perda de reagentes ou produtos, a reacção pode evoluir para um estado em que não se verificam quaisquer alterações das variáveis macroscópicas, o já referido estado de equilíbrio. No entanto, este estado está longe de ser estático, dado que microscopicamente as reacções directa e inversa nunca deixam de ocorrer, verificando-se apenas que estas decorrem com igual velocidade

(Gráfico 3.2). Por esta razão o Equilíbrio Químico é muitas vezes designado equilíbrio dinâmico.

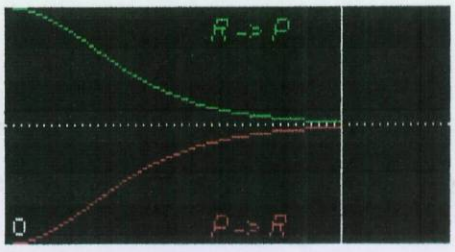


Gráfico 3.2 - Representação da velocidade da reacção directa (R→P) e da reacção inversa (P→R) ao longo do tempo.
(Fonte: Paiva *et al.*, 1998)

Recorde-se a reacção genérica

$$mA + nB \rightleftharpoons qC + rD \qquad (20)$$

e suponha-se que decorre num só passo, ou seja, é uma reacção elementar[1]. A velocidade da reacção directa é dada por

$$v_d = k_d\,[A]^m.\,[B]^n \qquad (26)$$

sendo k_d a velocidade específica da reacção directa, à temperatura considerada. Do mesmo modo, tem-se para a velocidade da reacção inversa

$$v_i = k_i\,[C]^q.\,[D]^r \qquad (27)$$

sendo agora k_i a velocidade específica da reacção inversa.
De acordo com o já referido, a condição de equilíbrio é

$$v_d = v_i \qquad (28)$$

Igualando as duas velocidades, obtém-se a equação seguinte (Reger *et al*, 1997), em que as concentrações das espécies correspondem àquelas que se verificam no equilíbrio

1 Há que denotar que neste caso os valores dos coeficientes estequiométricos da reacção ficam necessariamente muito limitados. A limitação no que respeita à ocorrência de uma reacção de modo elementar pode ser compreendida com base na mecânica quântica, mais concretamente atendendo ao princípio da exclusão de Pauli de acordo com o qual o número máximo de electrões que podem ocupar simultaneamente uma orbital é de dois.

$$k_d[A]^m.[B]^n = k_i[C]^q.[D]^r \tag{29}$$

Partindo desta relação pode-se chegar à definição de constante de equilíbrio, já obtida na sequência da abordagem termodinâmica,

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[C]^q.[D]^r}{[A]^m.[B]^n} \tag{30}$$

Quando as concentrações presentes na equação anterior não são as de equilíbrio, a equação passa a designar-se por quociente da reacção podendo representar qualquer estado do sistema.

A Figura 3.1 (página seguinte) descreve o modo como uma reacção genérica: A ⇌ B, evolui ao longo de vários instantes até ser atingido o estado de equilíbrio. Tal é efectuado por meio de uma analogia com esferas alternam de cor entre reagentes e produtos. Procura-se ilustrar como o sistema tende a evoluir para um estado em que a velocidade das duas reacções é semelhante, o que não significa igualdade entre as concentrações de reagentes e produtos, mas apenas manutenção dessas concentrações ao longo do tempo.

Certos autores preferem uma abordagem termodinâmica enquanto outros optam por uma abordagem cinética. Banerjee (1995), por exemplo, defende que a termodinâmica é o caminho mais lógico de discutir o Equilíbrio Químico, uma vez que as leis do equilíbrio se baseiam na termodinâmica e não na cinética. Uma das grandes desvantagens associadas à aproximação cinética do equilíbrio relaciona-se com a aplicação das expressões matemáticas apenas a reacções elementares. Esse facto foi salvaguardado no início do tratamento cinético efectuado nesta secção. Para atingir uma equação mais abrangente para o Equilíbrio Químico, baseada em teorias cinéticas é necessário recorrer a explicações mais complexas (Van Driel e Gräber, 2002) que se encontram fora do âmbito desta dissertação.

Para que uma reacção ocorra significativamente nos dois sentidos, é necessário que estejam reunidas quer as condições termodinâmicas, quer cinéticas. Do ponto de vista termodinâmico a energética determina a extensão da reacção, e a cinética a ocorrência da mesma em tempo útil. No estado de equilíbrio existem características particulares dos dois

pontos de vista, que podem portanto ser usadas para o classificar e também interpretar alterações ao mesmo, como será visto na próxima sub-secção.

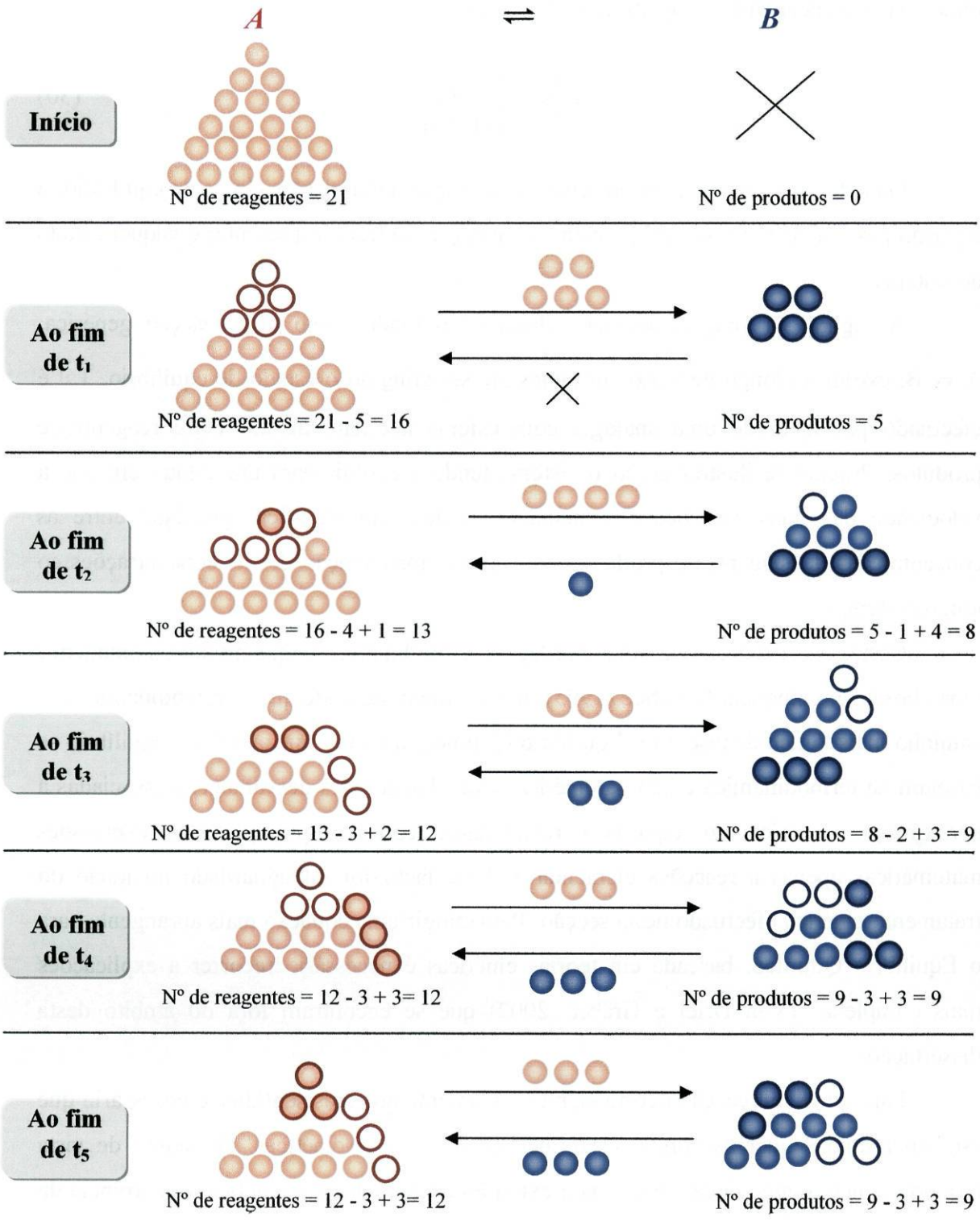


Figura 3.1 - Representação da conversão de regentes em produtos por meio de uma analogia com esferas que alternam de cor, desde do início da reacção até ser atingido o Equilíbrio Químico. A fracção de conversão de reagentes em produtos é de 1/4 e de produtos em reagentes é de 1/3.

Partindo de qualquer uma destas abordagens, a quantificação da extensão com que uma reacção química ocorre em determinadas condições do sistema, é feita com base na constante de equilíbrio. Quanto maior for a constante de equilíbrio, maior será a extensão da reacção no sentido para o qual a mesma for calculada. A quantificação do Equilíbrio Químico em termos da quantidade de produtos formada face à quantidade de reagentes fornecida é essencial, por exemplo, para a indústria química no controlo da produtividade.

Uma das características universais do Equilíbrio Químico é que independentemente da reacção se iniciar pelos reagentes ou pelos produtos de reacção, este estado é igualmente atingido. O gráfico seguinte ilustra este facto e ainda a obtenção de composições de equilíbrio semelhantes no caso de se iniciar com concentrações totais iguais de reagentes e produtos.

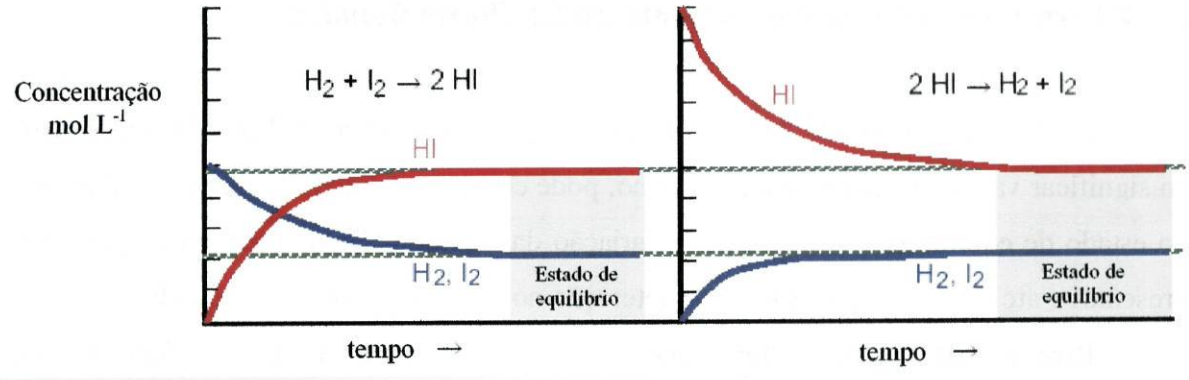


Gráfico 3.3 - Representação da variação da concentração em função do tempo partindo de reagentes e produtos (Fonte: Lower, 2001)

Outro aspecto a ter em conta é o das unidades da constante de equilíbrio. Acontece, que como foi visto quando se escreveram os potenciais químicos, todos os termos são na realidade divididos pelos valores no estado padrão. Assim, os valores intervenientes na constante de equilíbrio termodinâmica, são na realidade, razões divididas pela quantidade unitária que representa o estado padrão dos gases. Este facto explica a não consideração para a constante de equilíbrio de líquidos e sólidos puros intervenientes na reacção: para estes o estado padrão é a sua concentração, a qual depende da massa molar e densidade que são constantes pelo que a razão resulta num termo sempre unitário (Lower, 2001).

Assim, se na equação forem incluídos os estados padrão, a constante não tem unidades. No entanto, se tal não for efectuado deveriam ser colocadas unidades na constante quando $\Delta\nu \neq 0$. Na realidade esta é uma questão que ainda contínua a causar controvérsia. A própria IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry* / União

Internacional de Química Pura e Aplicada) mantém duas possibilidades para a constante de equilíbrio, uma adimensional, vulgarmente referida como constante de equilíbrio termodinâmica e outra envolvendo dimensões (IUPAC, 1993), reconhecendo assim um carácter termodinâmico e não termodinâmico para a constante de equilíbrio (Gil e Paiva, 1999).

Denote-se que as equações deduzidas para a constante de equilíbrio nesta sub-secção são válidas apenas para sistemas ideais e, como se verá oportunamente neste capítulo, terão de ser reformuladas com base em novas grandezas, no caso de não ser possível ter por base o modelo ideal.

3.1.2 Perturbação e restabelecimento do Equilíbrio Químico

A alteração das condições de um sistema que se encontra em Equilíbrio Químico, ao significar variações na energia do mesmo, pode consequentemente significar a alteração do estado de equilíbrio. Tal, significa a variação das quantidades de reagentes e produtos presentes e até mesmo, em certos casos, alteração no valor da constante de equilíbrio.

Para melhor salientar a importância dos efeitos de alteração das condições de um sistema em Equilíbrio Químico, tome-se em consideração o processo Haber, desenvolvido por este Químico alemão entre 1905 e 1911 e que é descrito pela equação química seguinte:

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g) \qquad (31)$$

A reacção de síntese do amoníaco a partir dos seus elementos constituintes, no estado gasoso, é uma reacção passível de evoluir para um estado de Equilíbrio Químico desde que algumas das condições fundamentais, como o decurso em sistema fechado, se mantenham ao longo da reacção. Sendo este um processo com extrema importância industrial, através da previsão dos acontecimentos desencadeados pela alteração da pressão, concentração ou temperatura, poderão ser definidas as condições reaccionais ideais. Certamente que Haber se questionou, por diversas vezes, acerca de como poderia optimizar o processo e quais a variáveis a controlar, até porque inicialmente o mesmo não se mostrou rentável. Nesta secção procura-se evidenciar como foram tratadas questões

como "a que temperatura deverá decorrer o processo Haber para que o rendimento seja máximo?" ou "quais as condições de pressão ideais dentro do reactor?".

Um método qualitativo de avaliar o que ocorre num sistema quando determinada variação é imposta, é utilizar uma regra definida por Le Chatelier depois de ter verificado um facto comum a todos os sistemas em Equilíbrio Químico. Existem inúmeras formulações desta regra que ficou conhecida como o Princípio de Le Chatelier, sendo um dos possíveis enunciados o seguinte: "Quando um sistema em equilíbrio é sujeito a uma perturbação (tal como uma alteração de temperatura, pressão ou concentração) o equilíbrio desloca-se no sentido que minimiza o efeito dessa alteração, até se estabelecer um novo estado de equilíbrio."

Le Chatelier derivou o seu princípio da experiência e não apresentou fundamentos teóricos para o mesmo, tendo sido a sua primeira formulação apresentada em 1884. (Treptow, 1980). Em 1888, Le Chatelier apresentou uma reformulação do seu princípio: "Qualquer alteração num dos factores que afectam o equilíbrio, provoca uma resposta do sistema numa direcção tal, que o factor em questão sofre uma alteração em sentido oposto ao original." (Treptow, 1980).

No entanto, este principio só se aplica quando as alterações ao equilíbrio são efectuadas de acordo com algumas condições, pelo que é, muitas das vezes, necessário recorrer a outro tipo de raciocínios para compreender a evolução de um sistema em equilíbrio quando sujeito a alterações.

Por forma a mais facilmente associar os acontecimentos no sistema com as alterações impostas, serão apresentados ao longo deste tópico esquemas baseados nos publicados por Huddle (1998). A Figura 3.2 representa o primeiro destes esquemas, que servirá de base para comparação e no qual se supõe um sistema em Equilíbrio Químico.

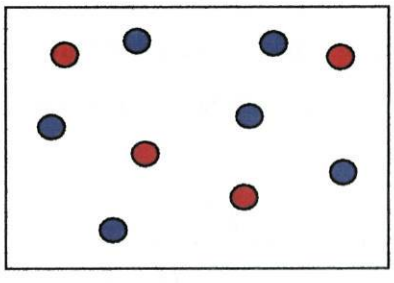


Figura 3.2 - Composição de um sistema em equilíbrio para uma reacção exotérmica simbólica:
● (g) ⇌ ● (g)

Variações de pressão do sistema em Equilíbrio Químico

A variação da pressão total influencia, sobretudo, sistemas com constituintes gasosos. Em primeiro lugar há que distinguir entre duas formas segundo as quais se pode aumentar a pressão total de um sistema reaccional: pela injecção de um gás inerte, o que será objecto de investigação aprofundada na secção 3.3 deste capítulo (remetendo-se a abordagem desta questão para essa fase) ou por diminuição do volume.

Suponha-se que a pressão total do sistema referente à síntese do amoníaco é aumentada por diminuição de volume, a temperatura constante. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a resposta do sistema será no sentido de diminuir a pressão. Para tal, o equilíbrio tenderá a deslocar-se no sentido da formação do menor número de moles de espécies gasosas. Recordando a equação da reacção,

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g) \qquad (31)$$

existem quatro moles de espécies gasosas nos reagentes e duas moles de espécies gasosas nos produtos, pelo que o equilíbrio irá deslocar-se no sentido directo, sendo favorecida a formação de amoníaco. Em sistemas cujo número de moles de espécies gasosas é semelhante nos reagentes e nos produtos, não há influência por parte da variação da pressão total, por alteração de volume.

Para analisar a situação do ponto de vista quantitativo é necessário usar outros recursos, para além do princípio de Le Chatelier. Do ponto de vista termodinâmico verifica-se que a constante de equilíbrio depende do valor de $\Delta_r G^\circ$, que é definida à pressão padrão. Assim, $\Delta_r G^\circ$ e portanto K, não dependem da pressão total do sistema a que o equilíbrio é estabelecido (Atkins, 1998). Contudo, apesar do valor de K não variar com a pressão, a composição de equilíbrio não é necessariamente independente da pressão. Considere-se a constante de equilíbrio em termos de pressões para a reacção de síntese do amoníaco,

$$K_p = \frac{p^2_{(NH_3)eq}}{p_{(N_2)eq}\, p^3_{(H_2)eq}} \qquad (32)$$

em que as quantidades representadas correspondem às pressões de equilíbrio, para uma determinada composição do sistema. Qualquer alteração de pressão total que influencie o

estado de equilíbrio deverá implicar a variação da pressão parcial das espécies intervenientes na reacção, de modo a que a razão entre as mesmas na equação 32 se altere. Nesse caso, uma vez que as pressões parciais deixam de ser as de equilíbrio, a equação anterior passa a corresponder ao quociente da reacção

$$Q_p = \frac{p^2_{(NH_3)}}{p_{(N_2)}\, p^3_{(H_2)}} \tag{33}$$

Mas de que forma a variação da pressão total se repercute na alteração das pressões parciais? Para dar resposta a esta questão, recorde-se a lei dos gases perfeitos, escrevendo a mesma, para o caso de um componente A da mistura reaccional

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \tag{34}$$

sendo n_A a quantidade de substância do componente A na mistura.

Supondo que a pressão parcial anterior é a do reagente A no equilíbrio, ao aumentar a pressão total para o dobro no instante t_1, a temperatura constante, o volume é reduzido a metade, logo

$$p_A(t_1) = \frac{n_A RT}{\frac{1}{2}V} = \frac{2n_A RT}{V} \tag{35}$$

Tendo em conta que $p_A(t_1) = 2p_A$, pode-se escrever o quociente da reacção, como

$$Q_p = \frac{2^2\, p^2_{(NH_3)eq}}{2p_{(N_2)eq}\, 2^3\, p^3_{(H_2)eq}} = \frac{1}{4} \cdot \frac{p^2_{(NH_3)eq}}{p_{(N_2)eq}\, p^3_{(H_2)eq}} \tag{36}$$

Uma vez que $Q_p < K_p$, o equilíbrio vai-se deslocar no sentido directo (formação de produtos da reacção), por forma a aumentar o valor de Q_p, até que este retorne ao valor de K_p. A análise em termos da constante de equilíbrio está, portanto, de acordo com o previsto pelo princípio de Le Chatelier.

É importante salientar que quando se aumenta a pressão total, a pressão parcial de todas as substâncias presentes vai aumentar. Embora o equilíbrio se desloque no sentido do menor número de moles de espécies gasosas, todas as pressões parciais serão superiores no novo equilíbrio em relação ao equilíbrio inicial. Apenas a fracção molar das espécies consumidas no deslocamento do equilíbrio diminui (Knox, 1985). Do mesmo modo, a

diminuição da pressão do sistema, independentemente do facto de provocar o seu deslocamento no sentido da produção do maior número de moles de espécies gasosas, representa a diminuição de todas as pressões parciais no novo equilíbrio (Allsop e George, 1984).

Voltando ao sistema representado na Figura 3.2 e aumentando a pressão por diminuição do volume, verifica-se que a composição do estado de equilíbrio se mantém. Como se trata de uma reacção sem variação do número total de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos da reacção, neste caso não se verificam efeitos na variação da pressão, daí a representação ser semelhante, em composição, ao sistema da Figura 3.2.

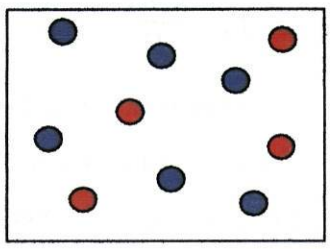


Figura 3.3 - Equilíbrio estabelecido depois do aumento da pressão para o sistema em equilíbrio representado na Figura 3.2.

A conclusão de que variações de pressão não afectam reacções com $\Delta\nu = 0$ é facilmente obtida com a análise em termos de constante de equilíbrio anteriormente efectuada, dado que ocorre o cancelamento dos coeficientes estequiométricos, mantendo-se a razão entre as pressões parciais.

Do ponto de vista cinético, as alterações ao equilíbrio podem ser interpretadas com base na teoria das colisões. No caso da pressão, uma subida da mesma irá aumentar a concentração das espécies presentes no sistema, devido à diminuição do volume. Este facto irá aumentar a velocidade das reacções directa e inversa. No entanto, este aumento será mais notório onde se verificar a existência de maior número de moles de espécies gasosas (devido à elevação das concentrações aos respectivos coeficientes estequiométricos), pelo que a reacção evoluirá no sentido de consumo dessas espécies, até nova igualdade se verificar entre as velocidades das duas reacções.

Adição e remoção de reagentes e produtos ao sistema em Equilíbrio Químico

A adição ou remoção de espécies participantes na reacção é outro dos factores perturbadores do Equilíbrio Químico.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, pode-se prever que a adição de um reagente a um sistema em equilíbrio irá levar a que este se desloque no sentido de contrariar o aumento de concentração imposto, o que apenas será conseguido com o deslocamento do equilíbrio no sentido directo (gasto de reagentes e formação de produtos). Todavia, esta previsão efectuada pelo princípio de Le Chatelier, só é válida se a adição de reagente for efectuada a volume e temperatura constantes, como se verá em seguida. Assim, para efectuar análises quantitativas, ou mesmo qualitativas, aplicáveis a casos que o princípio de Le Chatelier não prevê, mais uma vez é necessário proceder a outras análises.

Considere-se novamente a reacção de síntese do amoníaco, bem como a sua constante de equilíbrio e o quociente da reacção, dados pelas equações 32 e 33, respectivamente. Quando se adiciona um reagente, a volume e temperatura constantes, altera-se a pressão parcial e o número de moles deste reagente e consequentemente a pressão total irá também aumentar, devido ao aumento do número total de moles. Contudo, as pressões parciais dos restantes constituintes mantêm-se, uma vez que nenhum dos factores que as determinam variam.

Assim, verifica-se apenas o aumento na pressão parcial de um dos reagentes, o que conduz a $Q_p < K_p$ e portanto o sistema terá de evoluir no sentido de formação de produtos, em que Q_p aumenta para retomar ao valor de K_p. Este deslocamento no sentido de formação de produtos, é uma das razões pelas quais, em diversos reactores, vai sendo adicionado reagente em excesso ao equilíbrio estabelecido.

As alterações das quantidades de reagentes ou produtos e as alterações de pressão, levam a um restabelecimento do equilíbrio, que conduz sempre a um retorno ao valor de K_p. Tal acontece, pois estas alterações não interferem directamente no valor de K_p, uma vez que não influenciam $\Delta_r G^o$, que o determina. Assim, as pressões parciais ajustam-se até que G atinja um mínimo, levando a que $\Delta G / \Delta \xi$ seja nulo (David, 1988).

Recorrendo a uma interpretação cinética, mais uma vez com base nas teoria das colisões, conclui-se que o maior número de partículas de reagentes, presentes pela adição efectuada, leva à existência de um maior número de colisões entre as partículas de hidrogénio e azoto, resultando num aumento momentâneo da velocidade da reacção directa

(Tyson *et al.*, 1999). Esta, vai depois diminuindo, enquanto a velocidade da reacção inversa aumenta, para que se estabeleça m novo equilíbrio. Assim, ocorre um aumento da concentração de amoníaco e no novo equilíbrio a velocidade das reacções directa e inversa é superior à do anterior equilíbrio.

A adição de um produto da reacção ou a remoção de um reagente, a temperatura e volume constantes, terá, obviamente, um efeito contrário ao verificado acima. Considere-se que se adiciona produto ao equilíbrio da Figura 3.2.

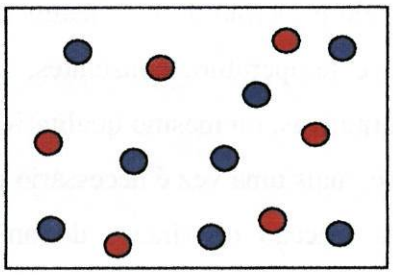


Figura 3.4 - Equilíbrio estabelecido depois da adição de produto ao sistema em equilíbrio representado na Figura 3.2.

Algum do produto adicionado é gasto, mas repare-se que no novo equilíbrio a constante tem de ser a mesma, portanto a proporção é semelhante (9:6 = 6:4). Note-se ainda, que a quantidade de produto no segundo equilíbrio, apesar de diminuir em relação a quantidade no momento da adição, é de qualquer modo superior à existente no primeiro equilíbrio.

Estes resultados correspondem, como já havia sido referido, à adição de reagentes a volume e temperatura constantes. Trabalhando em sistemas abertos, onde a pressão se mantém, enquanto o volume é variável, a resposta do equilíbrio à perturbação é diferente (Solaz e Quílez, 2001). Se a adição de reagente for efectuada a pressão e temperatura constantes, existem dois factores a actuar em oposição (Allsop e George, 1984). Por um lado, a adição de azoto ao equilíbrio de síntese do amoníaco, é esperada resultar no deslocamento no sentido directo por aumento do número de moles de um dos reagentes, como se verificou no caso anterior. Por outro lado, o aumento de volume que ocorre com esta adição, por modo a manter a pressão do sistema constante, levará a que todas as pressões parciais dos restantes constituintes desçam e o sistema se desloque no sentido da formação do maior número de moles de espécies gasosas. Assim, o deslocamento do

equilíbrio dependerá do efeito dominante, não podendo ser previsto pelo principio de Le Chatelier directamente.

Solaz e Quílez (2001) estudaram a situação da adição de reagente A num sistema aberto, com pressão e temperatura constantes e deduziram a seguinte equação, a partir de considerações termodinâmicas:

se $x_A > \frac{m}{\Delta\nu}$ a reacção desloca-se no sentido directo por adição do reagente

e se $x_A < \frac{m}{\Delta\nu}$ a reacção desloca-se no sentido inverso por adição de reagente,

em que x_A é fracção molar do componente A no sistema, dada pelo quociente entre o seu número de moles e o número total de moles da mistura, n_A/n_T, m é o coeficiente estequiométrico do reagente A e $\Delta\nu$ a diferença entre os somatórios dos coeficientes estequiométricos dos produtos gasosos e dos coeficientes estequiométricos dos reagentes gasosos, que para a reacção da equação 20 é dada por: $\Delta\nu = (q+r)-(m+n)$.

Variação da temperatura do sistema em Equilíbrio Químico

A temperatura, sendo outro dos factores que influenciam o equilíbrio, tem um carácter particular.

O princípio de Le Chatelier prevê que o equilíbrio de um sistema reaccional tenderá a deslocar-se no sentido endotérmico se a temperatura aumentar, uma vez que haverá absorção de energia térmica contrariando o efeito da elevação de temperatura. Inversamente o equilíbrio deslocar-se-á no sentido exotérmico se a temperatura diminuir, opondo-se à perturbação por libertação de calor (Atkins, 1998).

O sentido de deslocamento do Equilíbrio Químico com variações de temperatura está, portanto, dependente da reacção ser exotérmica ou endotérmica. Numa reacção exotérmica a variação da entalpia é negativa, ou seja, é libertado calor. Já numa reacção endotérmica, a entalpia é positiva, correspondendo ao consumo de calor pelo sistema, a pressão e temperatura constantes.

Em primeiro lugar, calculando a entalpia da reacção de síntese do amoníaco, verifica-se que a reacção directa é exotérmica, sendo $\Delta_r H = -92$ kJ mol^{-1}. Tal, significa que

a energia libertada na formação dos produtos é superior à consumida na quebra das ligações dos reagentes. Uma vez que a reacção directa é exotérmica, a reacção no sentido inverso será endotérmica. Assim, ao aumentar a temperatura, o equilíbrio desloca-se no sentido inverso, ou seja, no sentido de consumo de amoníaco e formação de reagentes. Conclui-se, que no que diz respeito à temperatura, a formação do amoníaco será favorecida por temperaturas não muito elevadas.

Sob o ponto de vista termodinâmico, verifica-se que a temperatura actua directamente sobre a constante de equilíbrio da reacção, alterando o seu valor. Tal acontece, porque este factor influencia a tendência para ocorrer reacção.

A influência da temperatura no Equilíbrio Químico pode ser analisada igualando as equações 5 e 17

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = - RT \ln K \qquad (37)$$

Resolvendo em ordem a K:

$$\ln K = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \qquad (38)$$

Ignorando a dependência de $\Delta_r H^\circ$ e $\Delta_r S^\circ$ com a temperatura, é possível ver que o efeito em K se relaciona com o termo $\Delta_r H^\circ$, mais propriamente com o seu sinal (Reger *et al,* 1997). Assim, uma vez que a variação em K implica alteração do equilíbrio, o sinal de ΔH° é o factor determinante do sentido de deslocamento com a temperatura. Van't Hoff chamou a isto princípio do equilíbrio móvel (Treptow, 1980). Assim, se ΔH° for negativo, o aumento de temperatura fará decrescer a constante de equilíbrio favorecendo a produção de reagentes, verificando-se o oposto se ΔH° for positivo.

No que respeita à cinética, o efeito da temperatura sob o Equilíbrio Químico é interpretado tendo em conta que reacções com maiores energias de activação são mais influenciadas pela temperatura. Numa reacção exotérmica, a reacção inversa tem maior energia de activação que a directa, logo com um aumento de temperatura, a velocidade da reacção inversa aumentará mais que a velocidade da reacção directa (Reger *et al*, 1997). Altera-se assim a razão entre as velocidades específicas e consequentemente a constante de equilíbrio. Há que salientar que embora uma reacção seja mais favorecida que outra, a velocidade de ambas aumenta com um aumento de temperatura.

Para o sistema representado na Figura 3.2, sendo uma reacção exotérmica, o aumento da temperatura vai corresponder ao deslocamento no sentido da formação de reagentes. Repare-se que agora, ao contrário dos casos anteriores, a fracção entre partículas de produto e de reagente deverá variar, indicando alteração na própria constante de equilíbrio. Escolheu-se a título de exemplo a variação de 6:4 para 5:5.

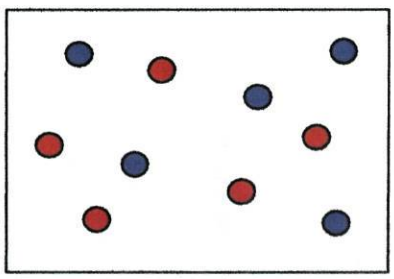


Figura 3.5 - Equilíbrio Químico estabelecido depois do aumento de temperatura do sistema em equilíbrio representado na Figura 3.2.

Contudo, há que salvaguardar alguns aspectos nesta análise. Acontece que se a variação de temperatura se der com variação da pressão, um aumento de temperatura irá provocar um aumento da pressão do sistema. Como foi estudado anteriormente, o aumento da pressão terá efeitos no deslocamento do equilíbrio, no caso de se tratar de uma reacção com $\Delta v \neq 0$. Verifica-se que no caso de uma reacção com variação de entalpia apreciável, o efeito sobre ΔH° é dominante e a alteração do valor de K determina o sentido de deslocamento do equilíbrio. Contudo, numa reacção atérmica em que $\Delta H^\circ = 0$, ou mais realisticamente é muito baixo, este efeito poderá determinar o sentido de deslocamento do equilíbrio por variação da temperatura (Paiva e Gil, 2001). Neste tipo de reacções, o princípio de Le Chatelier prevê não haver alteração se o problema for discutido em termos de ΔH°. No entanto, o argumento de que a temperatura resulta num aumento de pressão pode influenciar o estado de equilíbrio (Allsop e George, 1984).

De acordo com a análise efectuada, a temperatura deveria ser mínima e a pressão máxima para maior produtividade na reacção de síntese do amoníaco. No entanto, os dados apontam para o uso de cerca de 725 K e 350 bar.

Na realidade, outros factores se impõem além da extensão da reacção. 725 K é a menor temperatura à qual se verifica, usando catalisador, que a velocidade da reacção é

suficientemente razoável para não limitar economicamente o tempo útil da produção industrial.

Com o aumento da pressão, não só aumenta a quantidade de produto sintetizado, mas também os custos dos equipamentos e de compressão. Assim, 350 bar parece ser o compromisso certo (Helfferich, 1985).

Os gráficos seguintes ilustram a variação da quantidade de amoníaco com a pressão e temperatura (Lower, 2001).

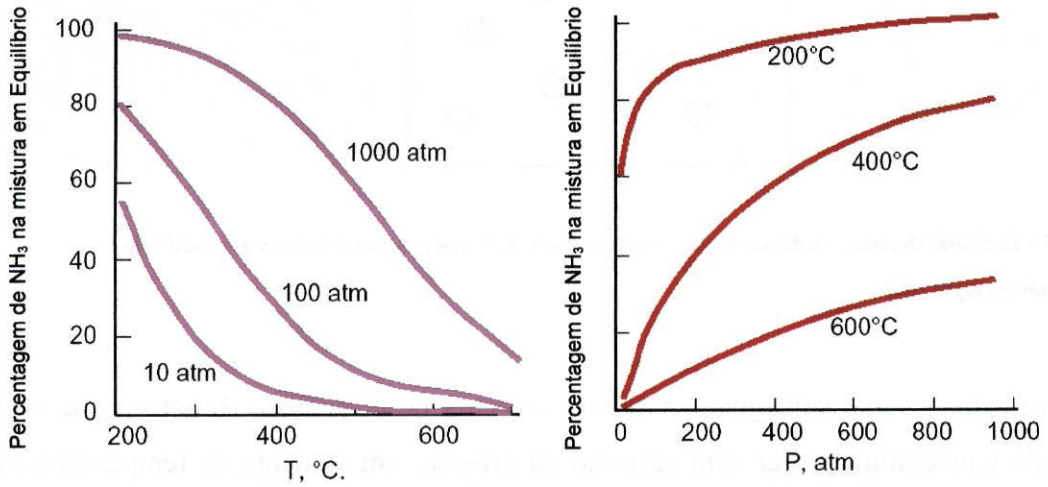


Figura 3.6- Variação da quantidade de amoníaco produzido, em função da temperatura e da pressão.

Adaptado de: Lower, 2001

Quando Haber começou a desenvolver o seu método de síntese do amoníaco, por volta de 1905, este não se mostrou um processo rentável, a ponto de compensar a sua reprodução a nível industrial (Lower, 2001). Curiosamente, a descoberta essencial que viria a despertar o interesse pelo método desenvolvido por este cientista, não se relacionou com uma das variáveis que afecta o Equilíbrio Químico, mas sim, com a velocidade da reacção: o uso de catalisadores.

A velocidade com que decorre uma reacção química constitui, a par com a extensão, um dos factores de relevo para a produtividade industrial. Assim sendo, não é suficiente a obtenção de um bom rendimento para o processo, mas também que este decorra em tempo útil (Lower, 2001).

Uma reacção que é termodinamicamente possível, mas para a qual não existe um mecanismo relativamente rápido, diz-se cineticamente limitada. Por outro lado, uma

reacção rápida, que ocorre em pequena extensão, é dita termodinamicamente limitada (Lower, 2001).

O catalisador não afecta o estado de equilíbrio, ou a extensão de reacção, uma vez que aumenta igualmente a velocidade das reacções directa e inversa, pelo que o seu único efeito é levar a que este estado seja atingido mais rapidamente. A forma de actuação de um catalisador, baseia-se na diminuição da barreira de energia que é necessário ultrapassar para dar início à reacção, designada por energia de activação (Chang, 2005). Mesmo uma reacção exotérmica, que liberta calor, precisa inicialmente de uma pequena quantidade de energia para que se inicie a reacção. Como exemplo, temos o caso da combustão de uma vela. Enquanto essa pequena quantidade inicial de energia se relaciona com o factor cinético de ultrapassar a barreira da energia de activação, já a libertação continua de energia depois da reacção se iniciar, está associada às características termodinâmicas que caracterizam a reacção.

O catalisador utilizado no processo Haber é o ferro.

3.1.3 O Equilíbrio Químico, a Tecnologia e a Sociedade

Para além da aplicação à indústria química, o Equilíbrio Químico está também presente em múltiplas actividades naturais e tecnológicas.

Um destes exemplos é a sua relação com o funcionamento das lâmpadas de halogéneo (Mission to Mars, 2000).

As lâmpadas incandescentes vulgares possuem um filamento de tungsténio (W) que é aquecido até uma temperatura muito elevada, aproximadamente 3000 °C, à qual o metal brilha intensamente. O tungsténio é escolhido por possuir um ponto de fusão muito elevado: 3422 °C. No entanto, embora este possua um ponto de fusão mais elevado e evapore menos que outros metais, a estas temperaturas o tungsténio sublima numa extensão apreciável.

A sublimação do tungsténio pode ser representada pela equação

$$W\,(s) \rightleftharpoons W\,(g) \qquad (39)$$

(reacção endotérmica)

Segundo o princípio de Le Chatelier a resposta à subida de temperatura implica a formação de maiores quantidades de tungsténio gasoso.

Assim, ao elevar a temperatura por forma a aumentar o brilho da lâmpada, está-se a aumentar a quantidade de tungsténio gasoso. Tal constitui um problema, dado que os átomos de tungsténio gasoso ao atingirem a parede da lâmpada, que se encontra a uma temperatura muito inferior à temperatura junto do filamento, depositam novamente como resposta do equilíbrio à descida de temperatura. Este metal cinzento torna baça a parede da lâmpada e menos luz é transmitida (Figura 3.7). Por outro lado, o filamento de tungsténio torna-se mais fino e a lâmpada pode eventualmente fundir.

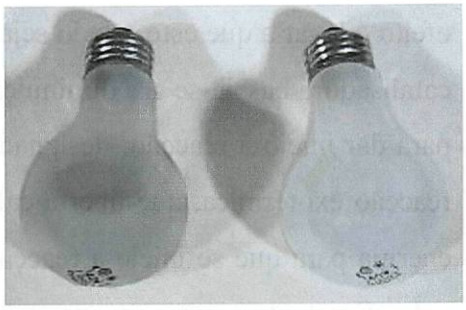


Figura 3.7 - Escurecimento da superfície das lâmpadas incandescentes.
(Fonte: Mission to Mars, 2000)

As lâmpadas de halogéneo também se baseiam na utilização de um filamento incandescente de tungsténio. Contudo, fazem uso de um Equilíbrio Químico, em que o tungsténio gasoso reage com um dos elementos químicos do grupo dos halogéneos, geralmente o iodo, formando-se um gás incolor:

$$W\,(g) + 2I_2\,(g) \rightleftharpoons WI_4\,(g) \qquad (40)$$

(reacção exotérmica)

Através desta reacção química, é evitado o problema inerente à sublimação do tungsténio. Dado que a reacção directa é exotérmica, a menor temperatura nas proximidades das paredes da lâmpada favorece a formação do produto WI_4 e o consumo do W(g), que não chega a depositar. Contudo, este equilíbrio não evita a passagem de W ao estado gasoso, o que implica consumo de energia, contribuindo para o baixo rendimento das lâmpadas incandescentes. Este é inferior ao obtido para as lâmpadas fluorescentes.

Em alguns sistemas está patente uma característica que torna bastante motivante o seu estudo: a variação de cor quando são impostas perturbações. Uma destas reacções é o equilíbrio associado à hidratação do cloreto de cobalto. Uma das aplicações deste Equilíbrio Químico é na construção de higrómetros visuais (Figura 3.8), cuja função é a de indicar o



Figura 3.8 - Higrómetro Visual

grau de humidade do ar de acordo com a cor que apresentam.

Esta reacção é traduzida pela seguinte equação

$$[Co(H_2O)_6]Cl_2\ (cr) \rightleftharpoons [CoCl_2(H_2O)_2]\ (cr) + 4H_2O\ (g) \quad (41)$$

rosa azul

Neste caso, o factor responsável pela alteração de cor é a concentração de vapor de água. Quando a concentração de água no ar aumentar, o sistema tenderá a consumi-la, deslocando-se no sentido inverso. Torna-se dominante a cor rosa do composto hidratado. Por outro lado, se a humidade atmosférica for baixa, o sistema desloca-se no sentido de directo favorecendo a formação do composto azul, cuja cor se torna dominante.

Este equilíbrio está também associado a factos históricos. Quando os soldados aliados pretendiam comunicar mensagens importantes, ao escrevê-las, corriam o perigo destas poderem chegar às mãos dos soldados nazis. Assim sendo, utilizavam o método das mensagens secretas. Tal, consistia em escrever uma carta sem quaisquer informações com tinta normal, mas tendo previamente sido colocada por trás destas letras a verdadeira mensagem secreta, escrita com uma solução de cloreto de cobalto. Assim, no papel o cloreto de cobalto rosa, torna-se praticamente invisível, mas se a carta for aquecida, parte da água evapora e o cloreto de cobalto adquire cor azul tornando-se visível.

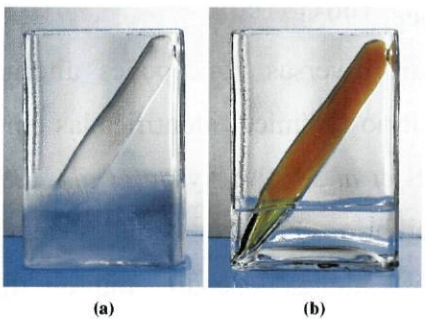
Um outro exemplo de um equilíbrio, em que ocorre alteração de cor por alteração da pressão ou temperatura é a dimerização do dióxido de azoto:

$$2NO_2\ (g) \rightleftharpoons N_2O_4\ (g) \quad (42)$$

castanho incolor

(Reacção Exotérmica)

Esta é uma reacção muito usada no ensino do Equilíbrio Químico. Sendo esta uma reacção exotérmica no sentido directo, a formação do dímero será favorecida por baixas temperaturas (Figura 3.9a).



(a) (b)

Figura 3.9 - a) Equilíbrio NO_2-N_2O_4 a baixa temperatura; b) Equilíbrio NO_2-N_2O_4 a alta temperatura.

(Fonte: Petrucci, 2000)

Numa fase em que se procura uma energia alternativa que possibilite libertar as economias mundiais da dependência do petróleo, o hidrogénio surge como uma possível alternativa. Um equilíbrio químico conhecido como a reacção de deslocamento gás-água pode ser utilizado na produção de hidrogénio. Esta reacção é descrita pela seguinte equação:

$$H_2O\,(g) + CO\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g) \qquad (43)$$

Têm sido efectuadas várias tentativas para tornar esta reacção mais produtiva, como a utilização de Fe_3O_4 (magnetite) e outros óxidos de metais como catalisadores, visto actualmente os custos serem anda bastante proibitivos.

3.2 Ensino do Equilíbrio Químico

3.2.1 Complexo de ensinar / Difícil de aprender

O Equilíbrio Químico, apesar de ser reconhecido como uma temática de grande importância a nível da Química, presente nas mais diversas ocorrências do quotidiano e "fundamental para a compreensão de outros tópicos do currículo de Química" (Bergquist e Heikkinen, 1990) só é, contudo, introduzido no currículo em níveis médios ou avançados, em grande parte dada a sua elevada complexidade.

Todos aqueles que passaram pela aprendizagem desta temática decerto se aperceberam da multiplicidade de factores com que o Equilíbrio Químico implica trabalhar. Em acréscimo, todos os que passaram para o "outro lado da sala de aula" experimentam também o arrojado desafio de planificar aulas com estratégias eficazes no ensino da temática em questão. Mas nem só de vivências se constroem afirmações como as acima inscritas. Diversos artigos, referem directamente ou apontam, para estudos onde o Equilíbrio Químico é rotulado como um dos conceitos de mais difícil compreensão (Hackling e Garnett, 1985; Wilson, 1998; Maskill e Cachapuz, 1989) e um dos mais desafiantes de ensinar (Banerjee, 1995).

São apontadas as mais diversas concepções alternativas relacionadas com os conteúdos referentes ao Equilíbrio Químico, identificadas em estudos efectuados desde da década de sessenta (Van Driel *et al.*, 1999; Tyson *et al.*, 1999). Huddle, White e Rogers (2000) consideraram o Equilíbrio Químico como a temática que mais concepções alternativas desenvolve nos alunos, sendo muito difícil de compreender e, simultaneamente, uma das mais complexas de ensinar.

Mesmo os alunos que conseguem obter classificações positivas em testes sobre esta matéria, muitas vezes não compreendem realmente o Equilíbrio Químico, sendo as questões resolvidas por recurso a um algoritmo decorado por exercitação. Uma vez que respostas correctas são interpretadas pelos alunos como provas de terem compreendido a matéria, esses estudantes vão assimilar as ideias erradas e propagá-las a outros tópicos do ensino da Química (Bergquist e Heikkinen, 1990).

Furió, Calatayud, Bárcenas e Padilla (2000), consideram que as dificuldades apontadas estão relacionadas com raciocínios espontâneos, ou seja, associadas ao senso comum, designado-as especificamente de fixação funcional e redução funcional.

No senso comum não se valoriza o processo, visto o importante ser a obtenção de uma solução prática. Por outro lado, na Ciência, o rigor do processo é essencial. No entanto, segundo estes autores, o rigor é muitas vezes desvalorizado na Educação, sendo o recurso a algoritmos aplicados repetidas vezes, privilegiado nas explicações. Esta utilização abusiva pode causar fixação funcional que, se em alguns casos permite chegar à solução correcta, reduz as capacidades criativas e de utilização de estratégias diferentes perante novas situações. No seu estudo, estes autores, verificaram a existência de uma fixação funcional na aplicação do princípio de Le Chatelier, a qual leva à sua excessiva generalização. A redução funcional é a tendência para raciocinar sem considerar todas as possíveis variáveis que podem influenciar a solução de um problema (Furió *et al.*, 2000). Por exemplo, a não consideração da possível influência de variáveis que não estão directamente presentes na constante de equilíbrio, pode ser considerada redução funcional.

Van Driel e Gräber (2002) apresentam um estudo que não só reúne concepções alternativas identificadas noutros estudos ao longo do tempo, como associam as mesmas a eventuais causas de dificuldades. Uma destas dificuldades relaciona-se com a mudança conceptual necessária para reformular a concepção inicialmente assimilada, de reacções químicas de forma a adaptar o conceito de Equilíbrio Químico. Assim, o facto de inicialmente as reacções serem ensinadas unicamente como a transformação completa de reagentes em produtos, tem de ser reformulada de modo a incluir o conceito de reacção reversível.

Tyson, Treagust e Bucat (1999) afirmam a existência de três níveis de explicação para perturbações do Equilíbrio Químico: o princípio de Le Chatelier, a constante de equilíbrio e a análise das velocidades de reacção com base na teoria das colisões. Paiva e Gil (2000) acrescentam um quarto nível de explicação baseado na termodinâmica, ou seja, em variações da entropia e da energia de Gibbs.

Concluiu-se que devem ser considerados todos estes níveis de explicação uma vez que os alunos, aparentemente, variam na utilização dos mesmos de acordo com o tipo de problema colocado. Na realidade, verifica-se a existência de dificuldades relacionadas com qualquer um destes níveis de explicação, pelo que a simples opção por uma abordagem em detrimento de outra terá de ser muito bem equacionada.

3.2.2 Equilíbrio Químico no ensino em Portugal

Actualmente, no ensino em Portugal, o Equilíbrio Químico é leccionado no 11º ano de escolaridade. Assim sendo, trata-se de uma temática leccionada apenas aos alunos que optam por componentes científicas ao ingressar no ensino secundário. O recente programa de Química de 11º Ano, que teve no ano lectivo de 2004/2005 a sua estreia, aponta para inovações no que respeita às metodologias propostas, assentando em perspectivas e teorias de ensino-aprendizagem mais actuais que as seguidas pelo anterior programa, denotando-se uma mudança ao nível dos currículos.

Por um lado, a preocupação na participação activa do aluno como construtor do seu próprio conhecimento está subjacente ao modo como são propostas e enquadradas no programa as diversas actividades, as quais, incluem pesquisa, discussão e análise de informação, trabalhos práticos e resolução de problemas. Por outro lado, a metodologia utilizada para tornar os conteúdos mais cativantes para o aluno, de forma a que este se sinta motivado para participar activamente na sua aprendizagem, baseia-se na integração dos conhecimentos teóricos em contextos de aplicação prática, como por exemplo problemas ambientais da sociedade actual, evoluções tecnológicas ou processos de produção industrial.

Assim, para além de procurar aproximar-se da visão construtivista do conhecimento, o novo programa é estruturado sobre uma perspectiva CTS. Segundo esta perspectiva os conteúdos devem ser leccionados num enquadramento entre Ciência, Tecnologia e Sociedade. Estão associadas a esta perspectiva três componentes da formação científica: "a educação em ciência (conceitos, leis, teorias,...), sobre ciência (aspectos metacientíficos) e pela ciência (formação cultural e social do aluno através da ciência)" (Martins *et al.*, 2002).

Quanto às finalidades da aprendizagem, estas voltam-se para o desenvolvimento de competências em vez da valorizarem a memorização de conhecimentos. Este desenvolvimento de competências, em grande parte conseguido através da participação activa do aluno na investigação e resolução dos problemas práticos, constitui uma preparação para actuar perante situações desconhecidas e assim melhor se adaptar à sociedade em constante mudança.

A temática do Equilíbrio Químico surge integrada na primeira Unidade, "Química e Indústria: Equilíbrios e Desequilíbrios". Nesta, procura-se familiarizar os alunos com o

ambiente de produção industrial, bem como a importância social e económica da indústria química, sem desvalorizar as contrapartidas ambientais. Para este estudo foi escolhida a indústria de produção de amoníaco, dado ser um caso ao qual se pode aplicar o conceito de Equilíbrio Químico e estudar de que a forma a manipulação de factores afecta o equilíbrio. Há também que considerar a relevância social e tecnológica desta reacção, com diversas aplicações tecnológicas, as quais incluem a utilização do amoníaco como matéria prima para o fabrico de fertilizantes, de ácido nítrico ou de explosivos.

As questões associadas ao rendimento de uma reacção química, aos factores que influenciam a maior ou menor extensão com que a mesma ocorre e os processos que levam ao estabelecimento, perturbação e restabelecimento do Equilíbrio Químico, sempre contextualizados em termos da sua aplicação prática na indústria química, compõem o núcleo significativo de conteúdos da primeira unidade do programa.

Concluindo, o programa de Química contextualiza o Equilíbrio Químico de uma forma prática, envolvendo uma indústria onde trabalham cientistas e engenheiros, o que constitui um factor de motivação e interesse para a maioria dos alunos. Contudo, não são propostas explicitamente quaisquer metodologias no sentido de contrariar concepções alternativas muito frequentes na temática do Equilíbrio Químico. No programa é apenas salientada a necessidade de ter em conta estas ideias alternativas dos alunos, remetendo para a pesquisa de publicações.

3.2.3 Concepções alternativas em Equilíbrio Químico

Tal como já foi referido, são vários os estudos que identificam dificuldades de compreensão do Equilíbrio Químico, bem como ideias alternativas que os alunos evidenciam em resposta a questões relacionadas com esta temática.

Hackling e Garnett (1985) registaram as seguintes concepções alternativas:

- A velocidade da reacção directa aumenta à medida que a reacção decorre;
- Existe uma relação aritmética simples entre as concentrações de reagentes e de produtos, como por exemplo, igual concentração de ambos os reagentes ou de reagentes e produtos;
- Depois de adicionar um reagente, a quantidade desse reagente permanece a mesma;

- Ao adicionar um reagente a velocidade da reacção inversa diminui, o mesmo acontecendo quando se aumenta a temperatura numa reacção endotérmica, ou quando se diminui o volume numa reacção com maior número de moles nos produtos;
- Quando um equilíbrio é restabelecido, as velocidades das reacções directa e inversa são as mesmas que no equilíbrio inicial;
- Alterações de volume e de concentração provocam alterações no valor da constante de equilíbrio e a temperatura não provoca efeitos directamente na constante de equilíbrio;
- Um catalisador pode afectar de modo diferente a velocidade das reacções directa e inversa.

Maskill e Cachapuz (1989), utilizaram testes de associação de palavras para identificar as ideias desenvolvidas pelos alunos e verificaram que:

- Os alunos desenvolvem uma visão do tipo balanço do Equilíbrio Químico (mais estático do que dinâmico);
- A ideia de reversibilidade é entendida como a possibilidade de mover num sentido ou noutro, mas de forma alternada e linear;
- Incapacidade em relacionar a velocidade da reacção com a teoria das colisões;
- Nas reacções em fase gasosa, a pressão é associada a força, mais do que a colisões entre partículas ou ao seu movimento;
- Não compreensão do verdadeiro significado do termo concentração e sua influência no equilíbrio;
- Está presente a ideia de que quanto mais rápida a reacção, maior a quantidade de produtos produzida;
- As quantidades de reagentes e produtos são iguais no estado de equilíbrio.

Bergquist e Heikkinen (1990), situam as concepções alternativas dos alunos em quatro áreas gerais de dificuldade:

a) Os estudantes demonstram dificuldades acerca das quantidades de substância e das concentrações:
   - tentando calcular concentrações quando estas já são dadas;
   - expressando incerteza acerca de quando usar o volume;

- assumindo que a razão entre os coeficientes estequiométricos se aplica nas concentrações de produtos e reagentes no equilíbrio;
- assumindo que as quantidades molares são iguais, mesmo quando um dos reagentes está em excesso.

b) Os alunos mostram confusão acerca do aparecimento e desaparecimento de material, assumindo:
- que as concentrações variam quando o equilíbrio é estabelecido;
- que uma reacção é reversível e completa;
- que a reacção no sentido directo deve ser concluída antes que a reacção no sentido inverso comece;
- que a adição de mais reagente varia apenas a concentração de produto.

c) Os estudantes demonstram confusão acerca da constante de equilíbrio:
- descrevendo-a como variando em valor a temperatura constante;
- assumindo que o seu valor varia com a alteração das concentrações de reagentes ou produtos.

d) Os estudantes demonstram incompreensão do princípio de Le Chatelier:
- tentando ajustar um sistema que já está em equilíbrio;
- tentando apenas alterar a concentração do reagente adicionado;
- tentando alterar a concentração de todas as espécies presentes, excepto as do reagente adicionado;
- expressando incerteza sobre como variações de temperatura, volume ou pressão (incluindo a adição de gases inertes), alteram as concentrações de equilíbrio.

Banerjee (1995), verificou que:
- Sempre que é dada uma constante de equilíbrio, os alunos consideram que todas as concentrações fornecidas (por exemplo as iniciais) são também as de equilíbrio;
- Embora os alunos usem o termo constante de equilíbrio, têm dificuldade em compreender a existência de um equilíbrio em reacções que virtualmente se completam ou que ocorrem em muito pequena extensão;
- Quando a temperatura diminui numa reacção exotérmica a velocidade da reacção directa aumenta (confundindo assim extensão e velocidade da reacção, devido à tentativa de aplicar erradamente o princípio de Le Chatelier à velocidade de reacção);

- Valores elevados da constante de equilíbrio implicam reacções muito rápidas;
- Dificuldade em compreender o papel dos catalisadores no equilíbrio;
- Dificuldade na interpretação da equação da energia de Gibbs;
- Confusão entre energia de Gibbs, reversibilidade, espontaneidade e equilíbrio.

Solaz e Quílez (2001), identificam uma série de concepções alternativas que associam a utilizações erróneas do princípio de Le Chatelier:

- A adição de reagentes, a pressão e temperatura constantes, implica sempre o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos;
- A adição de sólidos em equilíbrios heterogéneos altera o equilíbrio;
- A adição de um gás inerte a um Equilíbrio Químico nunca o perturba, uma vez que o gás não reage;
- A adição de gás inerte, a volume e temperatura constantes, aumenta a pressão total e esta alteração é minimizada pelo deslocamento no sentido em que há diminuição do número total de moles de espécies gasosas;
- A adição de gás inerte, a pressão e temperatura constantes, perturba o equilíbrio, aumentando a pressão, como tal, a alteração é minimizada pelo deslocamento no sentido em que há diminuição do número total de moles de espécies gasosas;
- A adição de um gás inerte, a pressão e temperatura constantes, não perturba o equilíbrio, porque o volume aumenta mas isso não afecta o equilíbrio, pois a pressão é mantida constante; as fracções molares dos gases em reacção não variam;
- A adição de gases inertes, a pressão e temperatura constantes, numa reacção do tipo $A\ (g) \rightleftharpoons B\ (g) + C\ (g)$ diminui a pressão parcial de A, o que provoca um deslocamento no sentido dos reagentes.

Van Driel e Gräber (2002) reuniram concepções alternativas detectadas, ao longo dos anos, noutros estudos. Entre as concepções alternativas reunidas, encontram-se muitas das já referidas anteriormente. De qualquer modo, para que se compreenda que estas ideias dos alunos são verificadas de forma consistente em vários artigos, inscrevem-se em seguida as concepções alternativas e dificuldades compiladas por estes autores:

- Não distinção entre reacções irreversíveis e reversíveis;
- A reacção directa completa-se antes da reacção inversa começar;
- Não distinção entre rapidez e extensão;

- A velocidade da reacção directa aumenta ao longo do tempo;
- Não ocorre reacção durante o equilíbrio;
- O equilíbrio é visto como um pêndulo oscilante;
- Visão compartimentada do equilíbrio, acreditando que existe um lado esquerdo e um lado direito que actuam independentemente;
- Massa e concentração significam o mesmo para as espécies presentes no equilíbrio;
- Existe uma relação simples entre reagentes e produtos no equilíbrio, sendo o mais comum a ideia de que no equilíbrio a concentração de reagentes é igual à de produtos.
- Incompreensão do princípio de Le Chatelier de forma significativa, procurando aplicá-lo sem a sua compreensão;
- Tentativa de aplicar o princípio de Le Chatelier em situações fora da âmbito em que o mesmo é valido, como a adição de gases inertes ou substâncias liquidas e sólidas;
- Aplicação da formulação geral do princípio de Le Chatelier a alterações de pressão ou volume, de igual forma;
- Na formação de um novo equilíbrio a velocidade das reacções é igual ao anterior equilíbrio;
- Quando a temperatura de um sistema é alterada, a evolução pode ser prevista sem saber se a reacção é exotérmica ou endotérmica;
- Os estudantes com visão compartimentada acreditam que as alterações ao equilíbrio produzem efeitos apenas de um dos lados da equação;
- A constante de equilíbrio altera-se com alterações de concentração ou volume;
- A constante de equilíbrio é independente da temperatura;
- O catalisador afecta de modo diferente as velocidades da reacção directa e inversa, implicando alterações no valor da constante de equilíbrio;
- Um valor mais elevado da constante de equilíbrio, implica uma reacção mais rápida;
- Erros no cálculo do equilíbrio devido a falta de compreensão da estequiometria;
- Não associação das alterações no equilíbrio com modificações da energia e entropia do sistema.

Furió, Calatayud, Bárcenas e Padilla (2000) detectaram que a fixação com que o princípio de Le Chatelier é aplicado, leva a que frequentemente os alunos encarem a adição de um reagente sólido como a de qualquer outro. Do mesmo modo, nas adições de gás inerte não são considerados todos os factores influenciadores, como se a adição é efectuada a volume ou a pressão constantes.

Banerjee (1991a) efectuou um estudo em que determinou a existência de concepções alternativas em Equilíbrio Químico não só em alunos mas também em professores. Entre as concepções alternativas detectadas, encontra-se o facto dos professores e alunos falharem a percepção de que o princípio de Le Chatelier só é limitado a informação qualitativa. Os professores e os alunos demonstram dificuldades conceptuais quando aplicam raciocínios demasiado intuitivos usando este princípio. Verificaram também que, em muitos casos, alunos e professores tinham a ideia que ao descer a temperatura numa reacção exotérmica, a velocidade da reacção directa aumenta (na realidade como a temperatura diminui, ambas as reacções diminuem de velocidade, mas a mais prejudicada é a inversa que necessita de mais energia). O problema neste caso, é que, mais uma vez, está a procurar-se aplicar o princípio onde já não é válido, ou seja, ao campo das velocidades.

A Tabela 3.1 organiza as concepções alternativas e dificuldades atrás referidas, procurado constituir uma síntese, por forma a melhor interpretar e distinguir as ideias identificadas.

Temas		Concepções Alternativas e Dificuldades
Reacções Reversíveis		Não distinção das implicações de uma reacção ser reversível ou irreversível; A reacção no sentido directo tem ser concluída, antes que a reacção no sentido inverso comece; Reversibilidade é a possibilidade de mover num sentido ou noutro, mas de forma alternada e linear.
Quantificação do Equilíbrio	Cálculos Envolventes	Calcular concentrações quando estas já são dadas; Não saber quando usar o volume nos cálculos; As quantidades molares são iguais, mesmo quando um dos reagentes está em excesso; Massa e concentração significam o mesmo para as espécies presentes no equilíbrio.
	Constante de Equilíbrio	O seu valor mantém-se com alterações de temperatura; O seu valor varia com a alteração das concentrações de reagentes ou produtos; Existe uma relação aritmética simples entre as concentrações de reagentes e de produtos, como igual concentração de ambos os reagentes ou de reagentes e produtos; A razão entre os coeficientes estequiométricos aplica-se nas concentrações de equilíbrio; Sempre que é dada uma constante de equilíbrio, as concentrações dadas são também as de equilíbrio; As concentrações variam quando o equilíbrio é estabelecido; Embora os alunos usem o termo constante de equilíbrio, têm dificuldade em compreender a existência de um equilíbrio em reacções que virtualmente se completam ou que ocorrem em muito pequena extensão;
Perturbações ao Equilíbrio	Alterações das quantidades de Reagentes e Produtos	Com a adição de mais reagente varia apenas a concentração de produto; Com a adição de reagente altera-se apenas a concentração do reagente adicionado; Com a adição de reagente altera-se a concentração de todas as espécies presentes, excepto as do reagente adicionado; Depois de adicionar um reagente, a quantidade desse reagente permanece a mesma; A adição de reagentes, a pressão e temperatura constantes, implica sempre o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de produtos.
	Alterações de Pressão / Volume	Incerteza sobre como a variação de o volume ou pressão altera as concentrações de equilíbrio; Confusão desta situação com a alteração de pressão por adição de gás inerte.
	Alterações de Temperatura	Quando a temperatura de um sistema é alterada, a evolução pode ser prevista sem saber se a reacção é exotérmica ou endotérmica; Incerteza sobre como a variação de temperatura altera as concentrações de equilíbrio.
	Outras Perturbações	A adição de um gás inerte ao Equilíbrio Químico nunca o perturba, uma vez que não se verifica reacção; A adição de gás inerte, a volume e temperatura constantes, aumenta a pressão total e esta alteração é minimizada pelo deslocamento no sentido em que há diminuição do número de moles; A adição de um gás inerte a pressão e temperatura constantes não perturba o equilíbrio; A adição de gases inertes a pressão e temperatura constantes numa reacção do tipo $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ diminui a pressão parcial de A, o que provoca um deslocamento no sentido dos reagentes; A adição de gás inerte a pressão e temperatura constantes perturba o equilíbrio, aumentando a pressão, como tal a alteração é minimizada pelo deslocamento no sentido em que há diminuição do número de moles; A adição de sólidos em equilíbrios heterogéneos altera o equilíbrio.
	Perturbação em Geral	Tentativa de ajustar um sistema que já está em equilíbrio; As alterações ao equilíbrio produzem efeitos apenas de um dos lados da equação.

Temas (continuação)		Concepções Alternativas e Dificuldades (continuação)
Princípio de Le Chatelier		Aplicação à adição de gases inertes, substâncias líquidas e sólidas; Aplicação a alterações de extensão e velocidade da reacção simultaneamente; Aplicação a alterações de volume sem compreensão que é a alteração de pressão que o sistema procura contrariar; Incompreensão do princípio de forma significativa, procurando aplicá-lo sem a sua compreensão.
Equilíbrio Dinâmico		Não ocorre reacção durante o equilíbrio; Visão oscilante do Equilíbrio Químico (mais estático do que dinâmico); Existe um lado esquerdo e um lado direito no equilíbrio, que actuam independentemente; Dificuldade em compreender o equilíbrio em reacções que virtualmente se completam ou que praticamente não ocorrem.
Cinética e Equilíbrio	Catalisadores	Um catalisador pode afectar de modo diferente a velocidade das reacções directa e inversa. O catalisador afecta de modo diferente as velocidades da reacção directa e inversa implicando alterações no valor da constante de equilíbrio.
	Perturbações do Equilíbrio	Quando a temperatura diminui numa reacção exotérmica, a velocidade da reacção directa aumenta; Ao adicionar um reagente, a velocidade da reacção inversa diminui, o mesmo acontecendo quando se aumenta a temperatura numa reacção endotérmica, ou quando se diminui o volume numa reacção com maior número de moles nos produtos;
	Ideias Gerais	Incapacidade em relacionar a velocidade da reacção com a teoria das colisões; A pressão é associada a força, mais do que a colisões entre partículas ou ao seu movimento; Quanto mais rápida a reacção, maior a quantidade de produto produzida; Um valor mais elevado da constante de equilíbrio implica uma reacção mais rápida; A velocidade da reacção directa aumenta ao longo do tempo; Quando um equilíbrio é restabelecido, as velocidades das reacções directa e inversa são as mesmas que no equilíbrio inicial.
Termodinâmica		Não associação das alterações no equilíbrio a modificações da energia e entropia do sistema; Dificuldade na interpretação da equação da energia de Gibbs; Confusão entre energia de Gibbs, reversibilidade, espontaneidade e equilíbrio.

Tabela 3.1 - Síntese de Concepções Alternativas e Dificuldades em Equilíbrio Químico.

3.2.4 Possíveis orientações face às dificuldades de aprendizagem identificadas

Muitas vezes os mesmos estudos que identificam dificuldades, fazem uma série de recomendações acerca do modo como os professores devem actuar. No entanto, apesar da quantidade de estudos e de numerosas sugestões, as mesmas concepções alternativas continuam a ser encontradas nas turmas actuais (Tyson *et al.*, 1999). Deste modo, continua a ser necessário um esforço na tentativa de encontrar estratégias que permitam minimizar estas dificuldades.

Pedrosa e Dias (2000) afirmam que o uso das conclusões das investigações para implementação de recursos curriculares e de abordagens pedagógicas são urgentes para o melhoramento do ensino da Química.

Banerjee (1991b) sugere que uma das causas de aparentemente não existir um bom aproveitamento da investigação efectuada em torno da temática, se relaciona com a não existência de grande quantidade de módulos para o seu ensino, prontos a usar pelos professores e elaborados tendo em conta as concepções alternativas e dificuldades conceptuais diagnosticadas nos alunos. Apesar de actualmente existir na *Internet* uma grande quantidade de recursos para ensino do Equilíbrio Químico, até que ponto os mesmos serão pensados tendo em conta os factos concluídos nas investigações científicas?

Os módulos desenvolvidos e propostos por estes autores tinham a seguinte estrutura:

a) esclarecimento do conteúdo a ser coberto;
b) esclarecimento dos conceitos abordados;
c) o conhecimento prévio que se assume nos alunos;
d) os desafios laboratoriais e de resolução de problemas a ser desenvolvidos;
e) as competências a desenvolver;
f) uma série de tarefas de preparação destinadas aos professores;
g) uma avaliação de prováveis dificuldades conceptuais e concepções alternativas presentes nos alunos;
h) o traçado de estratégias de ensino;
i) uma lista de livros, publicações e filmes úteis;
j) questões, problemas e respostas sobre o tópico.

Os módulos mostraram-se eficazes na diminuição de concepções alternativas e desenvolvimento de competências associadas aos tópicos abordados.

Também Van Driel e Gräber (2002) salientam que embora muito autores defendam uma abordagem termodinâmica do Equilíbrio Químico, com base em convicções científicas e na crítica a abordagens cinéticas e formulações do princípio de Le Chatelier, não existem contudo módulos baseados na termodinâmica para o ensino secundário e tal seria interessante para verificar na prática a sua eficiência.

O uso do termo concepção alternativa sugere que os alunos de algum modo falharam. Talvez, quer os métodos de ensino, quer uma falta de conhecimento de potenciais armadilhas conceptuais sejam responsáveis por algumas das dificuldades dos alunos na compreensão do Equilíbrio Químico (Bergquist and Heikkinen, 1990).

É possível ainda que os professores tendam a desprezar a natureza específica deste conceito e que ao tentar simplificar o conteúdo para os alunos, possam levar os mesmos a efectuar generalizações que não são válidas (Tyson *et al.*, 1999).

O uso de termos do quotidiano que os alunos interpretam muitas vezes de forma diferente da pretendida, de acordo com as suas experiências, é um dos factos a ser evitado, segundo Bergquist e Heikkinen (1990). Por exemplo, o uso dos termos lado dos reagentes e lado dos produtos, vulgarmente utilizado no acerto de equações, pode levar à ideia de que a reacção deve terminar num sentido para começar a ocorrer no sentido oposto.

Outros autores também chamam atenção para a linguagem (Tyson *et al.*, 1999), nomeadamente o uso dos termos deslocamento para a direita e para esquerda e a própria palavra equilíbrio, quando trazida para a sala de aula depois de conhecida no dia-a-dia com sentido diferente. Deverá então explorar-se muito bem, não só o que significam os termos, mas também como se deve fazer uso deles. A dificuldade de compreensão que se mantém mesmo depois dos conceitos serem correctamente decorados, leva a que seja mais importante valorizar o modo como o vocabulário técnico é usado pelos estudantes do que a capacidade dos mesmos para definir (Bergquist e Heikkinen, 1990).

Pedrosa e Dias (2000) associam algumas concepções alternativas dos alunos ao modo como são apresentados os conteúdos nos manuais comuns de Equilíbrio Químico. Um dos pontos salientados é ao facto de não ser devidamente explicado nos manuais o significado do termo reacção reversível, sendo, muitas vezes, o duplo sentido da seta apenas referido como pertencendo a uma reacção reversível. Esta abordagem pode levar a que os alunos não interpretem correctamente o facto de ocorrerem duas reacções químicas,

no sentido directo e inverso. Outro aspecto a ter em consideração é o uso de diferentes termos para descrever a mesma coisa, como: o equilíbrio, o sistema, ou a reacção deslocam-se no sentido directo. De acordo com estes autores, os problemas associados ao uso de linguagem vaga e imprecisa podem levar a confundir observações com interpretações e reduzir a Química a um mundo de símbolos e equações, esquecendo o essencial que é a transformação da matéria.

Hackling e Garnett (1985) recomendam a utilização de testes de diagnóstico para verificar se os alunos têm estas concepções alternativas habituais e que se alerte para os erros comuns, tendo em conta a ligação com temáticas anteriores. Por exemplo, o facto dos alunos pensarem que existe uma relação estequiométrica simples entre quantidades de reagentes e produtos no equilíbrio, parece estar relacionado com a leccionação prévia da estequiometria das reacções.

Um dos factores importantes é decerto conhecer as dificuldades habitualmente reportadas, por forma a monitorizar essas dificuldades nas turmas e desenvolver estratégias de ensino tendo em conta a acomodação das novas ideias nessas ideias prévias. Contra esta intenção, os professores têm o factor tempo, uma vez que estão "obrigados" a cumprir um determinado programa.

Outro dos problemas, parece estar relacionado com o uso abusivo do Princípio de Le Chatelier, mesmo em situações em que este já não se aplica. Os professores optam então por delinear eles próprios as fronteiras de aplicabilidade do princípio (Tyson *et al.*, 1999), acontecendo que os mais experientes saberão de certo alertar para os pontos importantes. Mesmo assim, aspectos mais nebulosos, como a adição de gases inertes ou adição de sólidos e líquidos, que não se encaixam no princípio, são muitas vezes analisados de acordo com o mesmo.

Dado que o princípio de Le Chatelier não aponta nenhuma razão para os sólidos não afectarem o equilíbrio, muitos alunos decoram a regra adicional de que os sólidos não afectam o Equilíbrio Químico, o que os leva a cair noutra concepção alternativa: pensar que não é possível alterar a concentração de um sólido em equilíbrio. A adição de água é outros dos factores mal compreendidos, uma vez que o facto desta diminuir as concentrações das espécies presentes não é, na maioria das vezes, considerada.

Outro problema associado ao princípio de Le Chatelier é a mistura das variáveis para que o mesmo é formulado, levando a conclusões erradas, como por exemplo: o resultado de um decréscimo de volume de um sistema envolvendo gases em equilíbrio, a temperatura

constante, é um aumento do número de moles gasosas por forma diminuir o decréscimo de volume imposto. Na realidade, a diminuição de volume deve ser interpretada como um aumento das pressões parciais, sendo estas que o sistema tende a reduzir (Paiva e Gil, 2001).

Certos autores, propõem que uma forma de minimizar interpretações erradas do princípio é a utilização de múltiplos exemplos diversificados (Tyson *et al.*, 1999).

Allsop e George (1984) chegam mesmo a questionar a necessidade de recorrer ao princípio de Le Chatelier, a não ser por questões históricas, defendendo que as alterações podem então ser analisadas pela equação da constante de equilíbrio. De acordo com estes autores, a formulação de regras como o princípio de Le Chatelier, deverá ser posterior a esta compreensão, para que não se tornem ambíguas para os alunos.

Furió, Calatayud, Bárcenas e Padilla (2000), tal como já foi referido, afirmam que os alunos têm tendência para usar o tipo de processos do senso comum, de forma mecânica, dando respostas rápidas de acordo como o que parece evidente, em vez de pensarem em possíveis resoluções alternativas. Assim, os professores não devem optar por estratégias que favoreçam este tipo de situação, mas sim, metodologias que desenvolvam as capacidades analíticas, baseadas no método científico.

Banerjee (1991a) propõe que a cinética seja leccionada próximo do equilíbrio, para que se possam relacionar velocidades com equilíbrio. Contudo, este autor chama atenção para o facto das leis do Equilíbrio Químico assentarem na termodinâmica e não na cinética. Portanto, a abordagem cinética dever ser utilizada com cautela.

Van Driel, De Vos e Verloop (1999) propõem a utilização de uma série de experiências devidamente sequenciadas, com a pretensão de demonstrar a reversibilidade das reacções, reacções incompletas e por fim o equilíbrio dinâmico. Nas experiências está envolvida a reacção de hidratação do cloreto de cobalto, já explorada nesta dissertação. Procura-se que a alteração e mistura de cores, associada a questões pertinentes, seja uma evidência dos três aspectos acima focados.

Outros autores sugerem a utilização de novos recursos para além de métodos de diálogo, dos manuais e das actividades experimentais. Huddle, White e Rogers (2000) visando a integração construtiva dos conceitos, apresentam simulações, sob a forma de jogos em que os alunos participam fisicamente, como analogia para os eventos microscópicos que levam ao estabelecimento, manutenção, perturbação e restabelecimento do Equilíbrio Químico.

Para introdução da analogia é fornecida aos alunos uma caixa com cartões, coloridos de um lado e brancos do outro. De seguida, são indicadas aos alunos as fracções de cartões coloridos e brancos com energia suficiente para trocar de cor. Trabalhando em pares, os estudantes vão executando ciclos, onde um se encarrega de virar os cartões coloridos e outro os cartões brancos. Após cada ciclo, é registado o número de cartões coloridos e brancos presentes, bem como o número de cartões de cada cor que foram trocados. Num dos jogos é ilustrado o princípio de Le Chatelier por adição de um dado número de cartões ao equilíbrio estabelecido, cabendo aos alunos realizar novos ciclos e verificar o restabelecimento do equilíbrio. Iniciando com faces coloridas ou brancas e independentemente das fracções de cartões que trocam de cor, verifica-se que em todos os jogos se atinge um estado em que o número de cartões de cada cor se mantém constante ao longo dos ciclos, assim como o número de cartões trocados por ciclo.

Propondo aos alunos que identifiquem semelhanças entre a analogia e o Equilíbrio Químico, os cartões coloridos são associados a reagentes e os brancos a produtos, as concentrações são determinadas com o volume da caixa e cada ciclo é igualado a um dado intervalo de tempo. Deste modo, obtêm-se gráficos da concentração em função do tempo semelhantes aos de reacções reais. Os alunos calculam a constante de equilíbrio e relacionam a obtenção de valores superiores ou inferiores a um com o facto da fracção de reagentes com energia para se transformar em produtos ser superior ou inferior à fracção de produtos com energia para se transformar em reagentes.

O número de cartões de cada cor virados por ciclo está associado à velocidade da reacção directa e inversa, concluindo-se que a velocidade da reacção directa decresce e a velocidade da reacção inversa cresce até ser atingido o equilíbrio, onde estas se igualam.

Em relação ao princípio de Le Chatelier, os alunos podem compreender através do jogo que a adição de mais reagentes não altera a constante de equilíbrio. Num momento inicial, a velocidade da reacção directa cresce e vai depois decrescendo gradualmente, enquanto a velocidade da reacção inversa aumenta até ser restabelecido o equilíbrio. Quanto à alteração da temperatura, dado que esta interfere na fracção de moléculas que reage, os alunos poderão compreender que variações de temperatura afectam directamente a constante de equilíbrio.

Os autores não deixam de referir que os alunos deverão ser informados que as maiores limitações da analogia se relacionam com o facto dos cartões serem a duas dimensões e da ocorrência de colisões não ser um requisito para a reacção.

A Tabela seguinte ilustra como a analogia contraria concepções alternativas comuns neste tema.

Concepção Alternativa	Relação com a analogia
A velocidade da reacção directa cresce desde o início da reacção até ao equilíbrio.	Os dados recolhidos ilustram que a velocidade da reacção directa diminui sempre até estabelecimento do equilíbrio.
A reacção inversa só começa a ocorrer depois da reacção directa se ter completado.	Durante os jogos as reacções directa e inversa estão simultaneamente a ocorrer.
No equilíbrio, a concentração de produtos é sempre igual à concentração de reagentes.	Em nenhum dos jogos as concentrações de equilíbrio dos reagentes e produtos são iguais.
A adição de um regente ao sistema em equilíbrio, altera a constante de equilíbrio.	Ao adicionar regentes a reacção continuou a ocorrer nos dois sentidos. O equilíbrio foi restabelecido, mantendo-se a constante de equilíbrio.
Quando se adiciona um reagente ao sistema, ocorre uma mudança drástica no equilíbrio, fazendo com que quase só restem produtos.	Depois de serem adicionados reagentes ao sistema e o equilíbrio ser restabelecido, a Quantidade de reagentes é superior àquela que existia antes de ter sido imposta a adição ao sistema.

Tabela 3.2 - Relação entre a anologia e as concepções alternativas

As simulações foram testadas em várias audiências, verificando-se melhorias apreciáveis em alunos que já dispõem de alguns conhecimentos sobre equilíbrio. No entanto, como seria de esperar, esses benefícios não são significativos em alunos que não disponham de conhecimentos sobre este tópico.

Wilson (1998) propõe uma actividade de ensino-aprendizagem muito semelhante à troca de cartões acima descrita, segundo o qual se tem mostrado eficiente em muitos países ao longo dos anos.

Sawyer e Martens (1992) propõem uma máquina de equilíbrio com que procuram reproduzir de modo prático o estabelecimento do equilíbrio ao fim de um certo tempo de conversão de reagentes em produtos e produtos em reagentes. Esta funciona através de um tubo de pressão de ar que movimenta bolas (colocadas em compartimentos) que têm de subir a determinada altitude por forma a passarem a barreira de energia de activação (materializada por meio de uma tábua vertical de determinada altura colocada entre os compartimentos).

Um dos mais importantes desafios para o professor de Química é ajudar os alunos a formar imagens visíveis de processos invisíveis (Russell, 1988). Este autor relata no seu artigo vários tipos de analogias comuns usadas no ensino do Equilíbrio Químico. Entre elas, cite-se o caso do modelo da transferência de líquidos. Neste há passagem de líquido entre dois tubos até que se atinge um estado em que o volume de líquido transferido do tudo A para o B é igual ao do B para o A e assim se atinge equilíbrio. No fundo esta analogia é semelhante ao uso dos cartões.

Outros autores sugerem simulações computacionais (Sandberg e Bellamy, 2003; Cullen, 1989; Russel *et al.*, 1997; Paiva *et al.*, 2002), em vez de experiências físicas para efectuar analogias com o Equilíbrio Químico. Hameed, Hackling e Garnett (1993), propõem um pacote de instrução assistida por computador, como forma de possibilitar a mudança conceptual nos alunos, sendo que numa das fases, este pacote também inclui simulações por meio de gráficos dinâmicos.

De facto, para ultrapassar as dificuldades conceptuais dos alunos com o modelo dinâmico do equilíbrio, vários programas têm sido elaborados. Nestes, de uma forma geral, o equilíbrio é animado num ecrã de computador por meio de círculos que representam partículas. O estado de equilíbrio é caracterizado pela manutenção do número total de partículas de cada espécie, enquanto individualmente essas partículas se continuam a mover e a converter ao longo do tempo.

Uma característica importante destas simulações e analogias é a tentativa de tornar o conceito de Equilíbrio Químico acessível e compreensível para os estudantes, quer por um modelo dinâmico, quer pela comparação com situações do quotidiano (Van Driel e Gräber, 2002). Dado que esta será a metodologia a seguir nesta dissertação, este tipo de recurso e as suas potencialidades serão debatidas numa fase posterior.

3.2.5 O desafio a abordagens habituais no ensino do Equilíbrio Químico.

Pelas suas características intrínsecas, o Equilíbrio Químico é desde logo complexo, o que pode levar à descoberta de inúmeros aspectos peculiares que escapam aos modelos vigentes e permitem efectuar considerações passíveis de alterar algumas das estipulações.

Quando se passa para o seu ensino, em níveis médios, onde se tentam ainda simplificar os modelos para melhor compreensão pelos alunos, mais facilmente poderão surgir

visões que desafiam, de algum modo, os modelos ou algumas das suas considerações e generalizações.

Tyson, Treagust e Bucat (1999) alertam para o problema de tentar simplificar demasiado as temáticas de carácter específico, como é o Equilíbrio Químico, pois tais simplificações podem levar à assunção de generalizações que não são válidas. Leenson (2000) reforça a ideia de que uma explicação não pode ser apenas aparente, mas também correcta do ponto de vista científico.

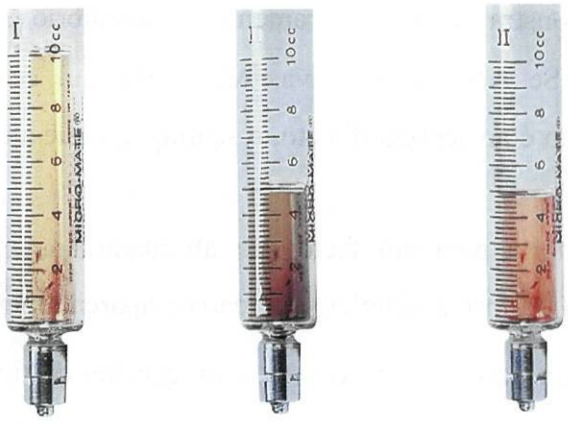
Um caso em que se coloca em causa a abordagem efectuada em muitos livros de texto comuns é descrito por Yang (1993). Relaciona-se com a associação entre alterações de pressão e cor, para o sistema NO_2-N_2O_4. De acordo com a equação da reacção, que se recorda:

$$2NO_2\,(g) \rightleftharpoons N_2O_4\,(g) \qquad (42)$$

castanho incolor

(Reacção Exotérmica)

quando se aumenta a pressão do sistema, o equilíbrio desloca-se no sentido directo, logo tende a ficar com cor mais atenuada. Caso se diminua a pressão, o equilíbrio tende a deslocar-se no sentido inverso, verificando-se o acentuar da coloração castanha. Contudo, Yang (1993) alerta para a existência de um factor em contradição com esta abordagem e que se relaciona com o aumento de pressão provocar igualmente o aumento das concentrações de ambos os gases. Deste modo, a coloração tende a acentuar, pelo facto dos gases estarem mais concentrados. Numa descompressão, a menor concentração levaria a uma diminuição da coloração. Foi provado de forma teórica e experimental, que as alterações de concentração afectam a cor de forma mais notória do que as alterações no equilíbrio e assim não ocorre a variação de cor esperada entre o primeiro e o segundo equilíbrio. A cor no segundo equilíbrio (Figura 3.10c), por comparação com o momento da compressão, deverá ser mais clara (Figura 3.10b). No entanto, em relação ao primeiro equilíbrio (Figura 3.10a), será mais escura, ao contrário do que é muitas vezes referido.



a) b) c)

Figura 3.10 - a) Equilíbrio inicial; b) Momento da compressão; c) Novo equilíbrio.

(Fonte: Ted Ankara College, 2000)

Outra questão relacionada com este mesmo tópico é levantada por Leenson (2000). Este também coloca em causa as colorações resultantes da compressão, mas neste caso, afirmando que no momento em que é efectuada a alteração de volume, a alteração de coloração praticamente não é visível. Devido ao rápido mecanismo da reacção, a mistura atinge novamente o equilíbrio em poucos microsegundos, sendo demasiado rápida para ser acompanhada pelo olho humano. Por outro lado, o resultado do escurecimento verificado não é atribuído apenas a efeitos de variação de pressão, mas também a um aumento de temperatura, devido à compressão, o que favorece o sentido de formação do NO_2. Portanto, a ideia que se desce o pistão a temperatura constante não é verdadeira, a não ser que este seja deslocado muito lentamente (Leenson, 2000).

Mellon (1979) identifica uma aparente contradição na aplicação do princípio de Le Chatelier. Alerta para o cuidado que é necessário ter, para que os alunos não comparem situações de variação de temperatura, em que o princípio de Le Chatelier prevê que a reacção se torna mais favorável, enquanto ΔG° se torna menos favorável (mais positiva) nas mesmas condições. Na realidade, o princípio de Le Chatelier aplica-se apenas à variação de K e não a ΔG°.

Xianmin (1989) complementado o artigo de Mellon (1979), alerta para ΔG° poder ser usada em conformidade com o princípio de Le Chatelier para prever o resultado de variações de temperatura. Contudo, a mesma tem de ser usada na forma $\Delta G^{\circ}/T$ (de modo a evitar que o uso de diferentes temperaturas de reacção provoquem diferentes ampliações no valor ΔG° e impeçam a comparação do efeito da variação da temperatura). $\Delta G^{\circ}/T$ é

igual $\Delta H^{\circ}/T-\Delta S^{\circ}$, o que demonstra que o deslocamento do equilíbrio com a temperatura depende do sinal de ΔH°. Se ΔH° for positiva, $\Delta G^{\circ}/T$ diminui com o aumento da temperatura, logo a deslocação é no sentido directo, o sentido em que a energia do sistema é minimizada.

Helfferich (1985) reporta para um facto não abordado nos manuais escolares, propondo uma regra atingida de forma simples, que parece aparentemente nunca ter sido deduzida anteriormente. O caso descrito relaciona-se com reacções do tipo $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C}$, em que, sendo $b > c$, se verifica existir uma combinação de moles de reagentes para a formação máxima de produtos que coincide com as proporções estequiométricas. Assim, não interessa, nestes casos, colocar um dos reagentes em excesso no início da reacção para obter maior produtividade. A combinação de quantidades de regentes que produz valor máximo de fracção molar de produto é a proporção estequiométrica.

Fainzilberg e Karp (1994) informam a existência de uma aproximação efectuada em muitos manuais, que não é explicitada aos alunos e cuja posterior abordagem em temáticas de capítulos seguintes, poderá levar a que os mesmos entrem em contradição. Trata-se da questão de não ser considerado que reacções para as quais se efectuam cálculos de equilíbrio, não ocorrem num mecanismo elementar, mas sim, em vários passos sucessivos e assim a presença de outras espécies poderá influenciar as concentrações de equilíbrio. Seguidamente, nos capítulos referentes aos mecanismos das reacções, é analisado o facto da maioria das reacções decorrerem em vários passos e de cada passo ter uma constante de equilíbrio associada. Ou seja, no equilíbrio, haverá uma parte destas substâncias intermédias, cuja quantidade dependerá dos valores das constantes de equilíbrio dos passos elementares. Pode acontecer que em muitos casos as concentrações destes produtos intermediários sejam negligenciáveis, mas tal deve ser referido.

Estes autores, Fainzilberg e Karp, reconhecem que é verdade que nem todas as complexidades associadas ao tópico podem ser ensinadas num nível introdutório. Contudo, defendem que ainda que o método exacto de cálculo possa não ser introduzido, os estudantes devem conhecer as aproximações que estão a ser efectuadas por forma a que o ensino seja rigoroso.

Tal como nestes casos, em que está em causa o rigor, através da clarificação de determinados aspectos mais subtis no ensino do Equilíbrio Químico, na próxima secção a temática da influência de gases inertes sobre o Equilíbrio Químico é abordada de um modo diferente do usual, procurando salientar-se algumas nuances menos exploradas.

3.3 Influência de gases inertes no Equilíbrio Químico

De acordo com o verificado nas secções anteriores, uma das concepções alternativas frequentes em Equilíbrio Químico, relaciona-se com a adição de substâncias não reactivas ao sistema, como por exemplo, gases inertes a equilíbrios em fase gasosa.

O facto é que os alunos respondem frequentemente de forma errada à questão: "A adição de gases inertes, a volume e temperatura constantes, afecta o Equilíbrio Químico?". Esses estudantes respondem afirmativamente, sendo corrigidos pelos professores que a resposta é "não" em qualquer circunstância. A resposta dos alunos a esta questão é contrariada pelos professores tendo em conta as leis matemáticas aplicáveis a gases ideais. Contudo, o equilíbrio é descrito por equações diferentes quando estão em causa condições de não idealidade.

Para situações envolvendo gases reais, a investigação acerca dos efeitos de variações de pressão, por variação de volume (Denbigh, 1971; Glasstone, 1952; Wisniak, 2000; Xijun e Xiuping, 1991) e variações de temperatura (Wisniak, 2000; Xijun e Xiuping, 1991), revelaram que os resultados da perturbação não são os previstos pelas expressões para gases ideais e pelo princípio de Le Chatelier. Contudo, os efeitos de adição de gases inertes nestas circunstâncias, não se encontram questionados, nem mesmo nos livros mais avançados de Química.

Nesta secção pretende-se demonstrar que a resposta à questão acima colocada pode ser afirmativa, embora por razões diferentes das invocadas pelos alunos. Assim, irá reflectir-se sobre as típicas abordagens pedagógicas de interpretação dos efeitos produzidos pela adição de gases inertes a sistemas gasosos em Equilíbrio Químico.

Com a intenção de melhor compreender esta questão, quer do seu ponto de vista científico, quer do modo como é ensinada, serão expostas três diferentes abordagens para responder à habitual questão, já evidenciada. A primeira destas abordagens leva a uma resposta "sim", com uma justificação completamente errada. Na segunda abordagem, um raciocínio limitado apenas a misturas ideais, leva a uma resposta "não" e na terceira abordagem a resposta volta a ser "sim", mas com uma explicação mais universal e correcta.

3.3.1 A adição de gases inertes, a volume e temperatura constantes, afecta o Equilíbrio Químico? Sim-Não-Sim

O problema

A questão central desta fase da dissertação é a especulação de respostas possíveis para a questão frequentemente colocada: "A adição de gases inertes, a volume e temperatura constantes, afecta o Equilíbrio Químico?".

As respostas

Abordagem 1: Sim

Suponha-se que se coloca a uma turma a questão acima formulada, considerando as reacções de síntese do amoníaco e a reacção de deslocamento gás-água, representadas pelas equações 31 e 43, respectivamente

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightleftharpoons 2NH_3\,(g) \qquad (31)$$

$$H_2O\,(g) + CO\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g) \qquad (43)$$

Provavelmente, alguns estudantes, responderiam algo como: "Adicionar um gás inerte ao sistema gasoso em equilíbrio correspondente à síntese do amoníaco, leva a uma maior produção de NH_3, por deslocamento do equilíbrio no sentido directo. Isto, em acordo com o princípio de Le Chatelier, o qual afirma que um sistema em Equilíbrio Químico que é perturbado tende a reagir contrariando essa perturbação. Uma vez que neste caso a perturbação é um aumento da pressão total do sistema devido à adição de mais um componente, o gás inerte, o equilíbrio tende a reagir por deslocamento no sentido directo. Este é o sentido em que quatro moles de espécies gasosas originam duas moles de espécies gasosas, ocorrendo uma diminuição da pressão, a volume constante. No caso da reacção de deslocamento gás-água não se verificaria qualquer alteração pela adição de gás inerte, porque esta é uma reacção em que não existe variação do número total de moles de espécies gasosas entre regentes e produtos."

Este tipo de resposta enquadra-se numa visão simplista do princípio de Le Chatelier, compreendido de modo errado, usado indiscriminadamente e de forma algorítmica. Estes aspectos foram já verificados em tópicos anteriores, onde se reporta o facto de vários autores verificarem este tipo de más utilizações do princípio de Le Chatelier.

Neste caso, os alunos não consideram o facto de que adicionar gás inerte não é exactamente o mesmo que elevar a pressão total do sistema por diminuição do volume, como será visto em seguida.

Abordagem 2: Não

Uma análise mais cuidada do princípio de Le Chatelier e o uso de expressões matemáticas relacionadas com o Equilíbrio Químico, levam a uma resposta negativa à referida questão. Considere-se novamente a equação química de síntese do amoníaco, e a constante de equilíbrio para a mesma, que se recorda em seguida

$$K_p = \frac{p^2_{(NH_3)eq}}{p_{(N_2)eq}\ p^3_{(H_2)eq}} \tag{32}$$

Recorde-se também o quociente da reacção

$$Q_p = \frac{p^2_{(NH_3)}}{p_{(N_2)}\ p^3_{(H_2)}} \tag{33}$$

Pelo mesmo processo de representação, pode-se escrever para a reacção de deslocamento gás-água

$$K_p = \frac{p_{(CO_2)eq}\ p_{(H_2)eq}}{p_{(H_2O)eq}\ p_{(CO)eq}} \tag{44}$$

e

$$Q_p = \frac{p_{(CO_2)}\ p_{(H_2)}}{p_{(H_2O)}\ p_{(CO)}} \tag{45}$$

Trabalhando a temperatura constante, alterações do estado de equilíbrio significam quantitativamente que $K_p \neq Q_p$. Tal acontece quando ocorrem variações nas pressões parciais das espécies em reacção. Em seguida, o sistema irá deslocar-se de modo a que Q_p, retorne ao valor de K_p e um novo estado de equilíbrio seja atingido.

De forma a analisar os efeitos promovidos pela adição de um gás inerte nas pressões parciais das espécies em equilíbrio, considere-se mais uma vez a equação dos gases perfeitos. Para uma mistura

$$P=\frac{n_T RT}{V} \tag{46}$$

Nesta equação, P corresponde à pressão total, n_T é o número total de moles, R é a constante dos gases, T é a temperatura e V é o volume do sistema.

Para um determinado componente A, presente na mistura num determinado número de moles (n_A), a equação 46 toma a forma da equação 34:

$$p_A=\frac{n_A RT}{V} \tag{34}$$

Uma vez que, V, T e R têm os mesmos valores para a mistura e para os componentes, a relação entre a pressão total da mistura e a pressão parcial do componente A, é:

$$p_A = x_A\, P \tag{47}$$

onde x_A é a fracção molar do componente A, dada por

$$x_A=\frac{n_A}{n_T} \tag{48}$$

Considerando p_A como a pressão parcial do componente A quando o sistema está em equilíbrio (antes da adição de gás inerte), é possível analisar as alterações provocadas pela adição de uma substância gasosa inerte a este sistema (mantendo a temperatura e o volume constantes) com base na equação 47.

Por um lado, a adição do gás inerte vai resultar na elevação da pressão total do sistema. Por outro lado as fracções molares das espécies diminuem todas por um factor comum, devido a adição de mais um componente à mistura. Assim, no instante t_1, quando um determinado número de moles de gás inerte (n_{GI}) é adicionado à mistura, a fracção molar do componente A passa a ser dada por

$$x_A(t_1) = \frac{n_A}{n_T + n_{GI}} \tag{49}$$

Para a pressão total, a adição de gás inerte a volume constante, resulta em

$$P(t_1) = \frac{(n_T + n_{GI})RT}{V} \tag{50}$$

Substituindo na equação 47 as duas últimas equações, obtém-se a pressão parcial do componente A, depois da adição do gás inerte

$$p_A(t_1) = \frac{n_A}{n_T + n_{GI}} \cdot \frac{(n_T + n_{GI})RT}{V} = \frac{n_A RT}{V} \tag{51}$$

Comparando as equações 51 e 34, vê-se que $p_A(t_1) = p_A$, portanto $Q_p(t_1) = K_p$ e o estado de equilíbrio é mantido. A adição do gás inerte não modifica as pressões parciais de cada uma das espécies presentes no equilíbrio.

Por este processo é também possível verificar que existe uma diferença entre aumentar a pressão total de uma mistura em equilíbrio por diminuição do volume ou por adição de um gás inerte. No primeiro caso, a pressão total do sistema aumenta, mas as fracções molares permanecem inalteradas. Uma vez que todas as pressões parciais aumentam igualmente, alterações no estado de equilíbrio, apenas acontecem, quando $\Delta\nu \neq 0$. No segundo caso, como foi visto, tanto a pressão parcial como as fracções molares são alteradas em sentidos opostos pela mesma quantidade, cancelando o efeito da adição de gás inerte. Uma vez que nenhum dos valores presentes na equação da constante de equilíbrio, K_p, é alterado, esta constatação é válida para qualquer tipo de reacção, independentemente do valor de $\Delta\nu$. As mesmas conclusões poderiam ter sido atingidas usando funções termodinâmicas, podendo essa dedução ser encontrada na literatura (Solaz e Quílez, 2001).

Assim, um estudante ao qual tenha sido introduzida a lei do Equilíbrio Químico tem razões para perceber que a adição de gás inerte não altera as pressões parciais dos gases presentes (Allsop e George, 1984).

Abordagem 3: Sim

Esta Abordagem entra em contradição com a generalização dos resultados da abordagem 2. Ou seja, dizer que a pressão parcial de cada gás presente no equilíbrio é mantida pode não ser exactamente verdade, especialmente para quantidades elevadas de

gás inerte. Por outras palavras, como se verá em seguida, quando se lida com gases reais, a resposta à questão central colocada pode ser "sim".

O modelo usado na Abordagem 2 é limitado à descrição do comportamento de gases ideais, pelo que as interacções entre as partículas não são consideradas. Na realidade nenhum gás obedece à equação dos gases perfeitos (Levine, 1995).

O conceito de gás ideal surge de um modelo que define um gás com propriedades diferentes dos gases reais e cuja consideração possibilita a simplificação de uma série de equações que caracterizam o estado gasoso. A interpretação microscópica destes gases é dada pelo modelo cinético dos gases e parte de três hipóteses (Atkins, 1998):

- O gás é constituído por moléculas de massa *m* em movimento aleatório incessante.
- O tamanho das moléculas é desprezível, dado que os diâmetros moleculares são muito menores do que a distância média percorrida pelas moléculas entre duas colisões sucessivas.
- As moléculas não interagem umas com as outras, excepto quando em contacto, nas colisões perfeitamente elásticas.

Acontece que a limitação a gases ideais é grande, uma vez que a pressão deve ser muito baixa de modo a que não se verifiquem desvios à idealidade. Assim, em casos que tal não acontece é necessário recorrer a um tratamento envolvendo gases reais.

Para os gases reais não é possível o uso de energias de Gibbs relacionadas com pressões e concentrações (Gordus, 1991), pelo que são definidas novas grandezas.

A fugacidade de um gás puro A é dada por

$$f_A^* = \phi_A^* P \tag{52}$$

onde ϕ_A^* é o coeficiente de fugacidade dos gás puro A à pressão P. Por sua vez, para um componente A numa mistura, a fugacidade está relacionada com a pressão parcial por

$$f_A = \phi_A p_A \tag{53}$$

onde ϕ_A é o coeficiente de fugacidade do componente A na mistura em consideração. Quando a pressão tende para zero, f_A tende para p_A.

No caso de gases reais, os potenciais químicos são definidos em função da fugacidade:

$$\mu_A = \mu^o{}_A + RT \ln\left(\frac{f_A}{P^o}\right) \tag{54}$$

Assim, a expressão termodinamicamente exacta para uma reacção em fase gasosa não é definida em função das pressões parciais dos gases presentes, mas sim das fugacidades. Estas, têm em conta as forças intermoleculares, corrigindo as pressões e concentrações para a existência de interacções cuja intensidade depende das condições e dos constituintes presentes.

As fugacidades podem ser vistas como "pressões efectivas" (Atkins, 1998). Outros autores, consideram a fugacidade uma pseudo pressão, à qual o potencial de um gás ideal é igual ao de um gás real à verdadeira pressão (Ramshaw, 1995). A fugacidade é também vista como uma correcção para o volume não ideal de um gás, dependendo como tal do tamanho e forças entre as partículas, sendo introduzida de modo a que esta correcção seja mais simples (Combs, 1992). Se $\phi < 1$ então $f < p$ (as moléculas tendem a manter-se agrupadas) e se $\phi > 1$ então $f > p$ (as interacções repulsivas são dominantes e tendem a afastar as moléculas) (Atkins, 1998). Outras considerações e aprofundamentos sobre o significado físico da fugacidade, que se entende estarem para além do objecto deste trabalho, podem ser encontrados na literatura (Jemal, 2000; Winn, 1988; Donkersloot, 1992).

Seja qual for a consideração de fugacidade assumida, esta permite efectuar o cálculo da constante de equilíbrio em sistemas reais, passando a ser K_f a constante de equilíbrio dependente apenas da temperatura nestes sistemas. No caso particular da reacção da equação 20,

$$m\mathrm{A} + n\mathrm{B} \rightleftharpoons q\mathrm{C} + r\mathrm{D} \tag{20}$$

tem-se agora

$$K_f = \frac{f_C{}^q \cdot f_D{}^r}{f_A{}^m \cdot f_B{}^n} \tag{55}$$

Neste trabalho, valorizou-se a definição dos potenciais em função das pressões e das fugacidades por se tratarem das formulações mais adequadas ao estudo de sistemas gasosos. No entanto, tal como para os gases perfeitos, também é útil utilizar um modelo

simplificado para os líquidos. Numa solução ideal, uma molécula rodeia-se indistintamente por moléculas do mesmo tipo ou de tipo diferente (Azevedo, 2002). Para soluções ideais, o potencial químico pode ser definido como (Azevedo, 2002)

$$\mu_A\,(l) = \mu_A^*(l) + RT\ \ln x_A \qquad (56)$$

onde x_A corresponde à fracção molar do componente na mistura e μ_A^* ao potencial do componente puro. Comparativamente ao estabelecido para gases reais, numa solução real define-se a actividade (a), passando o potencial a ser representado como

$$\mu_A\,(l) = \mu_A^*(l) + RT\ \ln a_A \qquad (57)$$

Do mesmo modo que a fugacidade constitui uma pressão efectiva, a actividade constitui uma fracção molar efectiva (Atkins, 1998). A constante de equilíbrio para soluções reais pode, assim, ser escrita em termos de actividades

$$K_a = \frac{a_C{}^q . a_D{}^r}{a_A{}^m . a_B{}^n} \qquad (58)$$

Retomando o caso dos sistemas gasosos, verifica-se que considerando a pressão de 1 bar para o estado padrão, se pode escrever a constante de equilíbrio em termos de fugacidades, K_f, para a reacção de deslocamento gás-água, da qual se recorda a equação:

$$H_2O\,(g) + CO\,(g) \rightleftharpoons CO_2\,(g) + H_2\,(g) \qquad (43)$$

$$K_f = \frac{f_{(CO_2)eq}\ f_{(H_2)eq}}{f_{(H_2O)eq} f_{(CO)eq}} \qquad (59)$$

Considerando a definição de fugacidade (equação 53), é possível escrever a constante de equilíbrio de um modo diferente,

$$K_f = K_\phi\, K_p \qquad (60)$$

Para a reacção de deslocamento gás-água

$$K_f = \frac{\phi_{(CO_2)eq}\,\phi_{(H_2)eq}}{\phi_{(H_2O)eq}\,\phi_{(CO)eq}} \cdot \frac{p_{(CO_2)eq}\,p_{(H_2)eq}}{p_{(H_2O)eq}\,p_{(CO)eq}} \tag{61}$$

Como foi visto na Abordagem 2, estando apenas perante o termo K_p, não existem modificações no equilíbrio por adição de gás inerte. Agora que K_ϕ está presente e uma vez que os coeficientes de fugacidade dependem da pressão, o estado de equilíbrio pode ser deslocado. Portanto, é necessário analisar o efeito da adição dos gás inerte no termo K_ϕ.

Considerando que, embora composta por gases reais, a mistura se comporta como uma mistura ideal de gases reais, é possível usar uma aproximação, conhecida como regra de Lewis-Randall

$$f_A = x_A\, f_A^* \tag{62}$$

onde f_A^* é a fugacidade da espécie pura A à pressão total e temperatura da mistura e x_A a fracção molar do componente na respectiva mistura.

Combinando esta regra, com a definição de fugacidade para um gás puro A (equação 52), tem-se para a fugacidade de um gás numa mistura:

$$f_A = x_A \phi_A^* P = \phi_A^*\, p_A \tag{63}$$

Por outras palavras, $\phi_A \approx \phi_A^*$, onde ϕ_A^* é o coeficiente de fugacidade da espécie pura A (Levine, 1995). Assim, pode-se escrever a constante de equilíbrio em função dos coeficientes de fugacidade das espécies puras presentes, em vez de usar os coeficientes de fugacidade das espécies enquanto presentes na mistura

$$K_f = K_\phi^*\, K_p \tag{64}$$

Novamente, para a reacção de deslocamento gás-água

$$K_f = \frac{\phi^*_{(CO_2)eq}\,\phi^*_{(H_2)eq}}{\phi^*_{(H_2O)eq}\,\phi^*_{(CO)eq}} \cdot \frac{p_{(CO_2)eq}\,p_{(H_2)eq}}{p_{(H_2O)eq}\,p_{(CO)eq}} \tag{65}$$

Os coeficientes de fugacidade das espécies puras, podem ser calculados a partir de equações de estado, aplicando regras ou determinados experimentalmente. Contudo, seja

qual for o método escolhido, são muito mais simples de determinar do que os coeficientes de fugacidade dos componentes de misturas.

Uma equação para determinação do coeficiente de fugacidade de um gás puro A é dada por (Levine, 1995)

$$\ln \phi_A^* = \int_0^P \left(\frac{V_m^*}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \tag{66}$$

onde V_m^* é o volume molar do gás puro. A determinação deste volume não pode ser efectuada tendo em conta a equação dos gases perfeitos. Agora, é necessário usar equações de estado válidas para gases reais.

A equação virial é uma equação de estado obtida a partir da mecânica estatística e uma das suas possíveis apresentações (Sandler, 1989), é:

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \ldots \tag{67}$$

onde B e C são o segundo e terceiro coeficientes viriais da mistura (dependentes da temperatura) e V_m é o volume molar do sistema em estudo. Dados experimentais para termos mais elevados são difíceis de obter, por isso, na maioria das vezes, esta equação é usada apenas com o termo B.

Muitas outras equações foram propostas para descrever o comportamento real de um gás, algumas tendo cerca de 30 constantes. A equação virial de estado é importante, uma vez que tem uma sólida base teórica e um número variável de parâmetros ajustáveis, que lhe dão, em princípio, alguma flexibilidade para se adaptar a dados experimentais (Wisniak, 1999).

Combinando a equação virial, truncada no segundo coeficiente, com a equação 66, obtém-se para o coeficiente de fugacidade de um gás puro (Smith e Ness, 2001)

$$\ln \phi_A^* = \frac{BP}{RT} \tag{68}$$

Assim, a determinação do coeficiente de fugacidade faz-se conhecendo o valor do segundo coeficiente virial.

Para os gases puros os coeficientes viriais são funções da temperatura, apenas. Estes, do ponto de vista microscópico, relacionam-se com as colisões a acontecer entre as

moléculas. O segundo coeficiente virial tem a ver com as colisões entre pares de moléculas, o terceiro entre triplas, etc.

A temperaturas baixas, o segundo coeficiente virial é negativo, o que se deve à dominância das forças atractivas entre as moléculas. À medida que a temperatura aumenta as colisões tornam-se mais energéticas, aumentando a contribuição das forças repulsivas de curto alcance. Quando as forças repulsivas passam a dominar, B torna-se positivo (Wisniak, 1999).

Em termos de volume do gás, cuja relação é fornecida pela equação virial, verifica-se que sendo o valor de B negativo, o gás real ocupa menos volume que o gás ideal nas mesmas condições, o que se deve ao facto das forças atractivas dominarem sobre as forças repulsivas (Wisniak, 1999).

Ao usar a regra de Lewis-Randall, calculando a constante de equilíbrio com base nos coeficientes de fugacidade puros, está a assumir-se que as interacções na mistura gasosa são as mesmas que as existentes no gás puro, daí o sistema ser considerado como uma mistura ideal de gases reais. Assim, esta regra funciona melhor para misturas compostas por moléculas semelhantes ou quando a fracção molar de um dos componentes é próxima de um. Quando as forças intermoleculares entre os diferentes pares de moléculas diferem substancialmente, o que acontece frequentemente, esta regra torna-se pouco rigorosa (Levine, 1995). No sentido de evitar estes erros, um método mais rigoroso deve ser usado para determinar as consequências da adição do gás inerte no termo K_ϕ, o que corresponde ao uso da expressão clássica para determinação da fugacidade de cada componente numa mistura (Levine, 1995):

$$\ln \phi_A = \int_0^P \left(\frac{V_{m\,A}}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \tag{69}$$

onde $V_{m\,A}$ é o volume parcial molar do componente A na mistura, o qual depende das características da substância e da sua interacção com outros componentes. A determinação experimental de $V_{m\,A}$ requer uma grande quantidade trabalho e cada valor determinado é válido apenas para a mistura em questão.

Assim, em vez de usar métodos experimentais, $V_{m\,A}$ pode ser calculado através de uma equação de estado de confiança (Levine, 1995). Para cálculos envolvendo componentes de misturas, as equações de estado propõem diferentes regras para determinar os resultados da interacção entre as partículas. A equação seguinte é a usual para determinar o segundo coeficiente virial de uma mistura (Smith e Ness, 2001)

$$B = \sum_{A} \sum_{B} x_A x_B B_{AB} \tag{70}$$

onde B_{AB} representa o segundo coeficiente virial cruzado para dois componentes A e B da mistura. Uma das possíveis apresentações para a combinação desta equação, da equação de estado virial e da equação 69, é a seguinte (Poling *et al.*, 2001):

$$\ln \phi_A = \left[2 \sum_{B} x_B B_{AB} - B \right] \frac{P}{RT} \tag{71}$$

Mais uma vez, a equação virial foi aplicada truncada no segundo termo, portanto a equação 71 deve ser usada apenas a pressões moderadas. Trabalhando a pressões mais elevadas, devem ser usadas equações mais apropriadas, como as de Redlich–Kwong ou Peng–Robinson (Levine, 1995; Sandler, 1989). Embora levem a que se cometam menos erros, estas equações são mais complexas. Recordando o objectivo final deste estudo, que consiste na aplicação destes resultados ao ensino, é importante que os efeitos de adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico sejam analisados pelo processo disponível mais simples, de forma a que possam ser introduzidos o mais cedo possível no currículo de Química. Por outro lado, mais do que a preocupação com a obtenção de valores exactos, a pretensão deste estudo é demonstrar a existência de um efeito sobre o equilíbrio quando se adicionam gases inertes em sistemas reais. Assim, irá usar-se a menos exacta, porém mais simples e familiar equação virial.

Uma vez que K_f se assume, agora, como a constante de equilíbrio que só varia com a temperatura, depois de determinar os coeficientes de fugacidade, é possível calcular K_ϕ e analisar o efeito que a adição de gás inerte irá causar no equilíbrio, através da variação produzida em K_p e consequentemente nas pressões parciais das espécies reagentes, de modo a que K_f se mantenha constante.

Em seguida são apresentados dois exemplos numéricos para melhor clarificação.

Exemplo 1

Considere-se a reacção de deslocamento gás-água (equação 43). Neste exemplo, irá supor-se que o sistema se comporta como uma mistura ideal de gases reais. Assim, pode usar-se a regra de Lewis-Randall e a equação 65 como constante de equilíbrio:

$$K_f = \frac{\phi^*_{(CO_2)eq}\,\phi^*_{(H_2)eq}}{\phi^*_{(H_2O)eq}\,\phi^*_{(CO)eq}} \cdot \frac{p_{(CO_2)eq}\,p_{(H_2)eq}}{p_{(H_2O)eq}\,p_{(CO)eq}} \tag{65}$$

Suponha-se que se alimenta o sistema com 0.500 bar de cada reagente, o que perfaz 1.000 bar para a pressão total, à temperatura de 600 K. As composições iniciais do sistema estão registadas na Tabela 3.3. Os coeficientes de fugacidade das espécies puras, são dados na Tabela 3.4. Estes, foram calculados usando a equação 68 e as correlações generalizadas para B descritas na literatura (Smith e Ness, 2001; Azevedo, 2002), as quais são apresentadas no Anexo 1. Nestas condições, K^*_ϕ, calculado usando o primeiro factor da equação 65, é igual a 1.00. Assim, pode ser considerado comportamento ideal e $K_f = K_p = 24.30$. A constante de equilíbrio foi calculada a 600 K, a partir de dados termodinâmicos da literatura (Atkins, 1998), apresentados no Anexo 2.

Se forem adicionados 100 bar de gás inerte no instante t_1, a volume constante e isotermicamente a 600 K, obtém-se $Q^*_\phi(t_1) = 1.19$ (mais uma vez, calculado a partir dos coeficientes de fugacidade da Tabela 3.4 e usando o primeiro factor da equação 65). Por enquanto, K_p não é afectado, pois, tal como já foi referido, as pressões parciais continuam constantes. Portanto, pode-se escrever:

$$Q_f(t_1) = Q_\phi^*(t_1) \,.\, K_p \tag{72}$$

Substituindo os respectivos valores na última equação, descobre-se que $Q_f(t_1) = 28.91$. Uma vez que $Q_f(t_1) > K_f$, o equilíbrio será deslocado no sentido inverso devido à formação de mais reagentes e um novo estado de equilíbrio será atingido no instante t_2, onde $Q_f(t_1)$ retorna ao valor K_f. Uma vez que a pressão total e a temperatura continuam constantes, os coeficientes de fugacidade não variam entre o instante t_1 e o instante t_2, e portanto: $K_\phi^*(t_2) = Q_\phi^*(t_1)$ e a condição de retorno ao equilíbrio no instante t_2, é dada por

$$K_f = Q_\phi^*(t_1)\, K_p(t_2) \tag{73}$$

Com base nesta equação $K_p(t_2) = 20.42$. A composição do sistema nos vários momentos analisados está registada na Tabela 3.3. Como se pode ver, o efeito da adição do

gás inerte sobre o equilíbrio, já é verificável a pressões moderadas. Para pressões mais altas, o efeito será ainda mais significativo.

Constituintes do sistema	H_2O	CO	CO_2	H_2	Xe
Pressões Iniciais/ bar	0.500	0.500	0	0	0
Variação nas pressões/ bar	$-x$	$-x$	X	x	0
Pressões de Equilíbrio/ bar	0.084	0.084	0.416	0.416	0
Variação nas pressões (instante t_1)/ bar	$+x$	$+x$	$-x$	$-x$	100
Pressões no novo equilíbrio (instante t_2)/ bar	0.091	0.091	0.409	0.409	100

Tabela 3.3 - Composição do sistema nos vários momentos analisados.

Xe / bar	Pressão total / bar	$\phi^*_{H_2O}$	ϕ^*_{CO}	$\phi^*_{CO_2}$	$\phi^*_{H_2}$
0	1	0.998	1.000	1.000	1.000
1	2	0.996	1.001	1.000	1.000
5	6	0.988	1.002	0.999	1.001
10	11	0.977	1.004	0.998	1.002
50	51	0.899	1.017	0.989	1.011
100	101	0.810	1.034	0.979	1.021

Tabela 3.4 - Coeficientes de fugacidade dos gases puros a 600 K.

Em seguida apresentam-se os valores de K_ϕ and K_p para diferentes pressões de gás inerte, ilustrando que para pressões relativamente baixas o modelo de gases reais pode ser substituído pelo modelo dos gases ideais.

Pressão de Xe / bar	K_ϕ	K_p
0	1.00	24.30
1	1.00	24.30
5	1.01	24.06
10	1.02	23.82
50	1.09	22.29
100	1.19	20.42

Tabela 3.5 - K_ϕ e K_p para diversas pressões de xénon.

Exemplo 2

Neste exemplo, considera-se o sistema como sendo uma mistura real de gases, para a reacção de deslocamento gás-água. Assim, irá usar-se a equação 61 para determinar a constante de equilíbrio:

$$K_f = \frac{\phi_{(CO_2)eq}\ \phi_{(H_2)eq}}{\phi_{(H_2O)eq}\ \phi_{(CO)eq}} \cdot \frac{p_{(CO_2)eq}\ p_{(H_2)eq}}{p_{(H_2O)eq}\ p_{(CO)eq}} \tag{61}$$

Tal como no Exemplo 1, alimenta-se o sistema com 0.500 bar de cada reagente, por forma a que o equilíbrio seja atingido à pressão total de 1.000 bar e 600 K. Como se viu anteriormente, nestas condições pode ser considerado o comportamento ideal dos gases e portanto, assume-se que: $K_f = K_p = 24.30$ e $K_\phi = 1$. A Tabela 3.6 ilustra a composição da mistura no equilíbrio.

Suponha-se que se adiciona 100 bar de xénon no instante t_1, a volume constante e isotermicamente a 600 K. Mais uma vez, K_p não é afectado e portanto

$$Q_f(t_1) = Q_\phi(t_1) \,.\, K_p \tag{74}$$

Considerando o comportamento real da mistura, é necessário usar os coeficientes de fugacidade obtidos a partir da equação 71 para calcular $Q_\phi(t_1)$. Dado que a composição inicial é equimolar, têm-se fracções molares semelhantes para os dois reagentes e para os dois produtos e portanto pode-se usar a designação x_P para a fracção molar dos produtos e x_R para a fracção molar dos reagentes. Expressando os coeficientes de fugacidade de acordo com a equação 71, obtém-se a seguinte equação para $Q_\phi(t_1)$

$$Q_\phi(t_1) = \frac{e^{\frac{2P}{RT}(x_P B_{CO_2CO_2} + x_P B_{CO_2H_2} + x_R B_{CO_2H_2O} + x_R B_{CO_2CO} + x_{Xe} B_{CO_2Xe})} \cdot e^{\frac{2P}{RT}(x_P B_{H_2H_2} + x_P B_{H_2CO_2} + x_R B_{H_2H_2O} + x_R B_{H_2CO} + x_{Xe} B_{H_2Xe})}}{e^{\frac{2P}{RT}(x_R B_{H_2OH_2O} + x_R B_{H_2OCO} + x_P B_{H_2OCO_2} + x_P B_{H_2OH_2} + x_{Xe} B_{H_2OXe})} \cdot e^{\frac{2P}{RT}(x_R B_{COCO} + x_R B_{COH_2O} + x_P B_{COCO_2} + x_P B_{COH_2} + x_{Xe} B_{COXe})}} \tag{75}$$

O coeficiente B para a mistura não aparece nesta equação porque este pode ser cancelado, uma vez que está igualmente presente nos quatro coeficientes de fugacidade intervenientes em $Q_\phi(t_1)$. Aplicando logaritmos em ambos os lados da última equação e simplificando, obtém-se

$$\ln Q_\phi(t_1) = \frac{2P}{RT}(x_P(B_{CO_2CO_2} + 2B_{CO_2H_2} + B_{H_2H_2} - B_{H_2OCO_2} - B_{H_2OH_2} - B_{COCO_2} - B_{COH_2}) + x_R(B_{CO_2H_2O} + B_{CO_2CO} + B_{H_2H_2O} + B_{H_2CO} - B_{H_2OH_2O} - 2B_{H_2OCO} - B_{COCO}) + x_{Xe}(B_{CO_2Xe} + B_{H_2Xe} - B_{H_2OXe} - B_{COXe})) \quad (76)$$

Substituindo os vários termos B_{AB} pelos valores da Tabela 3.7, obtidos usando os métodos de correlação empírica descritos na literatura (Smith e Ness, 2001; Azevedo, 2002), apresentados no Anexo 1, e multiplicando as fracções molares pela pressão total, verifica-se que

$$\ln Q_\phi(t_1) = \frac{83.145 \times 600}{2}(38.45 P_{Xe} + 94.82 P_H + 38.07 P_{Xe}) \quad (77)$$

Usando os valores das pressões parciais no equilíbrio (Tabela 3.6), obtém-se $Q_\phi(t_1) = 1.17$. Substituindo na equação 74, $Q_\phi(t_1)$ e K_p pelos respectivos valores, descobre-se que $Q_f(t_1) = 28.43$. Uma vez que $Q_f > K_f$, o equilíbrio será deslocado no sentido inverso. A condição de retorno ao equilíbrio é:

$$K_f = K_\phi(t_2) \; . \; K_p(t_2) \quad (78)$$

Neste caso, contrariamente ao que aconteceu com a regra de Lewis-Randall no Exemplo 1, não é possível isolar as composições dos componentes na equação 77.

Assim, verifica-se uma variação entre $Q_\phi(t_1)$ e $K_\phi(t_2)$, porque as pressões parciais dos componentes vão variar na obtenção do novo estado de equilíbrio. Pode-se usar a equação 77, substituindo P_P por $P_P - x$ e P_R por $P_R + x$. Para $K_p(t_2)$ tem-se:

$$K_p(t_2) = \frac{(P_P - x)^2}{(P_R + x)^2} \quad (79)$$

Portanto, é possível escrever:

$$K_f = \left(e^{\frac{2}{RT}(38.45(P_P - x) + 94.82(P_R + x) + 38.07 P_{Xe})} \right) \cdot \frac{(P_P - x)^2}{(P_R + x)^2} \quad (80)$$

Substituindo as pressões parciais e K_f pelos respectivos valores numéricos, fazendo $T = 600$ K e $R = 83.145$ bar cm^3 K^{-1} mol^{-1}, a determinação de x pode ser efectuada usando, por exemplo, uma calculadora gráfica para resolver a equação. Neste caso $x = 0.006$. Com este valor podem-se calcular as novas composições de equilíbrio e a partir dessas, obtém-se

$K_p\,(t_2) = 20.77$ e $K_\phi\,(t_2) = 1.17$. A composição do sistema nos vários momentos estudados está registada na Tabela 3.6.

Verifica-se que o valor obtido para $K_\phi\,(t_2)$ é semelhante ao que havia sido obtido para $Q_\phi\,(t_1)$. Tal acontece porque a pressão de gás inerte é muito superior às pressões dos reagentes e dos produtos dominando a contribuição para Q_ϕ. Assim, pode-se usar a aproximação: $Q_\phi(t_1) \approx K_\phi(t_2)$, simplificando bastante o processo de cálculo. Recorrendo a esta aproximação são apresentados valores para outras pressões de gás inerte na Tabela 3.8.

Constituintes do sistema	H_2O	CO	CO_2	H_2	Xe
Pressões Iniciais/ bar	0.500	0.500	0	0	0
Variação nas pressões/ bar	$-x$	$-x$	x	x	0
Pressões de Equilíbrio/ bar	0.084	0.084	0.416	0.416	0
Variação nas pressões (instante t_1)/ bar	$+x$	$+x$	$-x$	$-x$	100
Pressões no novo equilíbrio (instante t_2)/ bar	0.090	0.090	0.410	0.410	100

Tabela 3.6 - Composição do sistema nos vários momentos analisados.

Constituintes	Xe H_2O	Xe CO	Xe H_2	Xe CO_2	H_2O H_2O	H_2O CO	H_2O H_2	H_2O CO_2	CO CO	CO H_2	CO CO_2	H_2 H_2	H_2 CO_2	CO_2 CO_2
B_{AB} / cm^3mol^{-1}	-45.3	5.7	13.2	-14.7	-104.2	-6.8	10.0	-41.4	16.4	15.4	9.5	10.3	16.0	-10.4

Tabela 3.7 - Segundos coeficientes viriais a 600 K.

Pressão de Xe / bar	K_ϕ	K_p
0	1.00	24.30
1	1.00	24.30
5	1.01	24.06
10	1.02	23.82
50	1.08	22.50
100	1.17	20.77

Tabela 3.8 - K_ϕ e K_p para diversas pressões de xénon.

Por esta descrição, conclui-se que irá sempre existir uma alteração no estado de equilíbrio pela adição de gás inerte, embora, esta se torne significativa apenas a pressões moderadas. A Tabela 3.9 apresenta os valores $K_\phi(t_2)$ e $K_p(t_2)$ para a adição de outros gases inertes.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
K_ϕ	0.99	1.01	1.06	1.10	1.17
K_p	24.60	24.06	22.92	22.09	20.77

Tabela 3.9 - $K_\phi(t_2)$ e $K_p(t_2)$ para a adição de 100 bar de gás inerte à reacção de deslocamento gás-água nas condições descritas.

De acordo com a tabela anterior, o efeito produzido depende também das características dos constituintes do sistema, nomeadamente de qual o gás inerte adicionado.

O aumento gradual de influência do hélio para o xénon deve-se a um valor crescente da quantidade multiplicada pela pressão de gás inerte na equação de $\ln Q_\phi$ (equação 77). Esta quantidade é igual à diferença entre o somatório dos segundos coeficientes viriais cruzados dos produtos com o gás inerte e os segundos coeficientes viriais cruzados dos reagentes com o gás inerte (expressão multiplicada por x_{Xe} na equação 76). Para o hélio esta quantidade é negativa indicando que os segundos coeficientes viriais cruzados dos reagentes com o hélio são maiores que os segundos coeficientes viriais cruzados dos produtos com o hélio. Tal facto resulta num valor menor que 1 para Q_ϕ. Portanto, $Q_f(t_1)$ será menor que K_f (antes da adição) o que implica um deslocamento no sentido directo. Para os restantes gases (Ne, Ar, Kr e Xe) os segundos coeficientes viriais cruzados dos reagentes com o gás inerte são menores que os segundos coeficientes viriais cruzados dos produtos com o gás inerte respectivo. Portanto, para todos estes gases $Q_f(t_1)$ será maior que K_f o que implica um deslocamento do equilíbrio no sentido inverso. Contudo, ao longo da série Ne, Ar, Kr e Xe a diferença entre os segundos coeficientes viriais cruzados dos produtos com o gás inerte e os segundos coeficientes virais cruzados dos reagentes com o gás inerte respectivo, aumenta, pelo que o deslocamento do equilíbrio no sentido inverso é cada vez mais acentuado.

Para interpretar estes factos a nível microscópico, recorde-se que quanto maior for o valor do segundo coeficiente virial mais intensas são as forças de repulsão entre as

partículas. Assim, na série Ne, Ar, Kr e Xe a repulsão é superior entre estes gases e as moléculas dos produtos do que entre os mesmos e as moléculas dos reagentes, acontecendo o oposto para o hélio. A maior repulsão verificada entre o gás inerte e os produtos por comparação com os reagentes para o Ne, o Ar, o Kr e o Xe, torna maior a razão entre as fugacidades dos produtos e reagentes em $Q_f(t_1)$ face a K_f, implicando o deslocamento do equilíbrio no sentido inverso.

Apenas alguns dos resultados da Tabela 3.8 são próximos dos do Exemplo 1. Tal pode ser explicado pela diferença entre regras usadas e pelo facto do Exemplo 2 ter em conta as interacções com o gás específico adicionado.

Para uma reacção com $\Delta\nu \neq 0$, como a síntese do amoníaco, um estudo como o realizado acima, com a determinação de K_p no novo estado de equilíbrio, é mais complexo. Tal, devido a diversos factores, como a variação de pressão total quando o sistema retorna ao equilíbrio ou o não cancelamento de B em K_ϕ. Assim, optando, mais uma vez, pela simplicidade, deixamos estas reacções de parte dos exemplos numéricos. Contudo, apresenta-se em seguida o resultado da aplicação da regra de Lewis-Randall a diferentes pressões para a reacção de síntese do amoníaco. Os valores foram retirados da literatura (Glasstone, 1952) sendo K_p obtido experimentalmente.

Pressão / Bar	K_ϕ	K_p
10	0.998	1.931×10^{-4}
30	0.969	1.989×10^{-4}
100	0.905	2.129×10^{-4}
300	0.750	2.569×10^{-4}

Tabela 3.10 - Valores de K_ϕ e K_p a diferentes pressões totais para a reacção de síntese do amoníaco.

Conclusões

No que respeita à questão inicial deste tópico, conclui-se que a reposta pode de facto ser "sim". A adição de gases inertes influencia o Equilíbrio Químico, contudo, a baixas pressões, onde o sistema pode ser considerado ideal, os efeitos são negligenciáveis.

Trabalhando com sistemas reais, a adição de gases inertes ao sistema em Equilíbrio Químico causa uma alteração imprevisível, impossível de determinar sem a realização de cálculos sobre o deslocamento do equilíbrio.

Verifica-se, portanto, que existe no actual modelo de ensino desta temática, uma excessiva generalização, uma vez que se admite não existir influência dos gases inertes sob qualquer circunstância. Numa das sub-secções seguintes serão exploradas as implicações pedagógicas dos resultados deste estudo.

3.3.2 Discussões e particularidades associadas ao estudo da influência de gases inertes no Equilíbrio Químico

No decurso deste estudo, uma vez que o mesmo não se encontrava tratado numericamente na literatura consultada e assenta em cálculos complexos, foram surgindo dúvidas e dificuldades diversas. Estas, foram discutidas conjuntamente procurando chegar-se à melhor solução para as problemáticas.

A primeira de todas as dificuldades foi a pesquisa de material que se aproximasse, de algum modo, do estudo que pretendíamos desenvolver. Inicialmente, foi encontrada literatura em que era feito uso da regra de Lewis-Randall para variações de pressão (Denbigh, 1971; Glasstone, 1952). Contudo, continuando a pesquisa, surgiu num artigo mais recente, a interpretação do efeito de variações de pressão em sistemas reais com base na aplicação de equações de estado para determinação dos coeficientes de fugacidade na mistura em causa (Wisniak, 2000). Dado que este segundo método aponta para maior exactidão de resultados, mas o primeiro é bastante mais simples, optou-se por considerar os dois neste estudo, culminando nos Exemplos 1 e 2, respectivamente.

Em seguida, foi necessário decidir qual a equação de estado a utilizar dado que várias equações são hoje conhecidas e poderiam ser aplicadas. Depois de procurar desenvolver de forma algébrica a análise matemática, por forma a chegar a uma expressão final para K_ϕ, a equação virial mostrou ser a que permitia obter uma equação de solução mais simples. Outras equações, ou apresentavam regras muito complexas, ou não permitiam cancelar certos factores na expressão final, como foi possível neste caso.

A escolha da reacção química a utilizar foi também ponderada, verificando-se que a equação de K_ϕ se tornava mais simples no caso de reacções com $\Delta\nu = 0$, pelos motivos já referidos. A opção pela reacção de deslocamento gás-água relacionou-se com o facto da mesma apresentar uma constante de equilíbrio moderada. Este aspecto é importante pois

constantes de equilíbrio muito baixas ou muito elevadas implicam composições de equilíbrio com valores muito altos e residuais, retirando significado à análise do efeito da adição de gás inerte na variação das mesmas.

Depois de definir as expressões matemáticas, com base na regra de Lewis-Randall e com base na utilização da equação virial, o próximo passo era reproduzir as expressões em resultados numéricos e específicos para a reacção química considerada.

Foi nesta fase que surgiu a maior dificuldade associada a este processo de investigação: a obtenção dos valores de coeficientes de fugacidade puros para o Exemplo 1 e dos segundos coeficientes viriais para o Exemplo 2. Estes são necessários, não só para efectuar os cálculos dos exemplos numéricos, mas também, posteriormente, para elaboração da simulação.

A hipótese de proceder à determinação experimental dos valores não foi considerada, dado que exigiria equipamento e planificação experimental fora do âmbito desta dissertação. Assim, procedeu-se à pesquisa de valores experimentais existentes na literatura.

Foram consultados vários artigos científicos, os quais disponibilizam valores isolados de coeficientes viriais. Prosseguindo a pesquisa, foi encontrada uma compilação de valores experimentais do segundo coeficiente virial (Dymond e Smith, 1980) e um artigo contendo coeficientes cruzados de outras espécies com a água (Plyasunov e Shock, 2003). No entanto, estes estudos não supriam as necessidades dos exemplos numéricos, uma vez que não dispunham de valores para todas as combinações da Tabela 3.7, à temperatura pretendida. As poucas reacções para as quais todos os valores estavam disponíveis ocorriam com variação do número de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos, ou eram praticamente completas.

Para a reacção de deslocamento gás-água, a grande maioria de valores apresentados referiam- -se a determinações a temperaturas mais baixas que a considerada neste estudo. A hipótese de definir uma temperatura mais baixa para os exemplos numéricos estava fora de questão, uma vez que a mesma havia sido escolhida em função das zonas de comportamento gasoso das espécies participantes na reacção.

A pressões elevadas é necessário ter o cuidado de escolher uma temperatura em que os constituintes do sistema estejam no estado gasoso, de modo a existir coerência com os modelos para gases usados. Os diagramas de fases de misturas existem apenas para um número restrito de sistemas e neste caso, a composição variável, por se tratar de uma reacção

química, torna ainda mais complexa a sua obtenção. Assim, utilizaram-se os diagramas de fases das espécies puras como referência, garantindo que nas condições usadas todas as substâncias se encontravam no estado gasoso. A água foi o constituinte que determinou o uso de uma temperatura de 600 K, por forma a que na pressão mais elevada, 100 bar, ainda se encontrasse no estado gasoso (Figura 3.12). Contudo, o estado gasoso fica também assegurado pelo facto dos valores elevados de pressão serem resultantes do gás inerte e não da água ou das restantes espécies reagentes, para as quais foram utilizadas pressões relativamente baixas.

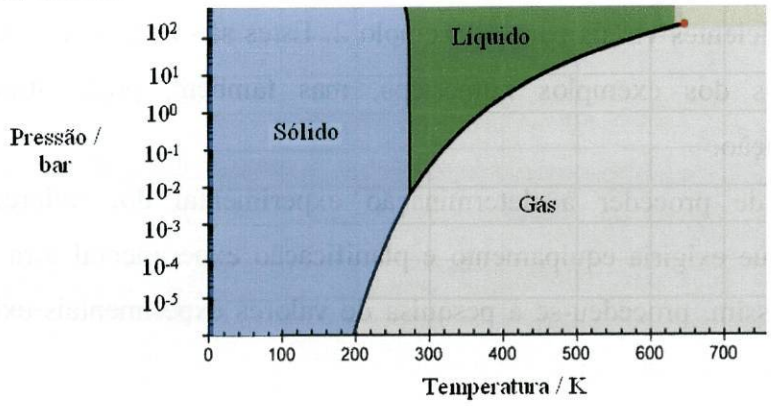


Figura 3.12 - Diagrama de Fases da Água Adaptado de: Chaplin, 2005

Mantendo-se assim a dificuldade na obtenção de valores de segundo coeficiente virial, poderia optar-se por continuar a pesquisa de valores em artigos separados nas diversas revistas (o que iria constituir um verdadeiro trabalho de compilação) ou calcular os valores dos segundos coeficientes virais por correlações empíricas conhecidas. Deste modo, abandonou-se a hipótese de usar valores experimentais da literatura, para iniciar uma pesquisa por correlações que permitissem calcular os segundos coeficientes viriais a partir de outros dados mais abundantes na literatura, nomeadamente as constantes críticas.

Depois de consultada alguma bibliografia, utilizou-se uma das primeiras e mais familiares correlações propostas. Actualmente, são apresentados outros métodos, capazes de proporcionar resultados mais próximos dos valores reais, no entanto, considerou-se que a correlação generalizada, mais simples, servia melhor os propósitos deste estudo. Contudo, foram calculados valores com base na correlação, para temperaturas às quais existiam valores na literatura já referida, não se tendo verificado grandes discrepâncias.

3.3.3 Implicações pedagógicas

Tomando em consideração a concepção alternativa exposta na Abordagem 1, podemos concluir que é melhor polarizar o raciocínio dos estudantes para alterações de concentrações ou de pressões parciais em vez de utilizar pressões totais. Conclui-se ainda, que o princípio de Le Chatelier deve ser usado de forma cuidadosa, visto que as ideias erradas a que o mesmo pode levar são evidentes.

Um estudante que esteja familiarizado com a Abordagem 2, pode facilmente prever que a adição de gás inerte não altera as pressões parciais e consequentemente não ocorrem alterações no estado de equilíbrio. Por outro lado, ao seguir a Abordagem 2 os estudantes compreendem que o aumento da pressão por alteração do volume não é igual a um aumento de pressão por adição de um gás inerte.

Contudo, este raciocínio é apenas possível se o volume do recipiente e a temperatura permanecerem constantes. Em sistemas abertos, ocorrem alterações pela adição de gás inerte mesmo em sistemas ideais. Solaz e Quílez (2001) realizaram uma dedução termodinâmica concluindo que, a pressão e temperatura constantes, o efeito da adição do gás inerte vai depender do sinal de $\Delta\nu$, sendo que se este for negativo, ou seja, maior número de moles nos reagentes, a reacção evolui no sentido inverso e se $\Delta\nu$ for positivo evolui no sentido directo. Este facto compreende-se, tendo em conta que a adição de gás inerte corresponde a um aumento de volume que faz descer todas as pressões parciais (Paiva e Gil, 2001).

Muitos dos estudantes que respondem correctamente à questão da adição de gases inertes a volume constante e pressão variável, falham em apreciar a mesma questão a volume variável e pressão constante, o que reforça a ideia de que os mesmos respondem de modo mecânico (Furió *et al.*, 2000).

Embora a Abordagem 2, previna os estudantes de seguir a Abordagem 1, deve ser salvaguardado que esta é apenas aplicável a gases ideais a baixas pressões. Assim, pretende-se alertar para o perigo de generalizações categóricas em Equilíbrio Químico, uma vez que se estas não forem efectuadas com cautela, podemos estar a incorrer em erros semelhantes aos efectuados pelos estudantes.

Afirmar, simplesmente, que a adição de gases inertes não tem efeito sobre o Equilíbrio Químico pode não ser verdade, quer porque podem estar em causa variações de volume, quer devido às interacções entre as partículas e a sua variação com a pressão.

Estas interacções devem ser consideradas a pressões moderadas, tornando o efeito da adição de gases inertes ao equilíbrio não negligenciável.

Do ponto de vista científico, as conclusões retiradas são sem dúvida interessantes, pois a quantificação do efeito da adição de gases inertes ao equilíbrio não se encontra formulada mesmo nos livros de química avançada. Assim, este estudo vem acrescentar algo aos modelos científicos sobre este tema.

Já no que respeita à aplicação pedagógica da Abordagem 3, coloca-se uma questão semelhante à levantada por Hawkes (1998): há que efectuar a opção entre ensinar ideias simplificadas que não têm muita relação com a realidade, ou optar por modelos complexos e rigorosos fora da abrangência de níveis introdutórios. Este autor conclui que é preferível confrontar os estudantes com a complexidade do fenómeno, do que ensinar verdades simplificadas.

Na nossa visão, não esperamos que os estudantes do ensino do secundário sejam capazes de compreender o processo da Abordagem 3, nem sequer que esta lhes seja introduzida. No entanto, defendemos que estes alunos devem ser alertados para o facto de que o raciocínio e as equações que usam estão limitadas ao caso de gases ideais.

Assim, os estudantes deverão ficar com a noção de que os resultados verificados e os cálculos usados podem necessitar de considerações mais profundas, por exemplo, perante uma realidade industrial, dado que é necessário, muitas vezes, recorrer a pressões elevadas. Poderão também compreender que as generalizações nem sempre se podem fazer e as previsões são muito mais complexas na realidade, ficando assim com a ideia de que o processo de controlo experimental, com o qual é contextualizado o ensino do Equilíbrio Químico, é na verdade muito mais complexo. Com este conhecimento os alunos adquirem uma visão muito mais rigorosa e simultaneamente, mais realista do efeito das perturbações ao Equilíbrio Químico.

Já no caso de alunos universitários de cursos na área de Química, este conhecimento poderá ser mais explorado e constituir um bom contexto para explicar como se processa o equilíbrio em sistemas não ideais e compreender o significado físico de grandezas como as actividades ou as fugacidades. Simultaneamente, poderão verificar que ao trabalhar em unidades industriais há que considerar e estar atento a aspectos que poderão estar à partida omitidos e que significam nuances importantes.

As implicações pedagógicas deste estudo tornam-se ainda mais evidentes, considerando que alterações em relação ao previsto pelo princípio de Le Chatelier se

verificam também para alterações de pressão e temperatura em sistemas reais, como demonstrou Wisniak (2000). Este autor estrutura a determinação dos efeitos da pressão em sistemas reais de modo semelhante ao usado na secção 3.3.1 para os gases inertes.

Verifica-se que a variação da pressão total, por variação de volume, terá efeitos nos termos K_p e K_ϕ. Perante reacções com $\Delta\nu \neq 0$, o efeito sobre o termo K_p será dominante em relação ao efeito da pressão sobre os coeficientes de fugacidade e assim o deslocamento será no sentido previsto pelo princípio de Le Chatelier. Contudo, as composições de equilíbrio podem variar em relação aos cálculos efectuados para sistemas ideais. No caso de uma reacção com $\Delta\nu = 0$, não só as composições de equilíbrio poderão ser diferentes como o próprio sentido de deslocamento pode ser alterado em relação ao previsto. Embora K_ϕ varie, habitualmente, entre 0.90 e 1.10 com alterações de pressão, esta variação é suficiente para alterar a extensão da reacção (Wisniak, 2000).

No que respeita à temperatura, a sua variação afecta exponencialmente os termos K_f e K_ϕ. Verifica-se que, normalmente, a variação sobre K_f é dominante. Contudo, em reacções onde o valor de $\Delta_r H$ é muito baixo, o efeito sobre K_ϕ pode dominar o sentido de deslocamento do equilíbrio e não apenas alterar as composições de equilíbrio.

Outro aspecto interessante será realizar o estudo da influência de gases inertes para outros tipos de sistemas, como equilíbrios líquido-vapor e reacções em fase líquida, sendo neste caso o estudo efectuado em termos de actividades.

Dada a complexidade em causa na abordagem da questão central desta secção, o próximo passo é a construção de um recurso que permita a sua aplicação efectiva ao ensino. Este será o objecto do próximo capítulo.

4 Simulações computacionais no caso particular do ensino do Equilíbrio Químico

4.1 Relevância da integração de simulações no ensino do Equilíbrio Químico

Efectuando uma pesquisa na *Internet* por "Equilíbrio Químico" é possível encontrar uma série de páginas educacionais, artigos científicos e referências sobre o tema. Nestas páginas é fornecida informação, são contadas histórias que relacionam o Equilíbrio Químico com o quotidiano e são usadas as mais diversas estratégias para tentar combater as mais comuns concepções alternativas identificadas e já expostas em secções anteriores. Estas estratégias vão desde simples explicações até analogias e simulações computacionais elaboradas. Efectuando uma pesquisa mais aprofundada, percebe-se que o número de simulações disponível é elevado, assim como a preocupação na sua divulgação. É possível também encontrar algum *software* gratuito para *download* e outro disponível mediante compra. Estes materiais são maioritariamente em inglês, mas existem ainda alguns recursos em português dos quais serão dados exemplos em capítulos subsequentes.

Pelo acima exposto, conclui-se que o Equilíbrio Químico é um conceito que "atrai" a construção de simulações. Para compreensão deste facto é necessário ter em conta aqueles que são considerados os principais motivos para o recurso a simulações no ensino, descritos no capítulo dois, bem como as características particulares deste conteúdo do ensino da Química, expostas no capítulo três.

Está-se perante um conceito difícil de compreender, dado o grau de abstracção necessário. Tal facto apela ao uso de exemplos concretos. Estes exemplos concretos poderão ser experiências laboratoriais realizadas nas aulas. No entanto, embora estas sejam de grande importância para a compreensão dos acontecimentos associados ao Equilíbrio Químico a nível macroscópico, continuam a implicar uma abstracção para compreender o que se passa a nível microscópico. Esta constatação relaciona-se com o enquadramento do Equilíbrio Químico num dos factores que propicia o uso de simulações: a escala reduzida do nível molecular. Assim, para atingir os exemplos concretos, acima falados, a solução poderá ser o recurso a analogias e simulações (Huddle *et al.*, 1998).

A analogia corresponde à utilização de uma relação de semelhança entre o conceito real e uma determinada situação. Quando têm a pretensão de representação de um sistema ou de um processo, por um modelo com que se trabalha, como se se tratasse desse sistema ou processo constituem simulações. Se estas tiverem como suporte o computador constituem simulações computacionais.

As analogias ao permitirem a compreensão do conceito de forma a que este faça sentido para o aluno, são vistas como uma possível estratégia construtivista (Duit, 1991 citado por Huddle *et al.*, 2000).

Através de gráficos dinâmicos gerados por computador as simulações podem, como foi referido no capítulo dois, facilitar a aprendizagem de conceitos abstractos (Bragin, 1996).

Para além dos factos já mencionados, recorde-se que, dependendo da reacção envolvida, o equilíbrio pode ocorrer a velocidades demasiado rápidas ou lentas e ainda envolver experiências perigosas ou dispendiosas.

Compreende-se, portanto, que no ensino do Equilíbrio Químico, com o objectivo de tornar menos formais os conceitos e reproduzir eventos que não são observáveis de outro modo, se recorra frequentemente a analogias e simulações computacionais.

O esquema da Figura 4.1 resume as ideias atrás referidas.

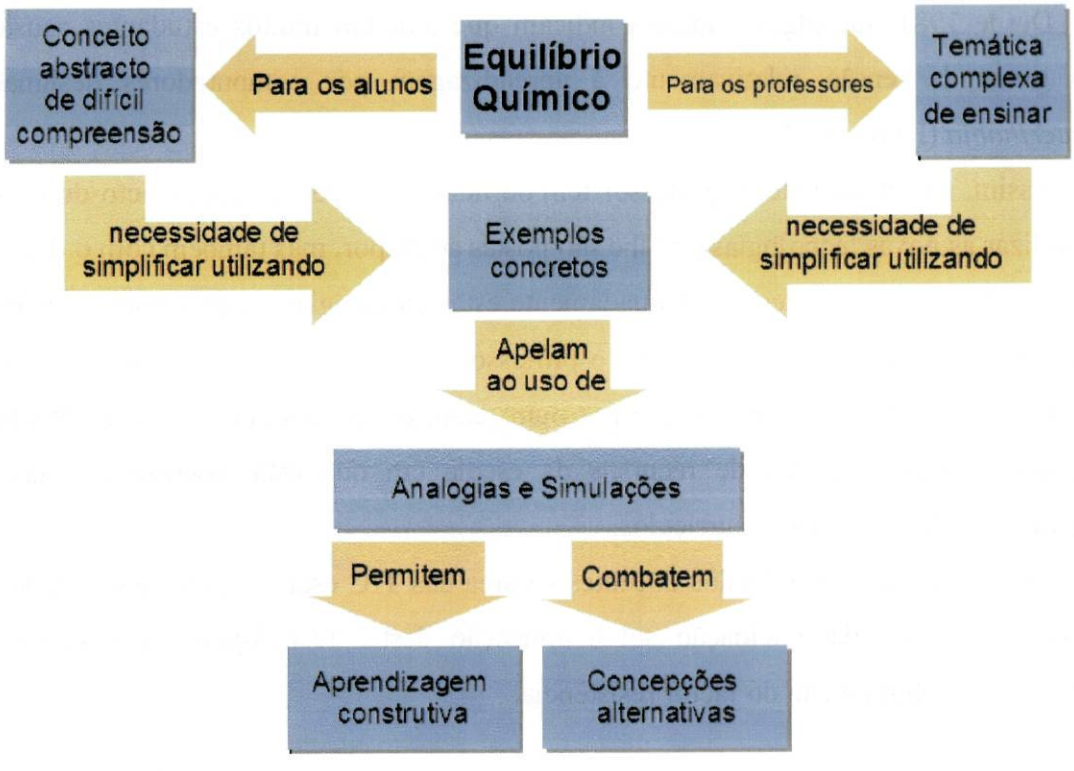


Figura 4.1 - Equilíbrio Químico e simulações

4.2 Diversidade de recursos para o ensino do Equilíbrio Químico face a resultados de aprendizagem

Tal como foi referido na secção anterior, o Equilíbrio Químico é uma das unidades curriculares da Química mais saturada de simulações computacionais, recursos de *Internet* e diferentes sugestões de estratégias. Contudo, tendo em conta o facto de estudos relativamente actuais, já focados no capítulo três, continuarem a referir a prevalência do mesmo tipo de concepções alternativas identificadas no passado, conclui-se que a utilização de tais materiais não está a desenrolar-se do modo mais efectivo.

Por um lado, podemos questionar se os recursos, apesar de disponíveis e diversificados, são utilizados pelos docentes em escala suficiente para permitirem repercussões a nível da aprendizagem do Equilíbrio Químico. Neste campo há que considerar o factor resistência que muitos professores demonstram em relação ao uso das novas tecnologias e que poderá limitar a utilização dos recursos, por muito bons que sejam. Este é um factor a combater com um esforço colectivo pela divulgação e pela organização de acções de formação, bem como pela aposta nas TIC ao longo da formação inicial dos professores.

Desde 1981 que alguns autores indicam que também muitos estudantes acusam vários graus de tensão relativamente à aprendizagem por computadores designada *computerfhobia* (Pinto, 2002).

Assim, na actualidade, o professor tem de lidar, não apenas com o facto de ter de saber utilizar as novas tecnologias que lhe são postas ao dispor, mas também com o desafio muito mais complexo de integrar adequadamente estas tecnologias no processo de ensino-aprendizagem. Para superar este desafio o professor necessita de, por um lado, ser capaz de perceber o que lhe pode interessar e por outro lado, ter em conta os condicionalismos associados à disponibilidade de recursos da escola em que está inserido e ainda o enquadramento com os actuais currículos.

Apostando na formação dos docentes na área das TIC está-se, ao mesmo tempo, a trabalhar no sentido da elucidação sobre aplicação destas tecnologias no ensino e a contribuir para a diminuição do factor resistência.

Por outro lado, poderão ser colocadas em causa as potencialidades dos recursos existentes para facilitar a aprendizagem desta temática. Deste modo, os maus resultados estariam associados ao facto das aplicações disponíveis não serem relevantes para a aprendizagem.

No capítulo três, foram referidos diversos autores (Sandberg e Bellamy, 2003; Cullen, 1989; Russel *et al.*, 1997; Paiva *et al.*, 2002; Hameed *et al.*, 1993) que sugeriam o recurso a simulações e jogos computacionais para tornar mais concreto o ensino do Equilíbrio Químico. Contudo, foi também referida a falta de módulos devidamente adaptados ao seu ensino, tomando em consideração os resultados dos estudos sobre dificuldades de aprendizagem e concepções alternativas.

Estamos, aparentemente, perante um cenário em que a quantidade de recursos é elevada mas a qualidade está apenas numa gama restrita de simulações, devidamente pensadas de acordo com as dificuldades de aprendizagem conhecidas. Todavia, não é possível afirmar que, de um modo geral, as simulações não são eficazes. Muito pelo contrário. Os estudos apontam para a existência de bons resultados na utilização de recursos envolvendo simulações na área do Equilíbrio Químico.

Um destes estudos foi efectuado por Hameed, Hackling e Garnett (1993). Estes autores propõem uma estratégia de instrução assistida por computador, baseada num modelo de mudança conceptual para tentar eliminar concepções alternativas comuns em Equilíbrio Químico. Os modelos incluíam simulações, gráficos e explicações. Concluiu-se que os módulos tiveram maior sucesso nos casos em que o modelos de mudança conceptual foram seguidos de perto, gerando-se um conflito cognitivo com as ideias anteriores dos alunos.

A utilização de um programa envolvendo simulações e visualização simultânea dos acontecimentos macroscópicos e microscópicos, desenvolvido por Russel, Kosma, Jones, Wykoff, Marx e Davis (1997) demonstrou um aumento na compreensão das características do Equilíbrio Químico e a diminuição de utilização de frases invocando concepções alternativas por parte dos estudantes.

Cullen (1989) reporta que teve bastante sucesso com uma simulação de reacções químicas designada "*The Great Chemical Bead Game*". Esta simulação permite, segundo o autor, gerar dados que poderão ser tratados qualitativamente ou quantitativamente providenciando uma alternativa aos laboratórios. Nestes, os materiais para chegar a resultados exactos são dispendiosos e não existem nas escolas de nível secundário. O autor

refere ainda que os alunos conseguem ultrapassar as abstracções, uma vez que não são distraídos pelas medições instrumentais.

Huddle, White e Rogers (2000) reportam a passagem de um jogo, inicialmente efectuado fisicamente, para o computador. Salientam a variedade de opções que o computador possibilita face à simulação física, mas alertam que os resultados da aplicação do computador são mais efectivos se os alunos jogarem primeiro fisicamente.

Se em muitos dos casos poderá ser este um dos factores (os recursos não serem pensados tendo em conta os currículos e a investigação anterior), uma vez que qualquer material pode ser disponibilizado na *Internet*, sem que a sua relevância seja previamente testada, haverá decerto boas simulações com resultados comprovados.

A disponibilização do material *on-line* poderá, de facto, ser a causa de alguns dos problemas. É verdade que existe uma triagem natural dos conteúdos mais fracos, feita pelos próprios utilizadores e pela imagem que os *sites* vão criando de si próprios, mas também é verdade que a maior "apetência" por informação mais "fácil" de reter, indicia alguma fraqueza na construção dos organizadores conceptuais da informação (Pinto, 2002). "Não basta recolher a informação na *Internet*; é necessário dar-lhe algo que a complete e integre nos saberes que cada um tem em construção. Neste contexto, assume um papel fundamental o mediador ... a palavra chave para o educador que tenha que se confrontar com este tipo de tecnologia no seu trabalho" (Pinto, 2002).

A selecção do material mais adequado é, portanto, outro dos desafios que se coloca, até pela diversidade de recursos já referida. Assim, se por um lado tal permite encontrar mais facilmente materiais de suporte à aprendizagem, por outro lado causa alguma dificuldade ao nível da sua selecção e organização. Nada garante que sejam os recursos mais efectivos os que estão ser mais utilizados.

A estratégia de aplicação das simulações é outro dos factores com possíveis implicações no insucesso da sua utilização. Poderá ser conferida maior efectividade ao material simulacional já existente, promovendo a sua organização, quer por meio do recurso a *WebQuests* e roteiros de exploração, quer pela contextualização das simulações de acordo com a perspectiva CTS do programa oficial. Os materiais referidos conduzem o aluno, apoiando o professor na orientação do processo de aprendizagem e serão abordados em secções seguintes desta dissertação.

Ainda relativamente à questão do modo de aplicação, verifica-se que todas as simulações e analogias possuem para além de semelhanças, diferenças em relação ao

conceito real. Estas diferenças, caso não sejam logo à partida identificadas e explicitadas, poderão destruir o objectivo do uso de uma simulação, levando a que ela própria crie novas concepções alternativas (Harrison e Treagust, 1994 citados por Huddle *et al.*, 2000).

Tal como foi visto em capítulos anteriores, segundo a teoria das concepções alternativas, o professor deve começar por questionar os alunos sobre as matérias com o objectivo de descobrir as ideias erradas que estes possuem. De seguida, deverá adoptar metodologias que demonstrem aos estudantes a falência das suas concepções. Se nestas metodologias estiver em causa a utilização de uma simulação, há ainda que salientar as diferenças existentes entre o modelo e o conceito real. O esquema seguinte ilustra esta situação.

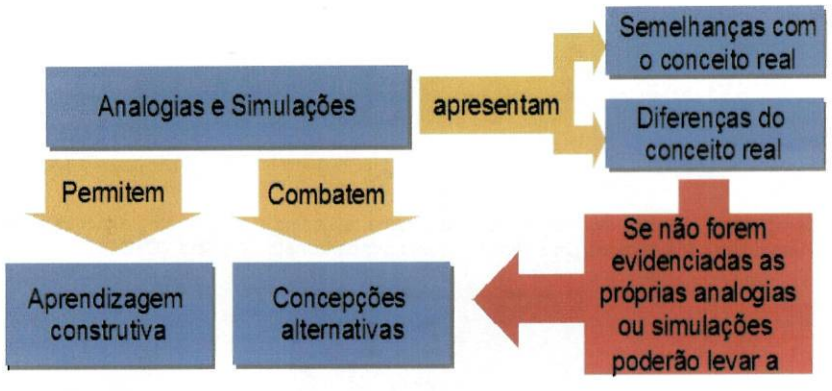


Figura 4.2 - Simulações e concepções alternativas

Um risco associado ao uso das TIC é, portanto, o da deformação. Muitas vezes o professor não se dá conta que os sujeitos da aprendizagem estão a tomar o modelo pela realidade, construindo concepções alternativas dessa mesma realidade Este risco de identificação entre o simulado e o real é um problema a resolver (Pinto, 2002).

Concluindo, o Equilíbrio Químico é uma temática preenchida de recursos simulacionais, mas há que ter em conta que esta vastidão de material necessita de ser processada e filtrada a fim de tornar mais efectiva a sua utilização no ensino. Para que tal aconteça, é essencial uma formação adequada de professores na área das TIC, que os torne capazes de seleccionar e aplicar correctamente este material. É de salientar que a optimização dos recursos existentes pode passar pela necessidade de reformular modelos simulacionais que não estejam correctamente formulados e construir simulações para tópicos em que se verifiquem lacunas nos recursos. Ou seja, poderão existir casos em que os recursos existentes não promovam a correcta elucidação do conceito em questão. A simulação desenvolvida no âmbito desta dissertação pretende actuar a este nível, tentando combater concepções erróneas no que ao efeito da adição de gases inertes diz respeito.

4.3 Alguns exemplos de recursos computacionais para o ensino do Equilíbrio Químico

Nesta secção serão analisados alguns exemplos de recursos de diversos tipos, com especial relevo para as simulações computacionais, disponíveis *on-line*, para o ensino do Equilíbrio Químico.

Focando em primeiro lugar o caso de materiais em língua portuguesa, o exemplo de um *site* com bastante informação, elaborado por Toretti e Rossi (sem data), localiza-se em: http://proquimica.iqm.unicamp.br/pag1.htm (Figura 4.3).

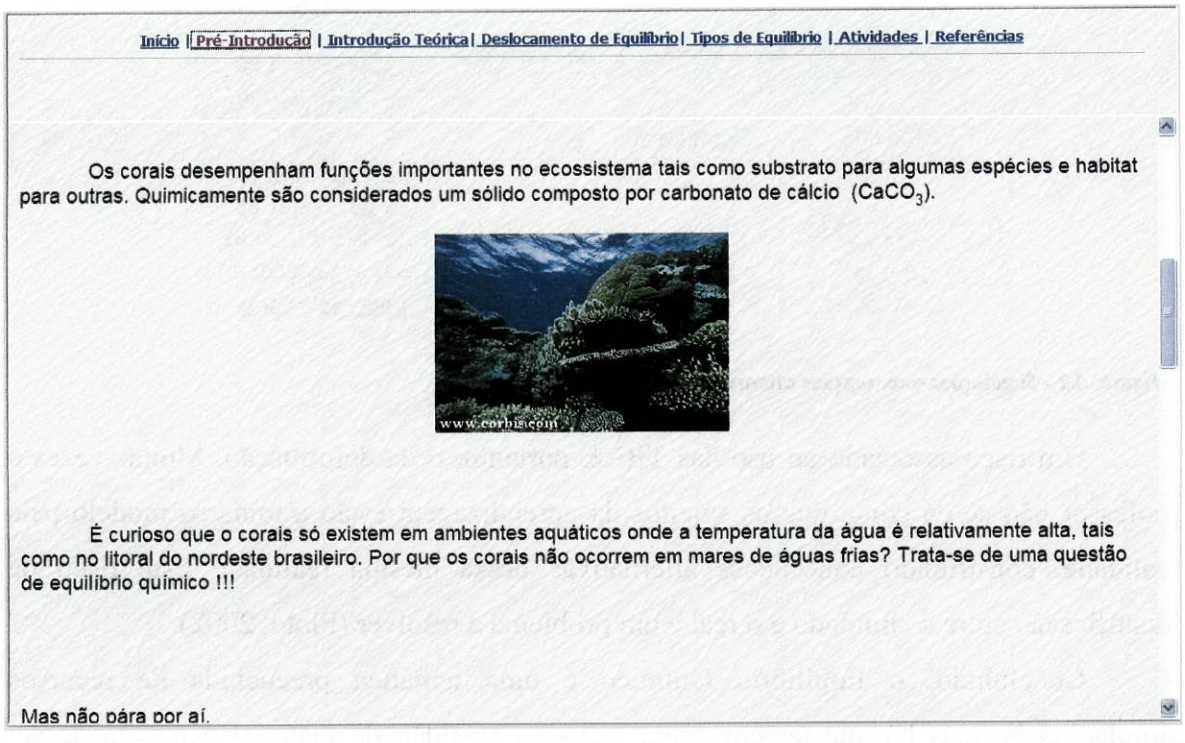


Figura 4.3 - Imagem do site: http://proquimica.iqm.unicamp.br/pag1.htm

Este recurso encontra-se elaborado em formato de hipertexto, uma vez que é possível optar por diferentes sequências de consulta de informação, estando as secções relacionadas entre si. Contudo, o número de opções não é muito elevado e portanto o grau de interactividade é baixo. Salienta-se o aspecto positivo de apresentar algum do conteúdo numa perspectiva CTS, preocupando-se em contextualizar o Equilíbrio Químico com situações ambientais e tecnológicas.

Outro caso de hipertextos elaborados para o ensino do Equilíbrio Químico está disponível em: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/hipertexto/Welcome.html, da autoria de Gil, Paiva e Botte (sem data). Neste caso as opções de navegabilidade são superiores, estando a informação mais relacionada entre si e simultaneamente subdividida em diversos tipos: exposição das matérias, exercícios, exemplos... O conteúdo reporta-se essencialmente ao tratamento quantitativo do Equilíbrio Químico (Figura 4.4).

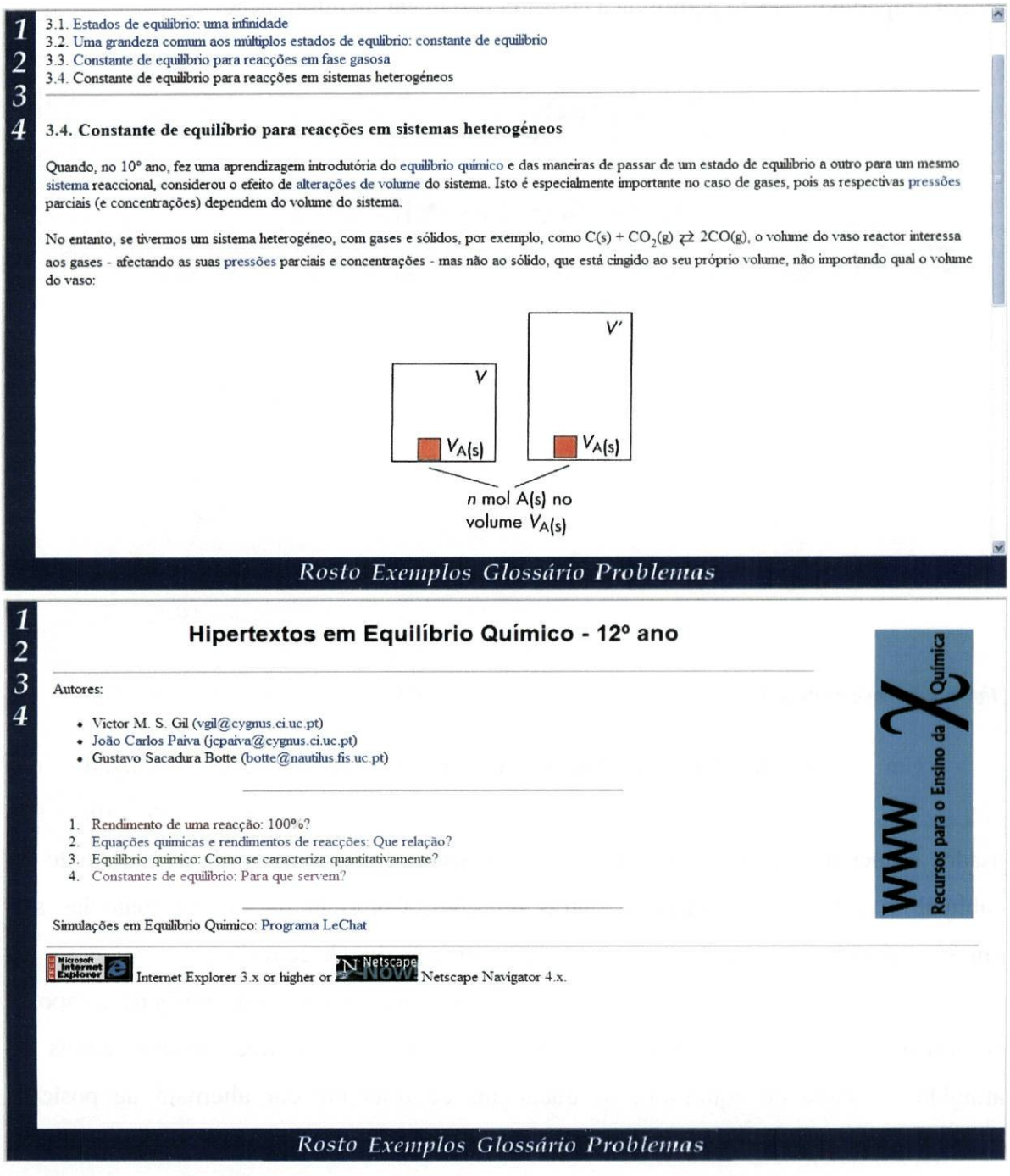


Figura 4.4 - Imagens do site: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/hipertexto/Welcome.html

Dentro do mesmo estilo dos anteriores, mas no campo dos recursos em língua inglesa, localizado em http://www.chem1.com/acad/webtext/chemeq/, encontra-se outro *site* interessante da autoria de Lower (2003). Mais uma vez, o conteúdo é um conjunto de hipertextos enriquecidos com gráficos e imagens, dividido por variadas secções (Figura 4.5).

Os aspectos positivos deste tipo de conteúdos estão associados às vantagens do formato hipertexto, sendo permitida a consulta não linear da informação.

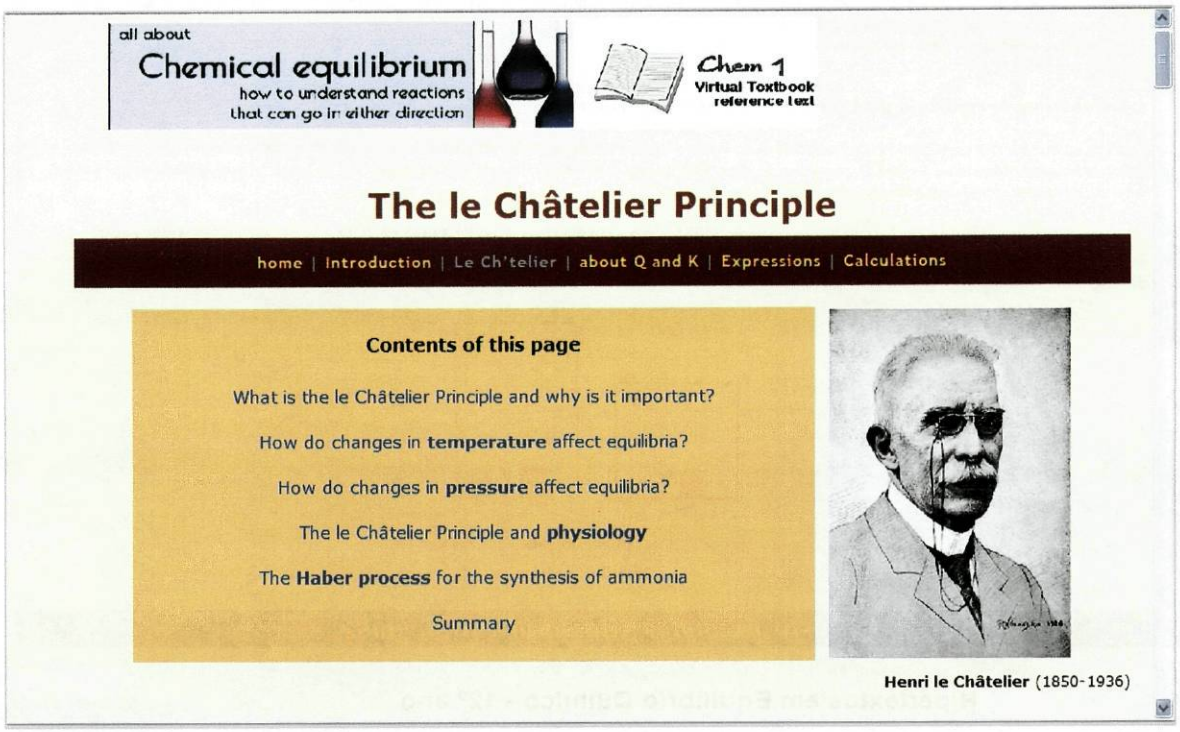
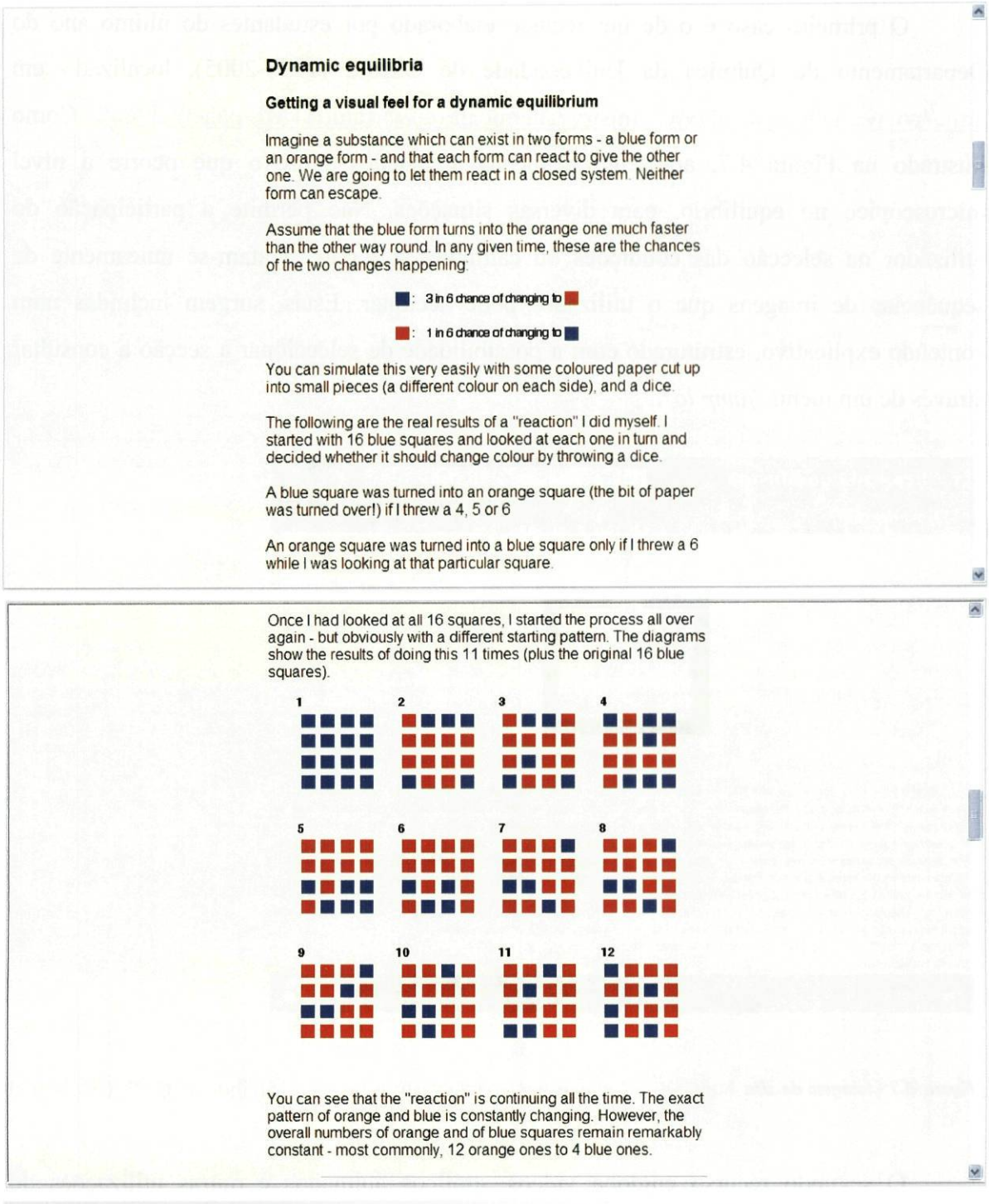


Figura 4.5 - Imagens do site: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/hipertexto/Welcome.html

Um outro recurso da autoria de Clark (2002), está localizado em http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/introduction.html#top. Neste *site*, são usados esquemas com base em analogias, que tratam, com uma abordagem diferente do habitual, o equilíbrio dinâmico e outras questões. Como já se viu, as analogias são importantes pois permitem tornar menos abstractos este tipo de conceitos.

No caso do equilíbrio dinâmico, é utilizada uma sequência de imagens composta por quadrados azuis e vermelhos (Figura 4.6), verificando-se que, mesmo depois de atingido o estado de equilíbrio, os quadrados de diferente cor alternam de posição. Procura-se que essa alternância constitua uma analogia com a continuidade da ocorrência da reacção, a nível microscópico, depois de atingido o estado de equilíbrio.



Dynamic equilibria

Getting a visual feel for a dynamic equilibrium

Imagine a substance which can exist in two forms - a blue form or an orange form - and that each form can react to give the other one. We are going to let them react in a closed system. Neither form can escape.

Assume that the blue form turns into the orange one much faster than the other way round. In any given time, these are the chances of the two changes happening:

■: 3 in 6 chance of changing to ■

■: 1 in 6 chance of changing to ■

You can simulate this very easily with some coloured paper cut up into small pieces (a different colour on each side), and a dice.

The following are the real results of a "reaction" I did myself. I started with 16 blue squares and looked at each one in turn and decided whether it should change colour by throwing a dice.

A blue square was turned into an orange square (the bit of paper was turned over!) if I threw a 4, 5 or 6

An orange square was turned into a blue square only if I threw a 6 while I was looking at that particular square.

Once I had looked at all 16 squares, I started the process all over again - but obviously with a different starting pattern. The diagrams show the results of doing this 11 times (plus the original 16 blue squares).

1 2 3 4

5 6 7 8

9 10 11 12

You can see that the "reaction" is continuing all the time. The exact pattern of orange and blue is constantly changing. However, the overall numbers of orange and of blue squares remain remarkably constant - most commonly, 12 orange ones to 4 blue ones.

Figura 4.6 - Imagens do site: http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/introduction.html#top

Contudo, é de salientar que este recurso não possui nada que não possa estar presente num manual comum sobre Equilíbrio Químico, até por que ao contrário de outros materiais já focados, é muito linear. Em contrapartida, os dois materiais que se seguem fazem um verdadeiro uso das capacidades dos processadores, incluindo no seu conteúdo, gráficos, animações, vídeos, etc. Assim, constituem verdadeiras aplicações multimédia.

O primeiro caso é o de um recurso elaborado por estudantes do último ano do Departamento de Química da Universidade de Oxford (1996-2005), localizado em http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/ChemicalEquilibrium/HTML/page01.htm#. Como ilustrado na Figura 4.7, apresenta pequenas animações sobre o que ocorre a nível microscópico no equilíbrio, para diversas situações. Não permite a participação do utilizador na selecção das condições ou caminhos a seguir. Tratam-se unicamente de sequências de imagens que o utilizador pode accionar. Estas, surgem incluídas num conteúdo explicativo, estruturado com a possibilidade de seleccionar a secção a consultar através de um menu *"jump to"*.

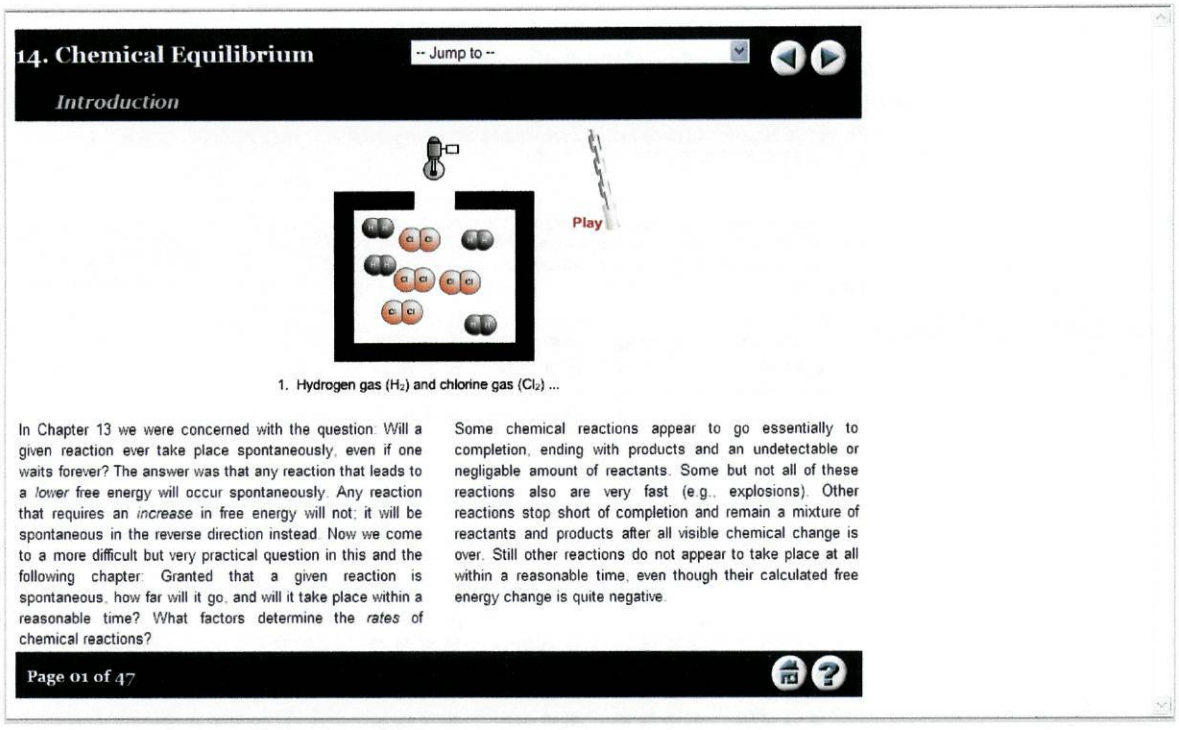
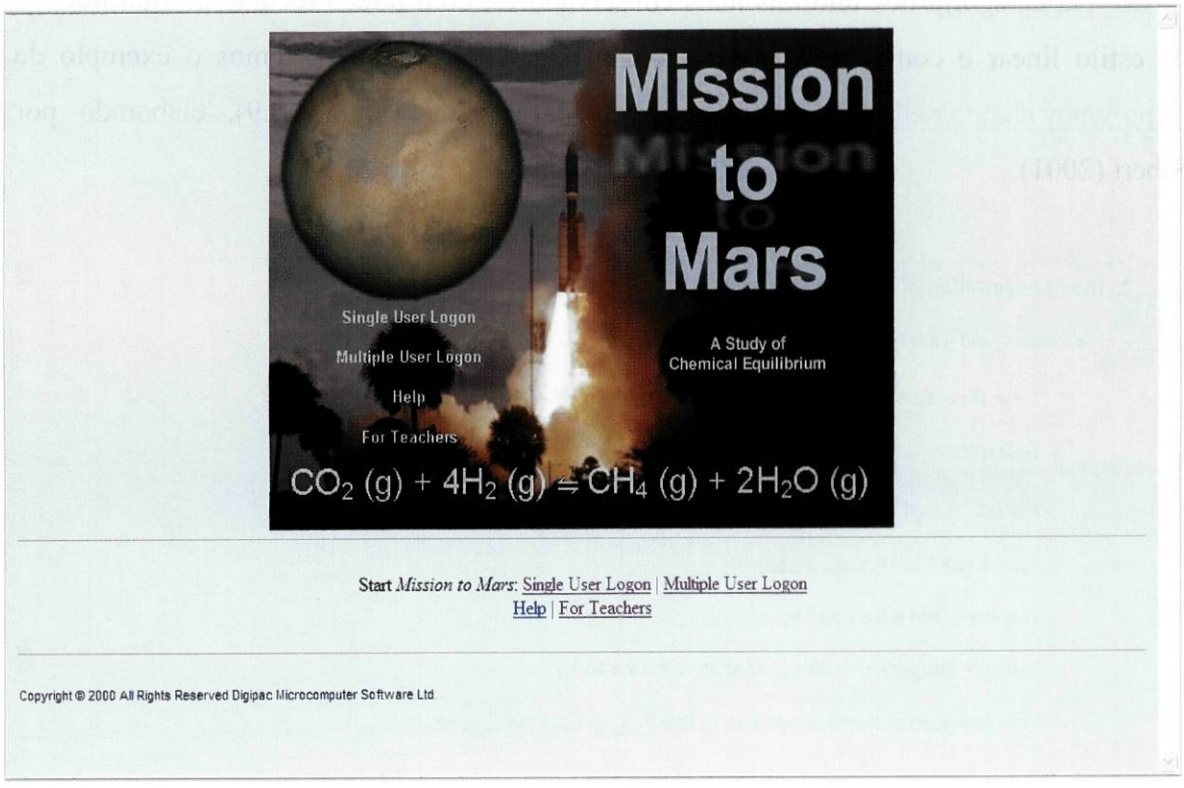


Figura 4.7 - Imagem do site: http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/ChemicalEquilibrium/HTML/page01.htm#

O segundo recurso engloba vídeos, gráficos animados e outras utilizações do multimédia. Designa-se por "*Mission to Mars - A study in chemical equilibrium*", é da autoria da *Digipac Microcomputer Software* (2000) e localiza-se em http://www.sasked.gov.sk.ca/docs/chemistry/mission2mars/ (Figura 4.8).

O "*Mission to Mars*" é também merecedor de destaque por valorizar bastante a perspectiva CTS. Assim, é um recurso bastante completo para o ensino do Equilíbrio Químico, com todas as características para possibilitar uma aprendizagem motivante para os alunos.



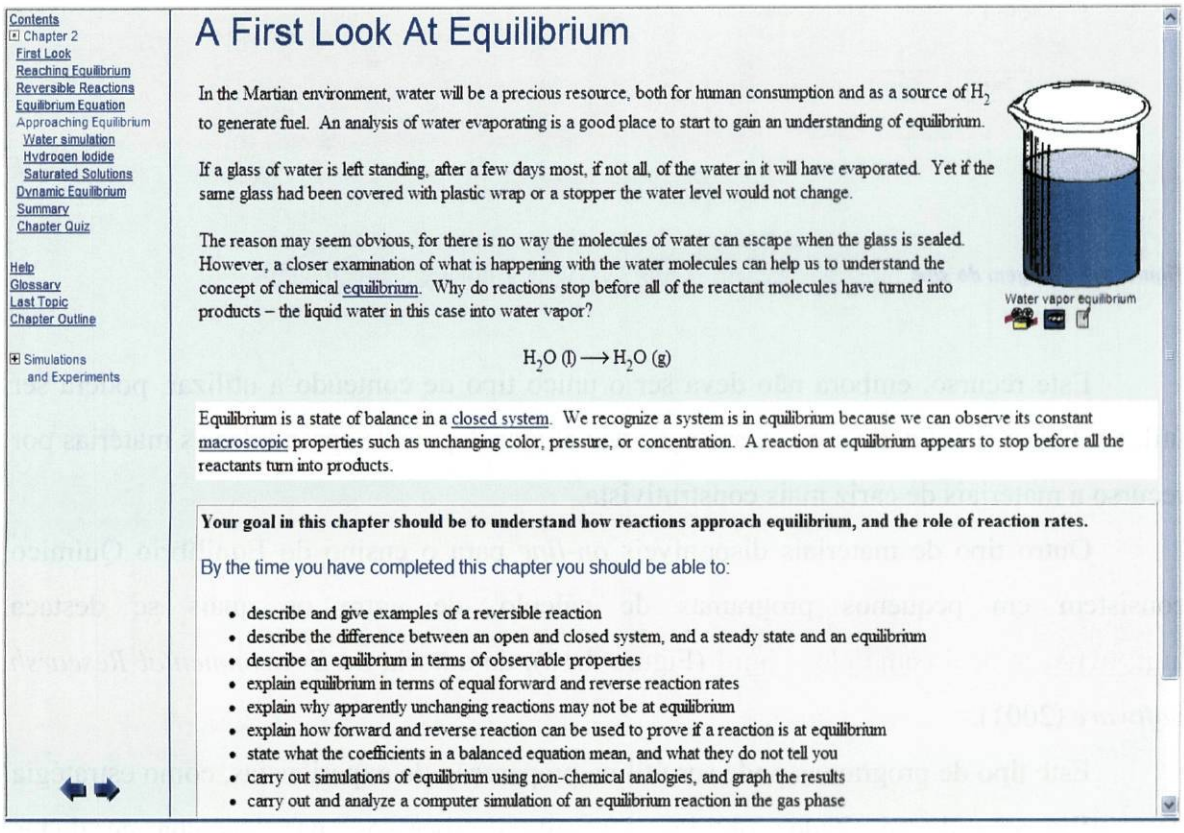
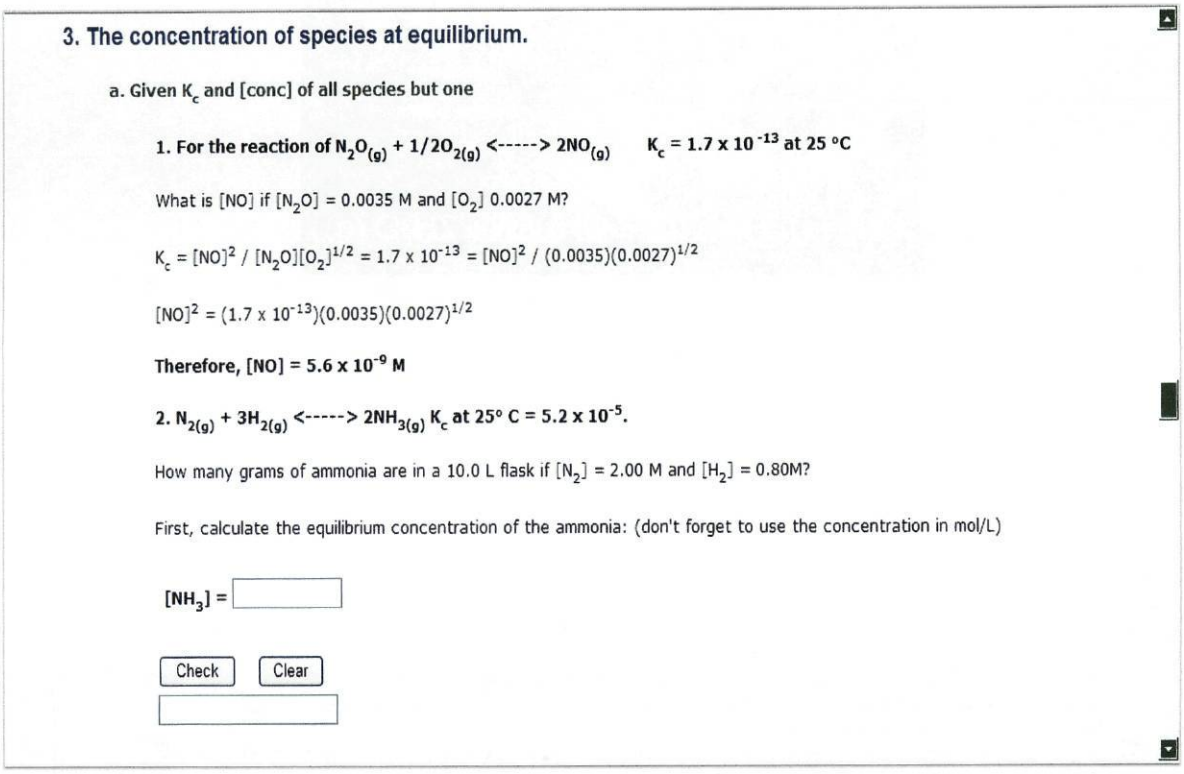


Figura 4.8- Imagens do site: http://www.sasked.gov.sk.ca/docs/chemistry/mission2mars/

Na categoria dos tutoriais mais conservadores, com pouco recurso ao multimédia, de estilo linear e com contagem de erros às questões colocadas, temos o exemplo de http://www.chem.vt.edu/RVGS/ACT/notes/chem-eqm.html (Figura 4.9), elaborado por Sibert (2001).



3. The concentration of species at equilibrium.

a. Given K_c and [conc] of all species but one

1. For the reaction of $N_2O_{(g)} + 1/2O_{2(g)} <-----> 2NO_{(g)}$ $K_c = 1.7 \times 10^{-13}$ at 25 °C

What is [NO] if $[N_2O] = 0.0035$ M and $[O_2]$ 0.0027 M?

$K_c = [NO]^2 / [N_2O][O_2]^{1/2} = 1.7 \times 10^{-13} = [NO]^2 / (0.0035)(0.0027)^{1/2}$

$[NO]^2 = (1.7 \times 10^{-13})(0.0035)(0.0027)^{1/2}$

Therefore, $[NO] = 5.6 \times 10^{-9}$ M

2. $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} <-----> 2NH_{3(g)}$ K_c at 25° C = 5.2×10^{-5}.

How many grams of ammonia are in a 10.0 L flask if $[N_2] = 2.00$ M and $[H_2] = 0.80$M?

First, calculate the equilibrium concentration of the ammonia: (don't forget to use the concentration in mol/L)

$[NH_3] =$

Check Clear

Figura 4.9- Imagem do site: http://www.chem.vt.edu/RVGS/ACT/notes/chem-eqm.html

Este recurso, embora não deva ser o único tipo de conteúdo a utilizar, poderá ser útil, tendo um papel a dizer na exercitação dos alunos depois de aprendidas as matérias por recurso a materiais de cariz mais construtivista.

Outro tipo de materiais disponíveis *on-line* para o ensino do Equilíbrio Químico consistem em pequenos programas de cálculo, de entre os quais se destaca http://www.mineql.com/dnload.html (Figura 4.10), da autoria da *Environmental Researsh Software* (2001).

Este tipo de programas pode ser útil na preparação de experiências, como estratégia de confirmação de resultados obtidos por outros processos, para recolha de dados quantitativos sobre os mais diversos equilíbrios, entre outras aplicações.

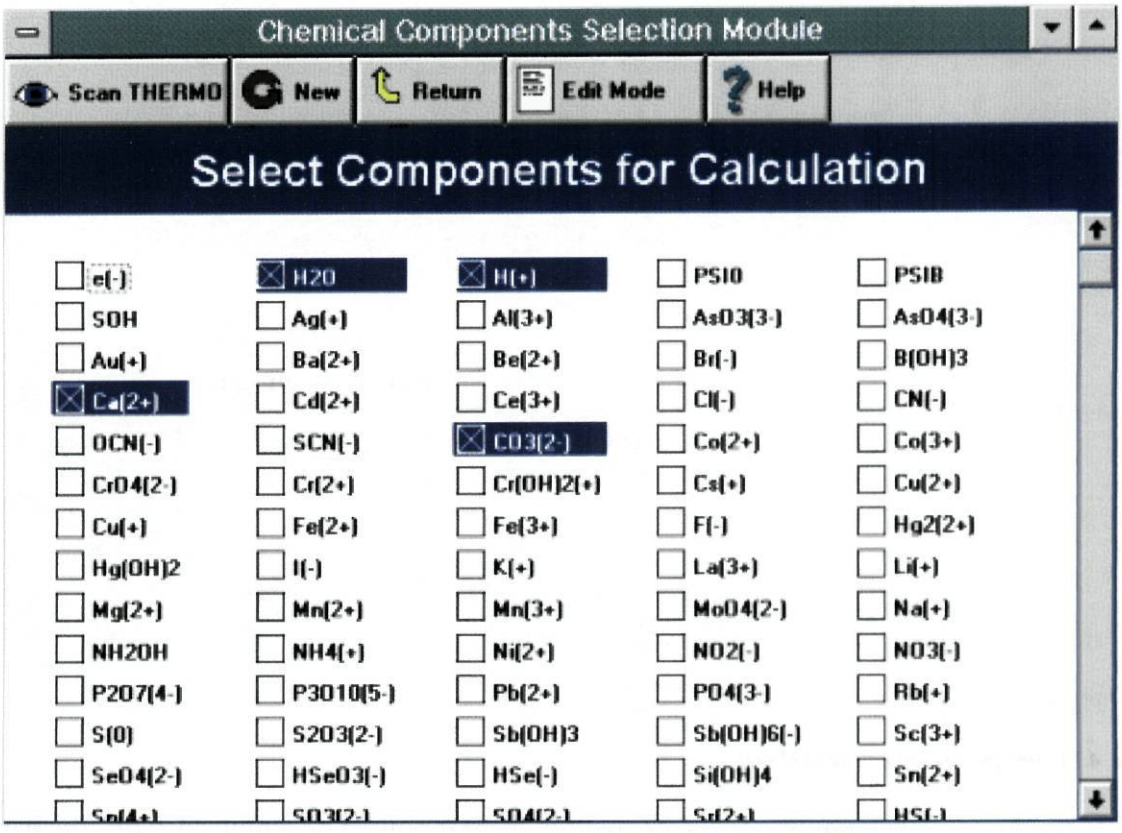


Figura 4.10- Imagem do programa acessível em: http://www.mineql.com/dnload.html

Dentro da categoria dos jogos educacionais, saliente-se o exemplo de um recurso em português: o jogo das coisas. Este *site* localizado em www.jogodascoisas.net e cujos autores são Paiva e Gil (sem data), corresponde, na realidade, a um conjunto de vários jogos para as mais variadas temáticas. As regras do jogo são simples, uma vez que o computador tem sempre razão! Este pensa numa das "coisas" apresentadas na parte superior (Figura 4.11), cabendo ao jogador realizar perguntas no sentido de adivinhar a "coisa" em que o computador pensou. Quanto menor for o número de perguntas realizadas maior será a pontuação.

No caso específico do Equilíbrio Químico, as "coisas" são reacções químicas que constituem sistemas em equilíbrio e as perguntas interrogam acerca do que acontece ao sistema quando lhe são impostas as mais diversas perturbações.

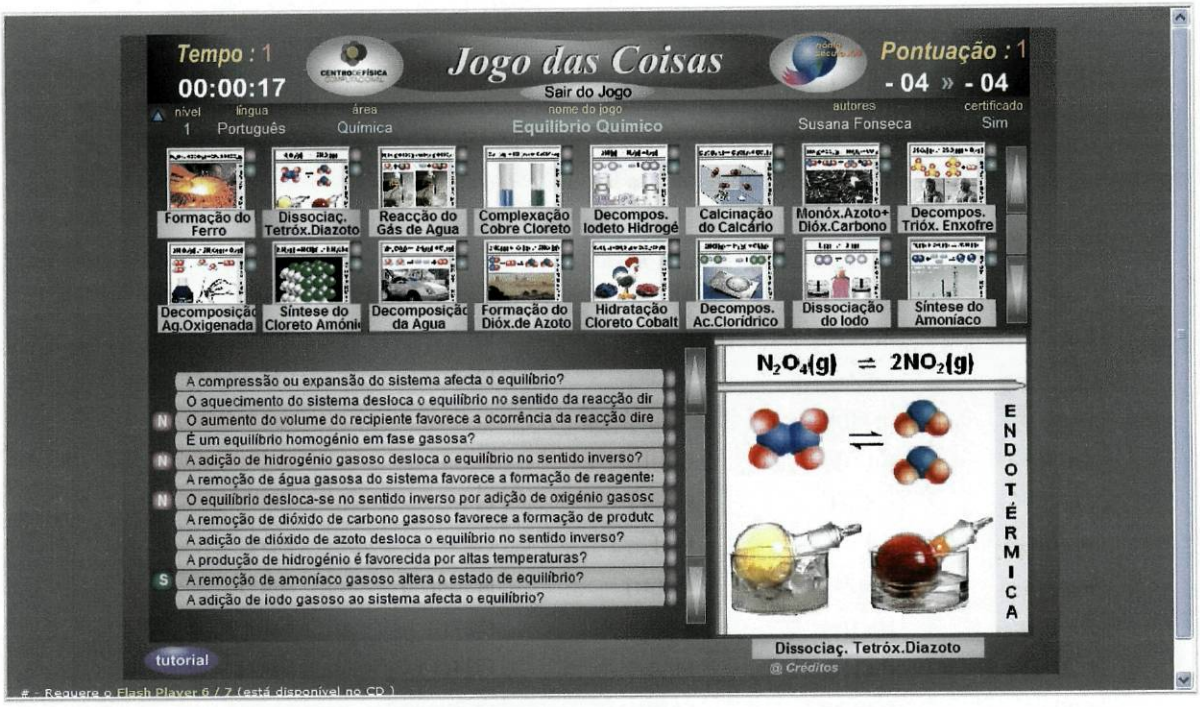


Figura 4.11- Imagem do jogo disponível em: www.jogodascoisas.net

De entre a disponibilidade de recursos existentes a nível de simulações *on-line* para o ensino do Equilíbrio Químico, nesta secção, serão apenas dados alguns exemplos, sendo efectuada uma leitura daqueles que se consideram os seus pontos fortes e as limitações, sempre presentes e inevitáveis das simulações.

As simulações *on-line* relacionadas com o Equilíbrio Químico são essencialmente compostas por três tipos diferentes de conteúdo.

Assim, algumas simulações reportam-se a prestar informação sobre a evolução do equilíbrio ao longo do tempo, fornecendo os dados numéricos referentes à variação da concentração das espécies reagentes e ao deslocamento do sistema, por meio de representações variadas.

Outros recursos simulacionais, centram-se na representação microscópica do sistema, estabelecendo uma analogia entre as moléculas e pequenos pontos ou círculos coloridos. Alguns destes materiais chegam mesmo a proporcionar representações moleculares mais elaboradas, simulando o movimento constante e a variação que resulta nas quantidades relativas com o estabelecimento do equilíbrio ou determinada perturbação efectuada.

Por fim, existem recursos que se centram em simular macroscopicamente a evolução do sistema, representado reactores, deslocações de êmbolos, variações de cor, etc.

Algumas simulações envolvem simultaneamente os vários tipos de conteúdo.

Dentro do primeiro grupo referido, uma simulação muito simples, situa-se em http://links.math.rpi.edu/applets/appindex/chemequilib.html e é da autoria do *Rensselaer Polytechnic Institute* (1998). Neste recurso, é indicado o sentido de deslocamento do equilíbrio de acordo com as quantidades relativas de reagentes e produtos seleccionadas.

A utilidade desta simulação está associada à compreensão de como os coeficientes estequiométricos podem influenciar as quantidades de equilíbrio e o sentido de deslocamento, bem como a verificação dos efeitos da variação das quantidades de reagentes e produtos. Um dos aspectos negativos desta simulação é o facto de não acompanhar a indicação da evolução qualitativa do sistema com a indicação do valor da constante de equilíbrio, o que seria útil para estabelecer comparações com o quociente da reacção apresentado (Figura 4.12).

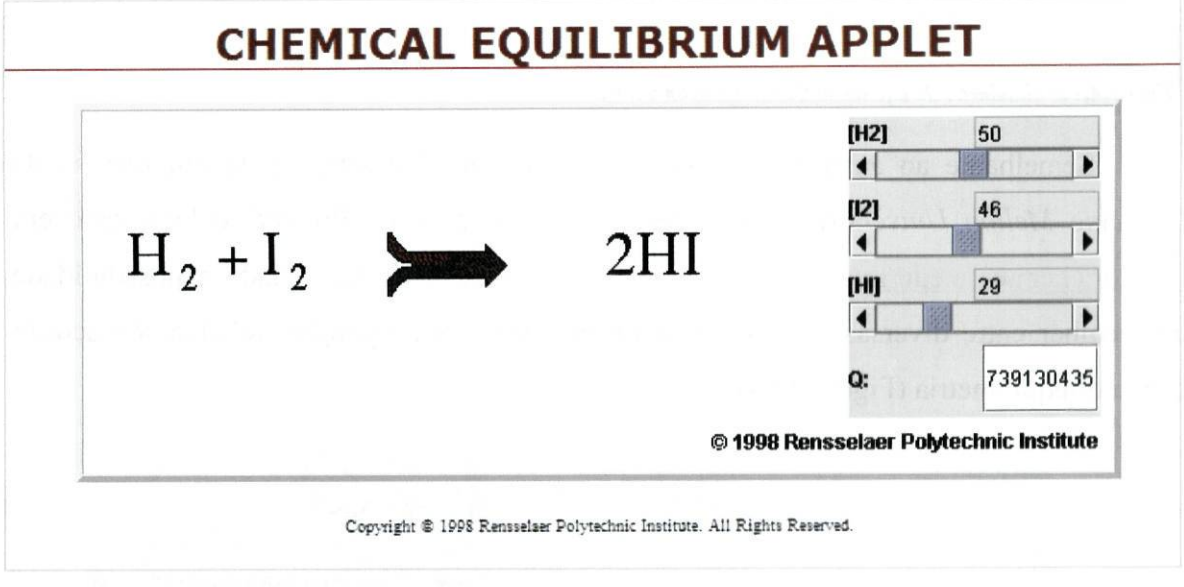


Figura 4.12- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://links.math.rpi.edu/applets/appindex/chemequilib.html

Também enquadrada no primeiro tipo de conteúdos, mas mais elaborada que a anterior, temos uma simulação da autoria de Blauch (1998), disponível em http://www.chm.davidson.edu/java/LeChatelier/LeChatelier.html. Neste material são apresentados os dados quantitativos por meio de gráficos de barras, em função das condições escolhidas previamente (Figura 4.13).

Esta simulação apresenta o tratamento quantitativo de forma prática, mas o aspecto gráfico e a distribuição dos elementos poderiam ser trabalhados de forma a possibilitar uma compreensão visual mais intuitiva do estado de equilíbrio e da sua relação com as condições iniciais definidas.

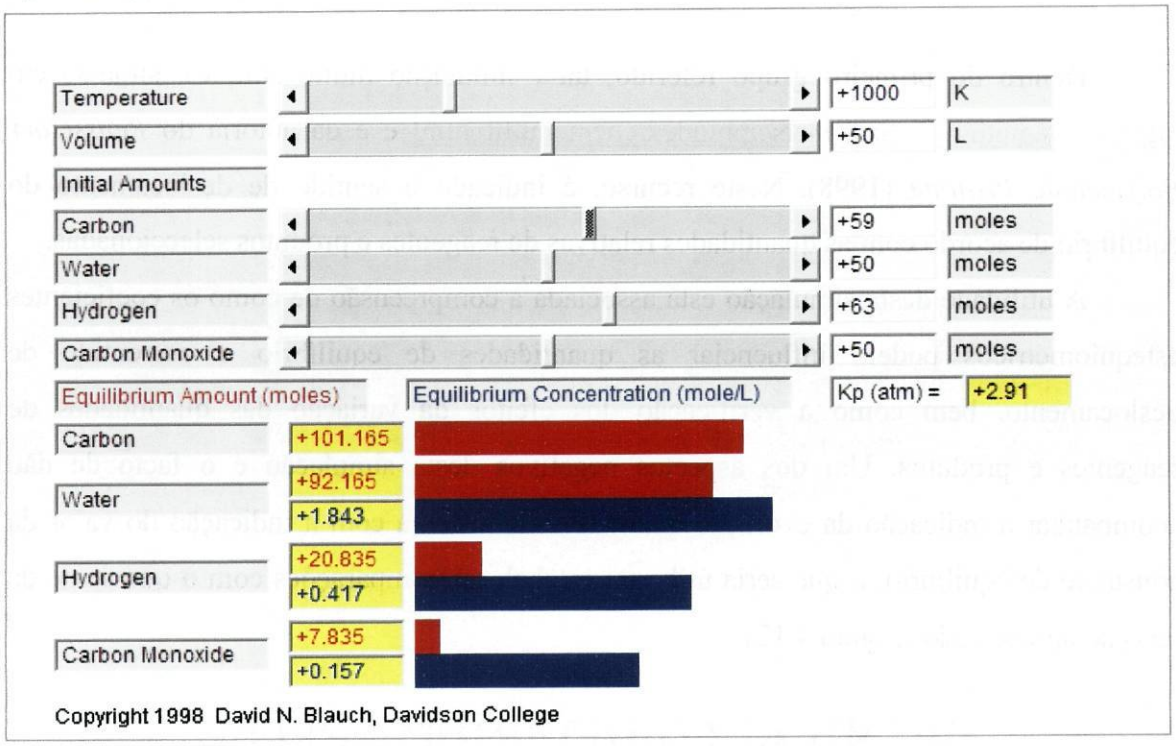


Figura 4.13- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://www.chm.davidson.edu/java/LeChatelier/LeChatelier.html

Semelhante ao anterior, mas com um grafismo diferente, existe um recurso da *Carnegie Mellon University* (2003), designado "*The Irydium Project*" e localizado em http://ir.chem.cmu.edu/irproject/applets/equilib/Applet.asp. Neste, é dada a possibilidade de escolher entre diversas reacções e assim comparar as proporções relativas de acordo com a estequiometria (Figura 4.14).



Figura 4.14- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://ir.chem.cmu.edu/irproject/applets/equilib/Applet.asp

Ainda dentro deste primeiro grupo de conteúdos, apresentando contudo, a evolução do sistema ao longo do tempo por meio da representação gráfica das concentrações, está disponível uma simulação de Equilíbrio Químico da autoria da *BPRed Applet Collection* (2002), em http://www.bpreid.com/applets/reversible.html. Neste caso, a abordagem do Equilíbrio Químico é efectuada numa perspectiva cinética, sendo a forma de apresentação dos elementos reflexo desse facto (Figura 4.15). Este recurso será relevante num contexto de aprendizagem do Equilíbrio Químico associado aos aspectos cinéticos, possibilitando a familiarização com as relações existentes entre estas duas temáticas.

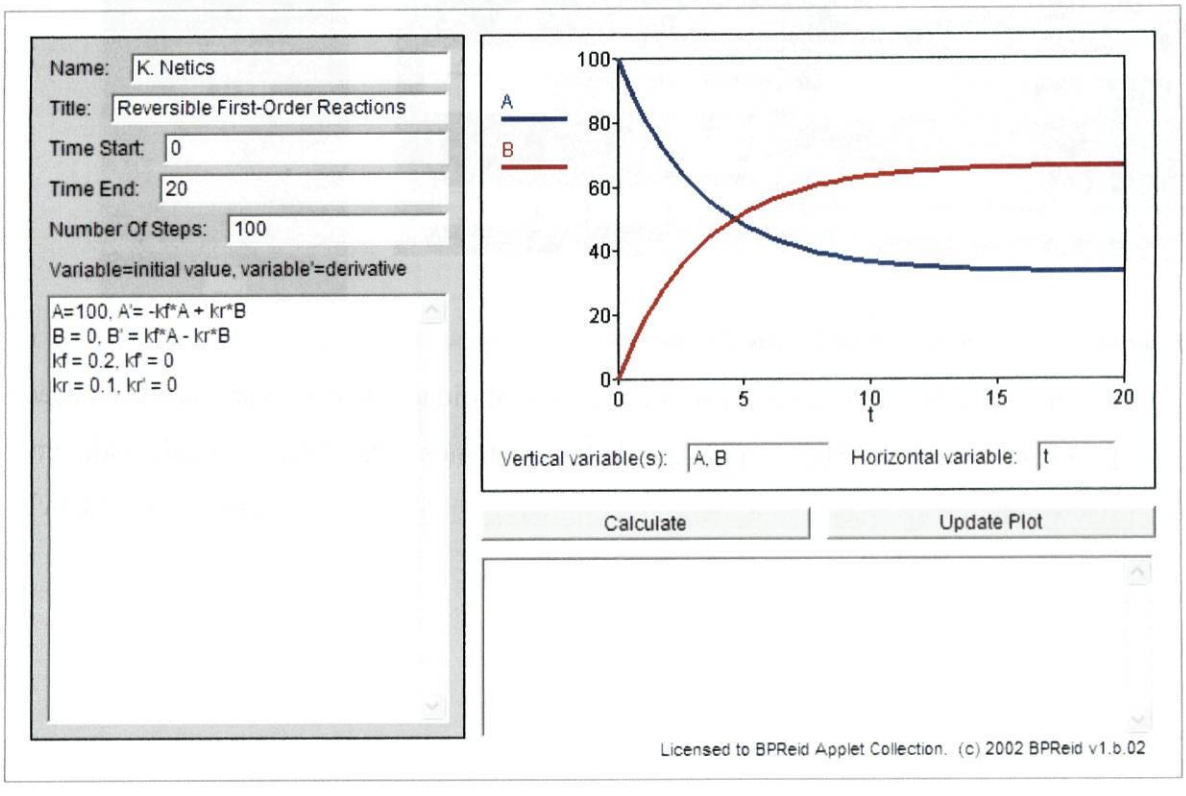


Figura 4.15- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://www.bpreid.com/applets/reversible.html

Embora estes recursos não simulem o fenómeno do Equilíbrio Químico no que se refere aos seus eventos não observáveis, constituem também simulações, uma vez que representam o comportamento do sistema no que respeita ao sentido de deslocamento ou à variação das quantidades das espécies reagentes em função das condições definidas.

Dentro do segundo tipo de conteúdos, comecemos pela análise de uma simulação localizada em http://mc2.cchem.berkeley.edu/java/equilibrium/index.html, da autoria da *MultiCHEM Facility* (1998). As espécies reagentes são representadas por pequenos círculos, de cor diferente para os produtos e reagentes (Figura 4.16). É possível verificar o efeito da temperatura sobre a agitação das partículas.

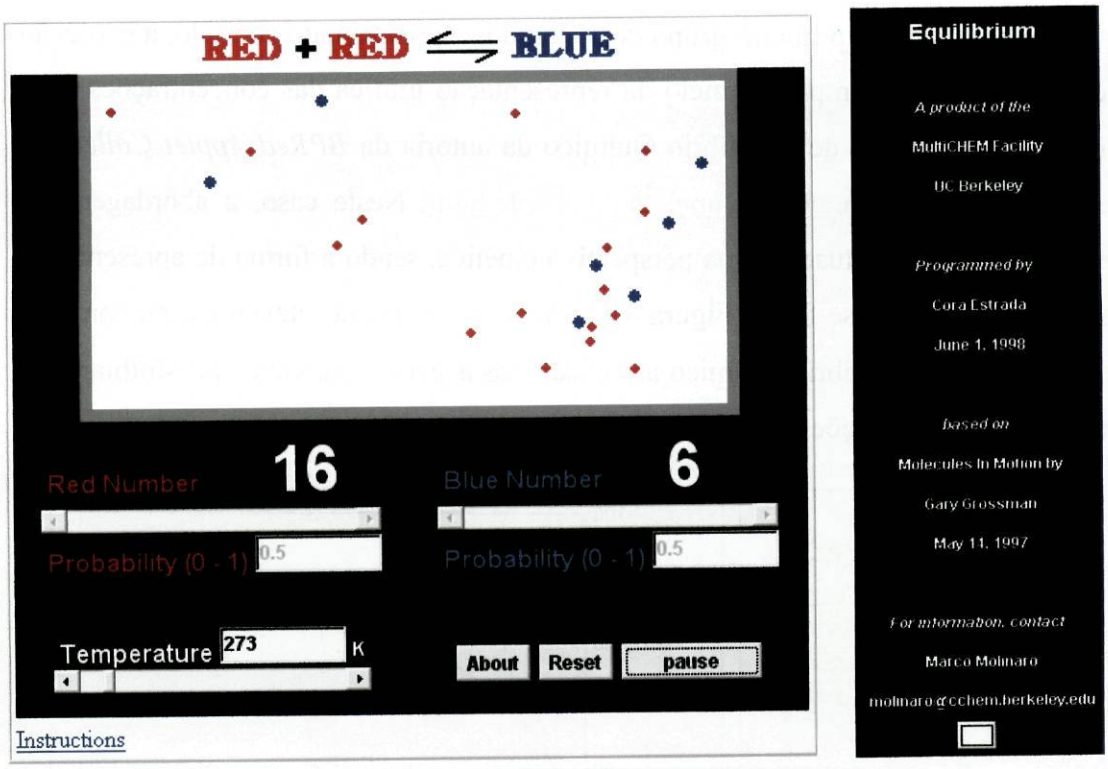


Figura 4.16- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://mc2.cchem.berkeley.edu/java/equilibrium/index.html

Muito semelhante ao anterior mas com a possibilidade de observar a representação gráfica da composição do sistema ao longo do tempo, temos outro recurso, localizando em: http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/EquKin/EquKin.htm, da autoria de Blauch (1999-2005) (Figura 4.17).

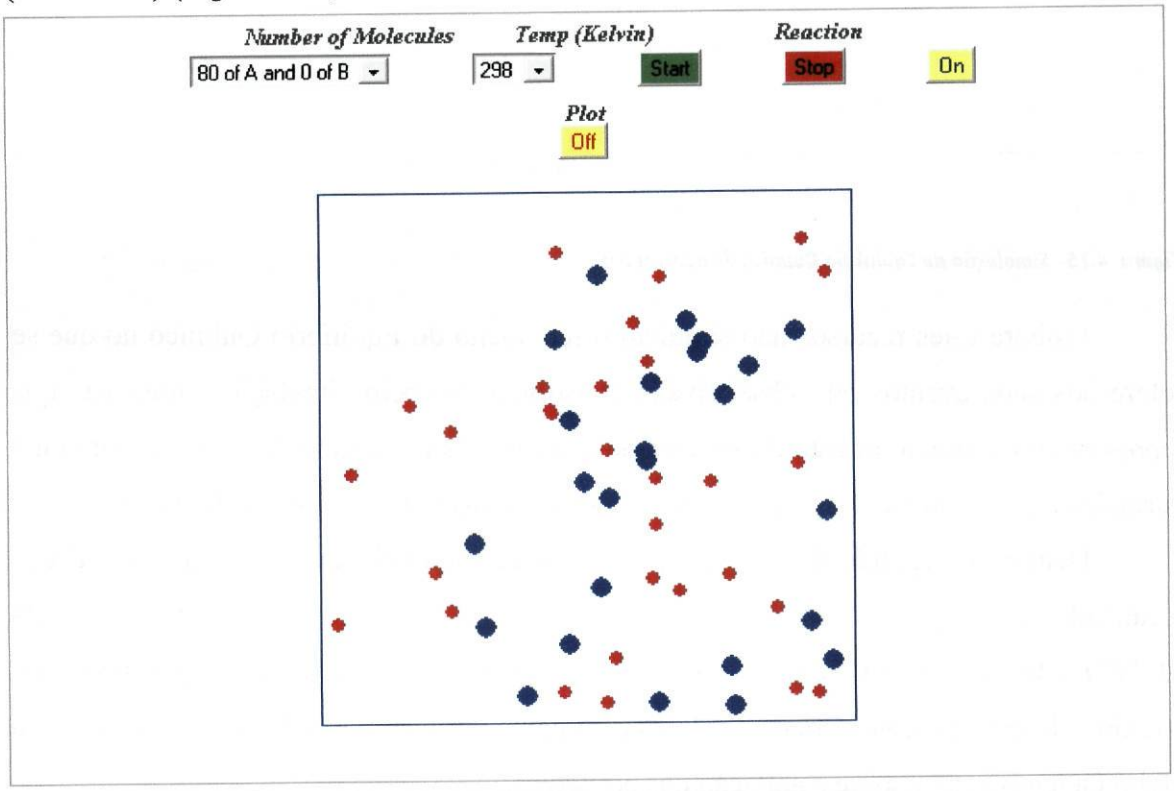


Figura 4.17- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/EquKin/EquKin.htm,

Dentro do mesmo cariz dos anteriores mas como uma inovação em relação aos mesmos, temos http://www.chem.uci.edu/undergrad/applets/sim/simulation.htm, cujo autor é Grayce (sem data).

Neste caso, a formação de produtos e reagentes é salientada através de um aumento dos círculos no momento da colisão (Figura 4.18). É ainda possível observar um gráfico da evolução do sistema, mas não é possível proceder a alterações de temperatura. Contudo, é dada a possibilidade de variar directamente a constante de velocidade das reacções directa e inversa. Este facto, torna menos intuitiva a simulação no que respeita a verificar o efeito directo de um aumento da temperatura, mas útil numa aproximação cinética do Equilíbrio Químico. Esta simulação é especialmente apropriada para a verificação de que as reacções directa e inversa ocorrem simultaneamente.

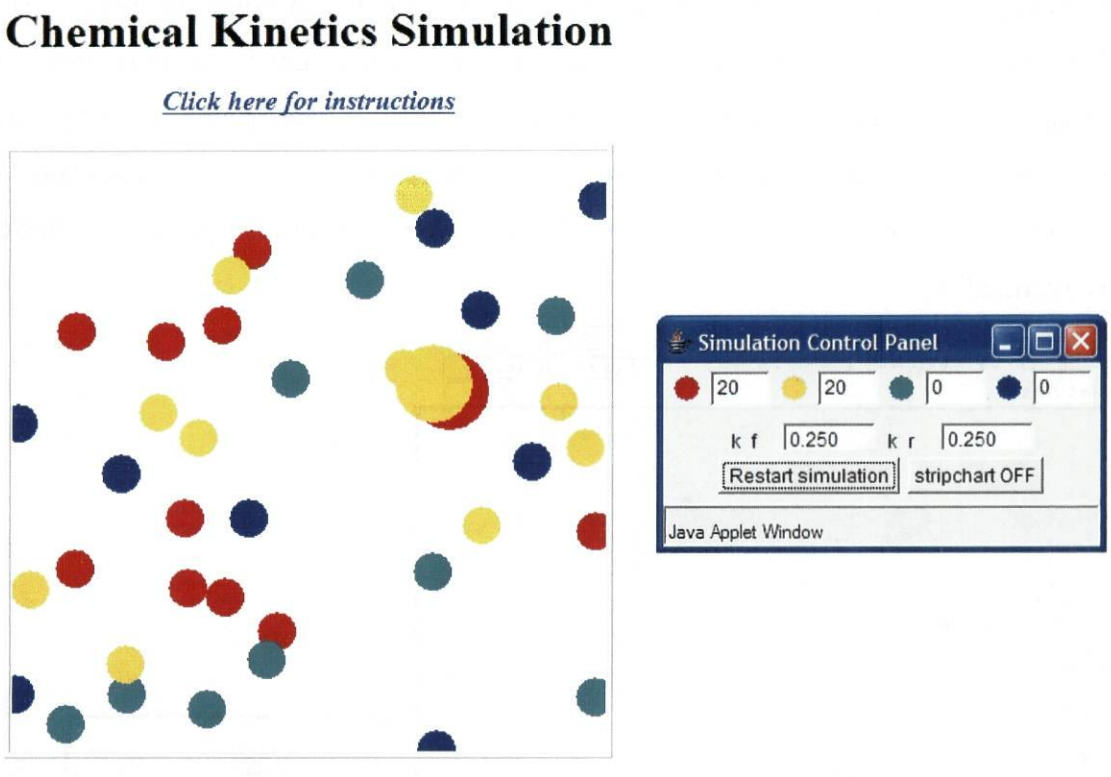


Figura 4.18- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://www.chem.uci.edu/undergrad/applets/sim/simulation.htm

Nenhuma das três simulações anteriores identifica os pressupostos seguidos, implicando que o papel da análise das limitações e sua divulgação fique para o professor. Se tal não for efectuado, como já foi referido, as simulações podem ser interpretadas de modo erróneo e contribuir elas próprias para desenvolver concepções alternativas.

Uma das possíveis situações propiciadoras da formação de ideias erradas, relaciona-se com o aumento dos círculos no momento da colisão. É necessário salientar

que tal é efectuado para permitir identificar mais especificamente onde se estão a formar produtos e reagentes e não uma situação que realmente se verifique. Também o alerta de que as moléculas não têm cor, sendo estas usadas nas simulações apenas para mais facilmente as distinguir, deverá ser um aspecto a considerar.

Ainda dentro das simulações representativas do fenómeno a nível microscópico, mas com uma representação molecular mais elaborada, temos a simulação localizada em : http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/no2n2o4equilV8.html, da autoria de Greenbowe (2002).

Neste recurso, não é fornecida informação quantitativa, mas sim informações qualitativas à medida que o utilizador vai evoluindo na simulação (Figura 4.19). A interactividade é muito baixa, uma vez que não é permitido ao utilizador fazer opções, mas apenas avançar na simulação ao ritmo desejado de acordo com um botão de "*play*". Esta simulação não indica também as limitações e assim negligencia um factor importante: a necessidade de elucidar que embora neste caso simplificado os choques entre as moléculas resultem directamente na conversão de reagentes em produtos e vice-versa, na realidade, a maioria dos mecanismos reaccionais são complexos, envolvendo vários tipos de colisões e passos intermédios.

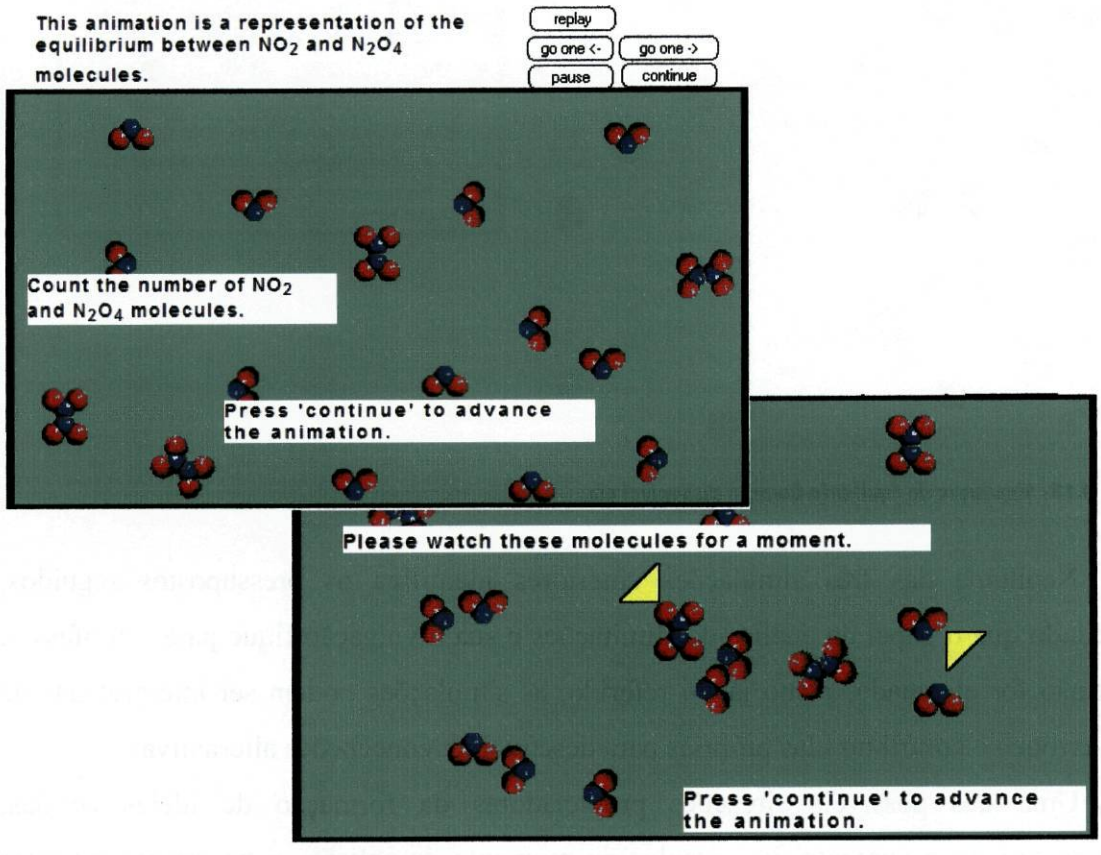


Figura 4.19- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/no2n2o4equilV8.html,

Refere-se ainda uma outra simulação dentro do âmbito das representações microscópicas do equilíbrio, da autoria de Sandberg e Bellamy (2003), disponível em http://www.jce.divched.org/JCEDLib/WebWare/collection/reviewed/WW011/jceSubscriber/equilibrium.html para subscritores do JCE (*Journal of Chemical Education*) e divulgada no mesmo jornal por meio de um artigo (Sandberg e Bellamy, 2003).

Esta, apresenta a particularidade de permitir visualizar depois de pressionar um botão "equilibrar" o sistema final paralelamente inicial e assim estabelecer comparações a nível molecular antes e depois de atingido o equilíbrio (Figura 4.20).

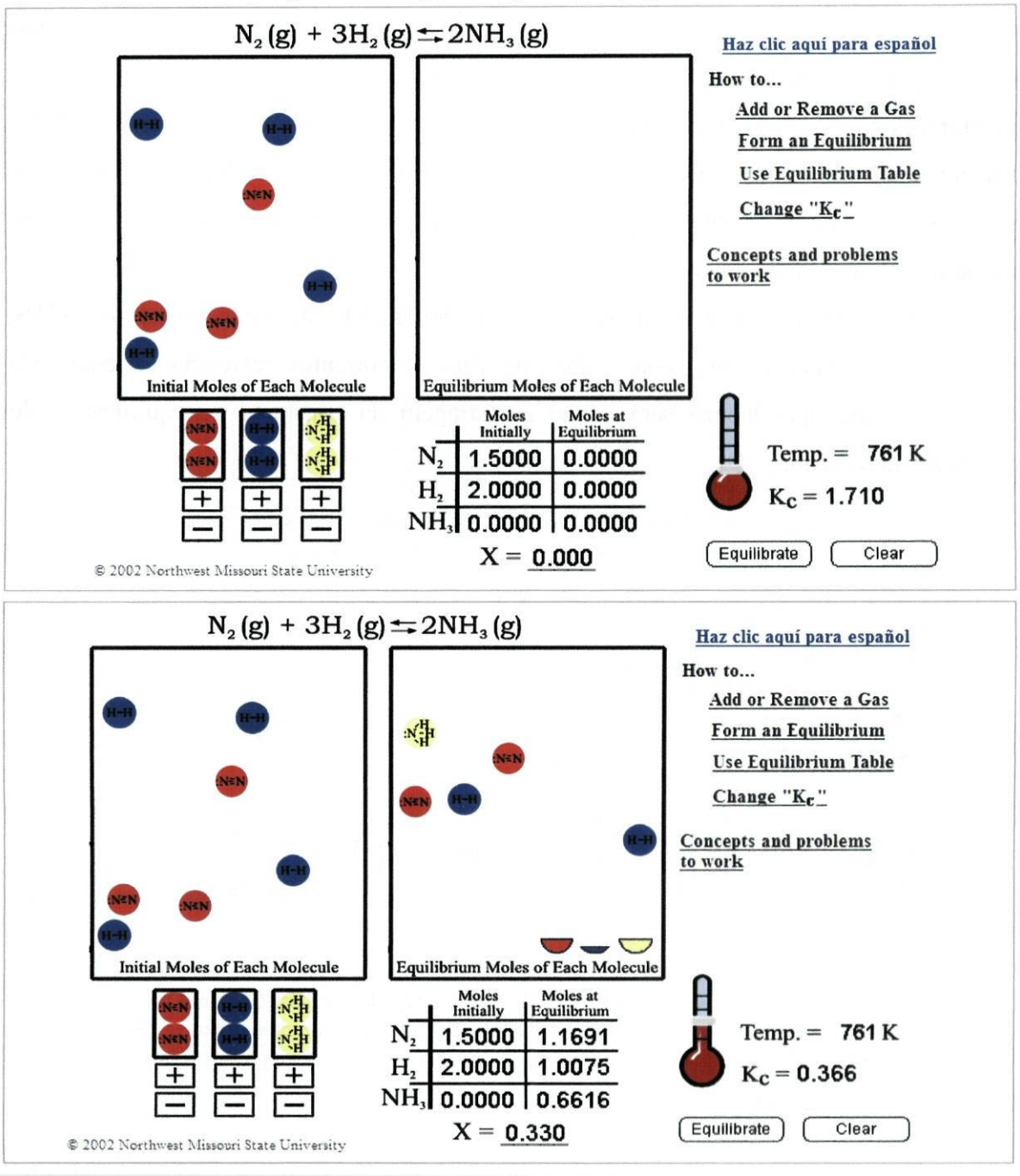
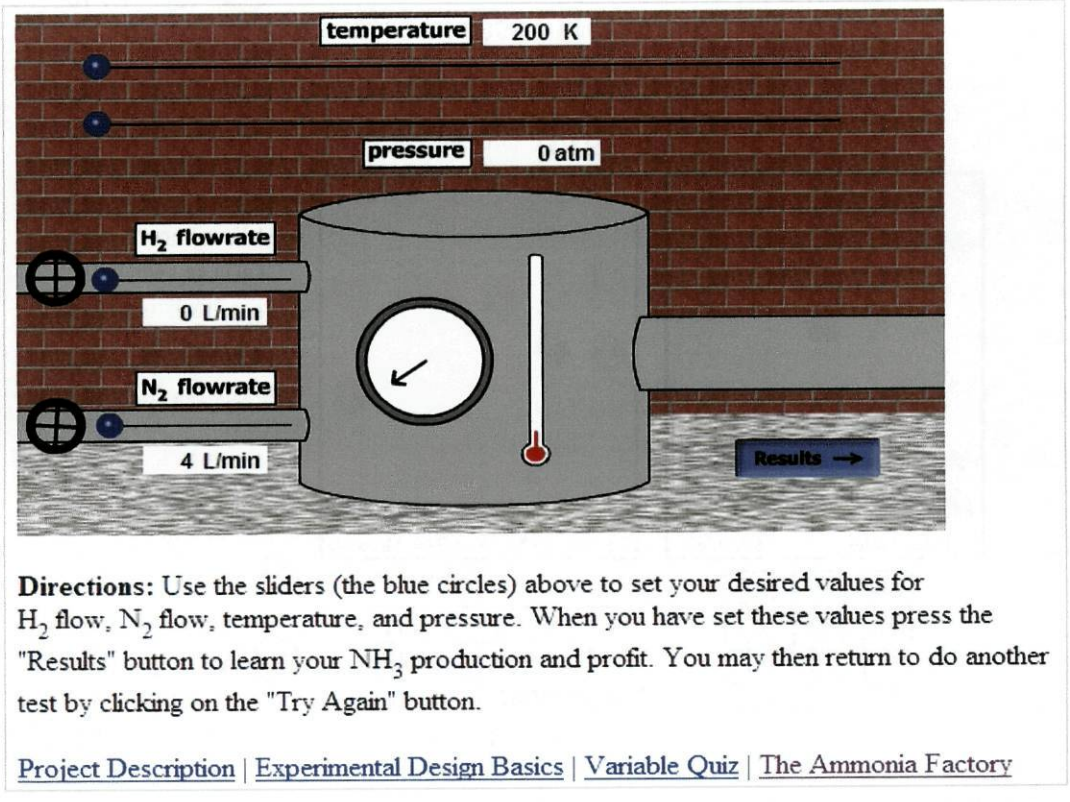


Figura 4.20- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.jce.divched.org/JCEDLib/WebWare/collection/reviewed/WW011/jceSubscriber/equilibrium.html

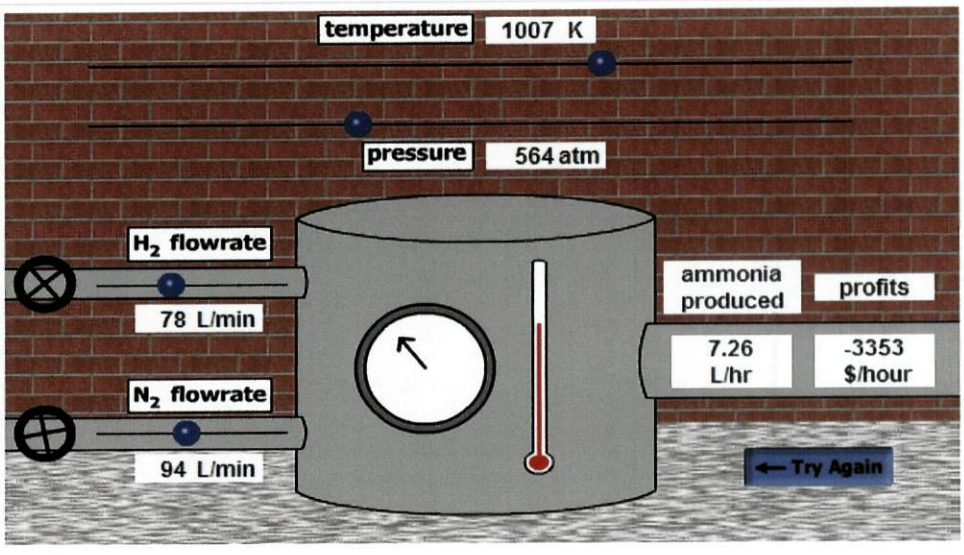
Apesar do elemento de presença central na simulação ser a representação microscópica, neste caso, mais do que em alguma das simulações anteriores deste tipo, ela é usada como um meio para retirar conclusões a nível quantitativo sobre o equilíbrio. Assim, permite verificar o resultado da combinação de quantidades relativas de reagentes variadas e de diferentes temperaturas. Ao contrário de qualquer um dos recursos já focados, esta simulação dispõem de um amplo leque de recursos educativos complementares.

Dentro do terceiro tipo de conteúdos temos uma simulação disponível em http://gbs.glenbrook.k12.il.us/Academics/gbssci/chem/chem163/projects/factory/factory.htm, cujo autor é Sprandel (2001). Esta simulação ilustra um reactor em que é possível controlar as quantidades de reagentes, a pressão e a temperatura, verificando o efeito que estes factores desempenham na produção de amoníaco (Figura 4.21). Assim, possibilita que os alunos associem o controle das variáveis que influenciam o Equilíbrio Químico à importância para a produção industrial do amoníaco.

Este recurso tem uma inserção perfeita no âmbito de uma perspectiva CTS, permitindo simultaneamente, consolidar conceitos importantes relacionados com esta temática. A principal lacuna será a não amostragem da constante de equilíbrio e do quociente da reacção.



a)



Directions: Use the sliders (the blue circles) above to set your desired values for H_2 flow, N_2 flow, temperature, and pressure. When you have set these values press the "Results" button to learn your NH_3 production and profit. You may then return to do another test by clicking on the "Try Again" button.

Project Description | Experimental Design Basics | Variable Quiz | The Ammonia Factory

b)

Figura 4.21 - Imagem inicial (a) e resultados (b) da simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://gbs.glenbrook.k12.il.us/Academics/gbssci/chem/chem163/projects/factory/factory.htm

Com o conteúdo conjugado entre o primeiro e o terceiro tipos focados, envolvendo concretamente uma representação gráfica e simultaneamente a ilustração macroscópica do sistema, temos um recurso da autoria de Blauch (2000), situado em http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/equilibria/BasicConcepts.html.

Este material inclui várias simulações alusivas a experiências, sendo visível o movimento de êmbolos, variações de pressão, alterações de cor, etc (Figura 4.22). Deste modo, vai de encontro à filosofia dos programas de aquisição e tratamento de dados, sendo que o que ocorre macroscopicamente na experiência é neste caso ilustrado também no computador.

A principal utilidade desta simulação está na sua aplicação, quando não é possível a realização experimental. Será também pertinente o seu uso como meio complementar às experiências laboratoriais, recordando os alunos acerca do observado e possibilitando a melhor interpretação do fenómeno por meio dos gráficos.

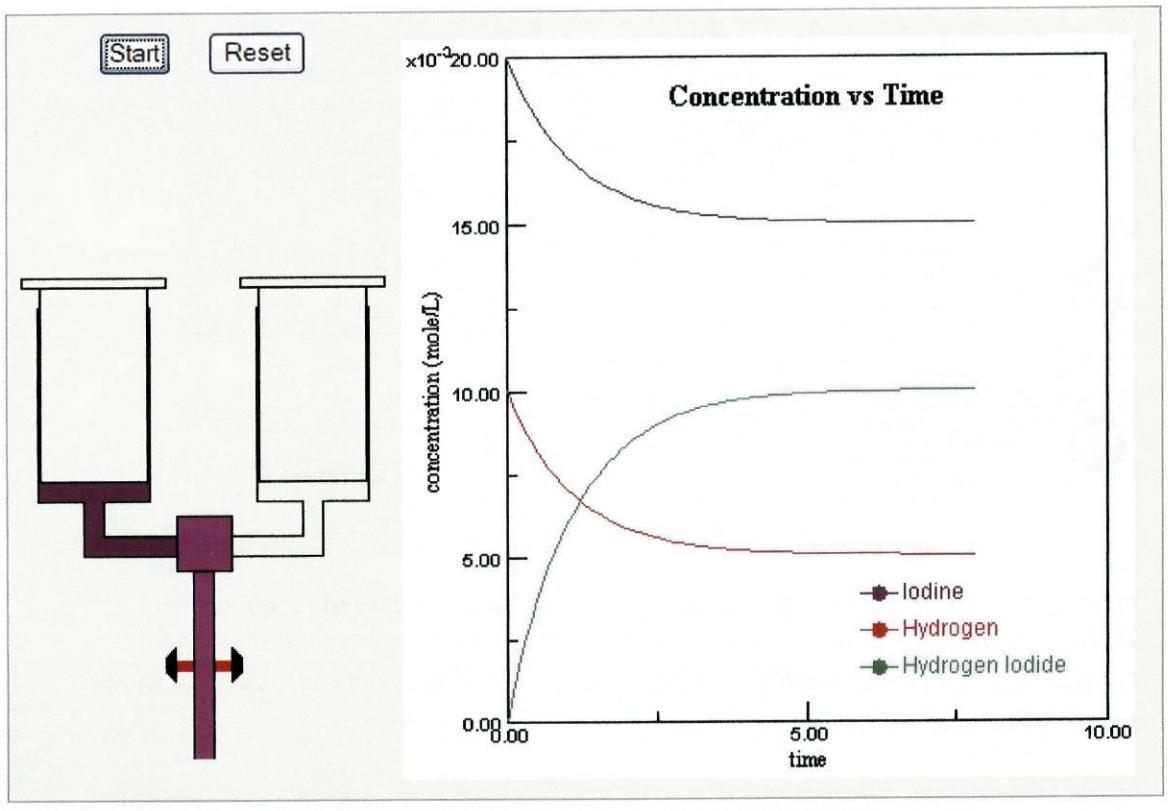


Figura 4.22- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/equilibria/BasicConcepts.html

Em seguida são apresentadas duas simulações que se enquadram dentro do segundo e terceiro tipos de conteúdo referidos. Assim, retractam o Equilíbrio Químico no que respeita a proporcionar uma representação microscópica do mesmo e a alusão simultânea do que se passa macroscopicamente no sistema.

Consideremos em primeiro lugar uma simulação de Chang (2000), situada em: http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf. A principal potencialidade desta simulação reside no facto de ser possível acompanhar o que ocorre a nível microscópico quando o Equilíbrio Químico é perturbado, paralelamente à variação de cor ocorrida a nível macroscópico, dado os sistemas usados envolverem mudança de cor.

Como todas as simulações, esta não deixa de apresentar limitações, sendo talvez a mais importante o facto das partículas estarem coloridas de uma forma que poderá levar alguns alunos a desenvolver a concepção alternativa de que as moléculas têm cor.

As seguintes imagens (Figura 4.23) reportam-se à alteração da temperatura para o sistema gasoso NO_2 / N_2O_4, sendo que a simulação inclui também um exemplo para o efeito da variação da concentração e outro para a variação da pressão.

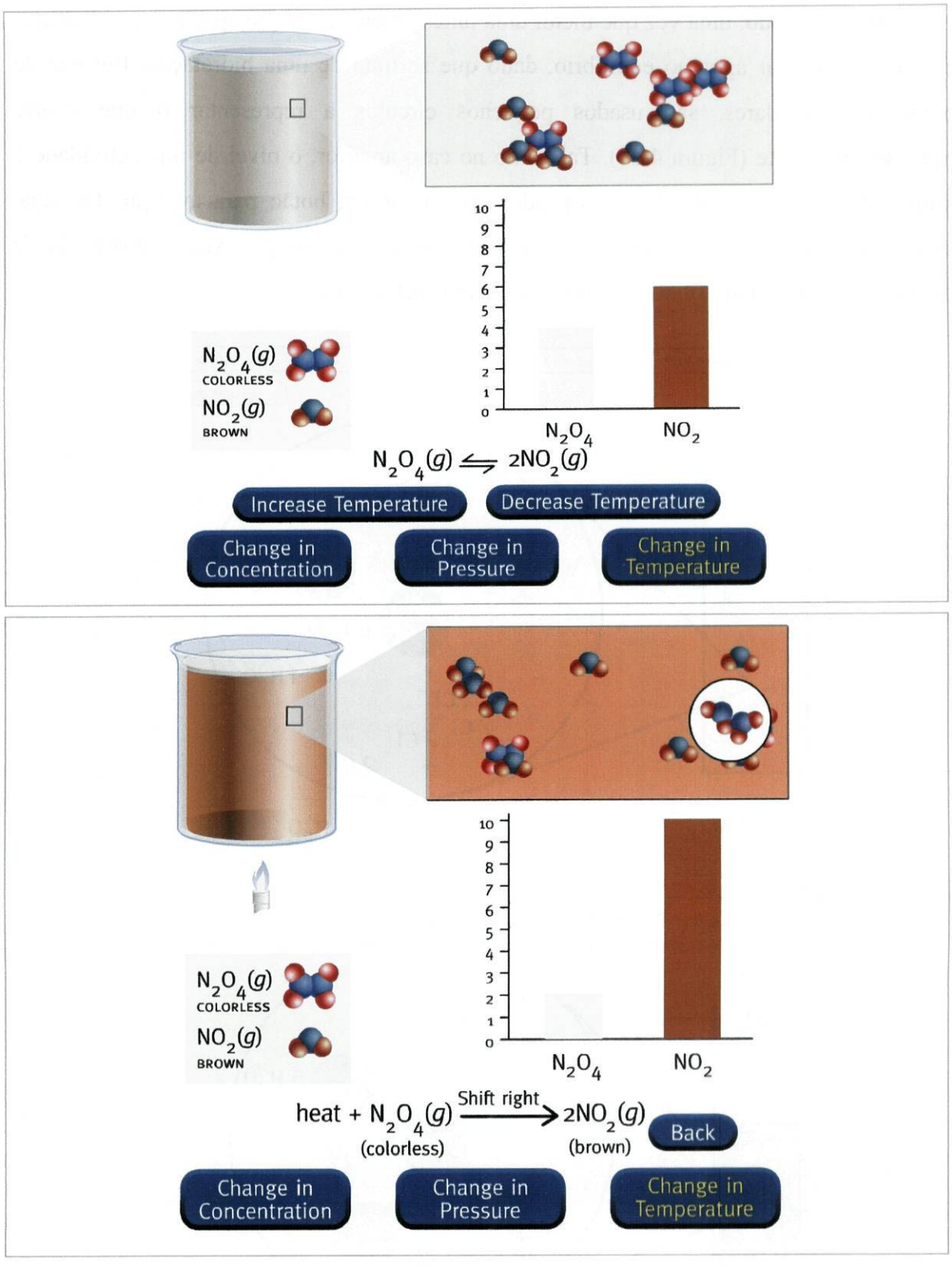


Figura 4.23- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf

O outro recurso foi construído por Greenbowe (2002) e localiza-se em http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/CoCl2equilV8.html.

Este é mais limitado, uma vez que inclui uma única reacção, em que apenas é verificável o efeito de adicionar água ao equilíbrio, dado que se trata de uma hidratação. Em vez de modelos moleculares, são usados pequenos círculos a representar o que ocorre microscopicamente (Figura 4.24). Tal como no caso anterior, o nível de interactividade é muito baixo cabendo apenas ao utilizador pressionar um botão para avançar. Ou seja, tratam-se de imagens animadas em determinada sequência, sem que exista a possibilidade de controlar o resultado final em função de valores seleccionados.

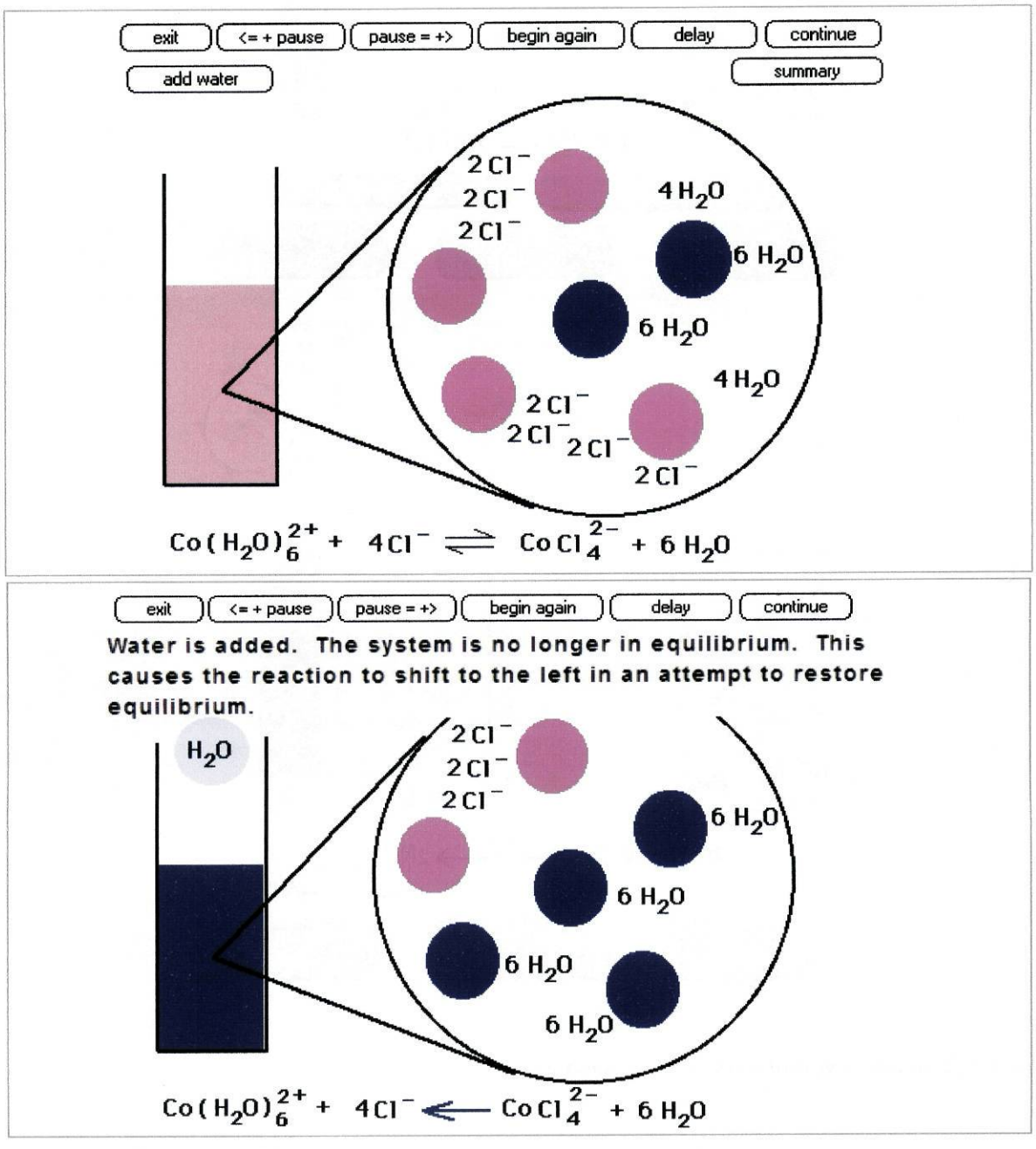


Figura 4.24- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em:
http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/CoCl2equilV8.html.

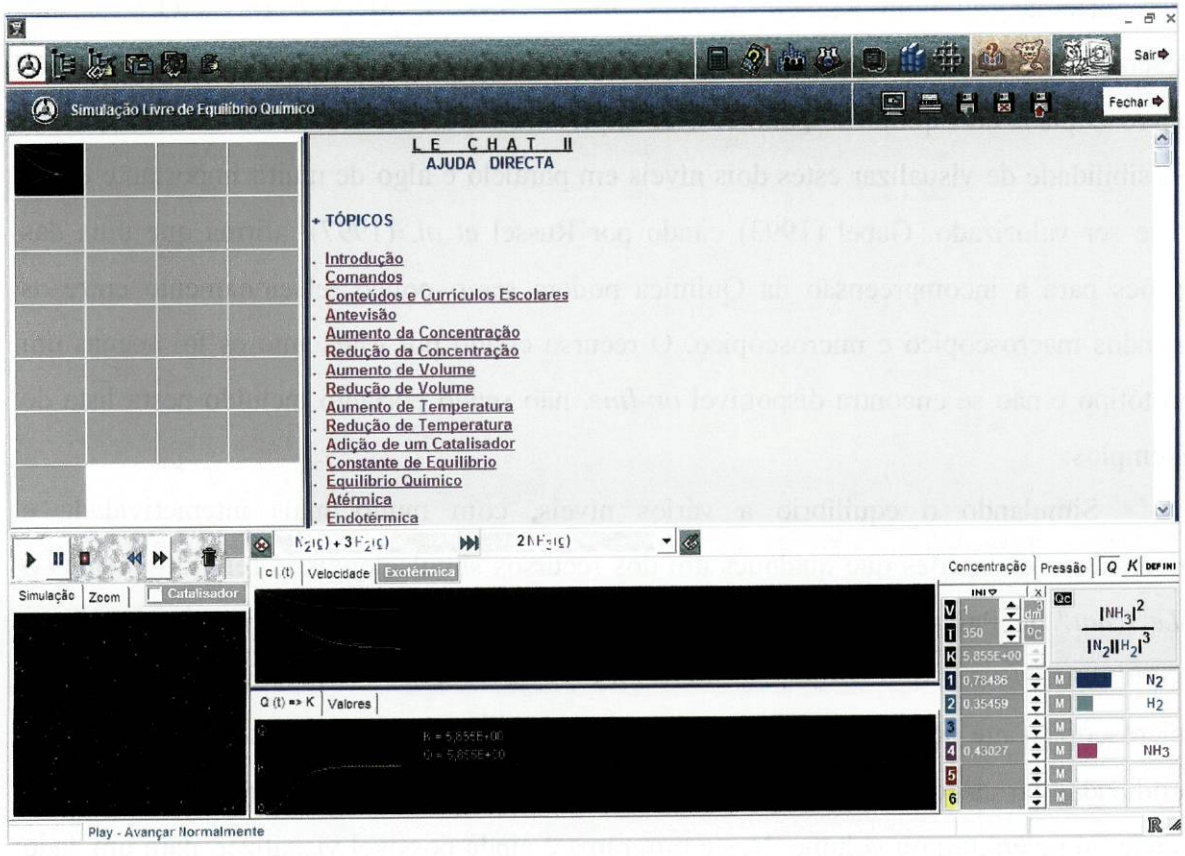
De acordo com Russell, Kosma, Jones, Wykoff, Marx e Davis (1997), que desenvolveram um programa que permite a visualização simultânea dos aspectos microscópicos do Equilíbrio Químico e da experiência laboratorial a nível macroscópico, a possibilidade de visualizar estes dois níveis em paralelo é algo de muito importante e que deve ser valorizado. Gabel (1993) citado por Russel *et al.* (1997), afirma que uma das razões para a incompreensão da Química poderá ser o pouco relacionamento entre os mundos macroscópico e microscópico. O recurso criado por estes autores foi apenas um protótipo e não se encontra disponível *on-line*, não sendo portanto incluído nesta lista de exemplos.

Simulando o equilíbrio a vários níveis, com muito mais interactividade e diversidade de opções que qualquer um dos recursos simulacionais já referidos, temos o "*Le Chat*" de Paiva, Gil e Correia (1998). Este *software* disponível por *download* em http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/eqq_lechat2.html, ilustra o movimento microscópico até ao equilíbrio para reacções em fase gasosa, assim como as alterações produzidas no estado de equilíbrio para uma dada perturbação de concentração, pressão parcial, temperatura ou volume. Neste programa é ainda possível visualizar, para um dado sistema, uma sequência de representações gráficas e comparar os resultados em função das condições definidas.

Este é um programa muito completo nesta área e especifica quais as suas limitações, como por exemplo a representação das moléculas num tamanho muito superior ao real e a não consideração de alguns factores cinéticos. A visualização da representação microscópica, usando modelos moleculares, é efectuada para uma única reacção, que ocorre num passo elementar, com o intuito, referido pelos autores, de evitar a formação de ideias erradas acerca do modo como ocorre a conversão de reagentes em produtos em reacções com múltiplos passos.

Um dos aspectos importantes é a possibilidade dos alunos poderem acompanhar vários tipos de informação simultaneamente: a evolução gráfica das concentrações e velocidades das reacções directa e inversa, a representação microscópica por pontos (identificando visualmente as concentrações relativas ao longo do tempo) e os dados quantitativos (Figura 4.25).

Como em todos os recursos existem, contudo, aspectos que podem ainda ser melhorados e trabalhados, como, a tentativa de uma distribuição mais apelativa dos elementos presentes na simulação.



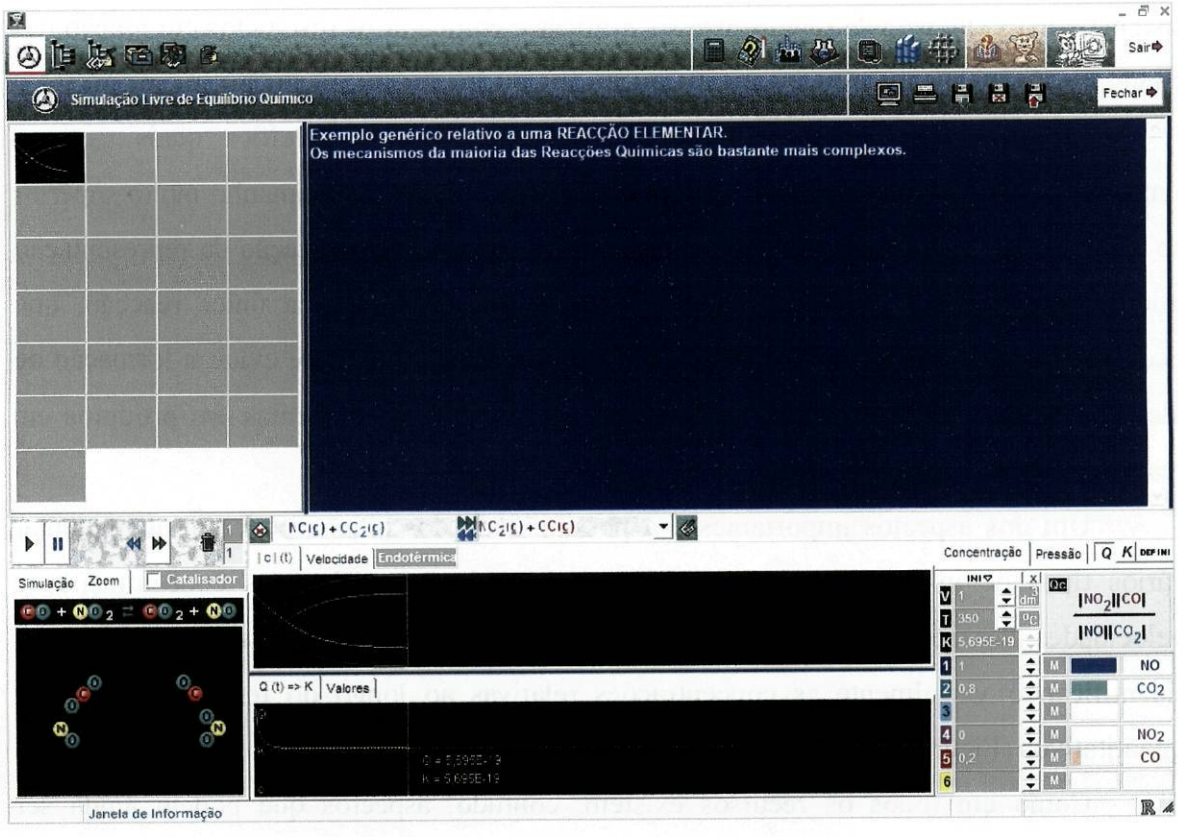


Figura 4.25- Simulação de Equilíbrio Químico disponível em: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/eqq_lechat2.html

Este recurso foi o único encontrado em língua portuguesa, disponível gratuitamente *on-line*, digno de referência no que respeita a simulações para o ensino do Equilíbrio Químico. A versão inglesa do mesmo também existe, estando disponível para subscritores do JCE, sendo acompanhada da divulgação neste jornal por meio de um artigo científico (Paiva *et al.*, 2002). Assim, verifica-se que apesar da diversidade de simulações ser bastante elevada, estas são praticamente todas em língua inglesa. Contudo, como neste tipo de recursos o mais importante é a possibilidade de visualizar e interagir, a linguagem não se torna, à partida, um factor impeditivo da sua aplicação, até pelo nível em que são utilizados, sendo o Equilíbrio Químico leccionado no 11º ano de escolaridade em Portugal.

Em seguida, estabelece-se uma comparação entre as simulações analisadas. Para tal, procede-se a uma avaliação das mesmas em relação a diversos parâmetros, envolvendo aspectos técnicos e pedagógicos.

De acordo com o que foi descrito ao longo desta secção, são ainda apresentadas as características mais positivas e negativas de cada um dos recursos simulacionais.

A classificação encontra-se na tabela da página seguinte e a avaliação é efectuada de acordo com o seguinte critério:

☒ - não satisfaz ☑ - satisfaz ☑☑ -satisfaz bastante

Pela tabela verifica-se que a maioria das simulações existentes é muito específica, centrando-se num aspecto particular do Equilíbrio Químico. Assim, prevê-se que seria bastante útil conjugar a utilização das várias simulações por meio da construção de recursos mais completos, que introduzissem os aspectos mais positivos e procurassem minimizar ou anular a presença dos aspectos mais negativos.

Uma das maiores lacunas associada a muitos dos recursos analisados é a ausência de informação complementar, bem como a identificação das limitações e pressupostos.

Os *sites* aqui referidos e respectivos comentários estão disponíveis em http://www.mocho.pt/ (Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra, 1998-2005) detectáveis assim num motor de busca por todos os interessados em ciência Química (principalmente professores e alunos).

A análise efectuada nesta secção será tomada em consideração na elaboração do protótipo associado a esta dissertação.

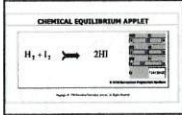
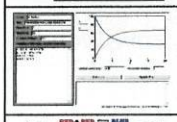
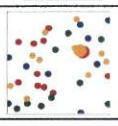
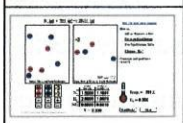
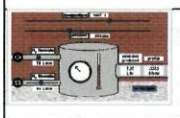
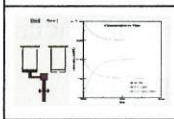
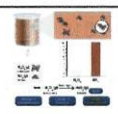
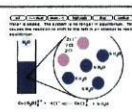
Simulação		Parâmetros						Síntese	
		Tempo de acesso	Interactividade	Contributo para a aprendizagem	Documentação associada	Facilidade de Utilização	Qualidade Gráfica	Aspectos Positivos	Aspectos Negativos
	S1	☑☑	☑	☑	☒	☑	☒	Mostrar a relação entre condições quantitativas e deslocamento qualitativo do equilíbrio.	Grafismo pouco motivante e ausência do valor de *K*.
	S2	☑☑	☑	☑	☒	☑	☒	Simplicidade de selecção de condições, facilmente alteradas.	Disposição complexa com pouca distinção entre condições de selecção e resultados.
	S3	☑☑	☑	☑	☒	☑	☒	Várias reacções para comparação de resultados.	Pouca informação quantitativa que se justificava pelas características do recurso.
	S4	☑☑	☑	☑	☒	☒	☑	Representação gráfica da evolução do sistema.	Apresentação de interpretação complexa das relações matemáticas associadas.
	S5	☑☑	☑	☑	☒	☑	☑	Possibilidade de variar a temperatura e verificar o efeito na representação.	Não associação do número de pontos a concentração ou número de moles.
	S6	☑☑	☑	☑☑	☒	☑☑	☑	Representação gráfica da evolução do sistema e intuitividade.	Pouca informação quantitativa. Poucas opções de condições.
	S7	☑☑	☑	☑☑	☒	☑☑	☑	Verificação da ocorrência simultânea da reacção nos dois sentidos através dos choques eficazes.	Poucos dados numéricos. Não existem pressupostos, que seriam úteis tendo em conta o tipo de recurso.
	S8	☑☑	☒	☑	☒	☑☑	☑	Informação sobre o que está a ocorrer e chamada de atenção para as zonas de "acção".	Pouca interactividade, não permitindo qualquer intervenção do utilizador.
	S9	☑☑	☑☑	☑	☑☑	☑☑	☒	Possibilidade de visualização do sistema antes e depois de estabelecido o equilíbrio e intuitividade.	Qualidade gráfica das "partículas" poderia ser bastante melhorada e envolver movimento.
	S10	☑☑	☑	☑	☒	☑☑	☑	Relação com a indústria química e relacionamento entre condições definidas e consequências.	Não apresentação de *K* e *Q*.
	S11	☑	☒	☑	☑	☑☑	☑	Visão simultânea macroscópica e gráfica.	Pouca interactividade, sem disponibilizar opções.
	S12	☑	☒	☑☑	☒	☑☑	☑☑	Visualização simultânea macroscópica e microscópica.	Não identificação de pressupostos.
	S13	☑☑	☒	☑	☒	☑☑	☑	Visualização simultânea macroscópica e microscópica.	Qualidade gráfica muito baixa e mistura de texto com imagens confusa.
	S14	☒	☑☑	☑☑	☑☑	☑	☑	Muitas opções para o utilizador. Simulação do equilíbrio a vários níveis.	Disposição complexa dos elementos no ecrã e a possibilidade de acesso limitada a *"download"*.

Tabela 4.1 - Comparação das simulações analisadas ao longo da secção.

4.4 Meios de apoio à utilização de simulações

Tal como já foi referido, a simulação, por si só, não responde a dúvidas que possam surgir aos alunos e nem mesmo a curiosidades dos mesmos. No entanto, a associação de informação complementar a uma simulação, a possibilidade de orientar a sua utilização e o seu enquadramento com outros recursos disponíveis, poderão tornar mais activa a participação dos alunos, bem como corresponder mais amplamente às suas incertezas e interrogações.

Nesta secção, será efectuada uma pequena exposição acerca de dois tipos de materiais que poderão constituir meios de apoio na aplicação de uma simulação computacional: os roteiros de exploração e as *WebQuests*.

Perante um programa educativo os alunos tendem a "clicar" desordenadamente, muitas vezes sem o rumo necessário e sem apelos à reflexão, que permitem a construção do conhecimento e cimentam a aprendizagem (Paiva e Costa, 2005).

Os roteiros constituem guias para a consulta de determinada aplicação, englobando diversas tarefas, como a resposta a questões, registo de dados e reflexões.

A palavra roteiro tem algum pendor behaviorista (Paiva e Costa, 2005). Contudo, sem negar as vantagens do construtivismo, já referidas nesta dissertação, os roteiros poderão ser úteis na orientação do aluno perante os "perigos dispersivos a que alguma obsessão de aprendizagem construída pode levar" (Paiva e Costa, 2005).

Paiva e Costa (2005) apresentam um conjunto de características gerais que os roteiros devem ou podem ter, as quais são transcritas em seguida:

- conseguir o justo equilíbrio entre a liberdade construtivista e a mínima orientação;
- misturar "dicas" de natureza operacional com outras reflexivas;
- incluir, principalmente para alunos mais novos, *print-screens* que ajudem na transição *software* educativo - roteiro de exploração;
- encorajar a discussão;
- ter complexidade crescente;
- ser em papel ou em formato digital;
- ser flexíveis, adaptando-se a vários perfis de alunos (ter várias perguntas opcionais e instruções "de salto", por exemplo);

- sugerir que os alunos acompanhem a exploração com registos pessoais, em papel ou no computador.

Certos aspectos poderão ser introduzidos para conferir ao roteiro um caracter mais construtivista, como: perguntas mais abertas no final, colocação de desafios e pesquisas adicionais na *Internet* relacionadas com o tema.

Deverá incluir registos por forma a que os alunos se detenham mais atentamente sobre os assuntos.

Vários roteiros de exploração para programas e simulações em Química podem ser consultados em http://www.mocho.pt/ (Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra, 1998-2005), mais especificamente no seguinte subdirectório deste portal: http://www.mocho.pt/Ensino/recursos/Roteiros_de_Exploracao/quimica/.

O programa "*Le Chat*" (Paiva *et al.*, 1998) inclui roteiros de exploração e também um editor de roteiros (Figura 4.26), sendo que resultados de testes envolvendo os mesmos, revelaram que os alunos que os usaram apresentaram melhores resultados que aqueles que não recorreram aos mesmos (Paiva e Costa, 2005).

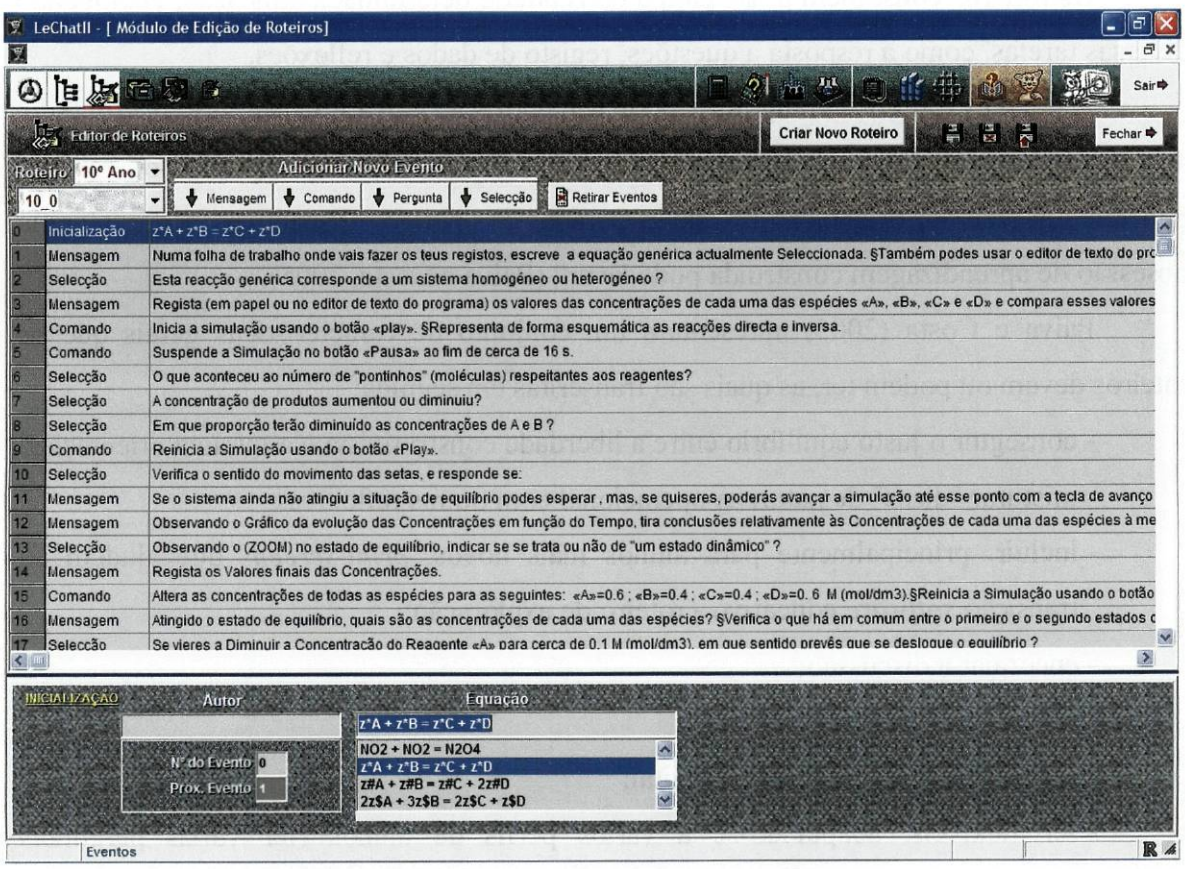


Figura 4.26- Editor de roteiros de exploração no "Le Chat".

As *WebQuests* são actividades de pesquisa orientada, onde parte ou toda a informação com que os alunos interagem, é proveniente de recursos disponíveis na *Internet*. Podem ser complementadas com videoconferência (Dodge, 1997).

O professor Bernie Dodge começou a desenvolver a estratégia *WebQuest* por volta de 1995, na Universidade de San Diego, para ajudar os professores a integrar o poder da *Web* no ensino (March, 1998). Dodge (1995) criou o *site* "*The WebQuest Page*", cujo endereço electrónico é http://webquest.org/. Nesta localização é possível aceder a uma grande variedade destes recursos.

Existem pelo menos dois tipos de *WebQuests*: a curto termo, cujo objectivo é a aquisição e integração de conhecimento e a longo termo, cujo objectivo é a extensão e refinamento do conhecimento (Dodge, 1997).

Com o objectivo de que o aluno utilize da melhor forma o seu tempo de pesquisa na *Internet*, tendo em mente uma tarefa direccionada, uma *WebQuest* deve ter pelo menos as seguintes partes (Dodge, 1997):

- uma introdução que identifica o tema e disponibiliza alguma informação introdutória;
- uma tarefa que é possível e interessante;
- um conjunto de fontes de informação necessárias para completar a tarefa;
- a descrição do processo pelo qual os estudantes deverão passar de modo a completarem a tarefa. Este deve ser composto por passos claramente definidos;
- alguma orientação acerca do modo como deverá ser organizada a informação adquirida;
- uma conclusão que recorde os estudantes sobre o essencial do que aprenderam e um possível encorajamento para estender a experiência a outros domínios.

Para além destes elementos de base, as *WebQuests* poderão constituir actividades de grupo, incluir elementos motivacionais (como colocar o estudante num determinado papel desafiador) e poderão ser interdisciplinares (Dodge, 1997).

5 Construção de uma simulação computacional para o ensino do Equilíbrio Químico

5.1 Design e construção de simulações

Antes de iniciar o desenvolvimento do protótipo, é necessário ter em conta algumas considerações associadas à construção de *software* educativo em geral e de simulações computacionais, em particular. Deste modo, incluem-se nesta secção informações originárias de diversas fontes, que se consideram relevantes no âmbito desta dissertação.

A produção de *software* educacional tem uma especificidade própria. Para o desenvolver é necessário compreender como as pessoas aprendem e transpor este entendimento para o programa (Santos, 1999). Depois, é necessário estabelecer a ponte com a engenharia de *software*, que é a área que se debruça sobre o modo como o *software* deverá ser construído.

"Um ciclo de vida clássico de desenvolvimento de *software* educacional envolve as seguintes fases:

1. Análise - fase em que analisamos qual é a melhor solução para o problema que o *software* educacional irá resolver, definindo o ambiente educacional inclusive;
2. Projecto - fase em que se define o plano de desenvolvimento do *software* educacional (especificação, design, diretrizes de interface). Nesta fase, é sempre conveniente usar algum modelo/método para suporte da modelação;
3. Codificação - escolha da plataforma de *hardware* e *software*, na qual o *software* educacional vai ser implementado e a implementação propriamente dita;
4. Avaliação - definição dos critérios e marcos de avaliação do processo de desenvolvimento e do produto;
5. Manutenção – implantação e controle das versões do *software*." (Santos, 1999).

De acordo com Pereira (1993) a construção de um bom programa de computador para fins educativos exige:

" - uma revisão teórica do conteúdo a tratar;
- uma reflexão sobre a metodologia a adoptar;

- o domínio das possibilidades do sistema informático de que se dispõe;
- a concepção de sequências metodológicas;
- a planificação de uma ilustração visual e sonora tão adequada quanto possível;
- a construção de um instrumento de avaliação do próprio programa;
- a tradução numa linguagem interactiva, isto é, que propicie um diálogo entre o utilizador e a máquina;
- a redacção de um manual tão simples quanto possível;
- a experimentação em situações concretas de sala de aula e consequentemente o refinamento do próprio programa." (Pereira, 1993).

Galvis (sem data) acrescenta que a um bom programa de *software* educativo estão associadas a pertinência (ser necessário), a relevância (ser coerente com outros elementos de aprendizagem) e a unicidade (aproveitamento das qualidades únicas do computador).

Em "A Sociedade da Informação na Escola" (1998), são apontadas algumas características que os programas devem possuir, em função da opinião dos professores. Segundo esta referência, os professores discutem a actualidade, qualidade e adequação do *software* educativo aos programas a leccionar. Afirmam ainda que o *software* deve ser:

- flexível, possibilitando múltiplas abordagens adequadas;
- atraente, reunindo qualidades técnicas, estéticas e conceptuais;
- surpreendente, criando situações inesperadas que despertem o entusiasmo;
- estimulante, induzindo a que se queira aprender mais.

No que se refere em particular às simulações computacionais, a sua construção "pressupõe, necessariamente, a existência de um modelo que lhe dá suporte e lhe confere significado" (Medeiros e Medeiros, 2002). O modelo subjacente é "pré-determinado, construído pelo pesquisador ou professor, ao qual o aluno não tem acesso, o que significa que este não tem condições de questioná-lo, discuti-lo ou modificá-lo" (Ribeiro e Greca, 2003). "Um modelo pode ser visto como um novo mundo construído para representar factos / eventos / objectos / processos que acontecem no nosso mundo ou num mundo imaginário. Os modelos podem ser de diversos tipos: dinâmicos, estáticos, quantitativos, qualitativos ..." (Sampaio, 1998).

Assim, os modelos são uma representação de estruturas, enquanto que a simulação infere um processo de iteração entre as estruturas que compõem o modelo com o objectivo de criar um comportamento (Steed, 1992 citado por Sampaio, 1998). "Por outras palavras as simulações focam resultados (saídas) gerados pela execução do modelo (ao qual o usuário não tem acesso)" (Sampaio, 1998).

Como foi já referido, "um sistema real é frequentemente muito complexo e as simulações que o descrevem são sempre baseadas em modelos que contêm, necessariamente, simplificações e aproximações da realidade" (Medeiros e Medeiros, 2002).

Com base numa revisão bibliográfica, Chieh e Sze (2000), apresentam os passos típicos na criação de uma simulação:

1. Definir o sistema e descrever as teorias que governam as suas alterações.
2. Determinar os parâmetros independentes que se pretende que os utilizadores possam variar.
3. Determinar as variáveis dependentes que são apresentadas aos utilizadores em resposta aos parâmetros introduzidos.
4. Desenvolver as aproximações matemáticas e algorítmicas para calcular e apresentar as alterações.
5. Decidir o método de interface computador-utilizador para avançar na simulação.
6. Testar, obter *feedback* e reformular.

Em seguida, apresenta-se um esquema, elaborado com base nas indicações das várias fontes consultadas, que identifica os vários elementos associados à construção de uma simulação, explicitando a forma como os mesmos estão relacionados.

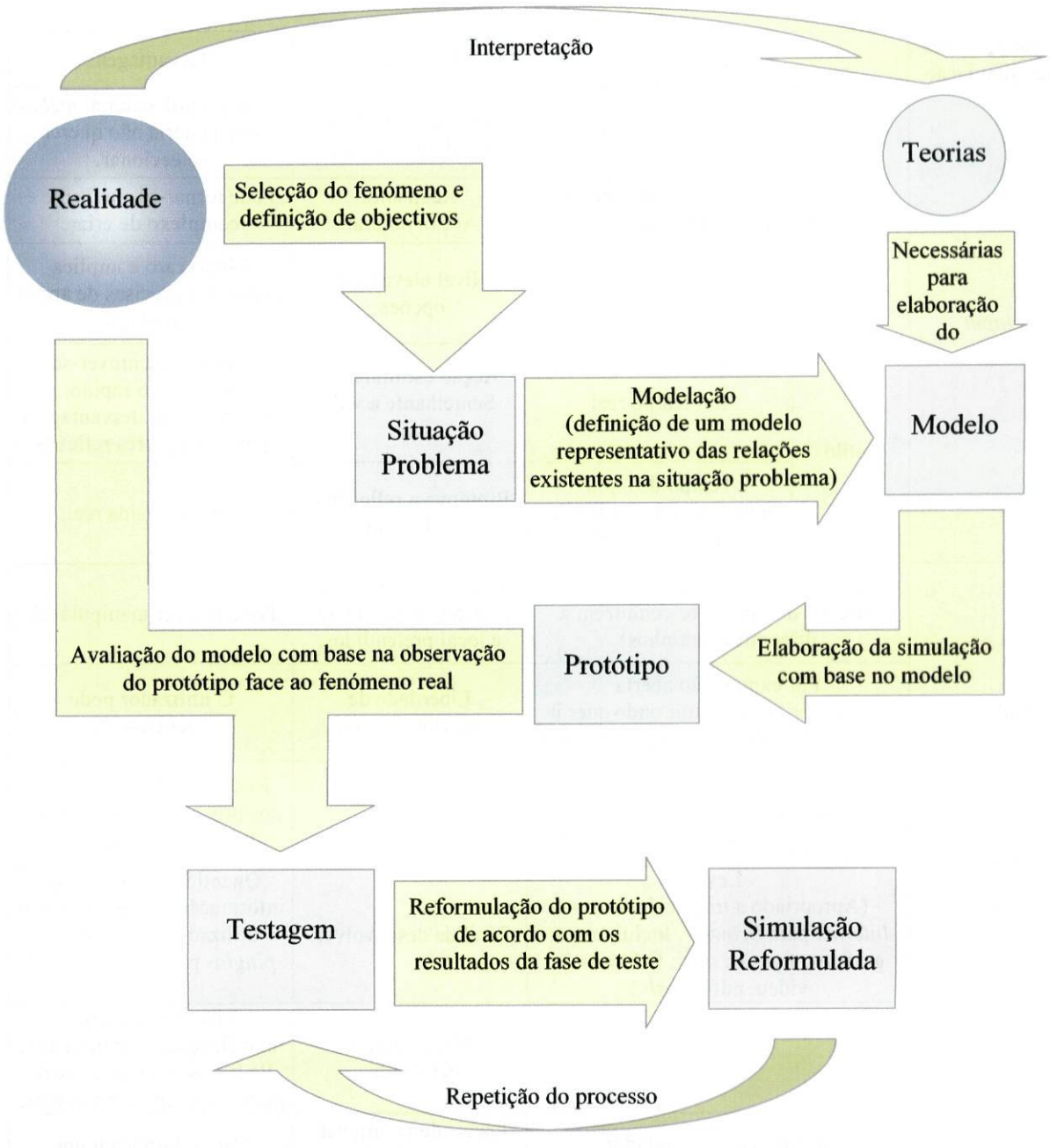


Figura 5.1- Esquema representativo das fases associadas à construção de uma simulação computacional.

Ultrapassando a identificação do processo de base associado à construção de uma simulação computacional, na literatura é também possível encontrar diversas indicações acerca do tipo de elementos concretos a utilizar num recurso simulacional. Tendo em conta que os utilizadores se expressam através do *input*, depois a simulação realiza cálculos e finalmente apresenta o *feedback* na forma do *output*, Aldrich (2003) classifica estes elementos em vários tipos e identifica as vantagens e desvantagens de cada um. A tabela seguinte resume as opiniões deste autor.

Componentes da Simulação	Categoria		Vantagens	Desvantagens
Input	Controlo	Escolha Múltipla	Simples de utilizar. Fácil de construir	Limita o utilizador a opções que poderia não querer seleccionar.
		Manipulação directa (como no fenómeno real)	Realismo. Acção natural.	Pode tornar-se confuso e é complexo de criar.
		Manipulação abstracta	Nível elevado de opções.	Muito caro e implica instruções precisas de apoio à simulação.
	Estilo	Em tempo real	Acção estimulante. Semelhante à vida real.	Caro. Pode mover-se demasiado rápido, colocando em desvantagem quem tem piores reflexos.
		Tempo de *input* indeterminado (utilizador inicia a acção)	Promove a reflexão e raciocínio.	Difere da vida real.
Cálculos	Em árvore (opções do utilizador conduzem a diferentes caminhos)		O conteúdo pode ser colocado no momento e local pretendidos.	Pode parecer manipulável.
	Por exploração aberta (utilizador pode decidir onde quer ir primeiro, se pretende voltar atrás, etc)		Liberdade de movimentação.	O utilizador pode "perder-se".
	Paralelos (vários cálculos e regras que se interligam e influenciam mutuamente)		Baseado na descoberta.	Requer muita capacidade dos processadores. Pode ser de difícil compreensão.
Output	Leve (Apropriado a transferência por *Internet* para *Browser*. Inclui textos; gráficos; figuras; sons; ficheiros de vídeo, pdf e *flash*)		Fácil de desenvolver.	Quantidade limitada de informação. Necessita que o utilizador tenha alguns *plugins* para que possa ser usado.
	Vídeo		Real, sério e detalhado.	Efectuar pequenas modificações é complicado. Poder ser demasiado real, para se extrapolarem regras.
	Gráficos de computador (envolvendo animação de pessoas, objectos e acontecimentos)		Fáceis de manipular. Desenvolvem a criatividade do utilizador.	Caros. Implicam um trabalho complexo de desenvolvimento.

Tabela 5.1- Diferentes categorias de input, cálculos e output associadas a uma simulação.

Aldrich (2004) identifica ainda seis critérios associados à elaboração de simulações computacionais, defendendo que os mesmos deverão ser harmoniosamente combinados no sentido de produzir recursos mais efectivos. O esquema seguinte, relaciona os seis tipos de critérios em questão, sendo três deles correspondentes ao conteúdo a incluir nas simulações e os outros três aos elementos que constituem as mesmas.

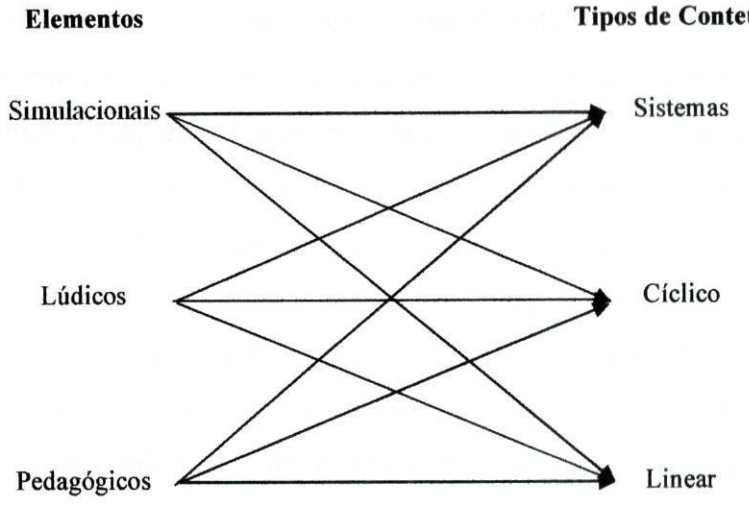


Figura 5.2 - Seis critérios de uma simulação educacional Adaptado de: Aldrich, 2004

O conteúdo linear está presente quando os aprendizes são confrontados com sequências inevitáveis. O tipo de conteúdo relacionado com os sistemas refere-se a situações onde os alunos são expostos a relações complexas e ao impacto da selecção de opções. O conteúdo cíclico está associado a acções que podem ser infinitamente combinadas para criar determinado resultado (Aldrich, 2004).

No que se refere aos elementos presentes na simulação verifica-se que os simulacionais são os que estão associados à modelação do fenómeno em causa. Exemplos deste tipo de elementos são os gráficos, a interface e o *feedback* perante uma decisão (mostrando a consequência natural de tal opção). De acordo com o autor, um excesso deste tipo de elementos, sem a presença dos dois seguintes, poderá tornar a simulação muito tediosa e assim uma experiência frustrante (Aldrich, 2004).

Os elementos lúdicos referem-se a situações de jogo. Estes, aumentam a diversão na experiência pedagógica. Contudo, não deverão ser demasiados, uma vez que existe o risco de distracção do aluno do objectivo didáctico da simulação. Elementos deste tipo incluem: situações de competição, colocação do aluno no papel de herói ou modelo de comportamento e criação de ordem a partir do caos (Aldrich, 2004).

Finalmente, os elementos pedagógicos correspondem ao que se pretende aprender com a simulação e garantem que o tempo dos estudantes é gasto apropriadamente. Entre este tipo de elementos encontram-se: informação, avisar o aluno sobre o que ocorre, fornecimento de sugestões, visualização de relações e momentos de reflexão forçados (Aldrich, 2004).

Ribeiro e Greca (2003) classificam as simulações computacionais em conceituais ou operacionais, de acordo com o tipo de situação que simulam. "As primeiras apresentam princípios, conceitos e factos relacionados ao(s) evento(s) simulado(s), como a simulação da estruturação de uma molécula, da mudança de temperatura de determinada substância ou da alteração da pressão exercida sobre alguma amostra. As últimas incluem sequências de operações e procedimentos que podem ser aplicados ao(s) sistema(s) simulado(s), como por exemplo, as simulações pré-laboratoriais ou laboratoriais propriamente ditas, que permitem que o aluno exercite a execução correcta dos procedimentos num laboratório, como simular a esterilização e manuseio de equipamentos" (Ribeiro e Greca, 2003).

As simulações podem também ser classificadas em diversas categorias gerais baseadas no grau de interactividade entre o aprendiz e o computador (Gaddis, 2000 citado por Medeiros e Medeiros, 2002). Tal interactividade, consiste no facto do programa ser capaz de fornecer não apenas uma animação isolada de um fenómeno, mas uma vasta gama de animações alternativas, seleccionadas através do *input* de parâmetros pelo estudante (Medeiros e Medeiros, 2002). Assim, certas simulações constituem apenas simples sequências de imagens, enquanto outras englobam uma vasta gama de tecnologias, desde o vídeo à realidade virtual (Medeiros e Medeiros, 2002).

De facto, os instrumentos criados com base nas TIC podem ter diferentes níveis de interactividade. Rhodes e Azbell citados por Sims (1997), por sua vez citado por Pinto (2002) identificaram três níveis de interactividade relacionados, sobretudo, com o controlo e o *feedback*:

a) reactiva - baixo nível de actividade do sujeito sobre os conteúdos, usando apenas os controlos de navegação e *feedback* da solução;
b) co-activa - a solução interactiva permite o controlo sobre as sequências ou sobre os mapas, mas não sobre o conteúdo;
c) proactiva - o utilizador controla as estruturas e os conteúdos da solução em apreço.

A interface é um factor muito importante no que respeita à interactividade, dado que é a componente do programa que representa a forma como o sujeito interage com o *software* (Pinto, 2002). "Quanto mais simples e padronizada for a interface, mais simples e eficaz é a comunicação do sujeito com a programação" (Pinto, 2002). Importante na

interface é a amigabilidade e intuitividade. "A interactividade é alta na medida em que se utilizam metáforas compreensíveis por qualquer sujeito nos ambientes: *desktop*; ficheiros; pastas; botões; arquivos; etc. Quanto maior for a capacidade de uma interface criar a ilusão de uma acção directa sobre a máquina, melhor é essa interface e maior o grau de interactividade conseguido" (Pinto, 2002).

Os aspectos que têm vindo a ser focados, relacionados com o modo de construção de *software* educativo, constituem, muitas das vezes, parâmetros de avaliação na fase de testagem dos protótipos desenvolvidos.

Recordando que as simulações podem e devem estar disponíveis *on-line* e correr universalmente num *browser*, é possível aplicar alguns dos critérios associados à construção de *sites* na execução das simulações.

Actualmente, um termo bastante utilizado, associado à avaliação de *Web sites,* é a usabilidade. De acordo com a ISO (*Internacional Standard Organization* / Organização Internacional de Normas), a usabilidade significa a forma como os utilizadores realizam determinadas tarefas eficientemente, efectivamente e satisfatoriamente (Alves e Pires, 2003). Jacob Nielsen é um dos grandes defensores da usabilidade, afirmando que é possível conciliar uma interface graficamente atractiva com a funcionalidade (Alves e Pires, 2003).

Este e outros autores indicam uma série de regras que deverão ser seguidas no sentido de aumentar a usabilidade de um determinado *Web site*. Em seguida, são apresentados alguns conselhos sobre usabilidade fornecidos por Alves e Pires (2003):

- Usar etiquetas para todas as imagens especialmente as de navegação;
- Usar texto negro em fundo branco sempre que possível para uma legibilidade maior;
- Usar cores de fundo planas ou com texturas mas que sejam extremamente subtis;
- Assegurar que o texto se encontra numa cor que se possa imprimir (não branco);
- Colocar um menu de navegação numa localização consistente em cada página do *site*;
- Usar localizações familiares para as barras de navegação;
- Usar um *design* e resolução adequadas para que não seja necessário o *scroll* horizontal;
- Evitar que o utilizador tenha de utilizar o *scroll* vertical para encontrar informação importante como botões e *links* de navegação;
- Evitar mostrar texto estático em azul ou sublinhado;

- Evitar usar o negrito ou maiúsculas para texto longo;
- Evitar deixar espaços em branco muito longos - a leitura torna-se mais difícil;
- Procurar alinhar a maior parte do texto à esquerda.

De acordo com Jacob Nielsen (1990) citado por Alves e Pires (2003), os 10 principais erros que se podem encontrar num *site* são os seguintes:

1. Uso de *frames*;
2. Tecnologia de ponta (dado que muitos utilizadores poderão não a ter);
3. Movimento de texto e animações em *loop* (promovem a distracção do utilizador);
4. URL's (*Uniform Resourse Locator* / Localizador Uniforme de Recursos) complexas (quando é necessário escrever podem ser desencorajantes);
5. Páginas órfãs (sem ligação à *Homepage*);
6. Páginas com barras de *scroll*;
7. Falta de suporte de navegação;
8. Utilização de cores não *standard* para os *links*;
9. Informação desactualizada;
10. Tempo de *download* elevado.

Saliente-se, contudo, que a *Internet* e um *browser* como o *Internet Explorer*, constituem apenas a forma de divulgação e apresentação da uma simulação como a que está em questão neste trabalho. Assim sendo, alguns dos conselhos associados à usabilidade, pensados para *Web sites* genéricos, poderão não ter relevância e até validade de acordo com a simulação específica a desenvolver.

Convém ainda referir que não obstante às regras e sequências formais propostas para o desenvolvimento de simulações computacionais educativas é possível seguir um caminho mais "heterodoxo", onde existe intuição e dialéctica entre a execução simulacional e a reflexão própria do grupo de trabalho que está a construir o protótipo. A ortodoxia dos "passos" e etapas não tem, pois, necessariamente que ser seguida. Alguns dos critérios e esquemas apresentados podem usar-se como listas de verificação e de robustecimento do produto em desenvolvimento. A orientação seguida na construção do protótipo deste trabalho aproxima-se desta perspectiva: algo mais intuitivo (sem ser dispersivo) e menos formal (sem ser indisciplinado).

5.2 Definição dos objectivos da simulação a conceber

Dada a disponibilidade de materiais para o ensino do Equilíbrio Químico, verificada em secções anteriores, a construção de novos recursos, não poderia ter por princípio outro objectivo que não fosse o de melhorar aspectos menos trabalhados nos mesmos. De outra forma, não se compreenderia construir apenas mais um recurso, para acrescentar um exemplo, em tudo semelhante às simulações já existentes.

Assim, parte-se para a construção desta simulação com o objectivo central de elaborar um material original para o ensino de Equilíbrio Químico, fazendo uso do que existe de melhor nos recursos deste tipo já existentes *on-line* e introduzindo inovações e melhoramentos em relação a lacunas existentes ou a aspectos que, aparentemente, estão menos bem conseguidos.

Depois de estudado cientificamente o problema da adição de gases inertes ao equilíbrio na primeira parte desta dissertação, a solução do mesmo, leva à possibilidade de introduzir uma inovação em relação a qualquer outro recurso actualmente existente. Nesta sequência de ideias, pretende-se inserir um melhoramento, através da representação de uma visão mais realista do sistema, com base na temática da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico. Verifica-se a total originalidade deste aspecto, até porque, mesmo a possibilidade de verificar o efeito de factores que não sejam a pressão, temperatura ou quantidade de reagentes e produtos, não existe em nenhuma das simulações analisadas.

Contudo, não se justificaria criar uma simulação unicamente para abordagem da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico, uma vez que tal situação assume muito mais relevância científica quando englobada na verificação do efeito dos vários factores que perturbam o equilíbrio.

Deste modo, com a pretensão de construir um recurso com maior abrangência que a maioria dos existentes, a simulação procurará englobar o estabelecimento, perturbação e restabelecimento do equilíbrio, quer no que respeita ao tratamento quantitativo, quer nos aspectos qualitativos.

O recurso a construir será projectado fundamentalmente com base na bagagem adquirida na análise das limitações e pontos fortes dos recursos actualmente disponíveis, nas considerações sobre *software* educativo e simulações computacionais expostas na secção anterior e nas teorias científicas associadas ao Equilíbrio Químico descritas no capítulo três.

Nesta sequência de ideias, pretende-se construir um protótipo de uma simulação sobre Equilíbrio Químico para o ensino, tendo por base os seguintes objectivos:

1. Demonstrar quantitativamente as alterações que ocorrem no sistema, desde a definição das condições iniciais até ao estabelecimento do equilíbrio, bem como variações resultantes de perturbações impostas, nomeadamente:
   1.1 Permitir a comparação entre os valores da constante de equilíbrio e do quociente da reacção ao longo do tempo, por forma a relacionar com o sentido de deslocamento do equilíbrio;
   1.2 Acompanhamento, ao longo do tempo, da variação da concentração das espécies reagentes, tendo em vista a compreensão do modo como esta variação se processa até ao equilíbrio ser estabelecido;
   1.3 Verificação das condições restantes que caracterizam o sistema como a temperatura, pressão e quantidade de gás inerte.

2. Identificar o estado de evolução do sistema em termos qualitativos:
   2.1 Disponibilizando informação sobre o sentido de deslocamento do equilíbrio ou o estado de equilíbrio;
   2.2 Informando sobre a idealidade do sistema e distinguindo, por meio da equação da constante de equilíbrio, sistemas ideais de sistemas reais.

3. Proporcionar uma representação microscópica do sistema capaz de:
   3.1 Dar uma noção ao aluno das condições em que o sistema é real ou ideal e de que forma esse aspecto é notório na representação microscópica;
   3.2 Permitir concluir se o sistema está a evoluir no sentido de formação de produtos ou de formação de reagentes;
   3.3 Ser capaz de ilustrar que, independentemente dos dados quantitativos não variarem no equilíbrio, o sistema não "pára" a nível molecular.

4. Demonstrar que a influência de gases inertes no Equilíbrio Químico depende da idealidade do sistema e que, portanto, pode existir um efeito sobre o equilíbrio em determinadas condições.

5. Demostrar a importância da temática do Equilíbrio Químico para o quotidiano e a sua relação com a tecnologia, nomeadamente, através da alusão à produção industrial e de informação complementar sobre a importância dos sistemas tratados na simulação.

6. Estabelecer uma relação entre microscópico e macroscópico, por meio de analogias relacionadas com ambas as representações.

7. Criar um recurso com interactividade e envolvimento do aluno através:
   7.1 Da disponibilização de opções que determinem os resultados obtidos na simulação, ou seja, permitam ao utilizador, não só avançar na simulação, mas definir as condições em que se processa o equilíbrio e as perturbações a impor.
   7.2 Do desenvolvimento da capacidade de análise e concentração do aluno, incentivando ao seu maior envolvimento na simulação com a obrigatoriedade de prever o que irá acontecer quando efectua alterações na simulação.

8. Incluir o factor motivacional:
   8.1 Através do recurso à perspectiva CTS (acima referido);
   8.2 Colocando o aluno num papel desafiante de ser capaz de controlar a produtividade industrial.

9. Incluir informação complementar dentro da simulação, bem como ligações úteis a outros recursos sobre Equilíbrio Químico, minimizando uma das limitações das simulações computacionais.

10. Explicitar as limitações e pressupostos associados à construção da simulação por forma a impedir uma identificação errada entre simulado e real, sendo este um factor pouco considerado nos recursos já existentes.

5.3 Separação do essencial do acessório em função dos objectivos traçados

Depois de definidos os objectivos, torna-se essencial para o desenvolvimento do protótipo desprezar alguns aspectos menores referentes a esta temática, isto é, que não se tornam essenciais para a função desta simulação e que a serem considerados complicariam o processo de construção a tal ponto, que poderiam inviabilizar a sua conclusão em tempo útil. Estes aspectos serão retomados em processos ulteriores de planificação de nova versão do protótipo (sub-secção 5.9.6).

Um primeiro aspecto a considerar é o sistema reaccional a usar no protótipo. Nesta primeira fase, será mais importante utilizar um sistema que permita o tratamento da forma mais simples possível da questão da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico, como é o caso da reacção de deslocamento gás-água (utilizada no tratamento matemático do Capítulo 3). Na primeira versão do protótipo, a utilização de vários sistemas está posta de parte. Considera--se mais importante colocar todas as funcionalidades a operar com uma única reacção e se isso se verificar possível e lhe forem reconhecidas potencialidades, avançar para a introdução de novos sistemas.

No que respeita à adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico, pretende-se mostrar que existe um efeito em sistemas reais, por oposição ao que acontece em sistemas ideais. Deste modo, será utilizado como gás inerte a adicionar aquele que revela efeitos mais pronunciados: o xénon. Nesta fase, considera-se acessório mostrar as variações produzidas por outros gases, dado que mais do que estabelecer comparações que levantariam outras questões aos utilizadores, podendo confundir e complicar mais esta temática, pretende-se apenas dar a conhecer o efeito.

Como o sistema reaccional escolhido para simular é gasoso, sem variação do número de moles entre regentes e produtos, K_c tem o mesmo valor que K_p. Assim, a presença de K_c é pouco relevante e obrigaria a acrescer a quantidade de informação a aparecer no ecrã, prejudicando a intuitividade do recurso construído. Deste modo, optou-se por não o incluir no protótipo, ficando a sua disponibilização para situações futuras, de sistemas não gasosos.

Relativamente ao factor cinético, que está intimamente relacionado com o Equilíbrio Químico, verifica-se que seria muito complexo simular o sistema, de forma rigorosa, envolvendo simultaneamente cinética e equilíbrio. A evolução cinética em função do mecanismo reaccional não é, contudo, essencial para a compreensão que se pretende do equilíbrio e assim será considerada acessória, não intervindo nesta fase do protótipo. Acresce que, neste caso, como está a ser considerado um único sistema reaccional não existe o risco de se estabelecerem comparações erradas entre velocidades de diferentes reacções. As únicas considerações de caracter cinético a incluir na simulação serão referentes à agitação molecular em função da temperatura. A adição de catalisador também não será introduzida na primeira versão da simulação, embora seja interessante e se preveja a sua inclusão a longo prazo, em versões apuradas deste recurso.

Outros aspectos do Equilíbrio Químico, particulares de certas reacções, não serão também preocupações do protótipo, como é o caso da variação de cor. Isto, porque os sistemas em que tal ocorre, seriam difíceis de tratar quantitativamente, especialmente no que se refere à questão da adição de gás inerte.

As condições de perturbação do sistema serão apenas as mais comuns, não havendo lugar à variação de factores em sistema aberto, como alterações de quantidades de reagentes e produtos a pressão constante e volume variável, ou adição de gás inerte nas mesmas condições. Ficam assim em análise, apenas os casos de variação de temperatura, pressão e adição de reagentes e produtos mais comuns e previstos no princípio de Le Chatelier. A adição de gás inerte será efectuada a temperatura e volume constantes.

5.4 Definição da situação problema

De acordo com os objectivos traçados é possível definir a situação problema, ou seja qual a questão a representar por meio de um modelo.

Mais do que construir um único modelo capaz de simular um determinado aspecto, neste caso, a situação problema com que nos deparamos implica estruturar um conjunto de modelos relacionados entre si e cuja junção seja capaz simular o fenómeno do Equilíbrio Químico, para a reacção de deslocamento gás-água, a vários níveis:

a) quantificar a evolução e estado do sistema, apresentando os resultados de cálculos avançados em Equilíbrio Químico, nomeadamente envolvendo expressões de sistemas reais, partindo de condições iniciais manipuláveis;
b) proporcionar informação qualitativa, intuitiva, sobre a evolução e estado do sistema;
c) representar microscopicamente o sistema, por meio de uma analogia ilustrativa das variações de composição e movimento molecular;
d) associação com o processo industrial através de uma analogia simbólica.

5.5 Modelo representativo das relações existentes na situação problema e conversão do mesmo numa forma passível de simular

Todos os níveis associados ao fenómeno do Equilíbrio Químico, abrangidos pela situação problema, dispõem de um modelo científico que os descreve. Nesta secção, pretende-se explicitar esses modelos e proceder a simplificações ou modificações dos mesmos, que se verifiquem necessárias para os converter numa forma passível de simular.

O primeiro modelo a ser delineado respeita aos aspectos quantitativos, uma vez que todos os outros dependem da descrição matemática associada ao mesmo.

O modelo científico que serve de base à descrição quantitativa do Equilíbrio Químico foi objecto do Capítulo 3 e mais especificamente da secção 3.3, para o caso da adição de gases inertes. Nesta fase, é necessário associar as diversas variáveis e organizar o uso das expressões matemáticas de forma a definir um modelo que quantifique o sistema ao longo do tempo e uma vez que se objectiva interactividade, proporcione opções ao utilizador. Pretende-se o reconhecimento de valores introduzidos, o tratamento dos mesmos e o fornecimento de resultados numéricos (em actualização permanente).

Nesta sequência de ideias, a primeira fase envolvida é a selecção das condições por parte do utilizador. As condições a definir são: a temperatura, a pressão de gás inerte, as pressões parciais de reagentes e produtos e a pressão total/volume do sistema.

Acontece que ao variar a pressão total por acção do volume se está a variar a possível pressão de gás inerte já introduzida no sistema. Tal facto, complica o processo de verificação do efeito da adição de determinada quantidade de gás inerte ao equilíbrio. Por outro lado, a possibilidade de adicionar qualquer quantidade de gás inerte, que seria ainda posteriormente alterada em função de variações de volume, tornaria bastante complexa a simulação, até mesmo em termos de representação microscópica (outro dos níveis a simular, que será focado em seguida). Para contornar este problema, a opção escolhida será a de não permitir variações de volume quando já se verifica a adição de uma determinada quantidade de gás inerte.

As pressões de gás inerte a adicionar ao sistema serão valores discretos, seleccionados de forma a proporcionar situações dentro e fora da idealidade. O sistema deixa de ser ideal quando o valor de Q_ϕ difere da unidade. Utilizando 1 bar, 10 bar e 100 bar para quantidades de gás inerte possíveis de adicionar, verifica-se que para o primeiro

valor o sistema é ideal e nos dois seguintes o sistema tem já um comportamento real, sendo que no penúltimo o valor de Q_ϕ varia na casa da centésima e no último varia na casa da décima.

Do mesmo modo, em relação às pressões parciais, a hipótese de introduzir quaisquer valores e proporções complicaria muito a dedução efectuada na secção 3.3. Como se verificou nessa fase, os valores semelhantes das pressões de ambos os reagentes e de ambos os produtos permitiram simplificar a equação de cálculo de Q_ϕ.

Assim, a nível da selecção de condições iniciais, a secção referente aos reagentes e produtos terá a finalidade de demonstrar um aspecto muitas vezes ignorado no ensino do Equilíbrio Químico: o estado de equilíbrio ser igualmente atingido quer partindo dos reagentes, quer iniciando pelos produtos.

A secção de definição de pressão/volume será utilizada para a definição das quantidades iniciais que, embora iguais para ambos os reagentes (ou produtos), poderão ser superiores ou inferiores de acordo com um maior ou menor volume definido.

Serão utilizadas pressões relativamente baixas de reagentes e produtos: 0,5 bar, 0,625 bar ou 0,70 bar. Estas quantidades foram escolhidas tendo em conta que se pretende que o sistema seja considerado real ou ideal apenas em função do factor gás inerte.

Para não complicar o processo de simulação e mesmo a interpretação, o volume não chega sequer a necessitar de ser definido, sendo apenas explicitado que um maior volume conduz a uma menor pressão total. Esta é apresentada e calculada através da soma de todas as pressões parciais.

De acordo com o acima referido existem motivos para que a introdução de valores seja discreta com possibilidades limitadas para as variáveis focadas. A temperatura não é uma excepção, uma vez que os valores de segundo coeficiente virial, constante de equilíbrio, Q_ϕ, entre outros, variam com a mesma. No que se refere concretamente aos valores de segundo coeficiente virial, seria necessário utilizar uma fórmula diferente para cada um dos valores individuais e cruzados que permitisse o seu cálculo pela simulação às várias temperaturas, implicando uma complexidade ainda mais elevada para o protótipo.

Ao definir apenas três temperaturas, os dados já calculados por outros programas para estes valores discretos podem ser incluídos na base da simulação e assim simplificar o processo de programação.

Numa fase de protótipo, não nos parece crucial a possibilidade de introduzir valores numa escala contínua. Possivelmente, sendo a simulação para o ensino, nunca tal interessará. Acreditamos que proporcionar demasiada liberdade poderá levar à dispersão do aluno, que dificilmente experimentará todas as possibilidades de resultados que a simulação lhe coloca ao dispor.

Os valores possíveis para a temperatura serão 600, 700 e 800 K. A escolha recaiu sobre os mesmos, visto que a menos de 600 K, como já foi referido, a pressões elevadas a água poderia já não se encontrar no estado gasoso. Os intervalos são minimamente espaçados para permitir a identificação intuitiva de diferenças no comportamento do sistema.

Passada a fase inicial de definição das condições, algumas outras considerações são necessárias para colocar o modelo numa forma passível de introduzir no programa a utilizar.

Relativamente à evolução do sistema, como foi visto na secção 3.3, o cálculo das pressões de equilíbrio é dado de imediato a partir do valor de x (variação nas pressões parciais). Assim, é necessário introduzir no modelo um elemento que possibilite a aproximação quantitativa progressiva para os valores de equilíbrio, dado que este é um dos aspectos que se pretende simular. O método para concretizar este objectivo será programar o acréscimo de pequenas fracções de x às composições, repetindo sucessivamente o processo até ser atingido o equilíbrio.

Passada a fase estabelecimento do equilíbrio, o utilizador volta a ter um papel a dizer no que respeita à perturbação do sistema. Para a temperatura, gás inerte e pressão/volume pode manter-se o mesmo tipo de actuação efectuada perante a definição das condições iniciais, ou seja, o utilizador pode fazer alterações variando as opções em relação aos valores utilizados inicialmente. Já no que se refere a reagentes/produtos, o que se pretende agora é dar a possibilidade de adicionar e remover reagentes ou produtos ao equilíbrio estabelecido. Para tal, mais uma vez, há que ter em consideração alguns aspectos: não dar a possibilidade de remover quantidades superiores às existentes no sistema; não permitir remoções sucessivas, que poderiam conduzir ao ilógico

esvaziamento do reactor e impedir adições de espécies reagentes que impliquem a passagem do sistema a real devido a este factor (impossibilitando a opção de verificar tal facto apenas em função do gás inerte). Assim, serão fornecidas opções discretas de adição e remoção numa primeira perturbação e em perturbações seguintes apenas remoção ou adição, de acordo com o efectuado inicialmente.

Na Figura 5.3, é apresentada a esquematização do modelo englobando os dados usados externamente, dados a colocar na base do sistema, os cálculos intermédios, os valores a escolher e os resultados a apresentar, bem como todas as expressões matemáticas que serão necessárias. O esquema indica ainda a metodologia a seguir para proporcionar uma evolução progressiva do quociente da reacção e das pressões parciais para os valores do equilíbrio.

Da forma como o modelo está estruturado, o único caso em que se pretende que os alunos verifiquem as diferenças do sistema real para o sistema ideal é através da introdução de gás inerte. Contudo, sabemos que Wisniak (2000) demonstrou resultados também para variações de pressão e temperatura em sistemas reais. No que respeita à pressão, a impossibilidade de proceder a variações de volume e adição de gás inerte em simultâneo, impede a influência da pressão paralelamente à do gás inerte no sistema real. Esta variação poderia ser significativa nesta reacção, uma vez que na mesma não existe variação de número de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos e assim pequenas alterações em Q_ϕ podem ser determinantes. Para o caso da temperatura, da forma como está estruturada a simulação não existe esta separação de efeitos. No entanto, como não estamos perante uma reacção atérmica, a variação sobre Q_p é, como já se viu na secção 3.3, e referiu Wisniak (2000) muito mais notória, sendo assim desprezável o efeito sobre Q_ϕ.

No que respeita ao modelo para representar qualitativamente a evolução do sistema, a designação habitualmente utilizada é "deslocamento do equilíbrio no sentido directo" e "deslocamento do equilíbrio no sentido inverso". Esta será a informação textual a colocar no protótipo. Para averiguar o estado de evolução do sistema, a simulação terá de recorrer ao modelo quantitativo e verificar se $Q > K$ ou $K > Q$, como condição para determinar a informação a apresentar. Pretende-se ainda usar uma analogia com setas, identificando o sentido de deslocamento do equilíbrio e o próprio estado de equilíbrio.

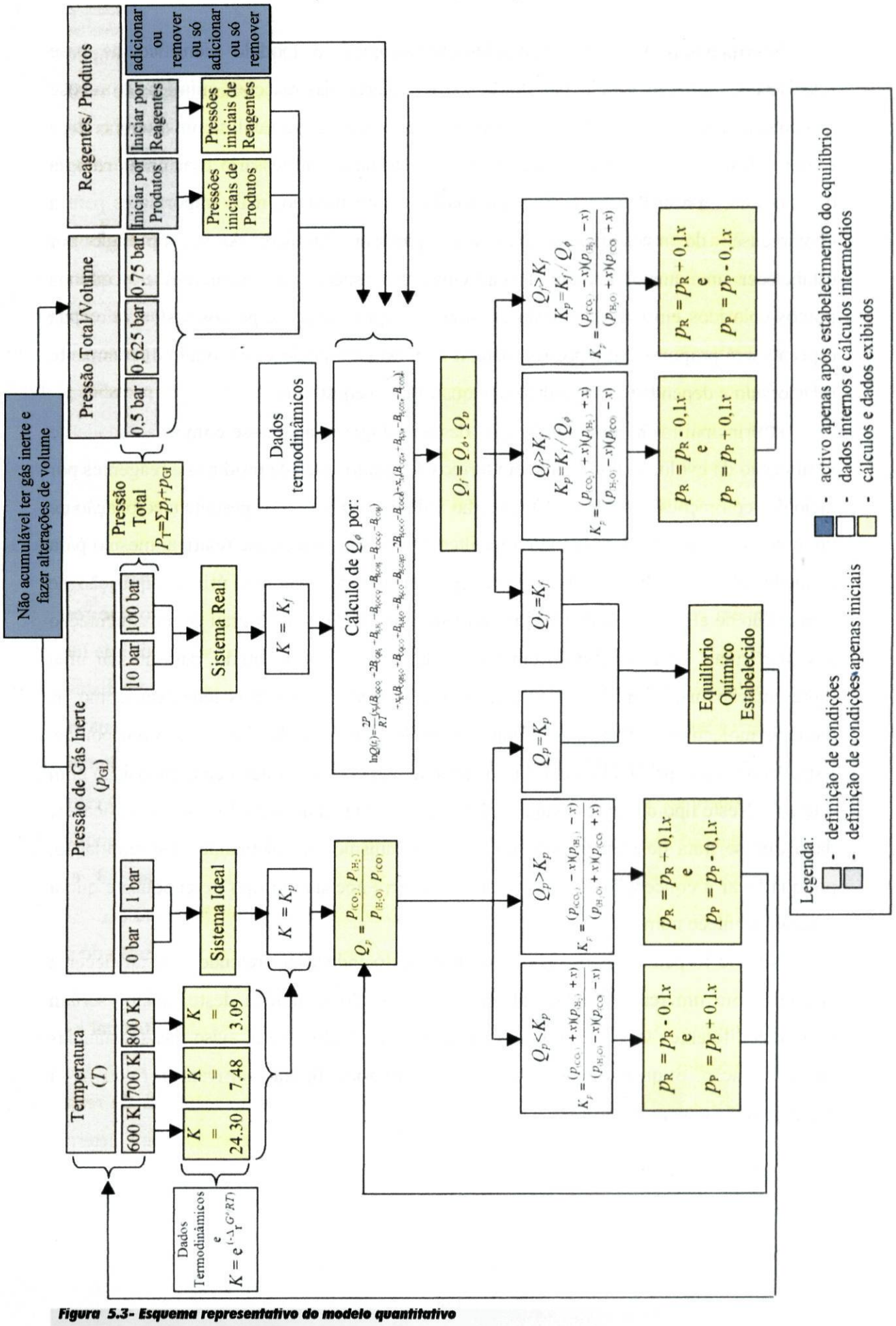


Figura 5.3- Esquema representativo do modelo quantitativo

No que respeita à representação microscópica, o modelo científico de base relaciona-se com a teoria cinética dos gases, explicação das reacções químicas com base na ocorrência de choques eficazes, aumento da agitação das partículas com a temperatura e outros factores já descritos no Capítulo 3. Nesta fase, é necessário usar uma analogia que permita reproduzir os aspectos associados a este modelo, mais importantes para a compreensão do nível microscópico do Equilíbrio Químico. Assim, optou-se por estabelecer uma analogia entre as partículas das espécies intervenientes e pequenos pontos coloridos em movimentação constante. A quantidade de pontos visíveis de cada espécie, será proporcional à pressão parcial da mesma, estando este modelo directamente relacionado e dependente do modelo que quantifica o equilíbrio.

A principal razão para a utilização desta analogia relaciona-se com a facilidade de verificação da evolução do sistema em termos de quantidades de produtos e reagentes por meio das colorações dos pontos. O tamanho reduzido dos mesmos permite a colocação de um número elevado, possibilitando uma alteração na sua quantidade relativa, mesmo para pequenas alterações ao equilíbrio. Esta representação será também útil na aquisição de uma noção de algumas das diferenças entre sistema ideal e real. O grau de movimentação das "partículas" será modificado em função da temperatura. Contudo, para utilizar uma representação mais familiar, que permita a associação com outras temáticas como os modelos moleculares, planifica-se uma espécie de ampliação da visualização por pontos. Esta, seria apenas possível no equilíbrio, em que não ocorre variação da composição com o tempo. Neste tipo de representação, não seria simulada a questão dos choques eficazes, dado que se trata de uma reacção com um mecanismo não elementar. Tal simulação, poderia levar à concepção alternativa de que ocorre apenas um tipo de choques e que a reacção acontece num único passo.

No que respeita à associação com o processo industrial pretende-se estabelecer a analogia com um reactor industrial. Na representação simbólica deste reactor seriam indicadas diferentes variações em termos de pressão, temperatura, aviso das substâncias em introdução e quando restabelecido o equilíbrio, figuras cativantes relativas à produtividade e lucro do processo.

A determinação da produtividade será efectuada considerando apenas a quantidade produtos (no caso do sistema partir dos reagentes) ou a quantidade reagentes obtida (no caso de se partir dos produtos). Esta, não entrará em linha de conta com o factor cinético e outras determinações que poderiam influenciar, dado que, como referido na secção 5.3, para esta primeira fase, tais factores não foram considerados.

A produtividade surge como um desafio para o utilizador que deverá prever o efeito do conjunto de condições seleccionadas. No caso particular da reacção de deslocamento gás-água, o volume a utilizar é indiferente para as proporções reagentes/produtos obtidas. Deste modo, a temperatura e a adição de gás inerte são os factores a ponderar para a obtenção de uma maior produção.

5.6 Esquematização do modelo de base para o protótipo

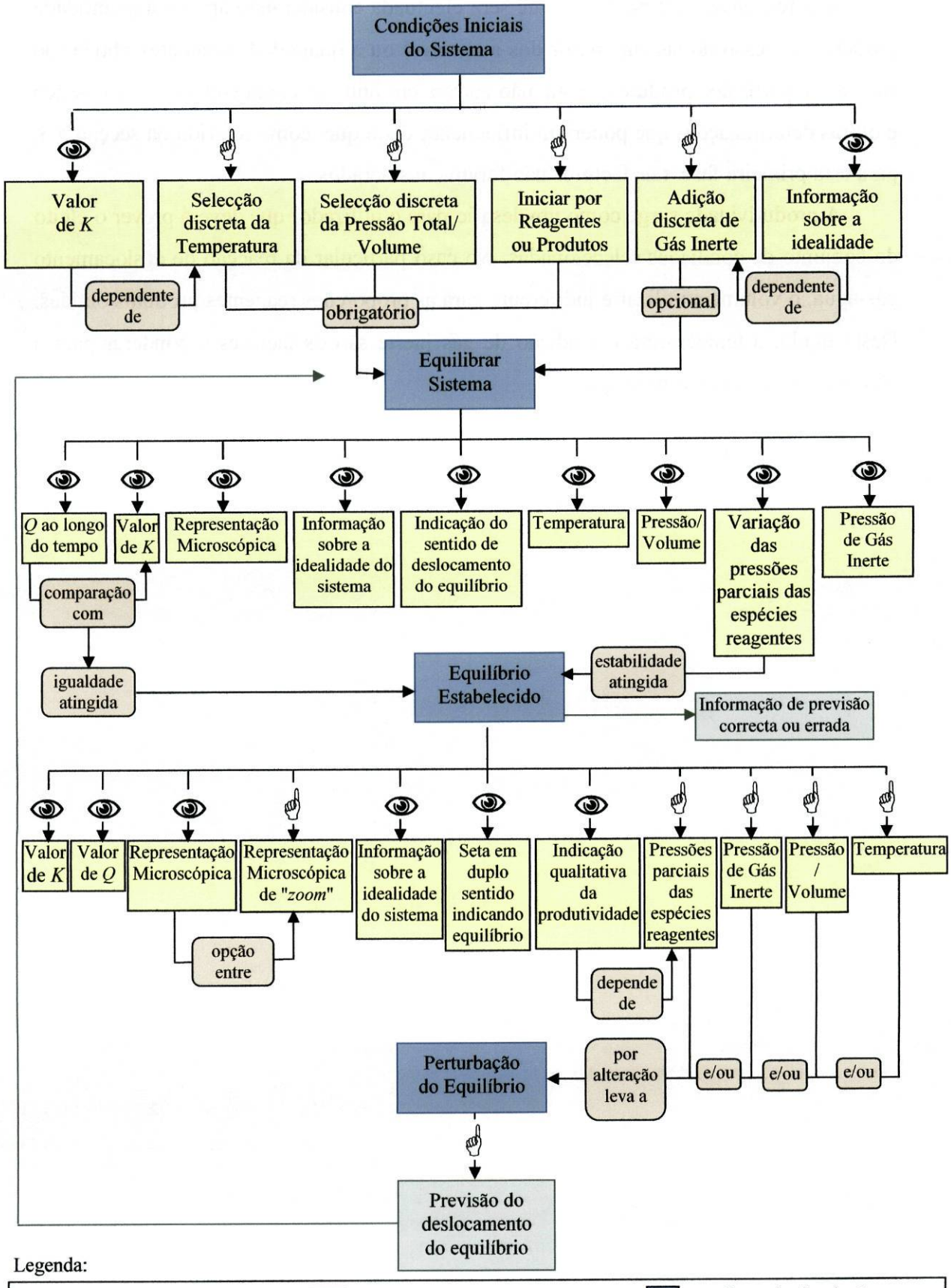


Figura 5.4 - Esquema representativo do modelo de base do protótipo

5.7 Representação do modelo por meio de um protótipo

5.7.1 Considerações pedagógicas

Nos objectivos para esta simulação foram identificadas diversas preocupações pedagógicas. Algumas destas preocupações foram já incluídas no modelo de base definido. Contudo, passando à fase de representação do mesmo por meio de um protótipo, novas considerações foram surgindo, quer de caracter pedagógico, quer de caracter técnico. Estas, condicionam o modo de construção do protótipo, sendo nesta secção referidos os aspectos pedagógicos mais marcantes.

Uma das preocupações pedagógicas que se colocou logo à partida foi a criação de um interface simultaneamente motivante e familiar para os alunos, transmitindo uma aparência moderna, numa perspectiva científico-tecnológica. Pretende-se estabelecer uma metáfora com algo tecnologicamente actual e atractivo, projectando-se o desenho de uma pequena "máquina de controlo". Nesta perspectiva, o utilizador tomaria um papel semelhante ao de um técnico, numa sala de controlo de produção industrial.

No que se refere à facilidade de utilização da simulação, para que esta seja mais intuitiva e o utilizador se concentre nos eventos do Equilíbrio Químico, serão utilizadas ao longo da simulação várias metáforas relacionadas com o quotidiano (termómetros para variações de temperatura, êmbolos em deslocação para variações de volume, botões com imagens sugestivas, etc). Deste modo, o utilizador poderá facilmente identificar o conteúdo dos botões e o significado dos menus. Em secções seguintes serão devidamente ilustradas as formas finais dos vários elementos.

Dado que nesta simulação, a quantidade de informação a incluir é elevada, sendo o equilíbrio simulado a diversos níveis e com bastantes opções para o utilizador, existe o perigo do mesmo se "perder" dentro da aplicação e não conseguir seguir um percurso que possibilite a aprendizagem significativa dos conteúdos. Para minimizar esta situação, existem, como foi visto anteriormente, meios de apoio à aplicação da simulação. Em secções seguintes deste capítulo, será divulgado o roteiro construído para apoio à utilização da simulação. No entanto, pretendem-se incluir no próprio protótipo algumas informações do estilo "dicas" sobre como avançar dentro da aplicação, como se se tratasse de um pequeno roteiro dentro da simulação.

Outro aspecto associado ao facto da simulação ser bastante completa é o risco de ser colocada demasiada informação no ecrã simultaneamente, acabando por criar confusão e distrair o utilizador dos pontos centrais a observar em cada momento.

Assim, terão de ser utilizadas estratégias que levem o utilizador a concentrar-se na informação crucial de cada fase, quer escondendo elementos que não se tornem importantes naquele momento, quer desactivando certas opções a que o aluno não deverá aceder em determinado caso.

O facto de se evoluir por fases na simulação, isto é selecção de condições, estabelecimento do equilíbrio, perturbação do sistema e restabelecimento do equilíbrio, confere uma organização que poderá ajudar no aspecto da intuitividade e da aprendizagem significativa, existindo assim a clara distinção dos processos associados ao Equilíbrio Químico.

Outra das preocupações relacionada com a aprendizagem do aluno, já demonstrada nos objectivos, é a de que este esteja activamente envolvido na simulação. Para conferir maior interactividade e um carácter desafiador, foi definido que seria pedida ao utilizador a previsão do que ocorre no sistema depois de efectuar uma perturbação. Dado que este é um elemento da simulação e não uma fase associada ao equilíbrio enquanto processo, será incluída apenas depois do utilizador efectuar todas as perturbações e manifestar a pretensão de avançar para a fase de restabelecimento do equilíbrio. Posteriormente, o aluno poderá verificar se a sua previsão estava correcta, de acordo com a evolução do sistema e com uma informação fornecida depois de restabelecido o equilíbrio. Este elemento permitirá ainda que o aluno seja surpreendido no que respeita à adição de gás inerte.

Em muitos dos casos, as simulações possibilitam o "combate" de ideias alternativas comuns dos alunos. Contudo, como já foi referido, a própria simulação poderá levar ao desenvolvimento de novas concepções alternativas. As concepções alternativas referidas em capítulos anteriores, serão tomadas em consideração na elaboração do protótipo, de modo a evitar incluir situações que as possam desenvolver.

Um destes casos é a não representação dos choques eficazes, já descrita anteriormente. Outro aspecto, muitas vezes incluído em livros e manuais, é a colocação de apenas uma das setas na equação da reacção de acordo com o sentido de deslocamento do equilíbrio. Neste caso, será evidenciada a seta referente ao sentido de deslocamento, permanecendo ambas na figura, com o objectivo de criar um elemento menos propiciador da ideia de que a reacção está a ocorrer apenas num sentido.

Existem sempre limitações associadas à construção de uma simulação, que deverão ser devidamente explicitadas. Estas irão estar acessíveis na própria simulação para que sejam consideradas por professores e alunos e serão também referidas numa sub-secção seguinte deste capítulo.

A existência de informação complementar e de endereços *Web* relacionados que permitam uma consulta mais alargada, enriquecem a simulação, minimizando um dos seus aspectos mais limitativos: não retirar dúvidas ou responder a curiosidades dos alunos. Pretende-se incluir o acesso a todos estes dados informativos no protótipo, o que será efectuado de forma a não desviar o utilizador dos eventos que estão a ser simulados. Assim, prevê-se a criação de uma série de botões informativos, acessíveis apenas em fases de selecção de condições e equilíbrio estabelecido, dado que na fase de evolução do equilíbrio estarão diversos eventos em variação no ecrã.

Neste protótipo pretende-se dar a possibilidade de perturbar mais do que um factor simultaneamente. Para um aluno mais experiente, poderá ser interessante verificar qual a perturbação dominante perante efeitos em sentido oposto. Contudo, para evitar o risco de confusão num aluno que está aprender pela primeira vez este conteúdo, será colocado o aviso que deverá perturbar apenas um factor de cada vez de forma a prever correctamente o sentido de deslocamento. Saliente-se que o professor, enquanto orientador do processo de aprendizagem, terá também uma palavra a dizer nesta situação.

Uma vez que a adição de gás inerte é opcional (não é um factor indispensável para o processo) e se pretende que o aluno tome contacto com esta situação, uma das preocupações é o aliciamento do utilizador para experimentar tal aspecto, através de um alerta no "ecrã" de abertura da simulação.

5.7.2 Desenvolvimento técnico

Depois de definido o modelo global que se pretende representar usando um protótipo, é essencial seleccionar o programa com que se vai operar e que melhor se adapta às finalidades a concretizar. A opção recaiu sobre o *Macromedia Flash Player.* Optou-se pelo mesmo, por apresentar muitas possibilidades em termos gráficos e simultaneamente estar voltado para a construção de aplicações interactivas. Outra das suas características,

que representa, neste caso, uma vantagem, é o facto de apresentar as hipóteses de programação de uma forma bastante intuitiva, ideal para principiantes na área.

O passo seguinte é a selecção dos elementos gráficos, cuja presença se torna obrigatória na simulação e a organização dos mesmos na interface com o utilizador. Só posteriormente a esta definição é possível começar a estabelecer relações entre opções tomadas pelo utilizador e repercussões a nível da interface.

Todas as opções técnicas foram efectuadas tendo em consideração as definições pedagógicas previamente reconhecidas para esta simulação.

No que se refere à aparência do fundo da simulação, indo de encontro à determinação pedagógica de construir um ambiente atractivo, do estilo "máquina de controlo", elaborou-se uma imagem composta por um ecrã à esquerda, destinado a todas as representações e *feedback* do sistema e uma área de manipulação à direita, destinada à selecção de condições (Figura 5.5).

Aplicou-se um botão rotativo, na área de controlo, estabelecendo assim uma metáfora com botões comuns, em máquinas reais. A função deste botão é a selecção das condições e composição do sistema.

Na zona inferior à esquerda, colocou-se uma "porta de correr". Com este elemento pretende-se dar sequência a outra das preocupações pedagógicas: que a informação apareça na simulação apenas quando necessária, por forma a torná-la o mais intuitiva possível.

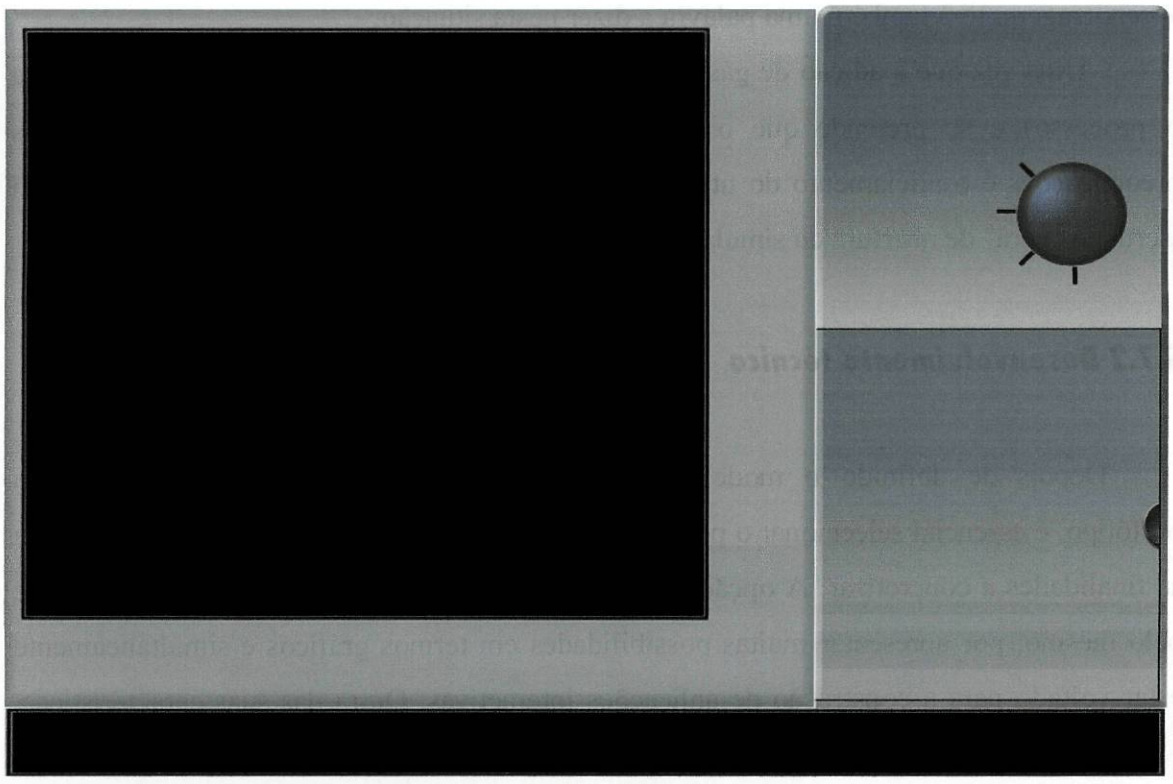


Figura 5.5 - Desenho da interface da simulação

A colocação do elemento gráfico associado ao fornecimento de pequenas orientações do tipo roteiro, foi inicialmente pensada para dentro do ecrã principal. No entanto, dado que este estará presente ao longo de toda a simulação, contendo texto que se vai alterando, poderia desviar constantemente a atenção do utilizador do que está a acontecer no sistema. Deste modo, optou-se por uma posição inferior, numa espécie de segundo ecrã, destinado a dar "dicas" e que o utilizador já sabe onde procurar quando necessita de alguma orientação.

Em seguida, foram-se incluindo os elementos associados aos pontos de interactividade como utilizador: a escolha do sistema, que tomou uma posição de topo, por ser o primeiro aspecto a necessitar de definição no sentido de dar continuidade à simulação e os textos relativos às condições a definir (Figura 5.6).



Figura 5.6 - Evolução da construção do protótipo

Foram também construídos os gráficos relativos à selecção dos valores de cada um dos factores presentes no botão rotativo. Quando o utilizador selecciona um destes factores, ocorre a mudança da configuração da "porta" na parte inferior direita da simulação, surgindo o elemento de selecção. Esta situação é exemplificada para a temperatura na Figura 5.7.

A utilização do termómetro vem, mais uma vez, dar resposta à pretensão de utilizar metáforas com objectos comuns do quotidiano. Este aspecto está também patente no caso do volume, em que se associa a variação de volume ao movimento de um êmbolo e a pressão indicada simbolicamente numa representação de um barómetro.

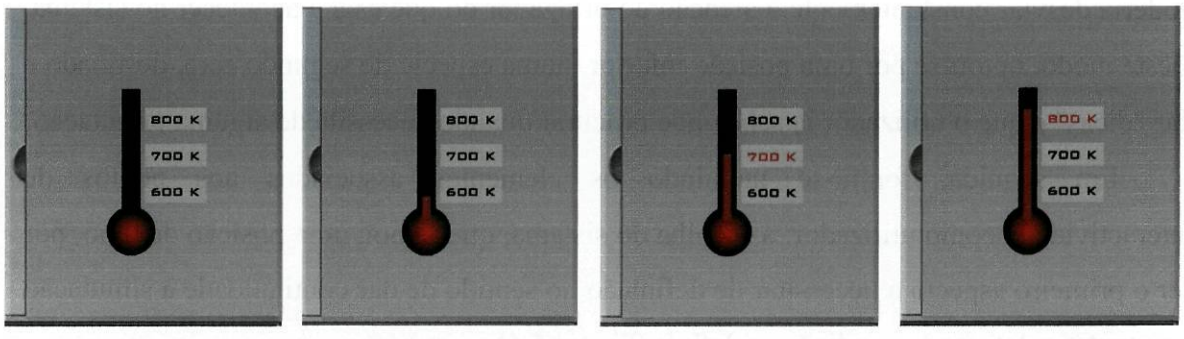


Figura 5.7 - Opções do menu de selecção da temperatura

A fase seguinte é a inclusão e distribuição dos elementos de resposta e representação do sistema, que deverão surgir no ecrã principal. Depois de uma análise cuidada da disposição mais lógica, optou-se pelo resultado da Figura 5.8. Assim, os elementos estão organizados de modo a que a área superior esquerda do ecrã seja destinada à representação microscópica, a área superior direita destinada à analogia com o reactor e a parte inferior a dados de caracter mais quantitativo sobre a evolução do sistema.

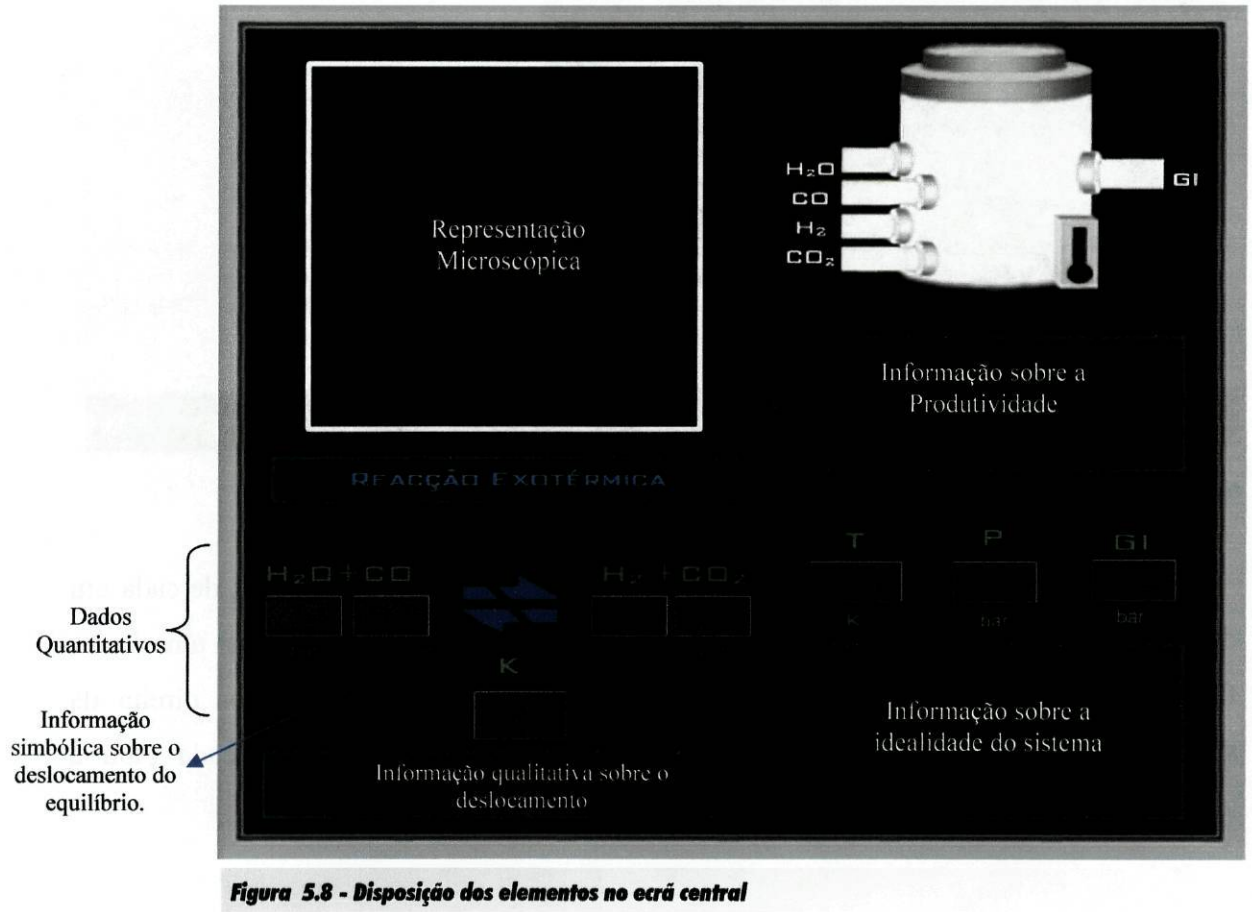


Figura 5.8 - Disposição dos elementos no ecrã central

A representação do modelo quantitativo associado à descrição do fenómeno do Equilíbrio Químico passa pela colocação dos menus de selecção já ilustrados e das caixas de texto associadas à reprodução de dados no ecrã. No entanto, para que fique concluída é ainda necessário incluir a programação matemática envolvida.

Não se pretende descrever aqui a totalidade do processo de programação, pois tal não se revela um objectivo do ponto de vista desta dissertação. Contudo, serão apresentados, ao longo desta secção, alguns excertos mais relevantes.

A programação seguinte, refere-se à quantificação da evolução do Equilíbrio Químico e surge no seguimento do modelo esquematizado na secção 5.5, mas com as designações aceitáveis pelo programa. Ao lado da programação são prestados alguns esclarecimentos sobre a mesma.

```
K1 = Math.sqrt(K);
```

→ Cálculo da raiz quadrada da constante de equilíbrio (necessária para cálculos posteriores)

```
P = Number(P1)+Number(P2)+Number(P3)+Number(P4)+Number(GI);
```

→ cálculo da pressão total

```
if (P<=10 and Q != K) {
mist = "  Mistura Ideal de Gases   A Equilibrar Sistema ";
Q =(Math.round((Number(P4)*Number(P3))/(Number(P2)*Number(P1))*(100)))/(100);
 if (K>Q) {
        x = (K1*P1-P3)/(K1+1);
        P1 = (Number(P1)-0.1*x);
        P3 = (Number(P3)+0.1*x);
        P2 = P1;
        P4 = P3;
 }
 if (K<Q) {
        x = (K1*P1-P3)/(-K1-1);
        P1 = (Number(P1)+0.1*x);
        P3 = (Number(P3)-0.1*x);
        P2 = P1;
        P4 = P3;
 }
 Q =(Math.round((Number(P4)*Number(P3))/(Number(P2)*Number(P1))*(100)))/(100);
}
```

Cálculo de aproximação progressiva ao equilíbrio para sistemas ideais

```
if (P>10 and Q != K) {
        mist = "Mistura Real de Gases A Equilibrar Sistema";
        R = "83.145";
        KO =(2*((Number(P3)*(Number(BCO2)+(2*Number(BH2CO2))
        +Number(BH2)-Number(BH2OCO2)-Number(BH2OH2)-
        Number(BCOCO2)- Number(BCOH2)))+(Number(P1)*
        (Number(BH2OCO2)+Number(BCOCO2)+ Number(BH2OH2)+
        Number(BCOH2)-Number(BH2O)-(2*Number(BH2OCO))-
        Number(BCO)))+(Number(GI)*(Number(BCO2Xe)+
        Number(BH2Xe)- Number(BH2OXe)-
        Number(BCOXe)))))/((Number(R))*(Number(T)));
        KO1 = Math.exp(KO);
        KP = Number(K)/Number(KO1);
        KP1 = Math.sqrt(KP);
Q =(Math.round(((Number(KO1))*((Number(P4)*Number(P3))/
(Number(P2)*Number(P1)))*(100))))/(100);

if (K>Q) {
        x = (Number(KP1)*Number(P1)-
        Number(P3))/(Number(KP1)+1);
        P1 = (Number(P1)-0.1*x);
        P3 = (Number(P3)+0.1*x);
        P2 = P1;
        P4 = P3;
}
if (K<Q) {
        x = (Number(KP1)*Number(P1)-Number(P3))/
        (-(Number(KP1))-1);
        P1 = (Number(P1)+0.1*x);
        P3 = (Number(P3)-0.1*x);
        P2 = P1;
        P4 = P3;
}
KO2 =(2*(Number(P3))*((Number(BCO2))+(2*(Number(BH2CO2)))
 +(Number(BH2))-(Number(BH2OCO2))-(Number(BH2OH2))-
(Number(BCOCO2))(Number(BCOH2))))+((Number(P1))*
((Number(BH2OCO2))+(Number(BCOCO2))
 +(Number(BH2OH2))+(Number(BCOH2))-(Number(BH2O))-
(2*((Number(BH2OCO)))(Number(BCO))))+((Number(GI))*
((Number(BCO2Xe))+(Number(BH2Xe))-(Number(BH2OXe))-
(Number(BCOXe)))))/((Number(R))*(Number(T)));
KO3 = Math.exp(KO2);
Q =(Math.round((Number(KO1))*((Number(P4)*Number(P3))/
(Number(P2)*Number(P1)))*(100)))/(100);
```

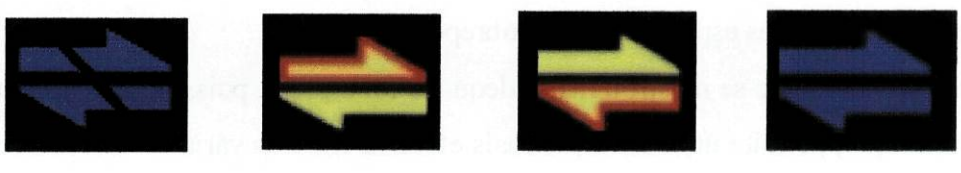
Cálculo de aproximação progressiva ao equilíbrio para sistemas reais

Nota:
KO = ln Q_o
KO1 = Q_o
KP = K_p
Q = Q_f
KO2 = ln Q_o *(depois das alterações)*
KO3 = Q_o *(depois das alterações)*

Depois da programação exibida, caso Q seja diferente de K, encontra-se um comando que leva à repetição do processo, ocorrendo nova aproximação. Caso a igualdade entre estes valores já esteja estabelecida, a simulação evolui para a programação apresentada em seguida, cessando, a partir desse momento, a variação nas pressões parciais.

```
if (Q == K) {
        P1 = (Math.round(Number(P1)*1000))/1000;
        P3 = (Math.round(Number(P3)*1000))/1000;
        P2 = P1;
        P4 = P3;
        P = Number(P1)+Number(P2)+Number(P3)+Number(P4)+Number(GI);
}
```

Relativamente ao modelo de indicação qualitativa da evolução do equilíbrio, construíram-se imagens (Figura 5.9) para ilustrar as diferentes fases: a) sistema vazio (sem ocorrência de reacção); b) deslocamento do equilíbrio no sentido directo; c) deslocamento do equilíbrio no sentido inverso; d) estado de equilíbrio.



a) b) c) d)

Figura 5.9 - Indicação qualitativa da evolução do sistema: a) sistema vazio (sem ocorrência de reacção); b) deslocamento do equilíbrio no sentido directo; c) deslocamento do equilíbrio no sentido inverso; d) estado de equilíbrio.

A programação associada a este modelo, apresentada em seguida, consiste em fazer o carregamento (*load*) de cada uma das imagens b), c) e d), de acordo com a comparação entre os valores de K e Q, sendo colocada a imagem a) na fase inicial de selecção de condições.

```
if (K=Q) {
    sinal = "=";
    loadMovie("equilibrio.jpg", "dirinv");
}

if (K<Q) {
    sinal = "<";
    loadMovie("directo.jpg", "dirinv");
}

if (K<Q) {
    sinal = "<";
    loadMovie("inverso.jpg", "dirinv");
}
```

Relativamente ao modelo de representação microscópica do sistema, um dos cuidados necessários foi a selecção de cada uma das cores representativas das espécies. Utilizaram-se cores mais aproximadas entre ambos os reagentes e entre ambos os produtos, do que entre reagentes e produtos. Com esta definição, pretende-se criar uma demarcação visual superior entre reagentes e produtos, favorecendo, deste modo, os objectivos da representação. Para o gás inerte, optou-se por um cinzento de menor saturação, destacando-se das restantes espécies sem se sobrepor às mesmas.

A cor de fundo que se mostrou mais adequada foi o preto, pois, além de tornar mais realista a simulação, permite uma distinção mais efectiva entre as várias cores. Em seguida apresenta-se a coloração e modelo molecular utilizado para cada espécie (Figura 5.10).

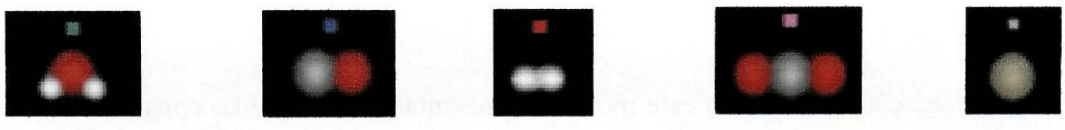


Figura 5.10 - Representação microscópica de : a) água; b) monóxido de carbono; c) hidrogénio; d) dióxido de carbono; e) xénon

Na programação inerente à representação microscópica, o número de pontos visíveis está associado à pressão parcial de cada um dos gases presentes. Contudo, para não sobrecarregar a simulação e comprometer o resultado visual devido à incapacidade do computador em processar o carregamento de grande quantidade de comandos, optou-se por avançar na variação do número de pontos de cada espécie com um intervalo de 0,02 bar. Cada um destes intervalos corresponde a uma diferença de dois pontos na respectiva espécie. Assim, as proporções poderão variar com um pequeno erro devido a esta aproximação, sendo este facto identificado nas limitações da simulação. Em seguida é apresentado um excerto desta programação.

```
...

if (P4>=0.52) {
 loadMovie("P1.jpg", "505");
 loadMovie("P2.jpg", "510");
 loadMovie("P1.jpg", "515");
 loadMovie("P2.jpg", "520");
}
if (P4>=0.54) {
 loadMovie("P1.jpg", "525");
 loadMovie("P2.jpg", "530");
 loadMovie("P1.jpg", "535");
 loadMovie("P2.jpg", "540");
}
if (P4>=0.56) {
 loadMovie("P1.jpg", "545");
 loadMovie("P2.jpg", "550");
 loadMovie("P1.jpg", "555");
 loadMovie("P2.jpg", "560");
}

...
```

As representações de "*zoom*" disponíveis no estado de equilíbrio correspondem a pequenos filmes, cujo carregamento é efectuando em função das condições. Na sua elaboração foram consideradas as respectivas proporções aproximadas, quer para as espécies reagentes, quer para o gás inerte.

O resultado final da programação para a representação microscópica, é ilustrado em seguida, para as diversas condições (Figura 5.11).

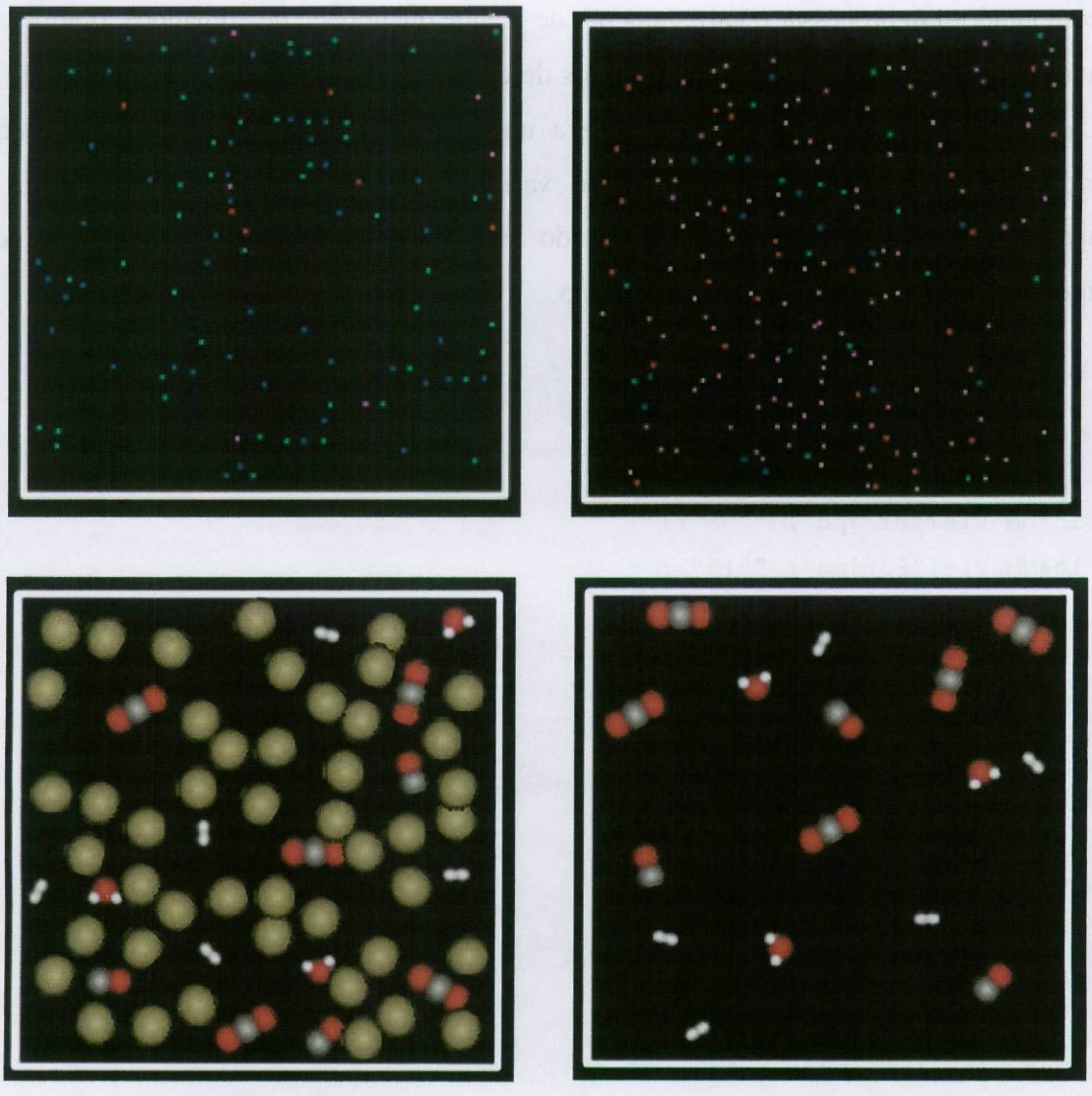


Figura 5.11 - Representação microscópica do sistema para diversas condições.

Para a representação macroscópica, o desenho final dos reactores em várias situações é apresentado em seguida (Figura 5.12).

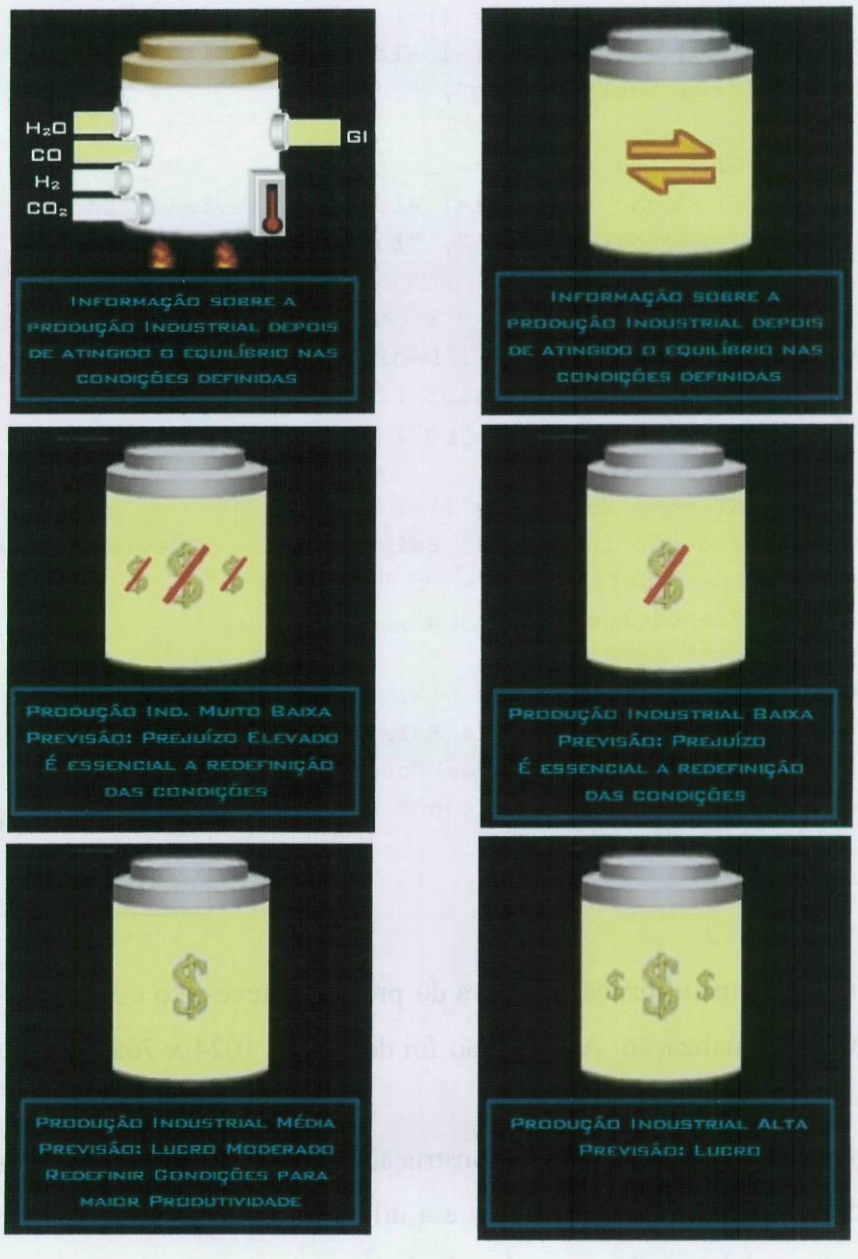


Figura 5.12 - Imagens do "reactor" ilustrando várias formas possíveis deste elemento.

No que respeita à programação de estabelecimento da produtividade, mais uma vez, está associada ao carregamento de cada uma das figuras em função das condições definidas pelo utilizador. Para clarificação, segue-se um excerto da programação.

```
if (T == 600 and GI == 0 and RP == 1) {
        prod = "  Produção Industrial Alta      Previsão: Lucro";
        loadMovie("reactorlucro.jpg", "lucro");
}
if (T == 800 and GI == 10 and RP == 2) {
        prod = "  Produção Industrial Alta      Previsão: Lucro";
        loadMovie("reactorlucro.jpg", "lucro");
}
if (T == 600 and GI == 10 and RP == 1) {
        prod = " Produção Industrial Média Previsão: Lucro Moderado
        Redefinir Condições para maior Produtividade";
        loadMovie("reactorlucromod.jpg", "lucro");
}
if (T == 700 and GI == 0 and RP == 1) {
        prod = " Produção Industrial Baixa          Previsão: Prejuízo
        É essencial a redefinição das condições";
        loadMovie("reactorsemlucro.jpg", "lucro");
}
if (T == 600 and RP == 2 and GI == 0) {
        prod = " Produção Ind. Muito Baixa    Previsão: Prejuízo Elevado
        É essencial a redefinição das condições";
        loadMovie("reactorsemlucro2.jpg", "lucro");
}
```

Nota:
GI – Pressão de gás inerte
RP=1 – inicio por reagentes
RP=2 – inicio por produtos

Tendo em vista uma utilização efectiva do protótipo, teve-se o cuidado de indicar as condições ideais de visualização. A resolução foi definida a 1024 x 768, tendo em conta a média dos equipamentos actuais.

Ao longo de todo o processo de construção, foram considerados os aspectos da usabilidade, como a presença das metáforas e a utilização de um bom contraste de cores. Embora seja preferencial texto branco sobre fundo preto, optou-se pelo fundo negro para o "ecrã central" da simulação pelos motivos já referidos (maior realismo na representação microscópica e mais fácil distinção dos diversos tipos de informação presente).

Saliente-se que todo o processo aqui apresentado é o resultado final de uma longa fase de estudo e trabalho, que em muitos dos casos foi complexa e implicou a correcção de vários erros, bem como o teste permanente do protótipo por forma a reavaliar as várias opções. As dúvidas foram uma presença constante, assim como a definição de estratégias de superação de dificuldades de programação. O produto final não foi imediato, mas sim resultado de um processo progressivo de melhoramento da simulação, processo esse que não está ainda concluído (ver secção 7.1).

5.7.3 Definição das limitações impostas pelas diferenças entre "real" e "simulacional"

Em todas as simulações existem limitações que implicam a realização de determinadas aproximações. Uma vez efectuada a programação e colocados todos os elementos presentes na simulação, é altura de definir claramente os pressupostos e simplificações que estiveram na base da construção da mesma, bem como as diferenças entre real e simulacional, de modo a evitar o desenvolvimento de ideias erradas em função da ignorância destes factos.

Muitos destes pressupostos e aproximações foram sendo referidos à medida que constituíam uma preocupação na construção do protótipo. No entanto, é agora necessário definir concretamente os mesmos e incluí-los na informação sobre a simulação, disponível no protótipo. Os pressupostos e limitações de relevo são listados em seguida.

1. Na representação microscópica supõe-se que as moléculas são todas do mesmo tamanho, sendo este muito superior ao real. A cor é atribuída aleatoriamente para melhor distinção das espécies. Estas aproximações não interferem com os objectivos fundamentais da representação microscópica: a visualização do efeito de variação das condições do sistema e a comparação entre sistemas ideais e reais, em termos microscópicos, através da utilização de diferentes pressões de gás inerte.

2. A cinética das reacções não foi uma preocupação nesta simulação, dado que acresceria de elevada complexidade a sua construção, não contribuindo de forma significativa para os seus objectivos centrais. Uma vez que nesta fase existe apenas um sistema disponível, não se verifica o risco de comparações erróneas de velocidade entre as reacções. Foi, contudo, considerado o aumento da velocidade da reacção perante uma elevação da temperatura. Este aspecto pode ser verificado comparando a movimentação molecular e a variação das composições com o tempo, para diferentes temperaturas.

3. O "*zoom*" apresentado durante o equilíbrio tem, sobretudo, a função de ilustrar as diferenças na composição do sistema, de acordo com as pressões parciais de equilíbrio e as pressões de gás inerte, usando uma representação molecular mais familiar. Assim, a questão dos choques eficazes não é explorada, uma vez que implicaria tomar em consideração eventuais passos intermédios do mecanismo da reacção.

4. Por questões associadas à construção da simulação, as proporções de pontos representando espécies na visão microscópica podem variar ligeiramente em relação às proporções numéricas exactas. Por ser apenas uma pequena variação não é de todo perceptível e portanto não influencia qualquer interpretação.

5. Na produtividade é considerada apenas a quantidade de produtos produzida face à quantidade inicial de reagentes (no caso de se iniciar a reacção pelos reagentes e vice-versa no caso de se activar a opção de atingir o equilíbrio partindo dos produtos). O factor cinético e outros aspectos, que poderão também implicar contrapartidas económicas, não foram considerados nesta fase.

6. Para sistemas ideais os resultados e cálculos são os previstos pelas expressões matemáticas vulgarmente definidas nos manuais escolares e em conformidade com o princípio de Le Chatelier. Os valores da constante de equilíbrio foram determinados através de dados termodinâmicos, cuja indicação e equações usadas se encontram na secção de dados numéricos da simulação. O método de estabelecimento e restabelecimento do equilíbrio consiste numa aproximação progressiva das pressões parciais de cada espécie e consequentemente do quociente da reacção, aos valores de pressões no equilíbrio e da constante de equilíbrio.

7. Para sistemas reais, concretamente no que se refere à adição de gás inerte, esta simulação apresenta uma inovação, sendo possível verificar que os resultados diferem dos previstos para sistemas ideais. O processo de aproximação ao equilíbrio é semelhante ao utilizado para sistemas ideais, mas as expressões que quantificam o mesmo são diferentes. Um dos objectivos da construção desta simulação foi a ilustração do resultado de um processo matemático complexo, numa forma passível de aplicação ao ensino. Não se pretende que alunos de níveis médios no ensino da Química tomem directamente contacto com a dedução matemática, mas que fiquem apenas com a percepção de que em sistemas reais as conclusões poderão divergir das obtidas em sistemas ideais. Deste modo, o processo de influência de gases inertes para sistemas reais é apenas parcialmente apresentado na secção de esclarecimentos acessível no protótipo.

8. A passagem de sistema ideal para real, que acontece ao elevar a pressão de gás inerte para 10 bar, foi definida com base nas equações matemáticas. Adoptou-se a designação de sistema real, quando a influência do gás inerte implica uma variação na casa da centésima sobre um termo que deve ser unitário para gases ideais.

5.7.4 Apresentação do protótipo

O protótipo desenvolvido no âmbito desta dissertação encontra-se disponível em http://nautilus.fis.uc.pt/cec/teses/susanaf.

Ao entrar no endereço do protótipo construído, surge um ecrã inicial de apresentação da simulação e quando o carregamento de todos os elementos que permitem utilizar a mesma com sucesso se encontram já no computador do utilizador, o botão "iniciar" fica disponível (Figura 5.13).

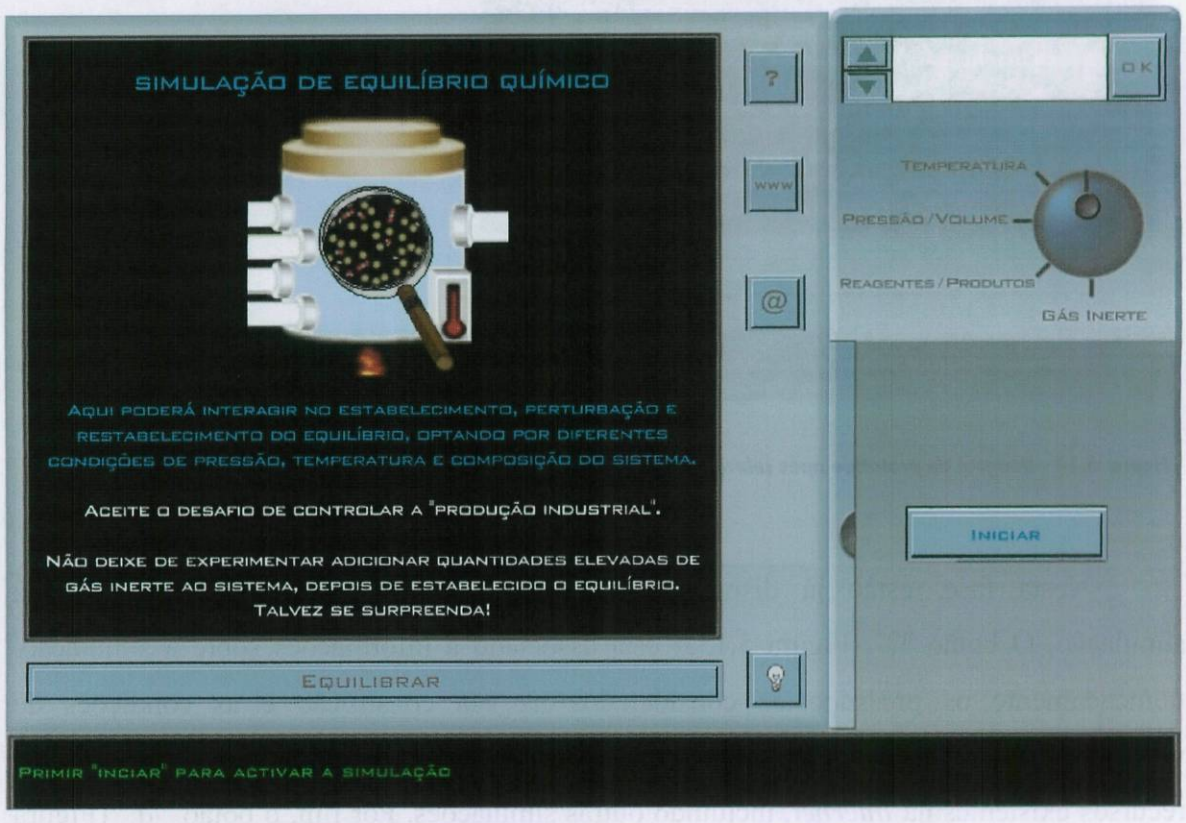


Figura 5.13 - Imagem de abertura do protótipo.

Na configuração de abertura é já possível encontrar outro elemento activo, que estará presente ao longo de todas as fases da simulação: a caixa negra ao fundo com letras a verde. Como mencionado anteriormente, neste "painel" serão fornecidas indicações sobre possibilidades a efectuar em cada momento na simulação, salientada a existência de informação complementar e prestada informação sobre previsões correctas ou erradas pedidas ao utilizador. Todos os restantes elementos estão ainda inactivos, sendo alguns deles activados quando pressionado o botão "iniciar" (Figura 5.14).

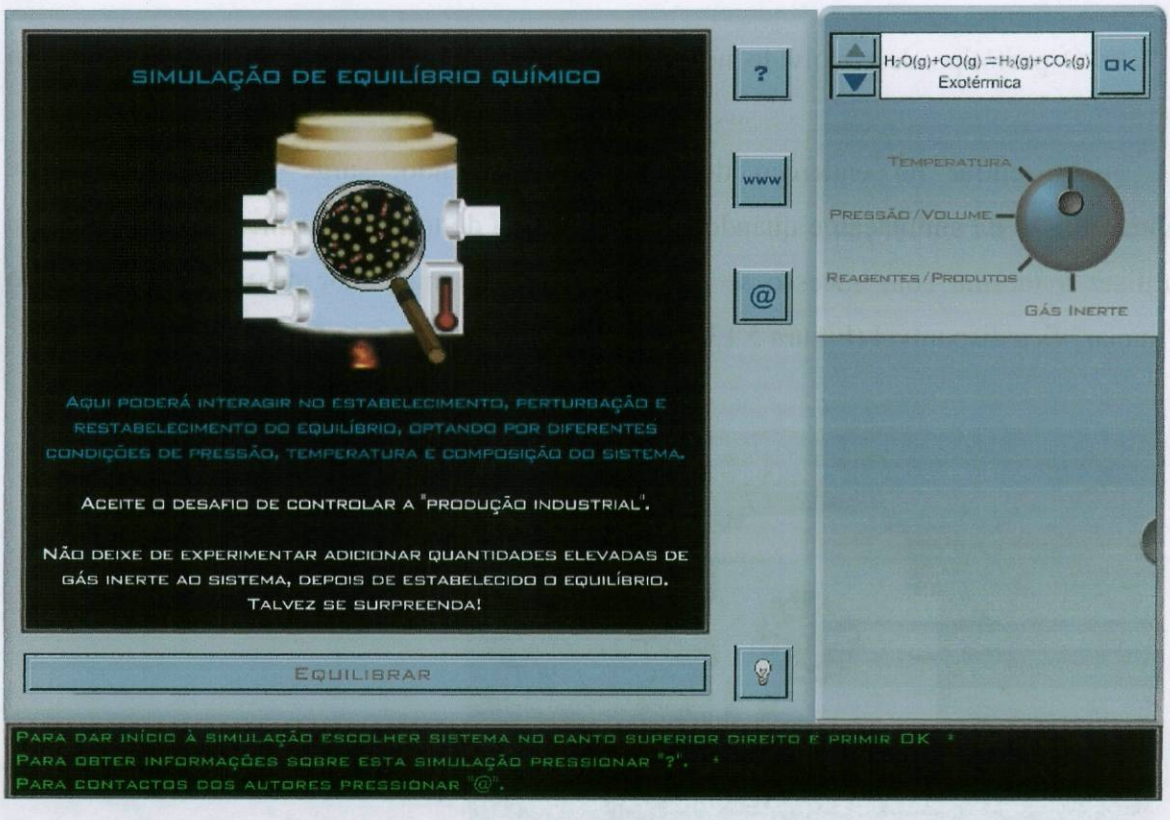
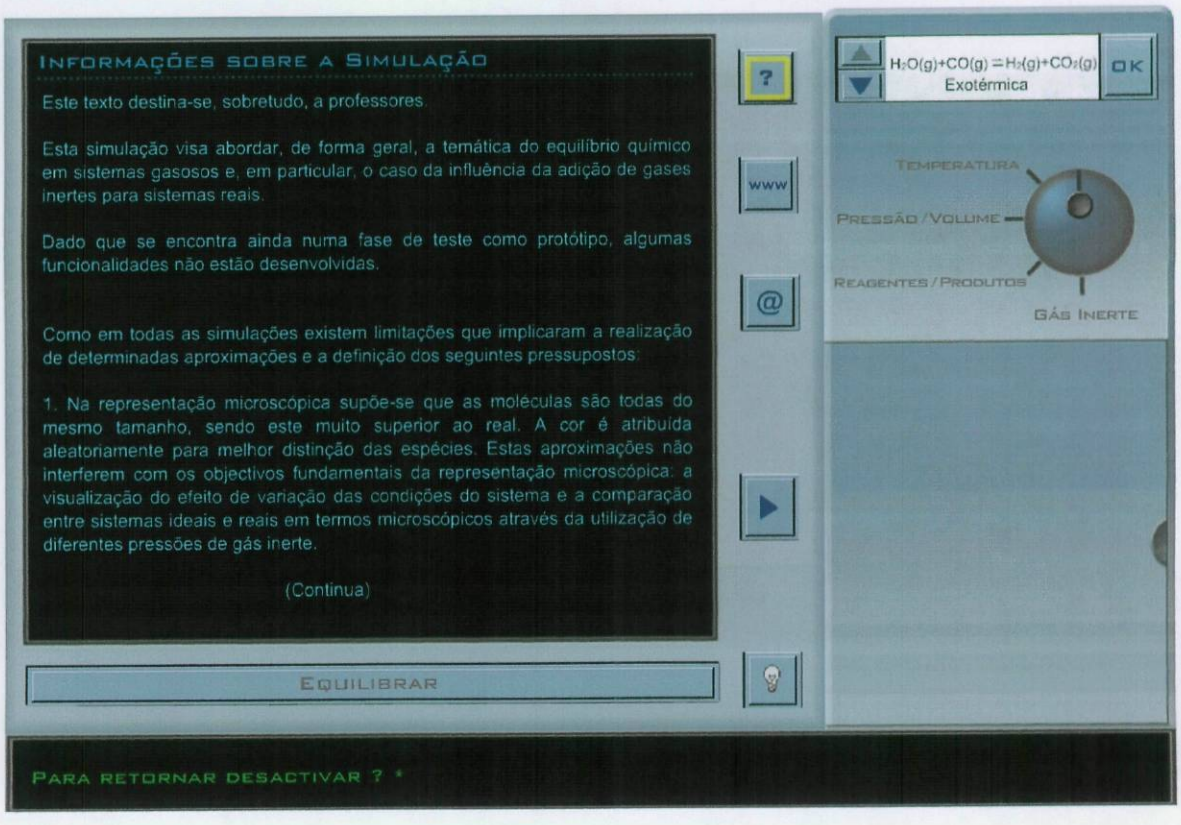
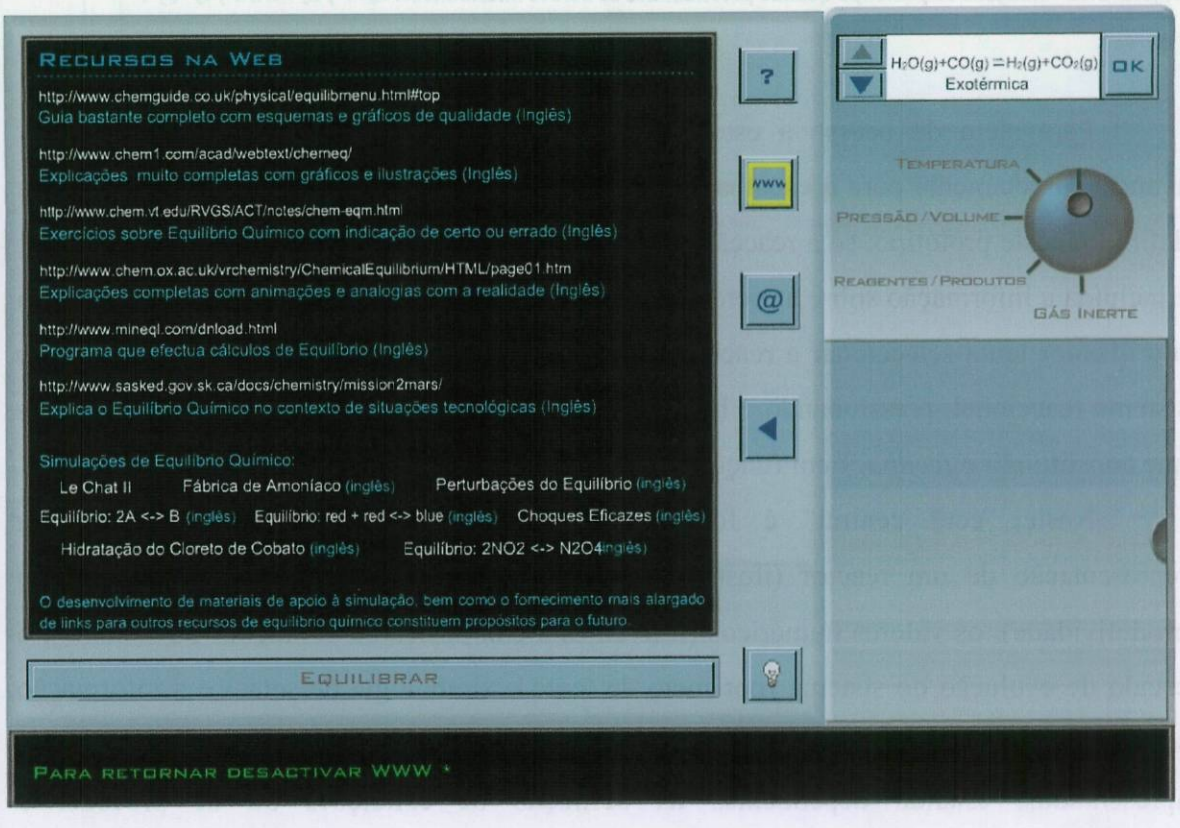


Figura 5.14 - Imagem do protótipo após selecção de "iniciar".

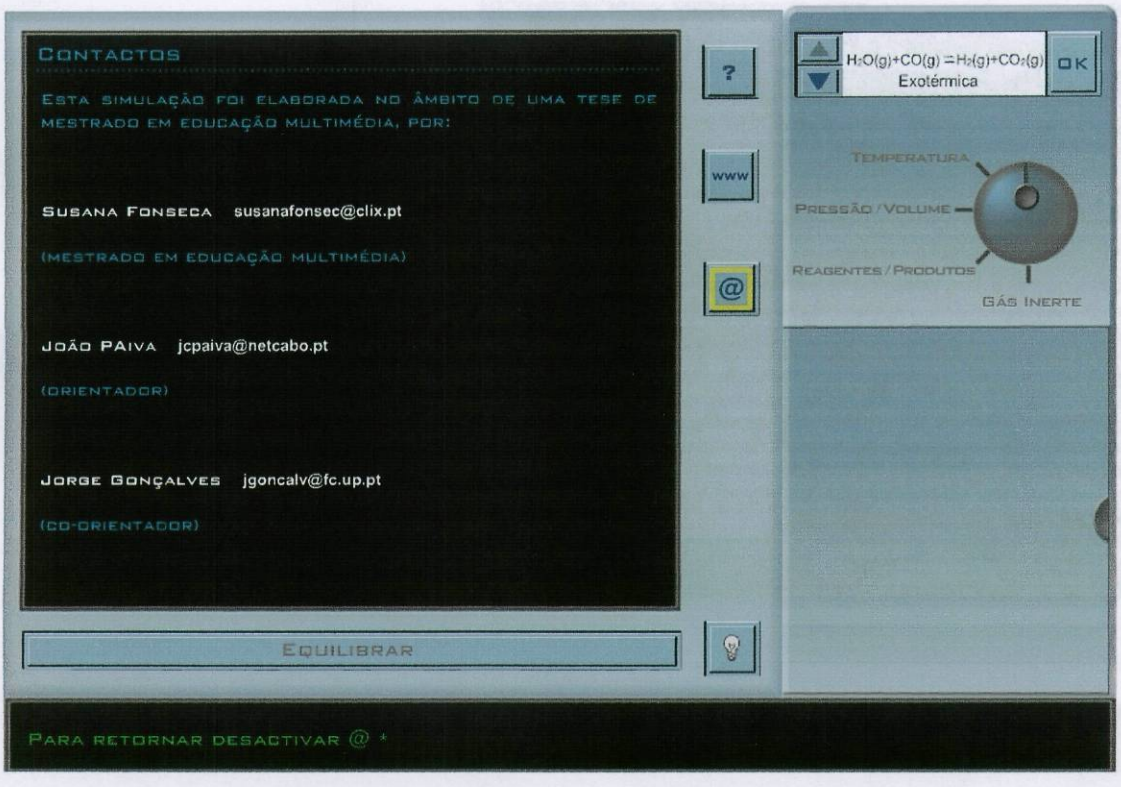
Nesta fase, estão já disponíveis três dos quatro botões informativos desta simulação. O botão "?" (Figura 5.15a) está associado a informações sobre a simulação, nomeadamente os pressupostos considerados na sua construção e as condições de visualização. Já o botão "www" (Figura 5.15b) dá acesso a uma série de links para outros recursos existentes na *Internet*, incluindo outras simulações. Por fim, o botão "@" (Figura 5.15c) disponibiliza os nomes e contactos dos autores desta simulação.


INFORMAÇÕES SOBRE A SIMULAÇÃO
Este texto destina-se, sobretudo, a professores.
Esta simulação visa abordar, de forma geral, a temática do equilíbrio químico em sistemas gasosos e, em particular, o caso da influência da adição de gases inertes para sistemas reais.
Dado que se encontra ainda numa fase de teste como protótipo, algumas funcionalidades não estão desenvolvidas.
Como em todas as simulações existem limitações que implicaram a realização de determinadas aproximações e a definição dos seguintes pressupostos:
1. Na representação microscópica supõe-se que as moléculas são todas do mesmo tamanho, sendo este muito superior ao real. A cor é atribuída aleatoriamente para melhor distinção das espécies. Estas aproximações não interferem com os objectivos fundamentais da representação microscópica: a visualização do efeito de variação das condições do sistema e a comparação entre sistemas ideais e reais em termos microscópicos através da utilização de diferentes pressões de gás inerte.
(Continua)
?
www
@
EQUILIBRAR
H2O(g)+CO(g) =H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
TEMPERATURA
PRESSÃO / VOLUME
REAGENTES / PRODUTOS
GÁS INERTE
PARA RETORNAR DESACTIVAR ? *

a)


RECURSOS NA WEB
http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibmenu.html#top
Guia bastante completo com esquemas e gráficos de qualidade (Inglês)
http://www.chem1.com/acad/webtext/chemeq/
Explicações muito completas com gráficos e ilustrações (Inglês)
http://www.chem.vt.edu/RVGS/ACT/notes/chem-eqm.html
Exercícios sobre Equilíbrio Químico com indicação de certo ou errado (Inglês)
http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/ChemicalEquilibrium/HTML/page01.htm
Explicações completas com animações e analogias com a realidade (Inglês)
http://www.mineql.com/dnload.html
Programa que efectua cálculos de Equilíbrio (Inglês)
http://www.sasked.gov.sk.ca/docs/chemistry/mission2mars/
Explica o Equilíbrio Químico no contexto de situações tecnológicas (Inglês)
Simulações de Equilíbrio Químico:
Le Chat II
Fábrica de Amoníaco (inglês)
Perturbações do Equilíbrio (inglês)
Equilíbrio: 2A <-> B (inglês)
Equilíbrio: red + red <-> blue (inglês)
Choques Eficazes (inglês)
Hidratação do Cloreto de Cobalto (inglês)
Equilíbrio: 2NO2 <-> N2O4(inglês)
O desenvolvimento de materiais de apoio à simulação, bem como o fornecimento mais alargado de links para outros recursos de equilíbrio químico constituem propósitos para o futuro.
?
www
@
EQUILIBRAR
H2O(g)+CO(g) =H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
TEMPERATURA
PRESSÃO / VOLUME
REAGENTES / PRODUTOS
GÁS INERTE
PARA RETORNAR DESACTIVAR WWW *

b)



c)

Figura 5.15 - Imagens do protótipo quando pressionados os botões informativos: a) "?"; b) " www"; c) "@".

Para além do acesso a estes botões informativos, o utilizador pode optar por avançar directamente para a escolha do sistema no canto superior direito. Como se havia definido, neste protótipo, só a reacção de deslocamento gás-água está disponível. Contudo, é incluída a informação sobre a pretensão de alargar a simulação a outros sistemas, quando o utilizador tenta seleccionar a reacção de síntese do amoníaco. Uma vez seleccionado o sistema reaccional, pressionando o botão "OK", começam a surgir no "ecrã" os elementos que constituirão o *feedback* em função da definição de condições iniciais.

Neste "ecrã central" é fornecida a visão microscópica do sistema, uma representação de um reactor (ilustrando as condições definidas e uma estimativa da produtividade), os valores numéricos (referentes à composição e condições do sistema), o estado de evolução do sistema (por meio de texto e simbologia de setas) e a informação sobre a idealidade do mesmo. Embora muitos destes elementos não sejam desde logo apresentados, estando dependentes da definição de condições ou de proceder à "equilibração", são desde logo localizados para melhor familiarização do utilizador com a interface (Figura 5.16).

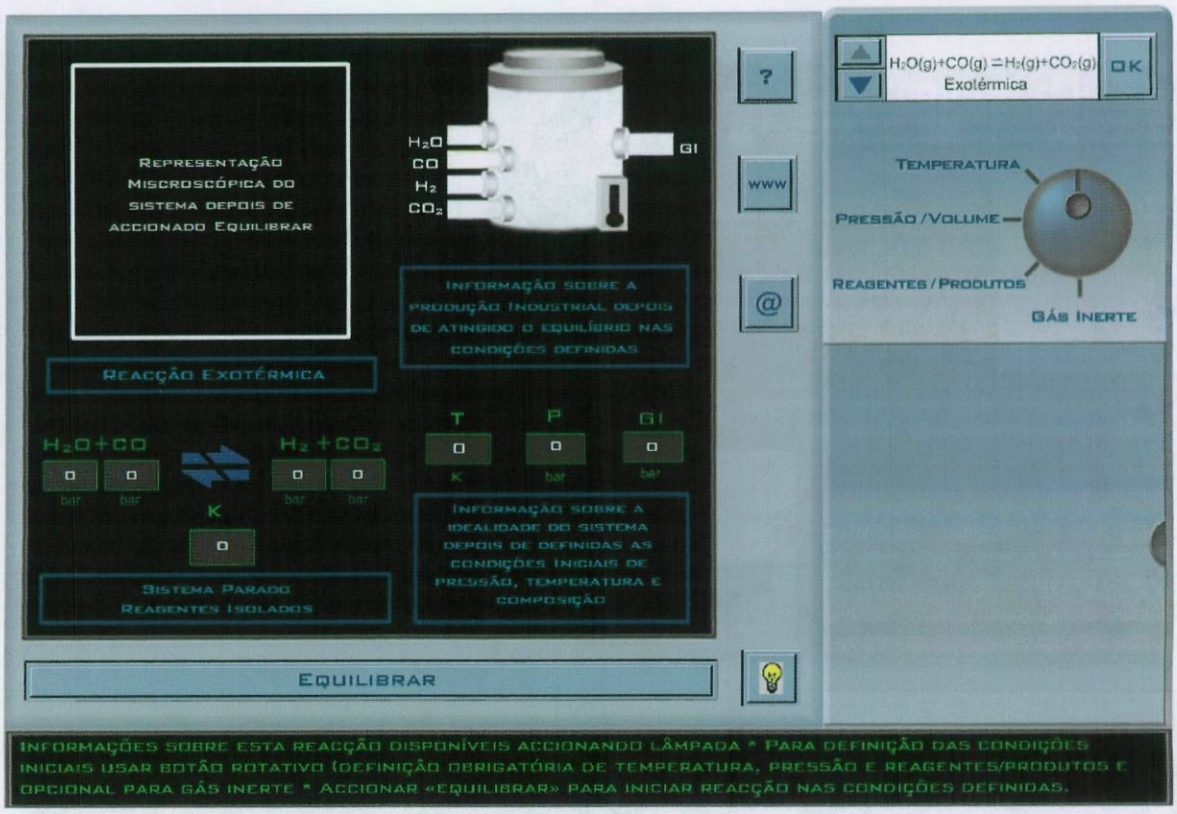


Figura 5.16 - Imagem do protótipo depois de seleccionado o sistema reaccional.

Neste momento, fica também disponível o quarto botão informativo, uma vez que foi já escolhido o sistema e este dá acesso a informação complementar sobre o mesmo, como por exemplo detalhes sobre a reacção em simulação (Figura 5.17). A analogia estabelecida com uma lâmpada vem na sequência do seu uso quotidiano como metáfora para "queres saber mais?".

A informação complementar disponibilizada divide-se em várias categorias, procurando focar todos os aspectos presentes na simulação:

- Informações sobre a reacção;
- Estabelecimento do equilíbrio;
- Adições de gás inerte em sistemas ideais e reais;
- Princípio de Le Chatelier;
- Alterações de temperatura;
- Alterações de pressão por variação de volume;
- Variações da quantidade de reagentes ou produtos;
- Produtividade;
- Dados numéricos;

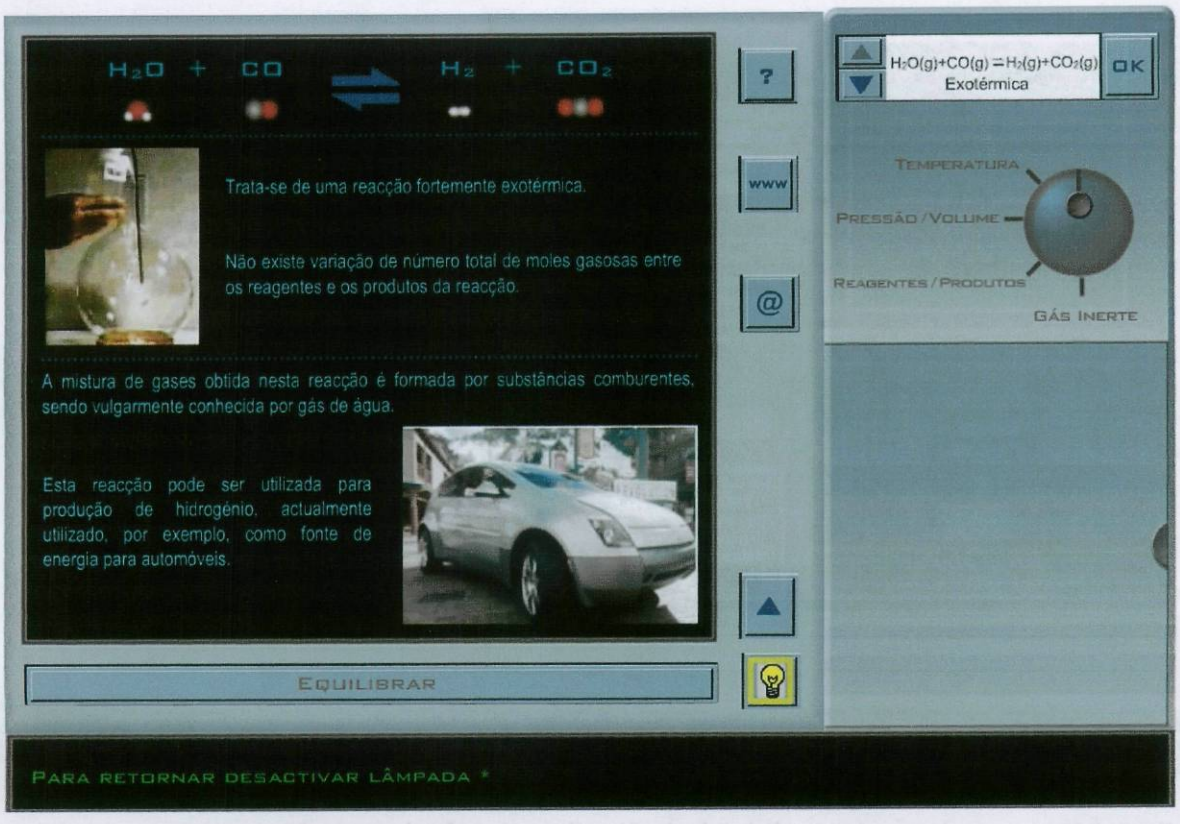
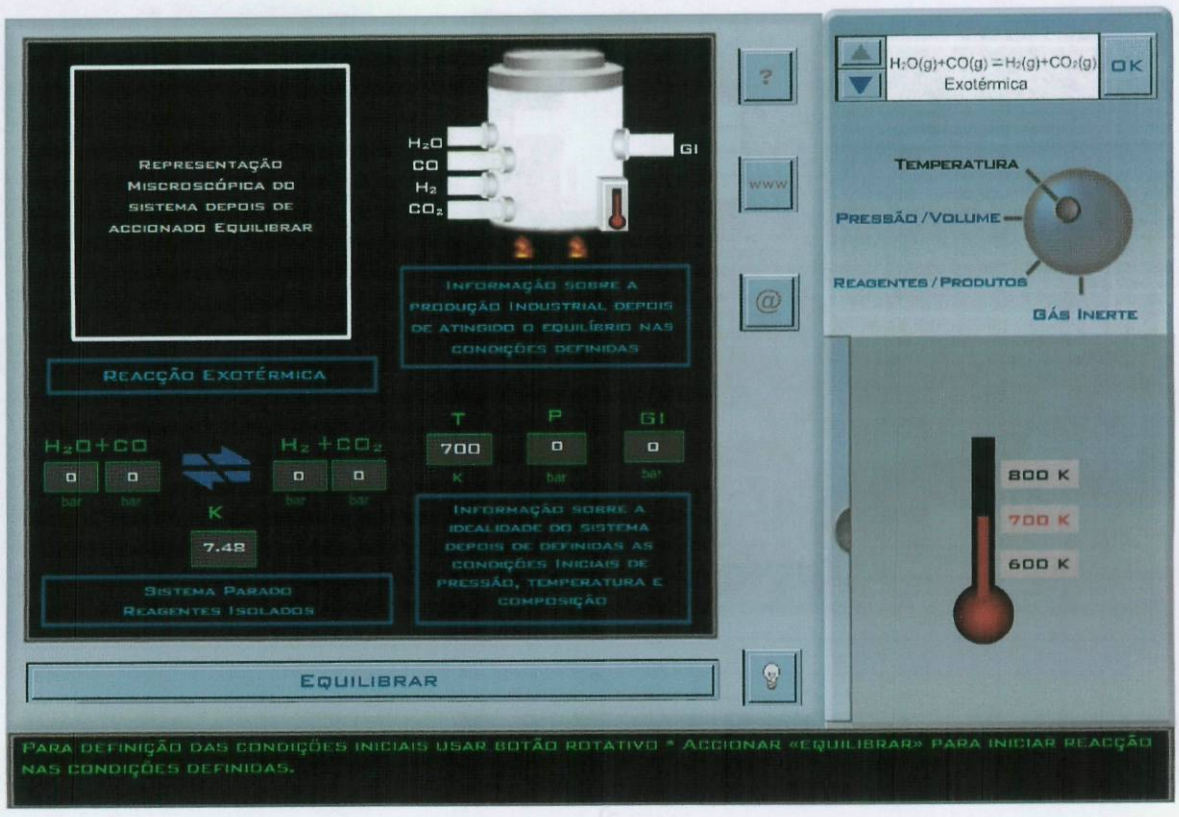


Figura 5.17 - Imagem do protótipo depois de seleccionado o botão informativo "lâmpada".

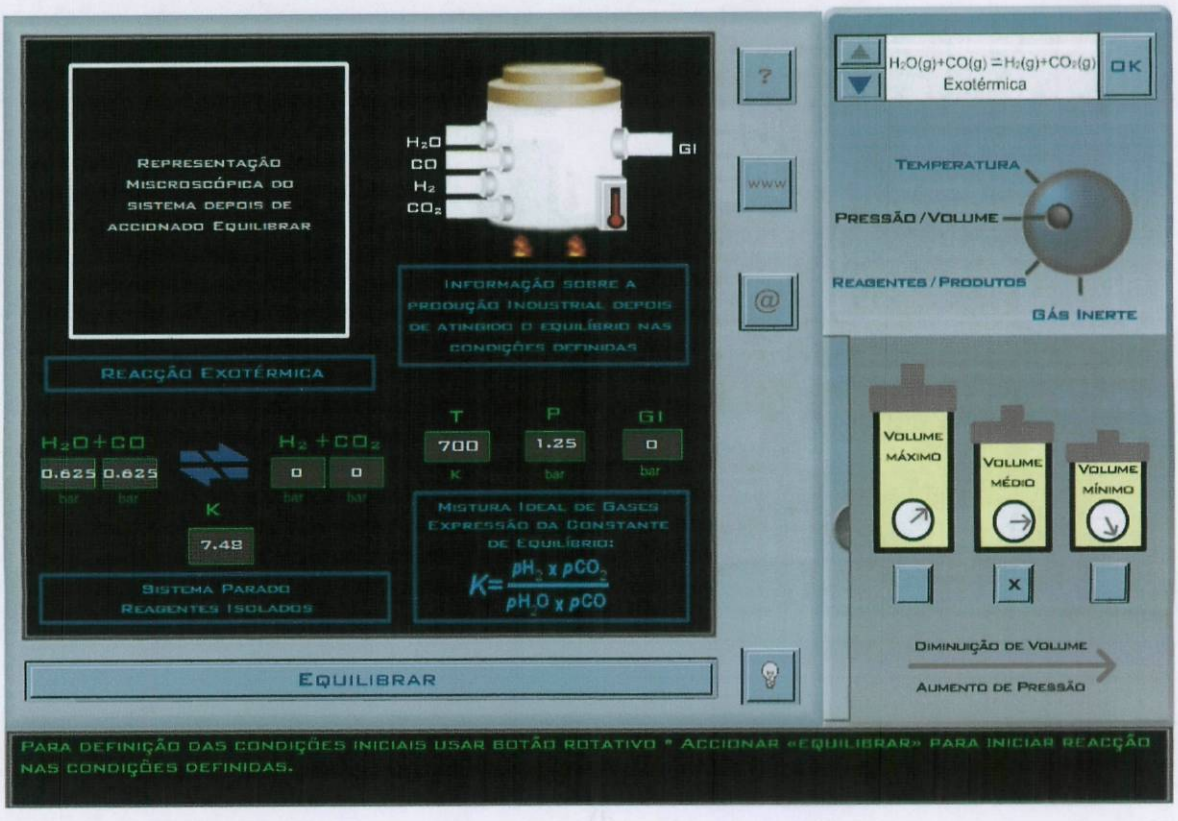
No "botão rotativo", agora activo, é possível definir as condições iniciais e posteriormente ao estabelecimento do equilíbrio, alterar factores que influenciam o mesmo. Ao pressionar os textos correspondentes às variáveis, o painel da direita abre de modo a que a informação vá aparecendo por partes e apenas para o factor que está a ser configurado.

Para a temperatura, como foi já referido, estabelece-se analogia com um termómetro (Figura 5.18a) e para a pressão/volume com a ilustração de um recipiente com um êmbolo e um barómetro (Figura 5.18b), sendo que à medida que a pressão sobe no barómetro, o volume diminui. Para os reagentes e gás inerte são usados botões simples de selecção (Figura 5.18c e Figura 5.18d).

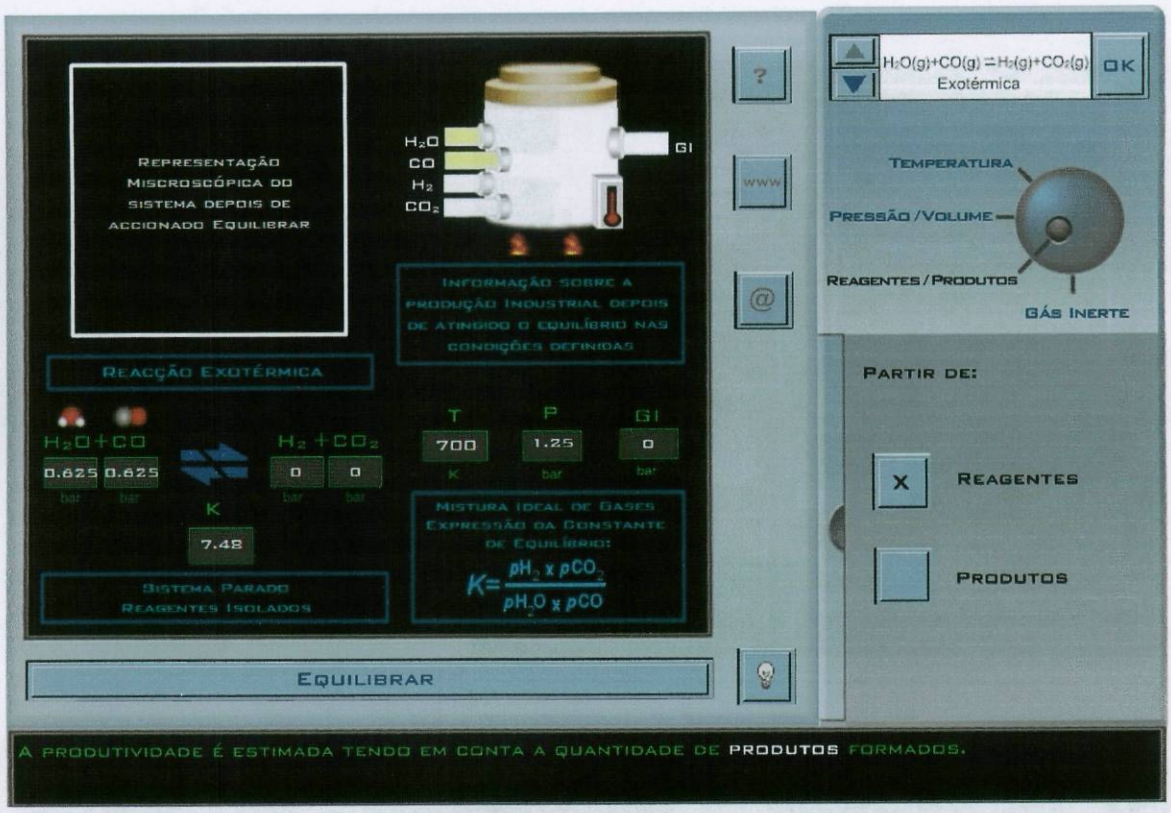
Denote-se que à medida que vão sendo escolhidos os valores para cada um destes factores, tal vai sendo ilustrado no pequeno reactor do "ecrã principal". A temperatura é associada a mais ou menos "chamas", o volume à maior ou menor altura do reactor, e a adição de reagentes/produtos ou gás inerte à coloração dos respectivos tubos de ligação. A adição/remoção de reagentes e de produtos é ainda reforçada pelo aparecimento dos respectivos modelos moleculares (por cima da sua posição na equação da reacção).


Representação Miscroscópica do sistema depois de accionado Equilibrar
H2O
CO
H2
CO2
GI
Informação sobre a produção Industrial depois de atingido o equilíbrio nas condições definidas
Reacção Exotérmica
H2O+CO
H2 +CO2
0 0 0 0
bar bar bar bar
K
7.48
Sistema Parado
Reagentes Isolados
T P GI
700 0 0
K bar bar
Informação sobre a idealidade do sistema depois de definidas as condições iniciais de pressão, temperatura e composição
Equilibrar
H2O(g)+CO(g) = H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
Temperatura
Pressão /Volume
Reagentes / Produtos
Gás Inerte
800 K
700 K
600 K
Para definição das condições iniciais usar botão rotativo * Accionar «Equilibrar» para iniciar reacção nas condições definidas.

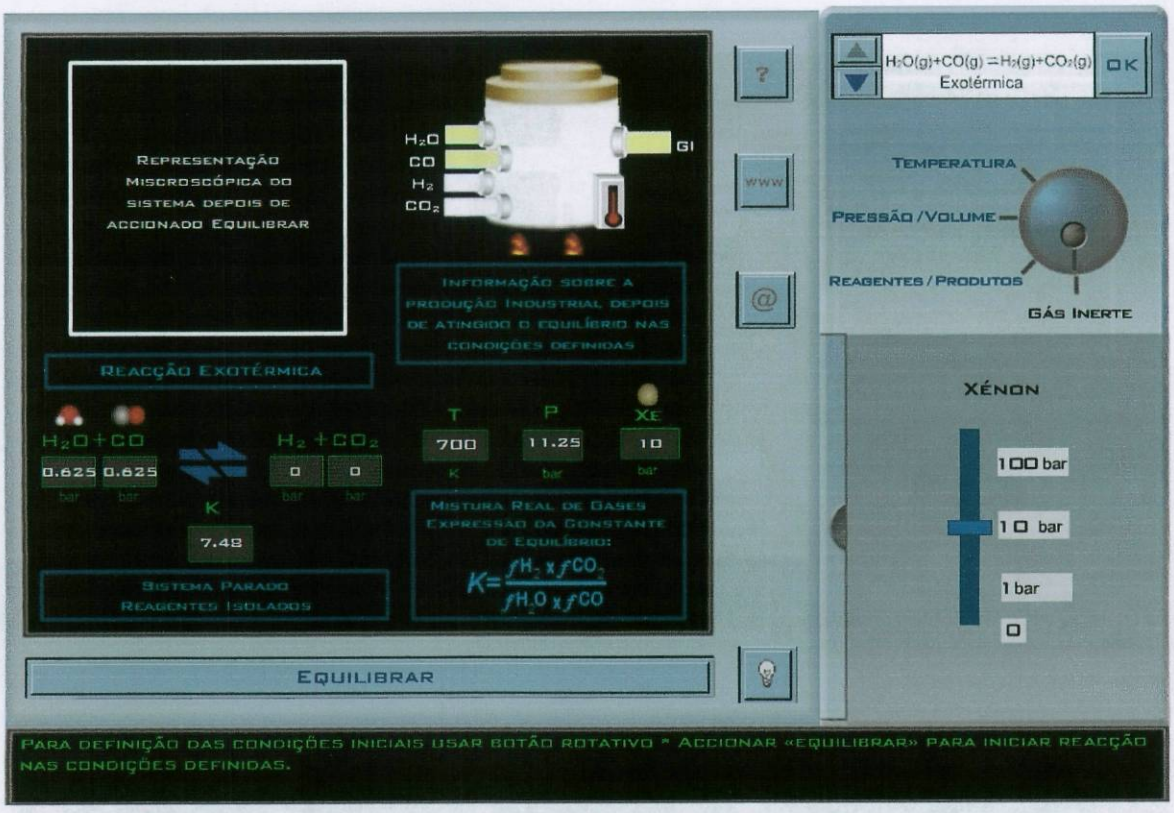
a)


Representação Miscroscópica do sistema depois de accionado Equilibrar
H2O
CO
H2
CO2
GI
Informação sobre a produção Industrial depois de atingido o equilíbrio nas condições definidas
Reacção Exotérmica
H2O+CO
H2 +CO2
0.625 0.625 0 0
bar bar bar bar
K
7.48
Sistema Parado
Reagentes Isolados
T P GI
700 1.25 0
K bar bar
Mistura Ideal de Gases
Expressão da Constante de Equilíbrio:
K= pH2 x pCO2 / pH2O x pCO
Equilibrar
H2O(g)+CO(g) = H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
Temperatura
Pressão /Volume
Reagentes / Produtos
Gás Inerte
Volume Máximo
Volume Médio
Volume Mínimo
Diminuição de Volume
Aumento de Pressão
Para definição das condições iniciais usar botão rotativo * Accionar «Equilibrar» para iniciar reacção nas condições definidas.

b)



c)



d)

Figura 5.18 - Imagens do protótipo relativas à configuração das condições iniciais: a) temperatura; b) pressão/volume; c) reagentes/produtos; d) gás inerte.

Note-se que a definição da pressão/volume e da quantidade de gás inerte a adicionar determinam o aparecimento da informação relativa à idealidade do sistema, onde se inclui a equação para cálculo da constante de equilíbrio. Optou-se por esta configuração, remetendo os alunos que pretendam saber mais sobre esta diferença nas expressões, para a informação complementar do botão "lâmpada". Decerto os alunos mais interessados ficarão curiosos com esta abordagem.

Embora o botão "equilibrar" esteja sempre activo nesta fase, só é possível avançar para a evolução da reacção, quando estão definidas as condições relativas a: temperatura, pressão/volume e reagentes/produtos. A adição de gás inerte é assim o único factor opcional, dado que não é necessário para que se estabeleça o equilíbrio. Ao seleccionar o início por reagentes ou produtos, surge ainda um aviso acerca do modo como é calculada a produtividade em função da escolha efectuada.

Pressionando o botão "equilibrar", aparece uma série de informação, que vai sendo actualizada ao longo do tempo, de modo a simular a evolução do sistema.

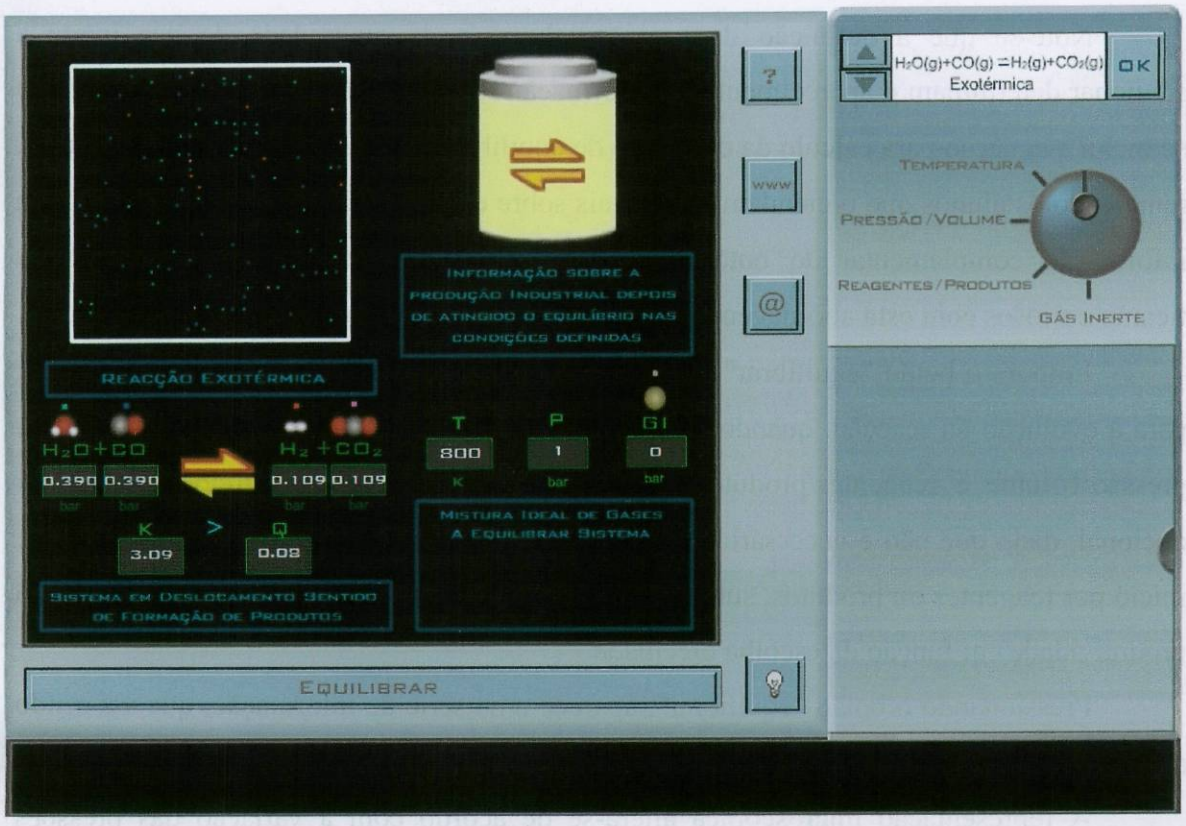
A representação microscópica altera-se de acordo com a variação das pressões parciais das espécies reagentes até ao equilíbrio. O grau de movimentação está dependente da temperatura.

A variação das pressões parciais de Q é efectuada até se atingirem os valores de equilíbrio. É ainda visível a comparação, por meio de operadores lógicos, entre Q e K.

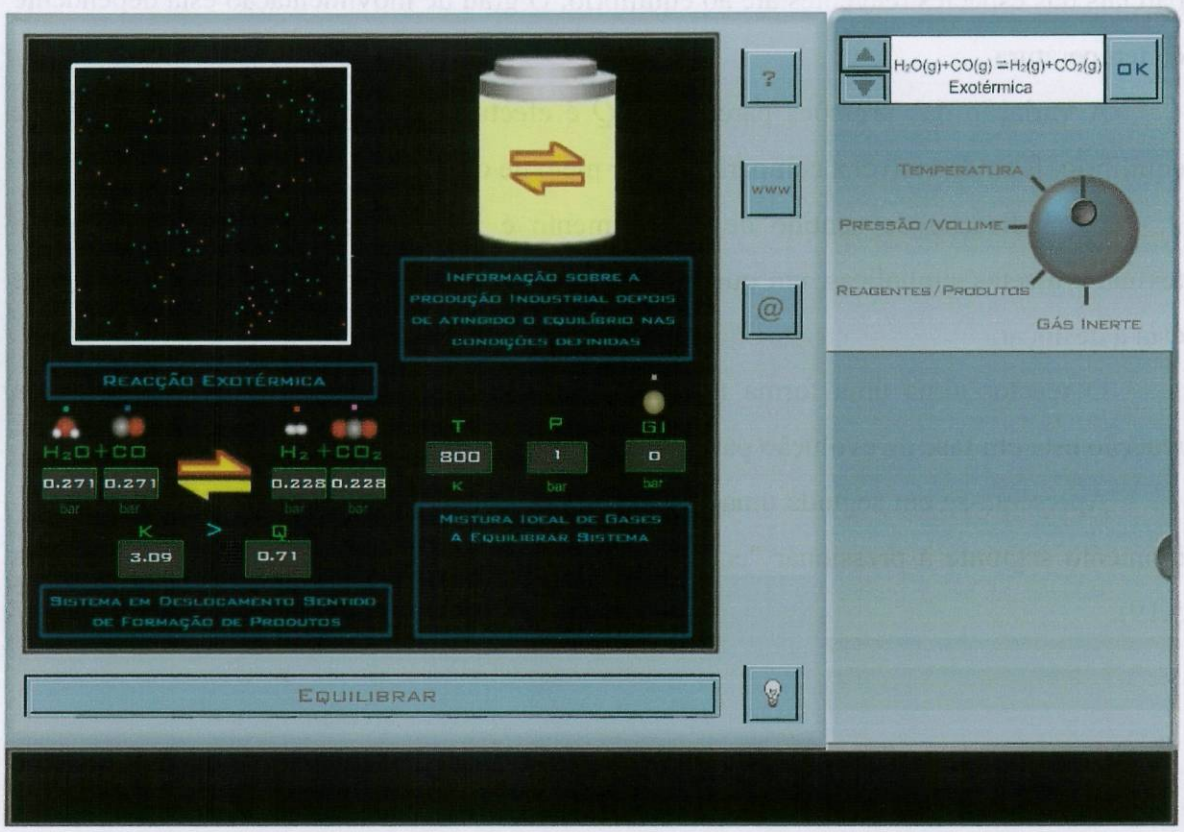
A indicação do sentido de deslocamento é ilustrada por recurso a informação textual e a setas simbólicas, em que há um reforço no sentido para o qual o equilíbrio se está a deslocar.

O reactor toma uma forma fechada e é apresentada informação textual de que a reacção está em fase de evolução para o estado de equilíbrio.

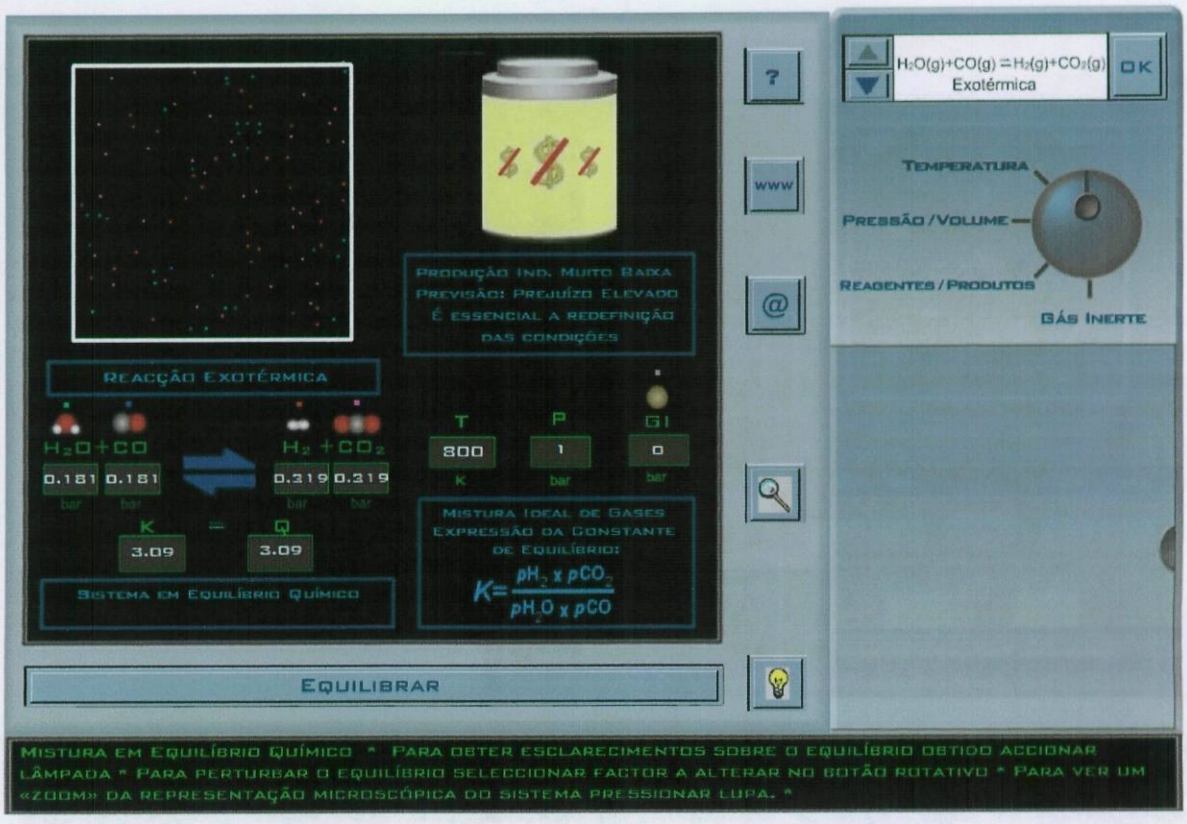
Apresenta-se em seguida uma sequência temporal de imagens da simulação, desde o momento seguinte a pressionar "equilíbrar" até ao estabelecimento do equilíbrio (Figura 5.19).


H2O(g)+CO(g) =H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
TEMPERATURA
PRESSÃO / VOLUME
REAGENTES / PRODUTOS
GÁS INERTE
?
www
@
INFORMAÇÃO SOBRE A PRODUÇÃO INDUSTRIAL DEPOIS DE ATINGIDO O EQUILÍBRIO NAS CONDIÇÕES DEFINIDAS
REACÇÃO EXOTÉRMICA
H2O+CO
H2 +CO2
0.390 0.390
0.109 0.109
bar
K > Q
3.09
0.08
SISTEMA EM DESLOCAMENTO SENTIDO DE FORMAÇÃO DE PRODUTOS
T
P
GI
800
1
0
K
bar
bar
MISTURA IDEAL DE GASES A EQUILIBRAR SISTEMA
EQUILIBRAR

a)


H2O(g)+CO(g) =H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
TEMPERATURA
PRESSÃO / VOLUME
REAGENTES / PRODUTOS
GÁS INERTE
?
www
@
INFORMAÇÃO SOBRE A PRODUÇÃO INDUSTRIAL DEPOIS DE ATINGIDO O EQUILÍBRIO NAS CONDIÇÕES DEFINIDAS
REACÇÃO EXOTÉRMICA
H2O+CO
H2 +CO2
0.271 0.271
0.228 0.228
bar
K > Q
3.09
0.71
SISTEMA EM DESLOCAMENTO SENTIDO DE FORMAÇÃO DE PRODUTOS
T
P
GI
800
1
0
K
bar
bar
MISTURA IDEAL DE GASES A EQUILIBRAR SISTEMA
EQUILIBRAR

b)



c)

Figura 5.19 – Sequência a) b) e c) de imagens do protótipo depois de pressionado "equilibrar".

Saliente-se que, enquanto o sistema está em evolução, não é possível aceder aos botões de perturbação e informação, conduzindo o utilizador directamente para o que está a acontecer no ecrã central. É apenas possível reiniciar a simulação no botão "OK".

Na última imagem apresentada, já se encontra estabelecido o estado de equilíbrio. Nesta fase, novos elementos surgem no ecrã central. Assim, a seta simbólica passa a indicar o estabelecimento do equilíbrio, assim como a informação textual. Verifica-se a igualdade entre *K* e *Q* ilustrada pelo sinal "=" e é fornecida, na zona do reactor, informação sobre a produtividade, por meio de uma metáfora com lucro económico.

Para além destes aspectos, outra das funcionalidades associada ao estado de equilíbrio é um botão identificado com uma lupa. Pressionando este botão é possível alternar entre a representação microscópica comum, sempre disponível, e uma visão mais aproximada e familiar, com recurso aos modelos moleculares habituais (Figura 5.20). As razões para a inclusão desta representação e a sua disponibilidade unicamente no equilíbrio, foram devidamente explicadas em secções anteriores.

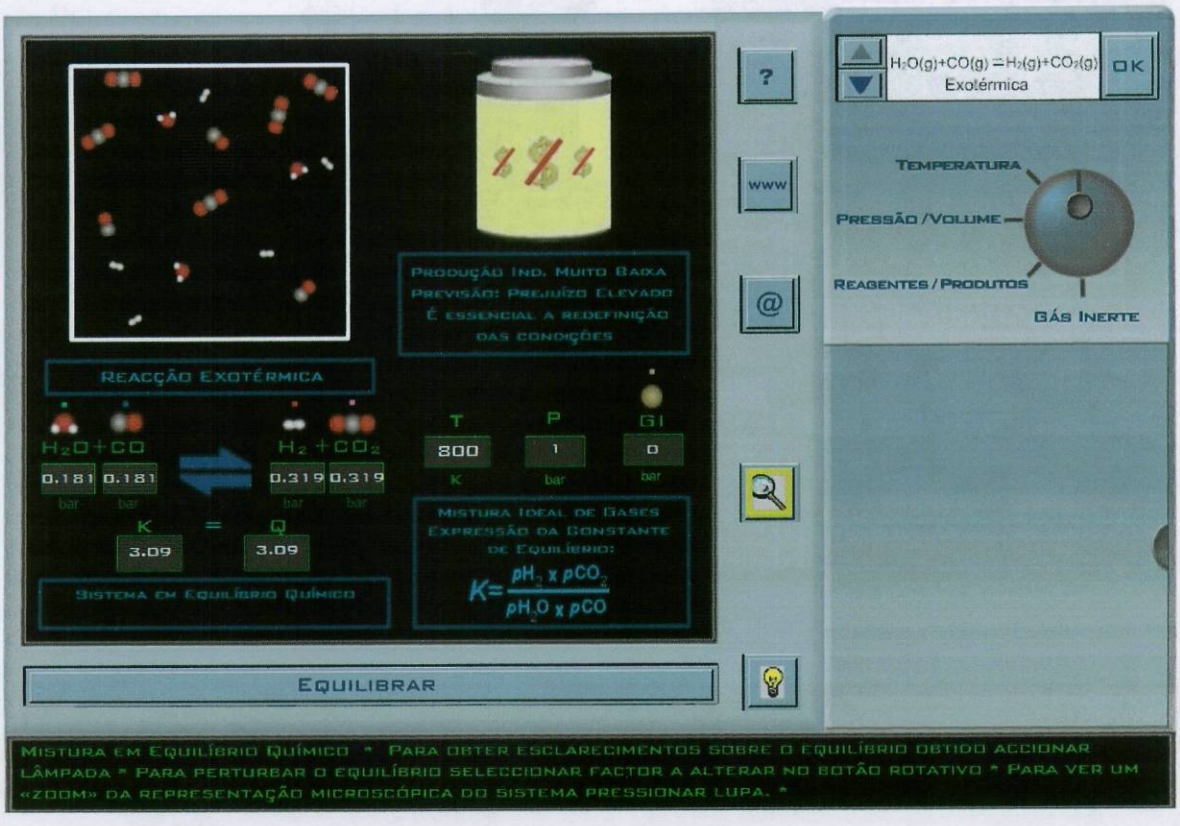
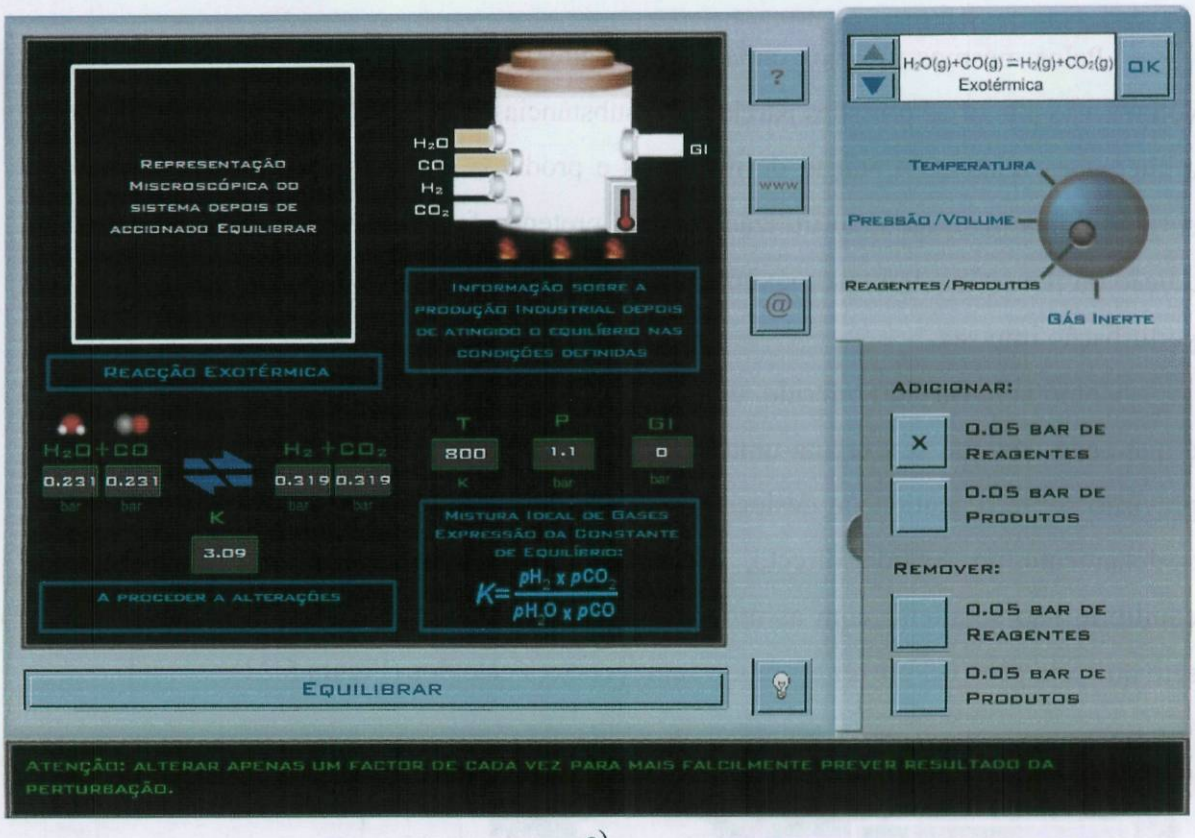


Figura 5.20- Imagem do protótipo quando pressionado o botão "lupa".

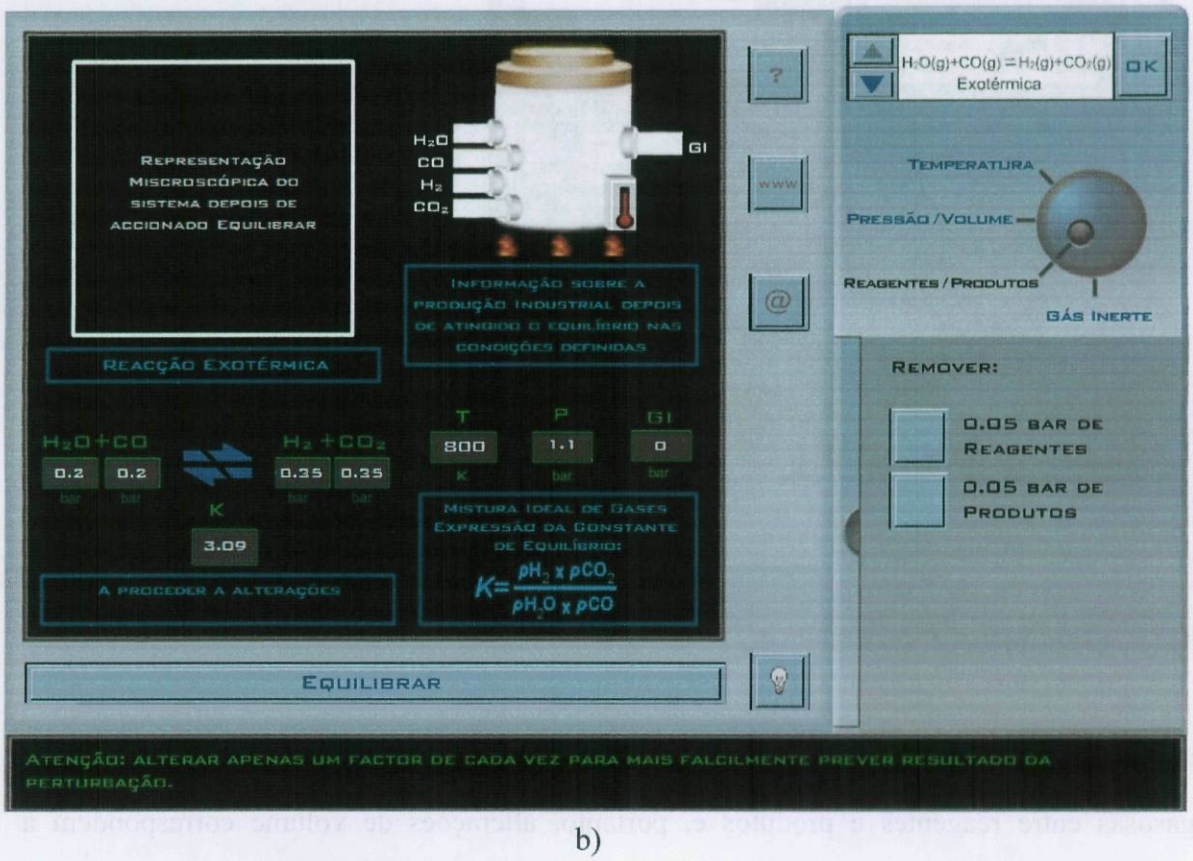
Depois de estabelecido o equilíbrio, é possível passar à introdução de perturbações ao sistema reaccional. Para tal, basta recorrer novamente ao botão rotativo. No que respeita à temperatura, pressão/volume e gás inerte, o botão tem a mesma forma das condições iniciais, mas para o opção reagentes/produtos abrange agora a possibilidade de efectuar adições e remoções.

No caso dos reagentes/produtos, ao efectuar nova perturbação após o restabelecimento do equilíbrio, só é permitido proceder à operação contrária à perturbação anterior. Tal medida, foi tomada com o intuito de evitar as situações ilógicas já referidas, resultantes de remoções ou adições contínuas.

A Figura 5.21 ilustra este facto, sendo visível que depois de uma adição de reagente na primeira perturbação (Figura 5.21a), está disponível a remoção de matéria na perturbação seguinte (Figura 5.21b).



a)

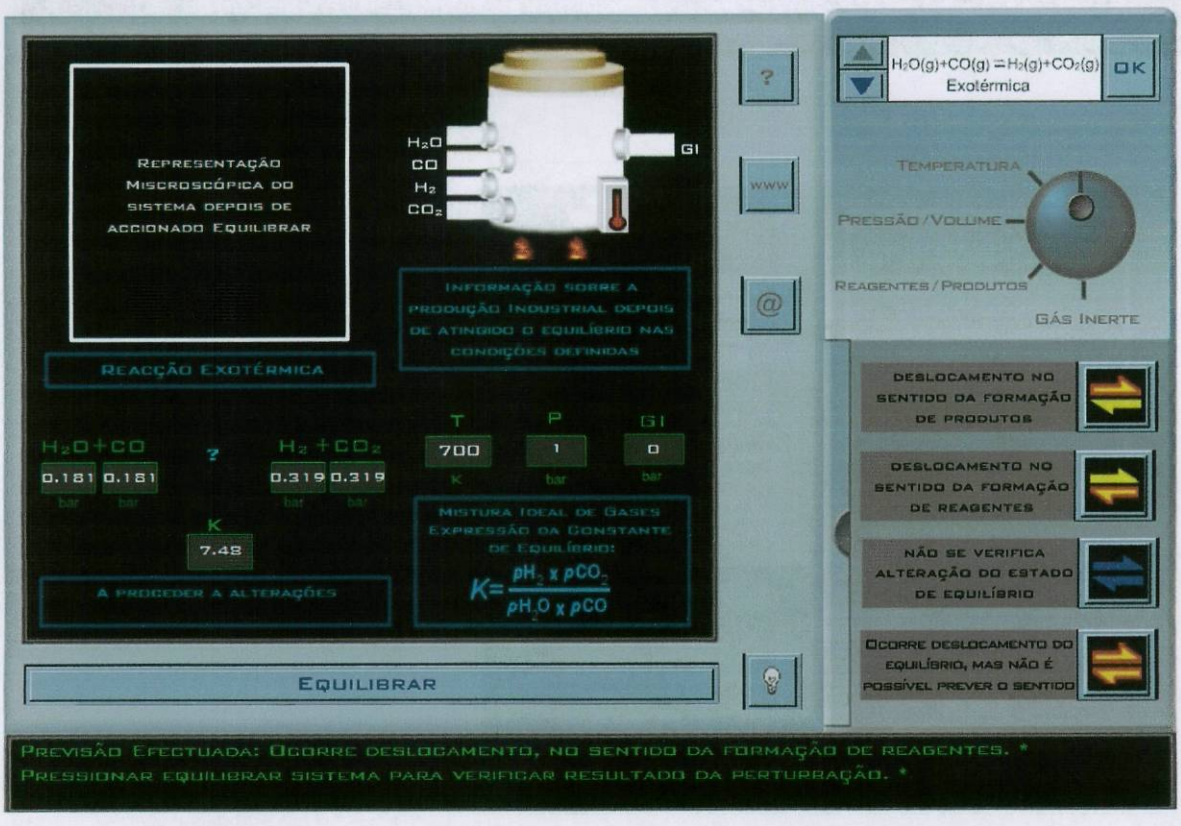


b)

Figura 5.21 - Imagens do protótipo referentes ao factor reagentes/produtos: a) adicionar ou remover; b) remover.

Pelos mesmos motivos, uma vez que alterações de pressão total por variação de volume vão alterar as pressões parciais das substâncias presentes, não é permitido proceder a alterações relativas à adição de reagentes e produtos depois de ter alterado o volume, surgindo uma mensagem ao utilizador que o pretenda fazer, como: "já foi efectuada uma adição ou remoção a volume máximo. Deve seleccionar esse volume se pretender alterar a perturbação imposta."

Como já havia sido referido, um aspecto importante, associado à fase de perturbação, é que cada vez que se executa uma perturbação ao sistema é necessário proceder a uma previsão sobre o sentido de deslocamento. As hipóteses fornecidas para previsão são: o deslocamento no sentido directo, o deslocamento no sentido inverso, a hipótese do equilíbrio não se alterar com as modificações efectuadas e o deslocamento do equilíbrio sem que seja possível prever o sentido sem recurso a cálculos (Figura 5.22).



Neste caso, temos uma reacção sem variação do número de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos e, portanto, alterações de volume correspondem à previsão de manutenção do equilíbrio.

A última hipótese de previsão está directamente relacionada com o sistema real e a adição de gás inerte. Neste caso, é sabido que existirá o deslocamento do equilíbrio, contudo o sentido e grau de intensidade com que tal acontece não é previsível sem recurso a cálculos, demarcando-se assim este tipo de situação das alterações previstas pelo princípio de Le Chatelier.

A informação sobre a correcção da previsão efectuada é disponibilizada logo que o equilíbrio é restabelecido. Quando a previsão efectuada está errada, o utilizador é ainda informado sobre qual seria a previsão correcta (Figura 5.23).

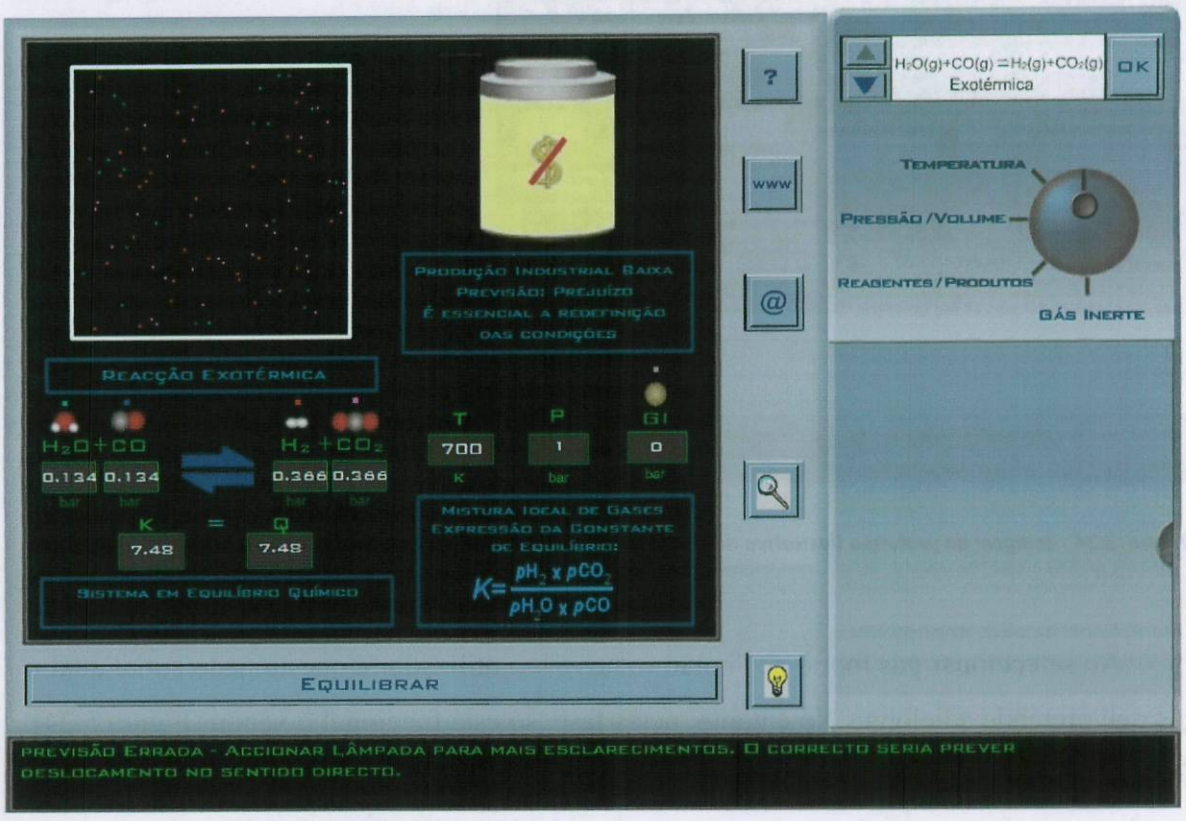


Figura 5.23 - Imagem do protótipo ilustrativa do feedback sobre a previsão do deslocamento do equilíbrio.

Uma vez analisado, de um modo geral, o protótipo construído, iremos apresentar, em particular, o tratamento relativo à questão da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico, tema fulcral nesta dissertação. Neste âmbito, observe-se uma sequência possível de acções que permitem verificar como o sistema se comporta perante adições dentro da idealidade e em seguida perante um comportamento real.

Assim, suponha-se um estado de equilíbrio, em que a reacção foi iniciada pelos reagentes, com volume máximo e temperatura de 800 K.

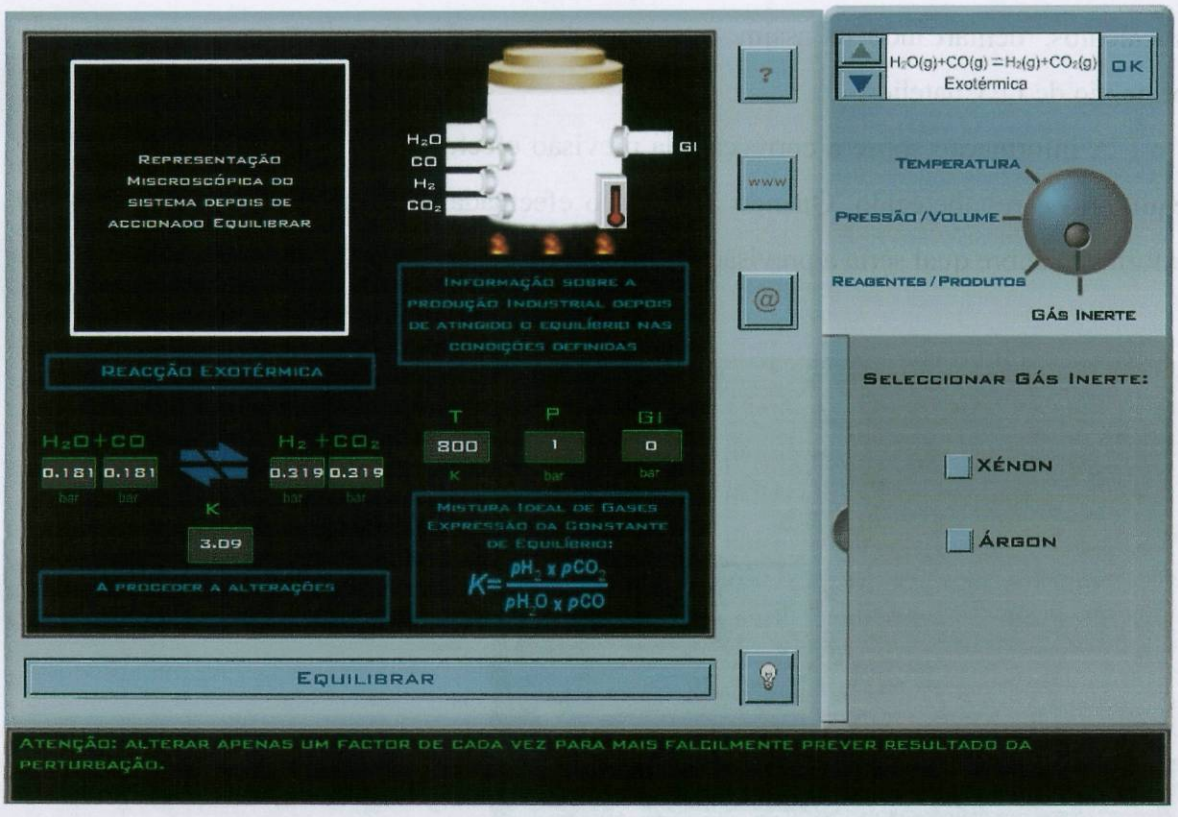


Figura 5.24 - Imagem do protótipo ilustrativa da selecção de gás inerte a adicionar.

Ao seleccionar gás inerte no "botão rotativo", o utilizador é questionado sobre qual o gás que pretende adicionar. No entanto, nesta fase, só está funcional o xénon (Figura 5.24). Optou-se por este gás pois, tal como já havia sido referido em secções anteriores, este é aquele que maiores perturbações provoca no estado de equilíbrio para o sistema real, sendo assim mais visível tal efeito e simultaneamente mais fácil representar as alterações a nível da representação microscópica.

Procedendo à adição de 1 bar de gás inerte, a opção mais baixa, aparece de imediato no ecrã a quantidade de gás adicionado (Figura 5.25). Esta é somada à pressão total e surge no reactor a indicação de tal adição, bem como o modelo representativo do gás.

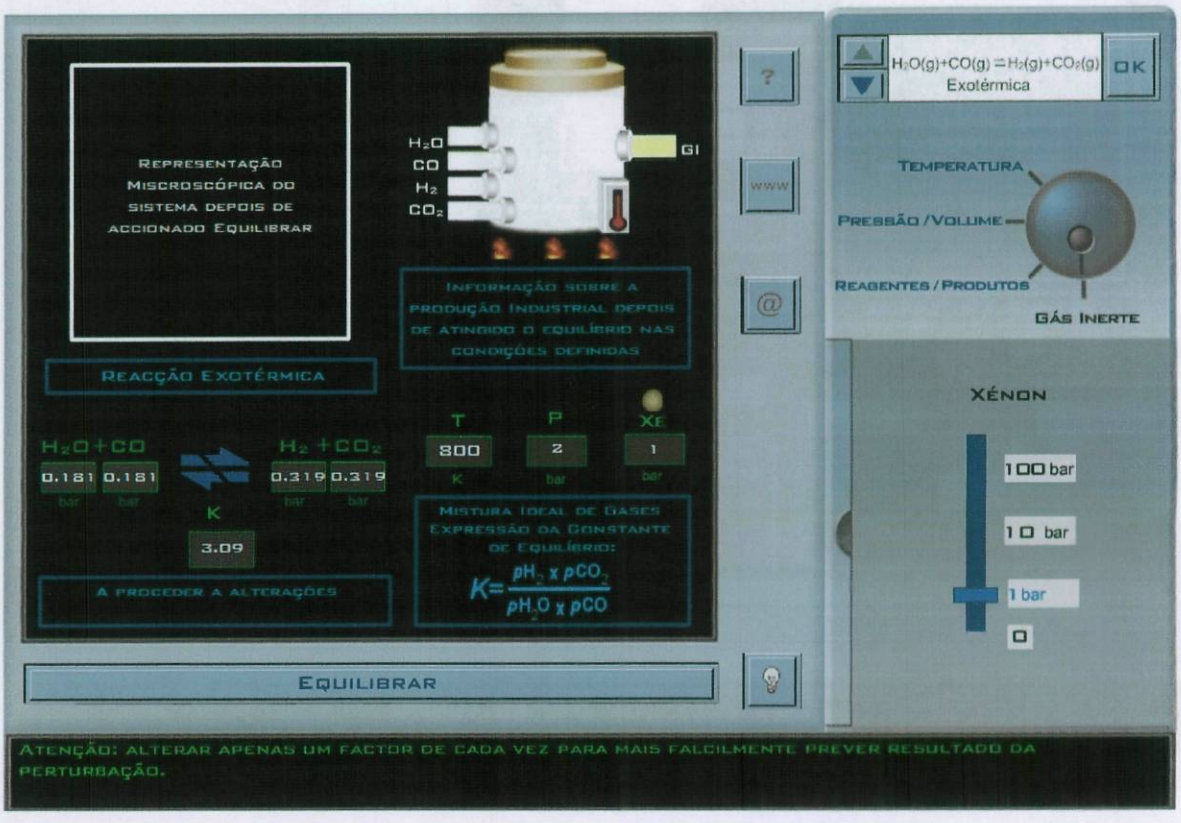
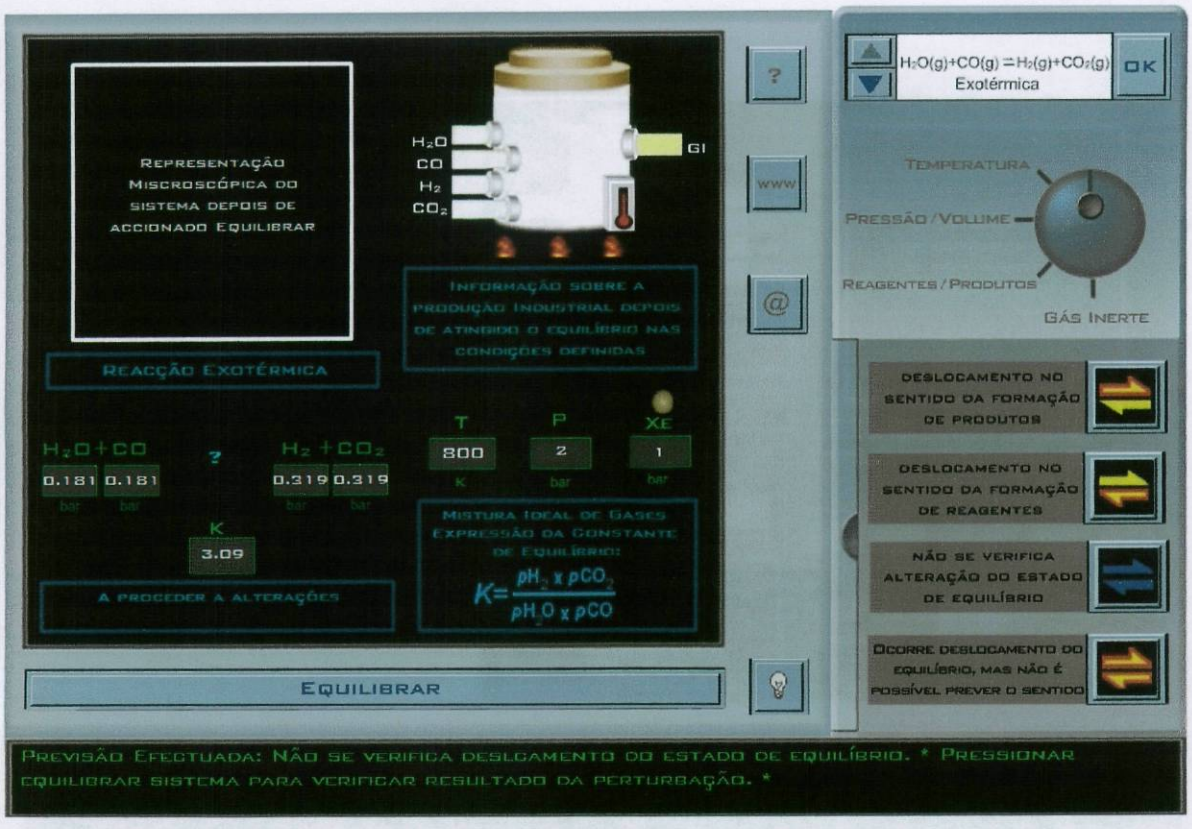


Figura 5.25 - Imagem do protótipo ilustrativa da selecção de 1 bar de gás inerte.

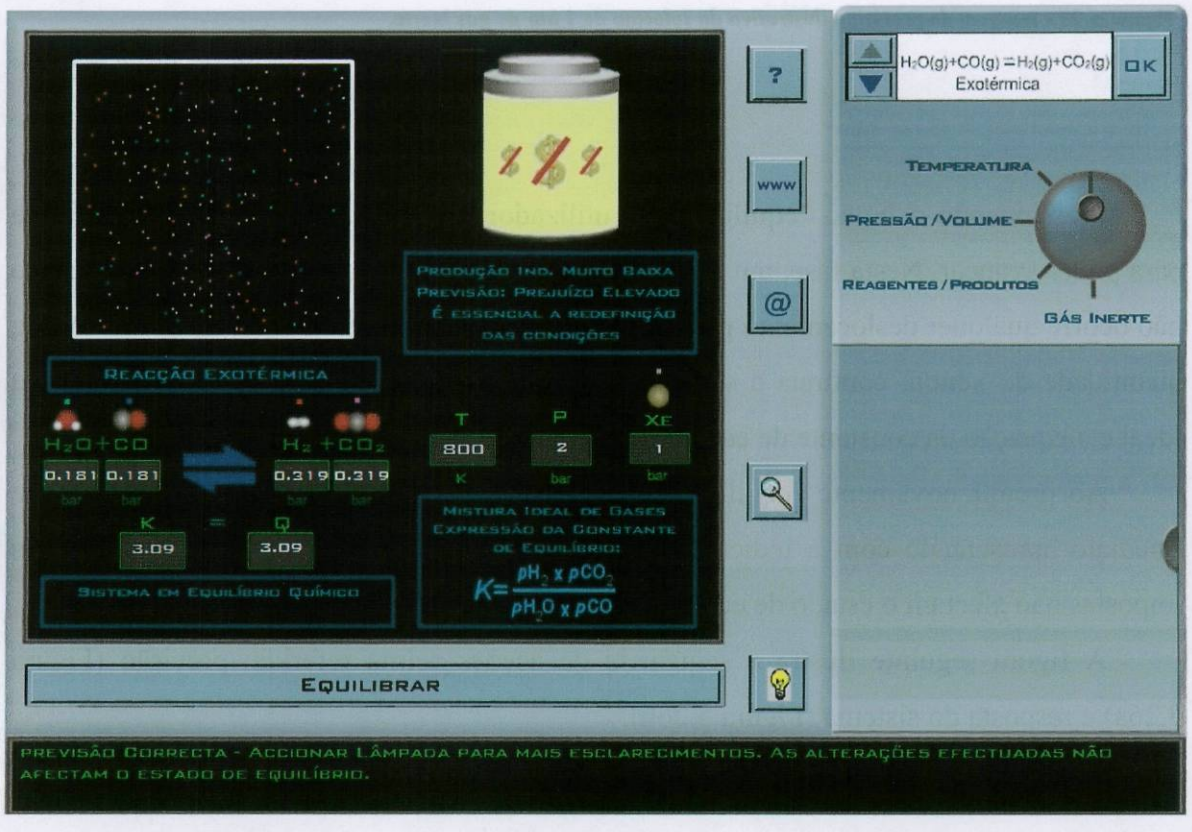
Pressionando o botão "equilibrar", o utilizador é convidado a prever o que ocorre para poder avançar. Nesta fase, um aluno que esteja por dentro desta questão irá prever que não ocorre qualquer deslocamento por acção da adição de gás inerte. Note-se que, com esta quantidade de xénon, continua a ser visível a indicação de que se trata de uma mistura ideal e a equação da constante de equilíbrio, definida em termos de pressões parciais.

Ao premir novamente "equilibrar", depois de efectuada a previsão, o sistema é de imediato apresentado com a indicação de previsão correcta, uma vez que as alterações impostas não afectam o estado de equilíbrio.

A figura seguinte ilustra a sequência de acções acima referida: previsão (Figura 5.26a) e resposta do sistema (Figura 5.26b).



a)



b)

Figura 5.26 - Imagens do protótipo referentes à previsão (a) e resposta do sistema (b) para a adição de 1 bar de xénon.

Observando a representação microscópica (Figura 5.27), é possível ficar com uma ideia sobre a configuração do sistema a nível molecular, sendo observáveis as partículas de xénon paralelamente às das espécies reagentes.

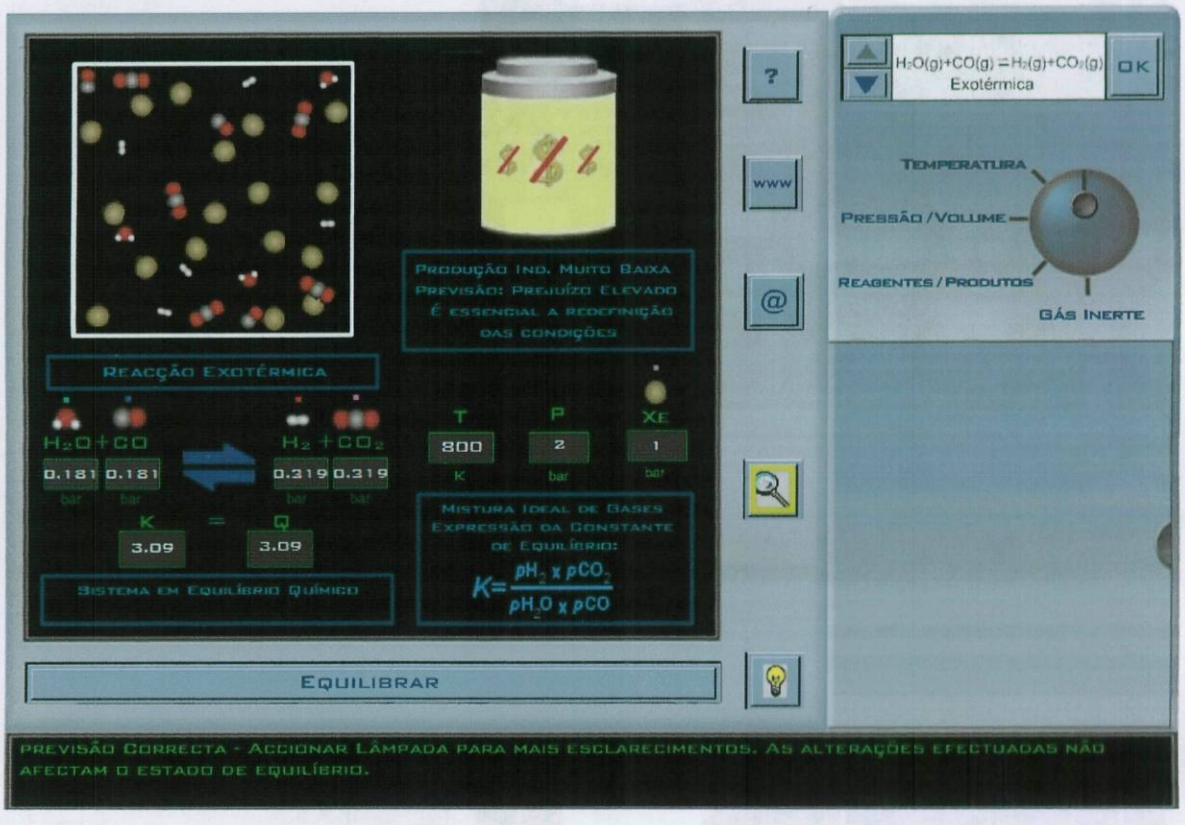
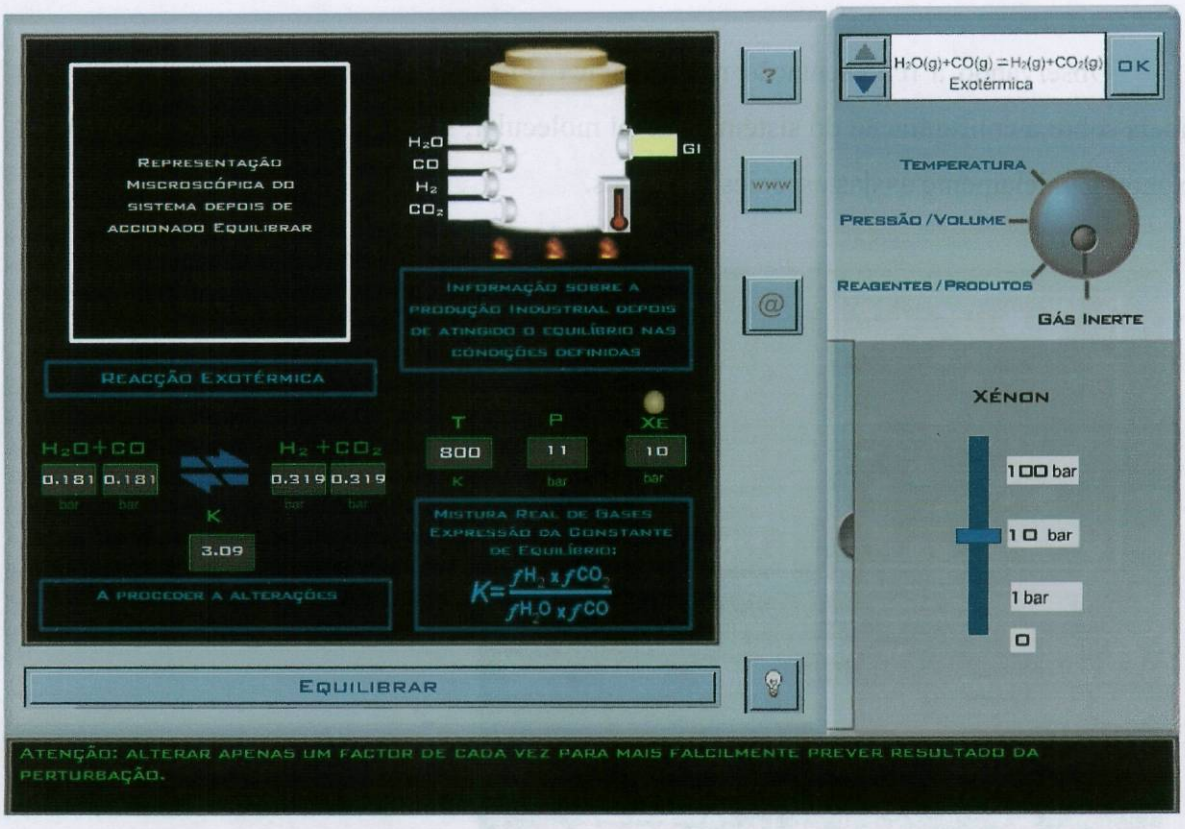


Figura 5.27 - Imagem do protótipo pressionando a "lupa" para a adição de 1 bar de gás inerte.

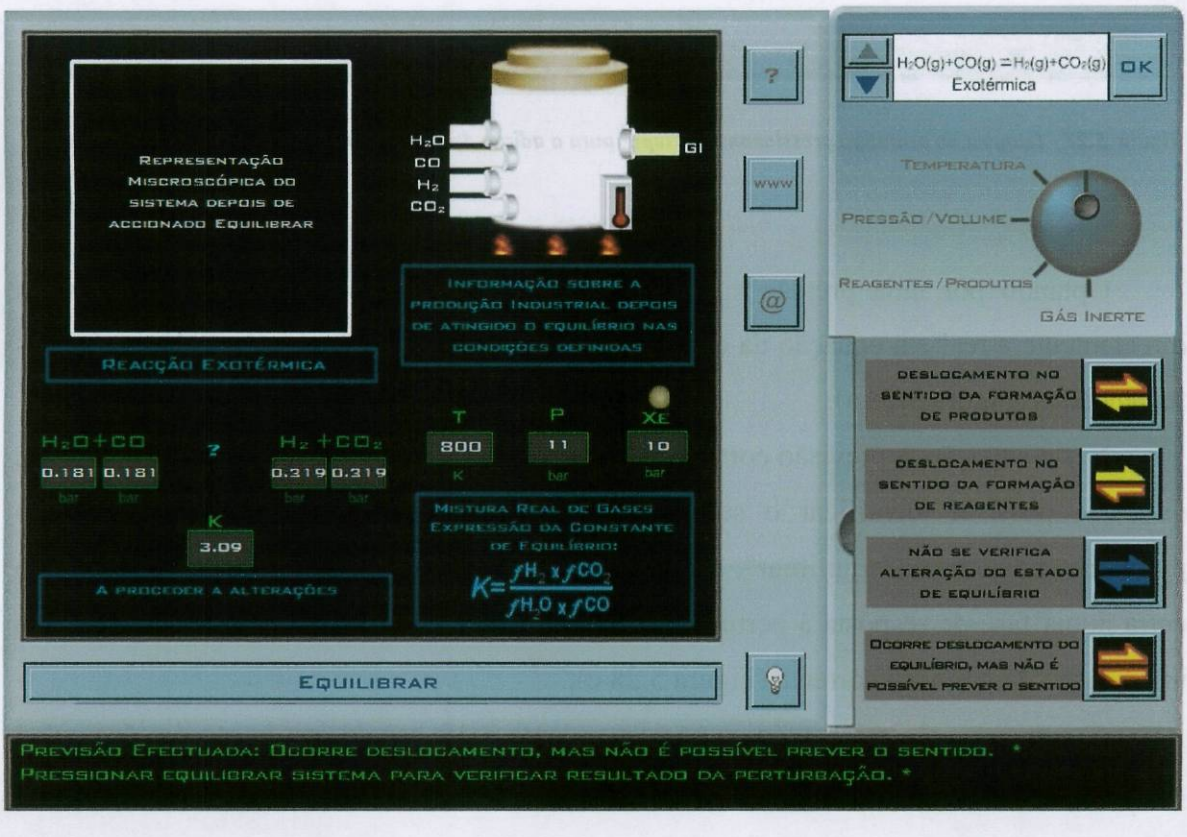
Optando por uma pressão superior de gás inerte, como 10 bar, a mistura passa directamente a real e a equação da constante de equilíbrio agora apresentada baseia-se nas fugacidades (Figura 5.28 a).

Nesta situação, a previsão correcta é a de que ocorre deslocamento do equilíbrio, sem que seja possível identificar o sentido sem recurso a cálculos (Figura 5.28 b). Ao pressionar novamente "equilibrar", contrariamente ao que ocorreu para 1 bar, a simulação entra numa fase de resposta à perturbação e logo que o equilíbrio é restabelecido surge a informação de previsão correcta (Figura 5.28 c).

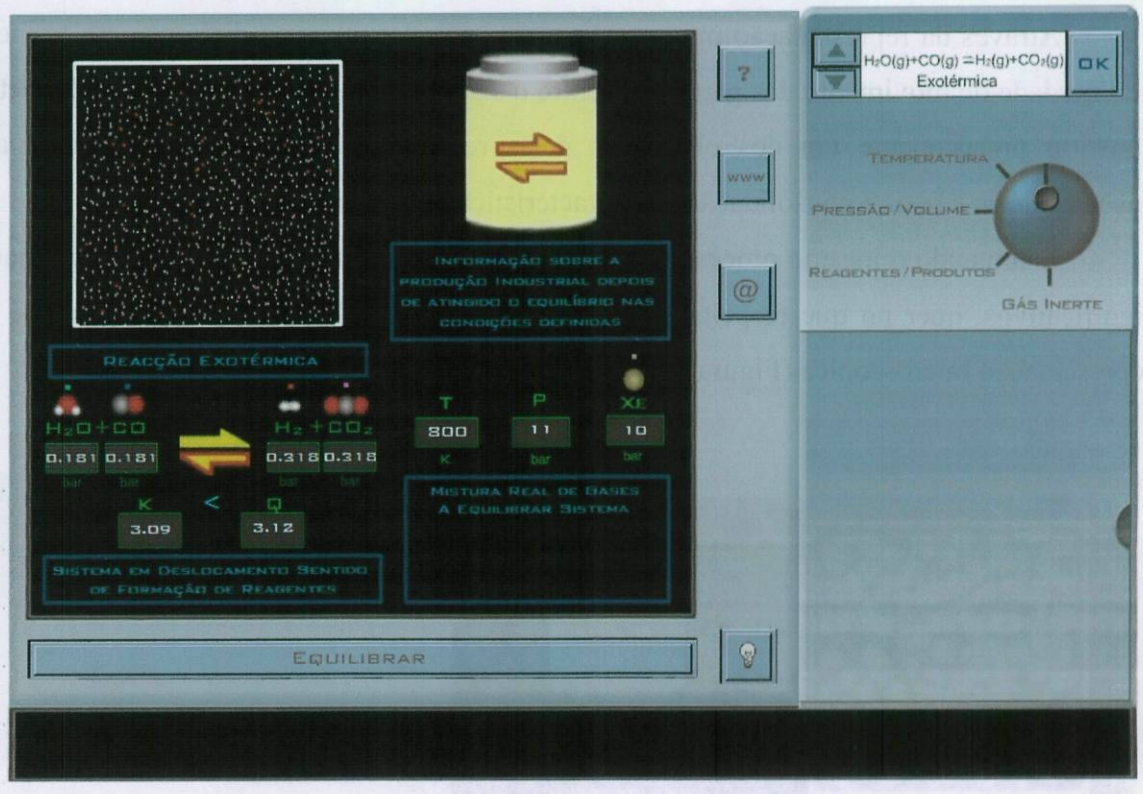
A representação microscópica correspondente a 10 bar de gás inerte e o "*zoom*" é apresentado na Figura 5.28 c e d.


Representação Miscroscópica do sistema depois de accionado Equilibrar
H2O
CO
H2
CO2
GI
Informação sobre a produção industrial depois de atingido o equilíbrio nas condições definidas
Reacção Exotérmica
H2O+CO
0.181 0.181
bar bar
K
3.09
H2 +CO2
0.319 0.319
bar bar
T
800
K
P
11
bar
Xe
10
bar
Mistura Real de Gases
Expressão da Constante de Equilíbrio:
A proceder a alterações
Equilibrar
H2O(g)+CO(g) = H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
Temperatura
Pressão /Volume
Reagentes / Produtos
Gás Inerte
Xénon
100 bar
10 bar
1 bar
0
Atenção: alterar apenas um factor de cada vez para mais facilmente prever resultado da perturbação.

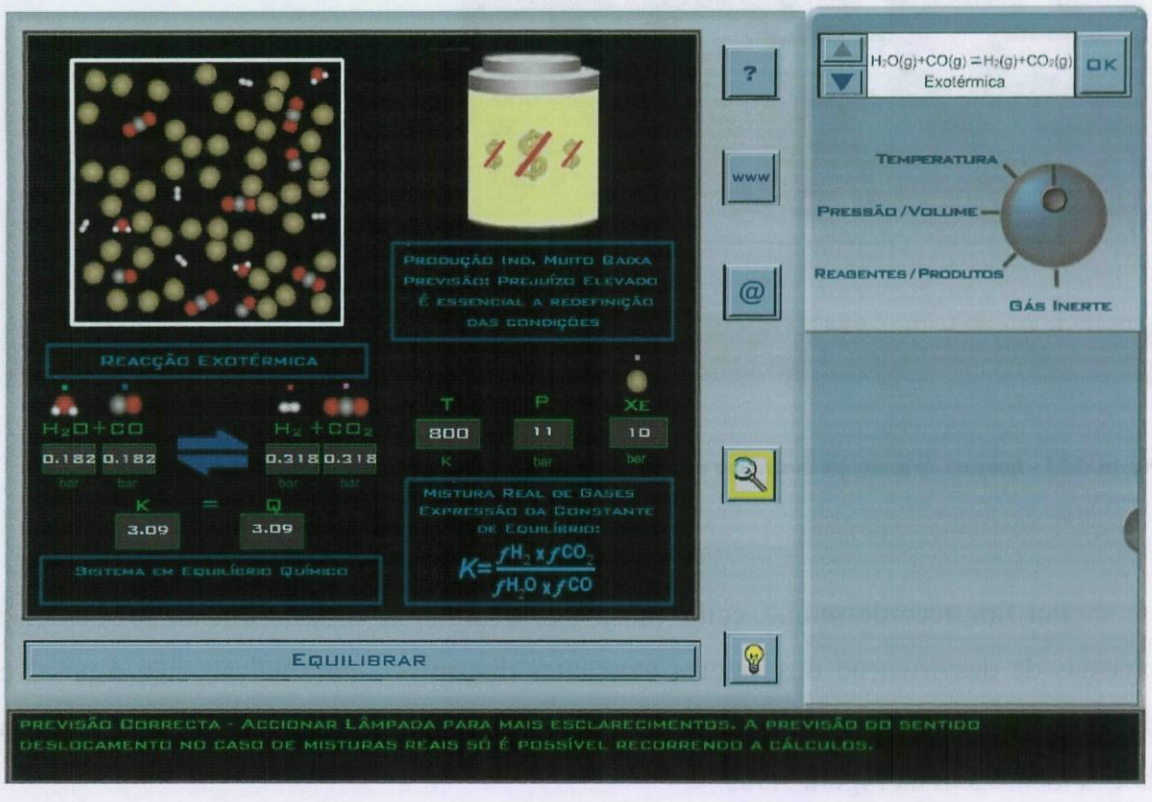
a)


Representação Miscroscópica do sistema depois de accionado Equilibrar
H2O
CO
H2
CO2
GI
Informação sobre a produção industrial depois de atingido o equilíbrio nas condições definidas
Reacção Exotérmica
H2O+CO
0.181 0.181
bar bar
?
K
3.09
H2 +CO2
0.319 0.319
bar bar
T
800
K
P
11
bar
Xe
10
bar
Mistura Real de Gases
Expressão da Constante de Equilíbrio:
A proceder a alterações
Equilibrar
H2O(g)+CO(g) = H2(g)+CO2(g)
Exotérmica
OK
Temperatura
Pressão /Volume
Reagentes / Produtos
Gás Inerte
Deslocamento no sentido da formação de produtos
Deslocamento no sentido da formação de reagentes
Não se verifica alteração do estado de equilíbrio
Ocorre deslocamento do equilíbrio, mas não é possível prever o sentido
Previsão Efectuada: Ocorre deslocamento, mas não é possível prever o sentido. *
Pressionar equilibrar sistema para verificar resultado da perturbação. *

b)



c)



d)

Figura 5.28 - Imagens do protótipo referentes à selecção (a), previsão (b), resposta (c) e "zoom" (d) para a adição de 10 bar de xénon.

Através da representação microscópica, é possível explorar a diferença em termos de liberdade de movimento das partículas, entre o sistema real e o sistema ideal. Este facto constitui precisamente um dos objectivos desta representação: distinção dos sistemas gasosos ideais e reais e consolidação das características associadas ao primeiro.

Efectuando o mesmo processo com 100 bar de gás inerte, os efeitos são ainda mais significativos, quer no que respeita ao deslocamento do equilíbrio, quer relativamente à representação microscópica (Figura 5.29).

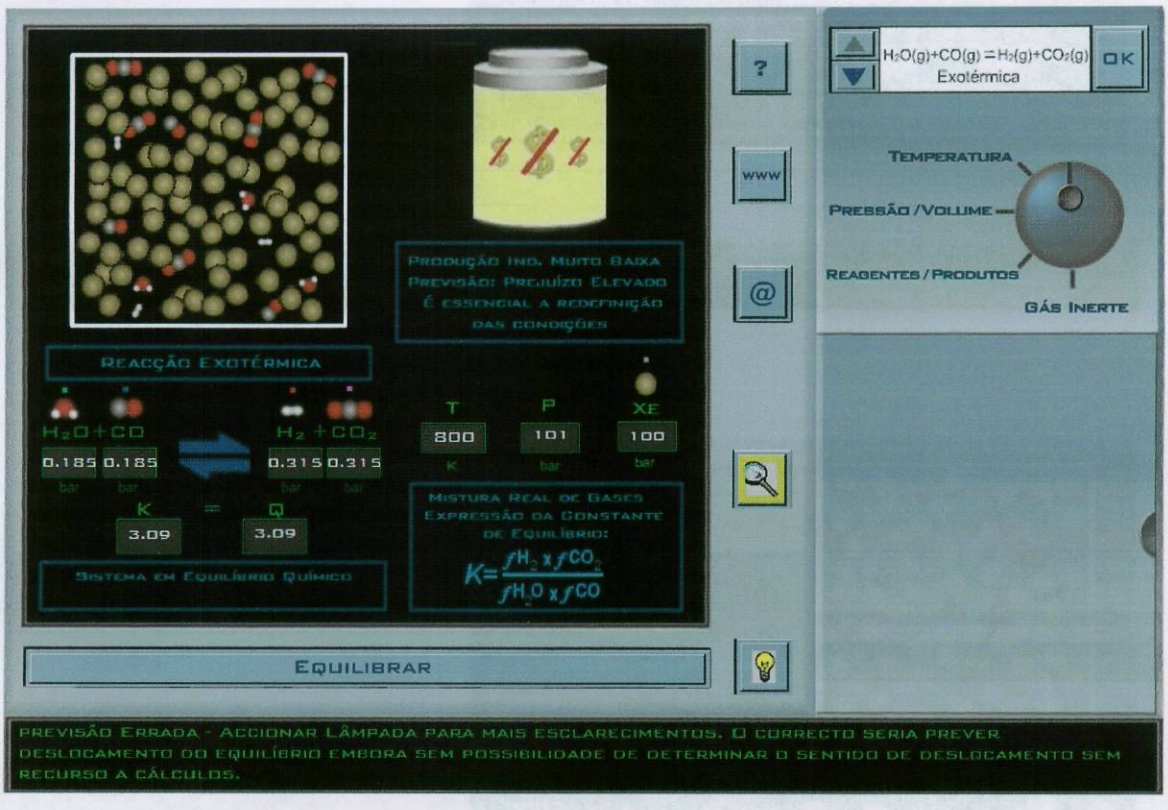


Figura 5.29 - Imagem do protótipo ilustrativa do "zoom" para a adição de 100 bar de gás inerte.

Por fim, recorde-se que, como havia sido definido no modelo inicial, por razões já expostas de desvirtuação dos valores marcantes disponíveis para adição, não é possível alterar o volume quando o gás inerte está adicionado, surgindo ao utilizador que o pretenda fazer a mensagem da Figura 5.30.

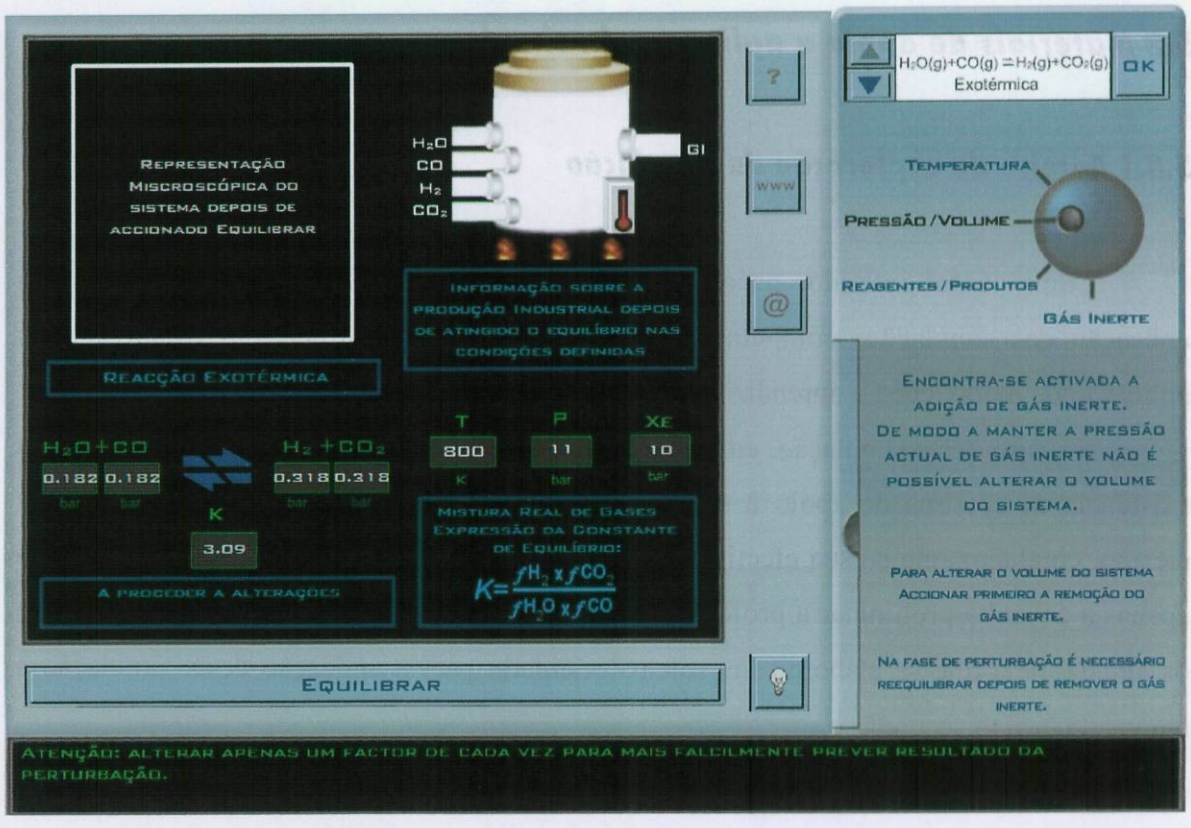


Figura 5.30 - Imagem do protótipo referente a tentativa de alteração de volume quando se encontra adicionado gás inerte

5.8 Materiais de apoio à aplicação da simulação

5.8.1 Roteiro de exploração da simulação

Como já foi referido, os roteiros de exploração constituem meios de apoio à aplicação das simulações computacionais e permitem a organização da exploração da aplicação de modo a que a aprendizagem seja mais significativa.

No caso desta simulação, em que a quantidade de opções e informação é elevada, a existência de roteiros de apoio à sua aplicação torna-se um factor importante e talvez mesmo, condicionante da sua efectividade. Embora a fase de teste deste protótipo envolva apenas a consulta preliminar a professores sobre o mesmo, os seus destinatários finais são os alunos, pelo que se elaborou um roteiro orientado para a aplicação desta simulação a alunos do ensino secundário.

O roteiro construído encontra-se disponível no Anexo 3 e acessível em http://nautilus.fis.uc.pt/cec/teses/susanaf.

Procurou elaborar-se um roteiro com um nível de liberdade moderado para o utilizador, encontrando um meio-termo entre a total abertura das questões que poderá levar à "perda" dentro do protótipo e questões fechadas a tal ponto que orientem demasiado o aluno para as respostas pretendidas, não explorando a sua capacidade de análise e retirando-lhe o prazer de "navegar" através da simulação.

Outra das preocupações associadas à elaboração deste roteiro foi a de o adaptar ao modo como a temática do Equilíbrio Químico é leccionada no 11º ano de escolaridade. Assim, incidiu-se sobre o aspecto do Controlo da Produção Industrial. Este tipo de abordagem, é coerente com a própria simulação e permite criar um ambiente desafiador estimulante para o aluno.

O roteiro identifica inicialmente o objectivo da actividade e a localização da aplicação a explorar. Inclui uma introdução com o objectivo de contextualizar o aluno com a temática e simultaneamente despertar a sua curiosidade para a exploração da simulação. Seguem-se questões, espaços para registo e propostas de reflexão, finalizando com o incentivo para aumentar o conhecimento por consulta de outros recursos.

5.9 Consulta preliminar a alguns professores sobre o impacto do protótipo

5.9.1 Objectivo

Completado o estudo bibliográfico do tema, determinados os objectivos do trabalho, efectuado o levantamento das questões inerentes a cada fase de desenvolvimento do projecto, bem como da questão central abrangente de todas as problemáticas da tese, concretizado o estudo da influência de gases inertes sob o Equilíbrio Químico e construída a ferramenta projectada para simular o modelo proposto, é chegada a altura de verificar se o protótipo apresenta potencialidades para aplicação ao ensino.

Carmo e Ferreira (1998), referem que antes de começar qualquer investigação em Educação há duas questões que é necessário colocar: a questão da informação disponível e a questão da gestão do tempo.

Neste trabalho, conhecia-se desde início a necessidade de passar pelas mais diversas fases, sendo o parágrafo inicial desta página demonstrativo de tal facto, antes de proceder a qualquer estudo de impacto do protótipo. Com a duração anual prevista para a realização desta dissertação, seria irrealista ambicionar a realização de todos estes passos e ainda concretizar um estudo do tipo experimental, avaliando a aplicação do protótipo com alunos. Acresce ainda, o facto da simulação ter de ser aplicada numa fase simultânea à leccionação do Equilíbrio Químico, que é efectuada no actual ensino secundário, logo no primeiro trimestre do 11º ano.

Optou-se por uma fase de consulta preliminar a professores de Físico-Química do ensino secundário. Esta consulta é assim designada porque se prevê, na continuidade deste projecto, vir a testar o protótipo num formato mais evoluído e abrangente, a alunos de nível secundário e possivelmente a alunos do ensino universitário.

Resumindo, questiona-se se os professores reconhecem potencialidades na simulação computacional concebida para exploração da temática do Equilíbrio Químico e especificamente da nova abordagem da influência de gases inertes. Perante a manipulação da simulação pelos docentes, pretende-se ainda investigar quais são os principais aspectos positivos identificados, bem como características que os mesmos gostariam de ver reformuladas.

A recolha de informações a efectuar é relevante uma vez que o protótipo apresenta características inovadoras e ainda não foi testado do ponto de vista educacional.

5.9.2 Metodologia

A investigação a desenvolver envolve a combinação de métodos qualitativos com métodos quantitativos. Este processo misto passa pela recolha de opiniões, cujo conteúdo é valorizado qualitativamente, mas também pela avaliação quantitativa do protótipo, segundo diversos parâmetros.

A opção de combinar os paradigmas qualitativo e quantitativo simultaneamente, é considerada uma hipótese de trabalho por diversos autores. Reichardt e Cook (1986), citados por Carmo e Ferreira (1998), afirmam que o investigador pode escolher uma combinação de atributos de cada um dos métodos como forma de melhor resolver os seus problemas.

Este estudo tem uma forte componente descritiva, objectivando-se o conhecimento da opinião dos professores sobre aspectos a modificar, com vista ao melhoramento do protótipo. Procura ainda descrever-se o modo como a simulação é avaliada pelos docentes inquiridos, no que respeita quer ao seu aspecto gráfico, funcionalidade e estruturação em geral, quer aos principais objectivos da sua utilização no ensino do Equilíbrio Químico.

De acordo com Carmo e Ferreira (1998), a investigação descritiva implica a recolha de dados para testar hipóteses ou responder a questões que lhe digam respeito. "Os dados são normalmente recolhidos mediante a administração de um questionário, a realização de entrevistas ou recorrendo à observação da situação real. A informação recolhida pode dizer por exemplo respeito a opiniões... Colocam-se questões que não tinham sido postas anteriormente e procuram obter-se dados que não estavam disponíveis" (Carmo e Ferreira, 1998).

Um dos estudos incluídos na área da investigação descritiva é o inquérito. Nestes estudos utilizam-se questionários e entrevistas para recolher dados.

Durante todo o processo, a investigação centra-se no protótipo desenvolvido e nos professores participantes, sempre com a consciência de que qualquer resultado do estudo corresponde apenas a este caso particular. De acordo com estas características, esta investigação não apresenta qualquer pretensão de generalização.

Quanto ao processo, a investigação enquadra-se numa fase inicial de uma investigação e desenvolvimento, entrando também no campo da investigação-acção. A primeira pressupõe o desenvolvimento de produtos para serem utilizados com determinados fins e o seu teste e revisão até que um nível de eficácia predeterminado seja

atingido (Carmo e Ferreira, 1998). A este processo corresponde a intenção de se proceder a uma fase inicial de melhoramento do protótipo com base nas indicações do estudo. Na segunda, o propósito é resolver problemas de caracter prático para o qual não há soluções baseadas na teoria previamente estabelecida. Neste caso, faz-se a avaliação de forma prática, uma vez que a individualidade da simulação em relação a outros meios existentes, não permite que se identifiquem as suas potencialidades com base na teoria.

A investigação-acção não tem como objectivo a generalização de resultados e portanto o problema do controlo não assume a importância de outras investigações. Segundo Bogdan e Biklen (1994), toda a investigação-acção tem o objectivo de precipitar a mudança relativa a um qualquer assunto particular, sendo os próprios investigadores agentes de mudança.

Neste caso, a investigação precipita dois tipos de mudança. Por um lado, caso o protótipo seja avaliado positivamente, o avanço para o seu alargamento e por outro lado a realização de alterações com base nas propostas de melhoramentos dos inquiridos.

5.9.3 Amostragem

Visto não se tratar de um estudo experimental, nem existir qualquer pretensão de generalização dos resultados, a amostra não foi escolhida de forma aleatória.

Trata-se de uma amostra de conveniência, em que os participantes se mostraram disponíveis para colaborar.

Neste tipo de amostra utiliza-se um grupo de indivíduos voluntários. Os resultados não poderão ser generalizados à população à qual pertence o grupo de conveniência, mas poderão retirar-se informações preciosas, se utilizadas com as devidas cautelas e reservas (Carmo e Ferreira, 1998).

Embora tenham sido contactados mais professores, o total de docentes que respondeu à proposta de análise do protótipo e preenchimento do inquérito foi de onze.

Não se pode garantir que os professores escolhidos correspondem à população de professores portugueses, nem que com outro conjunto de professores fossem obtidos resultados semelhantes. Contudo, podem recolher-se informações preliminares importantes relativas à interacção do protótipo com o grupo de participantes neste estudo.

5.9.4 Recolha de dados

A recolha de dados será efectuada à distância, dado que seria complexo obter o contacto presencial com um número significativo de professores, em tempo útil. Assim, o instrumento a utilizar para a recolha de informação será um inquérito por questionário, *on-line*.

O planeamento de um questionário implica especiais atenções, uma vez que não há hipóteses do esclarecimento de dúvidas no momento da inquirição. Neste tipo de inquérito, a interacção indirecta constitui um problema-chave que acompanha a sua elaboração e administração. Duas questões devem ser examinadas a este respeito: o cuidado a ser posto na formulação das perguntas e a forma mediatizada de contactar com os inquiridos (Carmo e Ferreira, 1998).

O sistema de perguntas deve ser extremamente bem organizado, de modo a ter uma coerência intrínseca e configurar-se de forma lógica para quem a ele responde. As questões mais difíceis ou melindrosas devem ser reservadas para a parte final (Carmo e Ferreira, 1998).

De modo a abranger a avaliação da simulação sob aspectos concretos predeterminados e simultaneamente dar liberdade de resposta para que surjam opiniões imprevistas, o questionário elaborado para a investigação é composto por duas questões iniciais fechadas e seguidamente por questões mais abertas.

As primeiras duas questões são respondidas com base numa escala de Likert. Esta é uma escala de cinco níveis e usa-se habitualmente para registar o grau de concordância com determinada afirmação (Tuckman, 2002). Contudo, pode também ser aplicada para opinar em termos da qualidade, frequência, importância, etc.

Com as questões seguintes, de carácter mais aberto, dá-se a possibilidade do aparecimento de observações e hipóteses não consideradas, que poderão contribuir para o melhoramento do protótipo.

O número de perguntas de um questionário deve ser limitado ao adequado à pesquisa em causa (Carmo e Ferreira, 1998), dado que inquéritos demasiado longos poderão contribuir para um dos principais problemas da observação indirecta: a taxa elevada de não resposta. Procurou não se estender demasiado o inquérito e colocar perguntas simples, utilizando o número de questões considerado suficiente para a recolha da informação em causa.

A forma mediatizada deve ser escolhida no sentido de evitar a recusa ao fornecimento de respostas e garantir a fiabilidade. Usando as auto-estradas de informação, o investigador pode, em muito pouco tempo, obter respostas a questões específicas por parte de um número significativo de utilizadores das redes telemáticas de qualquer parte do mundo (Carmo e Ferreira, 1998). Nesta investigação, optou-se pelo preenchimento *on-line* do inquérito. Este processo, para além das vantagens descritas acima, torna também a participação dos intervenientes simples e rápida, sem necessidade de recorrer a qualquer outro meio de contacto e permitindo efectuar o preenchimento na altura mais conveniente.

A introdução de identificação pessoal no questionário foi colocada como opcional. Os participantes foram contactados maioritariamente por *E-mail*, sendo convidados a participar numa recolha de opiniões sobre as potencialidades de um protótipo de uma simulação para o ensino do Equilíbrio Químico.

O questionário está disponível no Anexo 4 e localiza-se *on-line* em http://nautilus.fis.uc.pt/cec/teses/susanaf.

5.9.5 Análise e discussão de resultados

Os questionários preenchidos *on-line* e enviados automaticamente para um *E-mail* de recepção, encontram-se na íntegra no Anexo 5.

O tratamento de resultados a efectuar insere-se numa Análise de Conteúdo. Berelson (1952, 1968) citado por Carmo e Ferreira (1998), define a Análise de Conteúdo como "uma técnica de investigação que permite fazer uma descrição objectiva, sistemática e quantitativa do conteúdo manifesto das comunicações, tendo por objectivo a sua interpretação".

Esta análise implica a definição dos objectivos e do quadro de referência teórico. Estas etapas foram já descritas em secções anteriores da dissertação.

Envolve também a definição do conjunto de documentos que vão ser sujeitos a análise. Neste caso, são os onze questionários de resposta obtidos.

Segue-se uma fase de definição das categorias, que "são rubricas significativas em função das quais o conteúdo será classificado e eventualmente quantificado (Grawitz, 1993, citado por Carmo e Ferreira, 1998). No caso desta investigação, o questionário foi

estruturado de modo a obter respostas em relação a vários aspectos genéricos do protótipo, pelo que as categorias gerais foram definidas previamente. Contudo, serão definidas sub--categorias em algumas das questões, uma vez que certas ideias se repetem e determinados tópicos se destacam nas respostas aos questionários.

Outro dos processos associados a esta técnica, é a definição das unidades de análise. A primeira é a unidade de registo, correspondente a um segmento de conteúdo mínimo para se poder efectuar uma análise. A unidade de contexto, corresponde a um segmento mais longo do conteúdo, que o investigador considera quando caracteriza uma unidade de registo. Finalmente, a unidade de enumeração é aquela na qual se procede à quantificação (Carmo e Ferreira, 1998), como a indicação da frequência de um dado conteúdo.

Por fim, a Análise de Conteúdo envolve as fases de quantificação e interpretação de resultados.

Durante o processo de análise de resultados procurou não se distorcer as palavras dos colaboradores, reproduzindo fielmente os resultados, sendo que o seguimento dos passos atrás referidos confere validade ao tratamento de dados efectuado.

Em seguida é apresentado o tratamento dos resultados com base no processo descrito. Como já havia sido reportado, estes envolvem respostas quantitativas que serão tratadas estatisticamente e respostas de carácter qualitativo. Contudo, para estas últimas, será também efectuada a referida análise de conteúdo, em que, através da frequência de cada resposta, é efectuada uma certa quantificação dos dados qualitativos.

Para a primeira questão, foi efectuada a média das classificações atribuídas pelos professores para cada parâmetro de avaliação do protótipo. O Gráfico 5.1 representa esta situação.

Pela análise do gráfico, verifica-se que existe bastante semelhança na média de classificações entre os quatro aspectos em análise, sendo que para a primeira alínea a avaliação (4,2) foi ligeiramente mais elevada que para as restantes. Todos os valores médios se encontram dentro do nível "Bom".

A Tabela 5.2 indica a frequência de classificações para cada alínea.

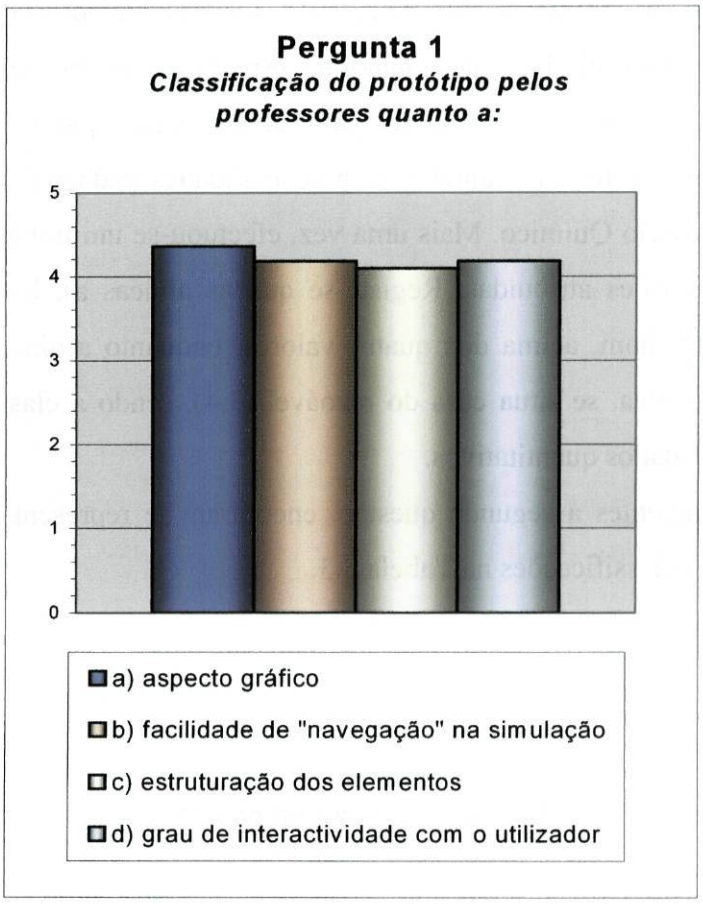


Gráfico 5.1 - Representação gráfica da média das respostas à pergunta 1 do questionário

Alínea / Classificação	a) aspecto gráfico	b) facilidade de navegação na simulação	c) estruturação dos elementos	d) grau de interactividade com o utilizador
1- Mau	0	0	0	0
2 - Fraco	0	1	0	0
3 - Razoável	2	1	3	2
4 - Bom	3	4	4	5
5 - Muito Bom	6	5	4	4

Tabela 5.2 - Frequência dos vários níveis de classificação para cada uma das alíneas da pergunta 1

De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que os professores reconhecem qualidade técnica no protótipo. A opinião dos docentes é apenas um indicativo, dado que não se tratam de técnicos nesta área. Contudo, uma vez que são os responsáveis pela aplicação deste recurso na sala de aula, as suas opiniões são importantes, reflectindo, de certo modo, a facilidade com que os mesmos exploraram o protótipo.

O aspecto gráfico da simulação foi o parâmetro que mais agradou os inquiridos. No entanto, existe ainda possibilidade de melhorar, especialmente no que respeita aos parâmetros ligeiramente menos cotados da navegabilidade, estruturação e interactividade.

Na segunda questão, foram avaliadas as potencialidades pedagógicas do protótipo para o ensino do Equilíbrio Químico. Mais uma vez, efectuou-se um tratamento com base na média das classificações atribuídas. Registe-se que as alíneas a), b), d) e e) foram classificadas com nível bom, acima dos quatro valores, enquanto a alínea c), relativa à representação microscópica, se situa casa do razoável (3,4), sendo a classificação média mais baixa de todos os dados quantitativos.

Os resultados inerentes à segunda questão, encontram-se representados no gráfico 5.2 e a distribuição das classificações na Tabela 5.3.

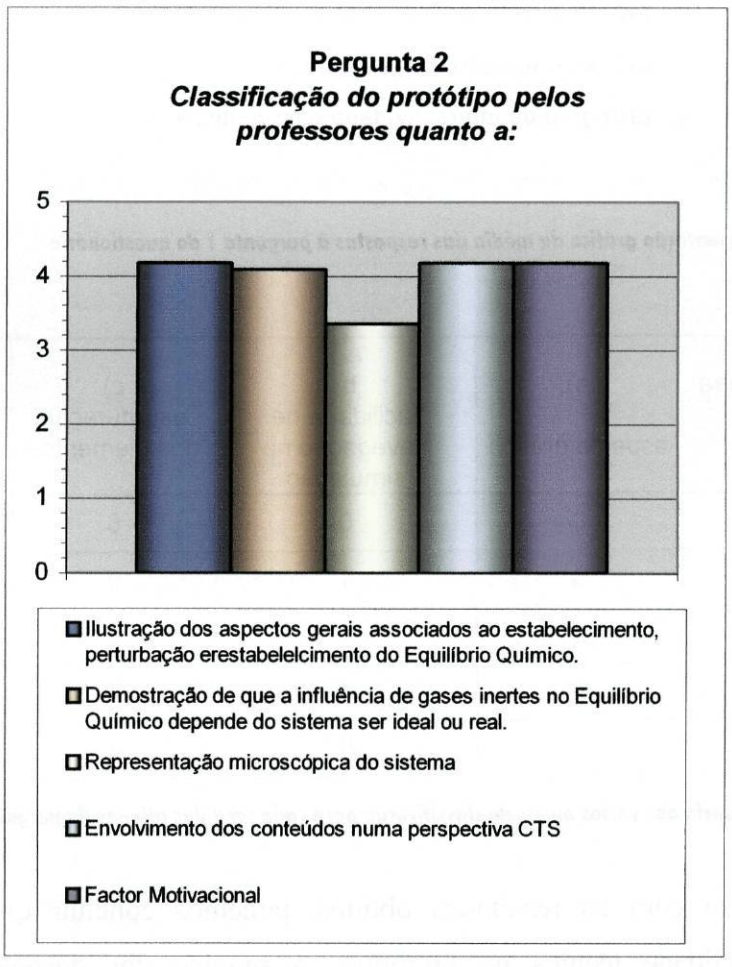


Gráfico 5.2 - Representação gráfica da média das respostas à pergunta 2 do questionário

Alínea / Classificação	a) Ilustração dos aspectos gerais associados ao estabelecimento, perturbação e restabelecimento do Equilíbrio Químico	b) Demonstração de que a influência de gases inertes no Equilíbrio Químico depende do sistema ser ideal ou real.	c) Representação microscópica do sistema	d) Envolvimento dos conteúdos numa perspectiva CTS	e) Factor motivacional
1- Mau	0	0	0	0	0
2 - Fraco	1	0	1	0	0
3 - Razoável	1	3	6	2	2
4 - Bom	4	4	3	5	5
5 - Muito Bom	5	4	1	4	4

Tabela 5.3 - Frequência dos vários níveis de classificação para cada uma das alíneas da pergunta 2

De um modo geral, os professores reconheceram no protótipo potencialidades pedagógicas para o ensino da temática do Equilíbrio Químico. A utilidade da simulação para a exploração da questão da adição de gases inertes foi também reconhecida. As notas de nível bom nas alíneas a) e b) são indicativas destes factos.

O envolvimento dos conteúdos numa perspectiva CTS foi valorizado pelos professores inquiridos, assim como o factor motivacional presente nesta simulação. Ambos os parâmetros (alíneas d) e e)) obtiveram cotações elevadas.

Todavia, a nota média inferior para a representação microscópica, indica que este é um dos elementos em que deverão ser, desde já, ponderadas alterações e melhorias.

Na terceira questão de resposta aberta os professores foram questionados acerca dos aspectos mais positivos encontrados no protótipo. A análise das respostas levou à definição de diversas subcategorias de enquadramento e ao agrupamento de opiniões semelhantes relativas a determinado aspecto positivo genérico.

Dado que a mesma pessoa poderá ter referido dois ou mais aspectos positivos, o número total de respostas não corresponde ao número de inquiridos, mas sim ao número de vezes que determinado aspecto foi referido.

A Tabela 5.4 reúne a análise global efectuada. A observação da mesma, permite verificar que as respostas mais frequentes foram:

- o acompanhamento da evolução do sistema ao longo do tempo, em termos quantitativos;
- a possibilidade de manipular quatro factores que influenciam o Equilíbrio Químico e condicionam os resultados;
- a ligação da Química com o quotidiano.

Estes resultados constituem apenas indicações, uma vez que o número de participantes foi reduzido. No entanto, pelo menos no que respeita ao grupo de docentes consultado, o ensino da Química segundo uma perspectiva CTS e o envolvimento activo do aluno na sua aprendizagem são aspectos bastante valorizados.

Categoria	Subcategoria	Aspecto positivo genérico	Exemplo(s) de resposta	Frequência
Aspectos positivos da simulação	Informação quantitativa	Visualização contínua do quociente da reacção e da constante de equilíbrio.	"... o conhecimento em cada instante do quociente de reacção." (P02) " ... a relação entre *K* e *Q*..." (P06)	3
		Visualização contínua das condições do sistema	"Permitir a visualização dos valores escolhidos para *T*, *P* e gás inerte." (P02)	1
	Manipulação de factores	Possibilidade de manipular diversos factores que afectam o equilíbrio	"Estudar o sistema podendo variar 4 factores." (P03)	4
		Obtenção de diferentes resultados em função das condições e perturbações	"... manipular factores de que depende o Equilíbrio Químico de uma dada reacção, de modo a obter o resultado final que se pretende." (P09) "Ilustração do estabelecimento do Equilíbrio Químico depois de submetido a uma perturbação." (P08)	3
	Representação microscópica	Visualização do que ocorre a nível microscópico.	"Os alunos podem visualizar uma aproximação do que acontece a nível microscópico" (P04) "A perspectiva microscópica ao longo do equilíbrio permite uma melhor assimilação em relação aos conceitos." (P10)	2
	Contextualização dos conhecimentos científicos	Ligação da Química com a tecnologia e quotidiano	"Esta perspectiva de aplicação da Química na indústria pode ser usada, como motivação na sala de aula." (P09) "A informação é muito importante para articulação dos conhecimentos científicos com o dia-a-dia." (P07)	4
	Aspectos gerais	Distribuição correcta da Informação	"Não tem demasiada informação ao mesmo tempo no ecrã. A informação está escondida e só aparece quando o utilizador deseja." (P01)	1
		Imagem visual	" a imagem visual" (P06)	1

Tabela 5.4 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 3

De forma semelhante, procedeu-se ao tratamento dos resultados relativos à pergunta quatro, na qual os professores identificaram os aspectos mais negativos do protótipo (Tabela 5.5).

Categoria	Sub-categoria	Aspecto negativo genérico	Exemplo(s) de resposta	Frequência
Aspectos negativos da simulação	Quantidade de informação	Ter um único sistema	"Só tem duas reacções e são ambas exotérmicas (embora uma ainda não esteja activa)..." (P01)	1
		Excesso de informação simultânea	"... excesso de informação no monitor que poderá desviar a atenção." (P06)	1
	Aspectos técnicos e gráficos	Escolha da cor de fundo	"O fundo preto cansa as vistas." (P04)	1
		Perturbação simultânea não evidente	"Não está evidente, neste trabalho a possibilidade de mais que um factor perturbador, em simultâneo, no Equilíbrio Químico." (P08)	1
		Navegabilidade inicial	"Não é intuitivo para o aluno o facto de ser essencial definir as condições iniciais antes de se activar a simulação, uma vez que o botão "equilibrar" está desde logo presente." (P03) "Inicialmente a exploração da simulação é um pouco difícil." (P07)	2
	Representação microscópica	Desagrado na representação por pontos	"É pena não surgir sempre as moléculas na representação microscópica." (P02) "A representação microscópica dos reagentes e produtos da reacção deveria ser mais diferenciada em cor e tamanho." (P09) "Mostrar melhor a reacção das partículas ao longo do tempo..." (P11)	3
		Legenda da representação microscópica de difícil interpretação	"Não sei se a legenda não dificulta a compreensão dos alunos" (P02)	1
	Outras respostas	Não identificação de aspectos negativos	"Não consegui identificar nenhum aspecto negativo" (P05)	1

Tabela 5.5 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 4

Em conformidade com uma classificação inferior atribuída na questão dois, os aspectos negativos mais focados referem-se à representação microscópica do sistema. A representação por pontos parece não agradar, de algum modo, aos docentes. De acordo com as respostas fornecidas, fica a ideia, de que falta algo a este tipo de representação para que os professores a identifiquem plenamente com a ocorrência de uma reacção química.

O funcionamento desta analogia não é, portanto, totalmente satisfatório, pelo que poderão ser pensadas formas de introduzir melhorias. A questão seguinte, referente a sugestões de melhoramentos a realizar no protótipo, poderá trazer ideias relativamente a este campo.

A pergunta cinco, foi incluída com a intenção de possibilitar que fossem fornecidas algumas propostas originais sobre alterações concretas a realizar. Contudo, na maioria dos casos, as respostas foram directamente associadas aos aspectos negativos, sem grande originalidade.

Vários professores responderam que gostariam de ver melhorado o aspecto negativo referido na pergunta anterior, sem qualquer explicação acerca das alterações a efectuar. Tal facto era previsível pois algumas das limitações apontadas resultam de opções realizadas no desenho da simulação, não sendo fácil, para muitas das vicissitudes registadas, apontar novos caminhos.

Com base nestes resultados, podemos afirmar que, provavelmente, a questão deveria ter sido colocada de modo mais directo, propondo ao inquirido a descrição concreta da alteração a efectuar.

Para esta pergunta, não se justifica a contagem da frequência e a exemplificação de resposta, dada a escassez de sugestões relevantes e o cunho pessoal das ideias. A categorização dos melhoramentos propostos é apresentada na Tabela 5.6.

Categoria	Melhoramento Proposto
Quantidade de informação	Acrescentar outros equilíbrios
	Remeter informação menos importante para outra janela que apareceria posteriormente.
Aspectos técnicos e gráficos	Colocar o botão "equilibrar" acessível, unicamente depois de definidas as condições iniciais.
	Melhorar a visibilidade das moléculas por cima da equação química.
Representação microscópica	Eliminar a irregularidade de velocidade da representação (talvez associada a problemas de velocidade de rede).
	Colocar a representação com modelos moleculares sempre acessível.
	Melhorar a qualidade gráfica do "*zoom*".
	Colocar moléculas com maiores dimensões, para que os alunos possam verificar melhor como vão reagindo até se atingir o equilíbrio.
	Colocar uma espécie de "*zoom*" para verificação dos choques entre as moléculas.

Tabela 5.6 - Análise dos melhoramentos propostos na pergunta 5

As alterações a introduzir no protótipo, em função dos resultados da consulta, serão discutidas na secção seguinte. Os vários aspectos negativos identificados, serão também comentados no âmbito dessa secção.

Na pergunta seis, foi directamente questionada a opinião dos professores sobre a utilização do protótipo para a abordagem da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico.

Os professores que responderam à pergunta, consideraram unanimemente, esta simulação uma estratégia vantajosa para a abordagem deste fenómeno. Na Tabela 5.7 são explicitadas as justificações dos inquiridos para tal opinião.

Categoria	Subcategoria	Opinião Geral	Exemplo(s) de resposta	Frequência
Tratamento da questão da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico com base na simulação	Facilita a abordagem do fenómeno	Evita o recurso a cálculos complexos	"através da simulação o aluno poderá observar os resultados finais sem ter que "percorrer" um caminho matemático complicado e pouco aliciante ou motivador."(P09)	2
		Permitir verificar a diferença entre real e ideal	"... é também importante os alunos aperceberem-se, que nem sempre ou quase nunca, as situações reais, coincidem com as situações ideais." (P08) "... depende também do grau de ensino em que a estratégia é aplicada (poderá ser mais aprofundada ou utilizada apenas a título de curiosidade, para que os alunos tenham consciência de que em sistemas reais os resultados obtidos, não são os mesmos que os esperados em sistemas ideais." (P10)	3
		Permite constatar o fenómeno	"... permite uma constatação "real" da divergência dos resultados esperados em relação aos reais, não se trata de indicar apenas a existência dessa divergência - é possível constatá-la." (P05)	2
		Previsão leva a indagar o porquê	"... a necessidade de se "adivinhar para que lado se desloca o equilíbrio após a adição do gás inerte leva os alunos a estarem atentos para ver o que realmente acontece e a surpresa de "não terem acertado" leva-os a procurar o "porquê"." (P01)	1
		Facilita a aprendizagem (sem mais justificações)	"Sim, facilita a compreensão do conceito." (P04)	2

Tabela 5.7 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 6

Observando a frequência das respostas na Tabela 5.7, constata-se que os professores inquiridos valorizaram bastante a possibilidade de abordar as diferenças entre real e ideal através da questão da adição de gases inertes ao equilíbrio. Possivelmente, este facto deve-se à não existência de outros recursos que abordem este tipo de problemática.

Relativamente à pergunta sete, que remata o questionário, o objectivo foi a obtenção de mais informação acerca da forma como é vista pelos professores a utilização deste protótipo no ensino, nomeadamente a recolha de opiniões sobre a sua aplicabilidade a dois níveis de escolaridade distintos.

A Tabela 5.8 engloba a análise dos resultados.

Categoria	Opinião geral	Exemplo(s) de resposta	Frequência
Importância da simulação para no ensino secundário e universitário	Útil de uma forma geral	"Esta simulação, com um roteiro apropriado, pode ser extremamente útil..." (P03) "Permite a visualização do campo microscópico, o que nas aulas não é possível..." (P02) "... a interacção dos alunos com este programa, permite que estes sejam mais interventivos... aprendendo com as suas respostas, quer elas sejam correctas ou erradas." (P08)	4
	Útil em ambos os níveis de modo diferenciado	" No secundário possibilita a visualização e interactividade com um assunto que é explorado de forma teórica... tornando-o mais acessível e aliciante para os alunos. Em relação ao ensino universitário possibilita a exploração do tema, levando-nos a agir/reflectir sobre o tema do Equilíbrio Químico." (P05) "A simulação é adequada quer para alunos do ensino secundário como para alunos do ensino superior pois apresenta, em simultâneo, uma grande quantidade de informação relevante... Apesar de se achar muitas vezes que os alunos do ensino superior já compreendem melhor este tipo de conceitos, eu considero que, na maioria dos casos, não é assim. " (P07) "... no ensino secundário para uma melhor compreensão dos conceitos... No ensino universitário... serve para consolidar competências." (P10). "... no ensino secundário enquadra-se perfeitamente no programa constituindo uma estratégia motivante. No ensino universitário poderá ser mais explorada a nível dos aspectos mais complexos como a questão da adição de gás inerte." (P11)	4
	Útil no ensino secundário e desnecessária no ensino superior	"... a nível de ensino secundário... permite aos alunos relacionar conceitos, controlar variáveis e assim entender melhor as alterações no Equilíbrio Químico... alunos universitários já devem ter capacidade para aprender o equilíbrio mais facilmente." (P06)	2

Tabela 5.8 - Análise dos resultados obtidos na pergunta 7

Uma parte apreciável de professores aborda especificamente a possibilidade de usar a simulação no ensino universitário e outra fracção significativa não se mostra melindrada com tal hipótese. Estes resultados levam a ponderar a possibilidade de efectuar testes em fases de impacto futuras, envolvendo alunos do ensino superior.

As principais razões apontadas para o uso da simulação no ensino secundário passam pela compreensão dos conceitos e a nível do ensino universitário pela sua exploração mais aprofundada e consolidação.

A taxa de não respostas associada a este questionário foi baixa (Tabela 5.9), indicando que os participantes se sentiram motivados para o preencher e que, à partida, não terão existido dificuldades que os impedissem de responder prontamente às questões.

A pergunta relativa à problemática da adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico foi a que levou à obtenção de mais respostas nulas, o que é compreensível tendo em conta que se trata de uma situação inovadora, com que os professores se viram confrontados pela primeira vez.

Pergunta	Número de respostas nulas (num total de 11)
1	0
2	0
3	0
4	1
5	0
6	2
7	1

Tabela 5.9 - Quantidade de respostas nulas ao questionário.

Convém salientar que este estudo apresenta diversas limitações. Com o tratamento rigoroso dos resultados, procurou-se reduzir o nível de ameaça à validade interna, que poderia colocar em causa as conclusões. Contudo, o número de participantes no estudo foi relativamente baixo, sendo que uma amostra de maior dimensão poderia, decerto, levar a resultados mais fielmente reprodutíveis.

Como havia sido determinado inicialmente não há lugar à generalização de resultados e portanto não existiram preocupações com a validade externa. Deste modo, os dados obtidos são relativos ao grupo de professores envolvidos e são apenas indicativos, não se podendo dizer que correspondam ao pensamento da comunidade nacional de professores de Físico-Química.

Em síntese, os resultados apontam que o protótipo tem potencialidades para ser aplicado ao ensino, quer a nível da explicação da temática do Equilíbrio Químico, quer para tratamento da inovação associada à adição de gases inertes em sistemas reais. Desta fase preliminar de consulta podem já ser retiradas informações importantes, relativas a alterações a executar na simulação, com vista ao seu melhoramento.

Para finalizar este secção referente à avaliação do protótipo é efectuada a auto-avaliação do mesmo. Assim, são retomados na Tabela 5.10 os objectivos da sua construção, definidos na secção 5.2, sendo avaliado o grau de consecução dos mesmos quantitativamente de 0 a 5 e qualitativamente por meio de uma apreciação descritiva.

Objectivos		Apreciação Descritiva	Auto-Avaliação
1 Demonstrar quantitativamente as alterações que ocorrem no sistema, desde a definição das condições iniciais até ao estabelecimento do equilíbrio, bem como variações resultantes de perturbações impostas, nomeadamente:	Permitir a comparação entre os valores da constante de equilíbrio e do quociente da reacção ao longo do tempo, por forma a relacionar com o sentido de deslocamento do equilíbrio;	A observação de Q e K paralelamente aos sinais >, < e = permitem verificar facilmente a sua relação ao longo do tempo.	*5*
	Acompanhamento, ao longo do tempo, da variação da pressão parcial das espécies reagentes, tendo em vista a compreensão do modo como esta variação se processa até ao equilíbrio ser estabelecido;	A variação é visível continuamente até ser atingido o equilíbrio, fase em que as pressões estabilizam.	*5*
	Verificação das condições restantes que caracterizam o sistema como a temperatura, pressão e quantidade de gás inerte.	As condições actuais do sistema são visíveis, mas não são recordadas as condições de partida quando se efectua uma perturbação.	*4*
2 Identificar o estado de evolução do sistema em termos qualitativos:	Disponibilizando informação sobre o sentido de deslocamento do equilíbrio ou o estado de equilíbrio;	As setas podiam ter uma animação que ainda reforçasse mais a ocorrência simultânea da reacção nos dois sentidos	*4*
	Informando sobre a idealidade do sistema e distinguindo, por meio da equação da constante de equilíbrio, sistemas ideais de sistemas reais.	A distinção foi efectuada, no entanto poderia ser mais notória com uma mensagem ou um botão luminoso.	*3*

Objectivos (continuação)		Apreciação Descritiva (continuação)	Auto-Avaliação (continuação)
3 Proporcionar uma representação microscópica do sistema capaz de:	Dar uma noção ao aluno das condições em que o sistema é real ou ideal e de que forma esse aspecto é notório na representação microscópica;	É possível verificar a diferenças mas a representação de "zoom" poderá ser melhorada,	*4*
	Permitir concluir se o sistema está a evoluir no sentido de formação de produtos ou de formação de reagentes;	Para pequenas e rápidas alterações é muito difícil verificar o sentido de evolução.	*3*
	Ser capaz de ilustrar que, independentemente dos dados quantitativos não variarem no equilíbrio, o sistema não "pára" a nível molecular.	Vê-se a movimentação das partículas mas seria interessante verificar que as moléculas reagem.	*4*
4 Demonstrar que a influência de gases inertes no Equilíbrio Químico depende da idealidade do sistema e que, portanto, pode existir um efeito sobre o equilíbrio em determinadas condições.		Perfeitamente atingido pela utilização de diferentes quantidades de gás inerte.	*5*
5 Demostrar a importância da temática do Equilíbrio Químico para o quotidiano e a sua relação com a tecnologia, nomeadamente, através da alusão à produção industrial e de informação complementar sobre a importância dos sistemas tratados na simulação.		É já focada mas poderiam ainda ser incluídos mais exemplos apelativos.	*4*
6 Estabelecer uma relação entre microscópico e macroscópico, por meio de analogias relacionadas com ambas as representações.		Pode ser ainda mais explorada com animações mais aperfeiçoadas.	*3*
7 Criar um recurso com interactividade e envolvimento do aluno através:	Da disponibilização de opções que determinem os resultados obtidos na simulação, ou seja, permitam ao utilizador, não só avançar na simulação, mas definir as condições em que se processa o equilíbrio e as perturbações a impor.	É já possível variar bastantes factores, mas poderia ainda ser possível adicionar um catalisador.	*4*
	Do desenvolvimento da capacidade de análise e concentração do aluno, incentivando ao seu maior envolvimento na simulação com a obrigatoriedade de prever o que irá acontecer quando efectua alterações na simulação.	A previsão foi colocada sendo essencial para avançar na simulação.	*5*
8 Incluir o factor motivacional:	Através do recurso à perspectiva CTS (acima referido);	Esta perspectiva é contemplada mas poderia ter ainda mais exemplos.	*4*
	Colocando o aluno num papel desafiante de ser capaz de controlar a produtividade industrial.	O desafio está presente e talvez possa ser ainda um pouco mais explorado.	*4*
9 Incluir informação complementar dentro da simulação, bem como ligações úteis a outros recursos sobre Equilíbrio Químico, minimizando uma das limitações das simulações computacionais.		Tem bastante informação completar mas talvez esta pudesse estar organizada de forma mais apelativa.	*3*
10 Explicitar as limitações e pressupostos associados à construção da simulação por forma a impedir uma identificação errada entre simulado e real, sendo este um factor pouco considerado nos recursos já existentes.		As limitações são especificadas numa das secções da simulação.	*5*

Tabela 5.10 – Auto-avaliação da simulação face aos objectivos definidos

5.9.6 Propostas de reformulação e projectos para a simulação

A consulta preliminar efectuada aos professores aponta para algumas sugestões de reformulação, que podem melhorar o protótipo. Com base nos aspectos negativos identificados e nos melhoramentos sugeridos, prevê-se a realização das seguintes alterações:

1. Alargar a simulação a outros sistemas, com características diferentes, como reacções endotérmicas e com variação do número de moles de espécies gasosas entre regentes e produtos.
2. Procurar diminuir, ainda mais, a quantidade de informação que surge no ecrã simultaneamente. Para tal, projecta-se a remoção de dados menos relevantes num determinado momento, colocando-os acessíveis de forma opcional, através de botões de alternância (funcionamento semelhante ao botão "lupa").
3. Alterar a cor de fundo do "ecrã central" para branco, sobretudo para as fases correspondentes ao fornecimento de grandes quantidades texto, como os que surgem por acesso aos botões informativos.
4. Salientar, no painel de fundo, a possibilidade de introduzir perturbações sucessivas dos vários factores, sem que seja necessário reiniciar a simulação.
5. Tornar o botão "equilibrar" inacessível, até definição das três condições iniciais obrigatórias.
6. Colocar mais informação sobre o modo de operar a simulação no painel de fundo e no "ecrã" de abertura, de modo a tornar mais intuitivo o primeiro contacto com o protótipo.
7. Melhorar a representação microscópica da simulação, através:
   7.1 - do aumento do tamanho das partículas representadas pelos pontos;
   7.2 - da inclusão de um equilíbrio que decorra num passo elementar e da criação de uma espécie de "*zoom*" destinado a verificar a ocorrência de reacção nos dois sentidos, por meio da representação dos choques eficazes.
   7.3 - da melhoria do *design* gráfico das partículas, em ambos os tipos de representação e da colocação de uma legenda mais intuitiva.
   7.4 - da inclusão da representação com modelos moleculares antes de se estabelecer o equilíbrio. Para tal, será necessário programar a variação na quantidade de

"partículas" de forma semelhante ao que acontece na representação por pontos. Este processo implica ainda o alargamento da zona destinada à representação microscópica, provavelmente através de botão de opção, à totalidade do "ecrã central" do protótipo.

Recordando as concepções alternativas sintetizadas por meio de uma tabela na secção 3.2, podemos agora analisar se o protótipo dispõe de conteúdo que permita o "combate" directo dessas ideias erradas. A tabela seguinte resume tal avaliação e, no caso de ideias que não são directamente focadas pelo protótipo actual, é indicada a introdução futura que levará à abrangência dessa situação.

Concepções Alternativas e relação com o Protótipo construído					
Temas		Descrição da Dificuldade ou Concepção Alternativa	Directamente combatíveis pelo protótipo concebido		Combatíveis por meio de elementos a incluir em reformulações do protótipo
Reacções Reversíveis		Não distinção das implicações de uma reacção ser reversível ou irreversível.	☑	A reacção não se completa. A sua reversibilidade é verificável através de perturbações.	---
		A reacção no sentido directo tem de ser concluída, antes que a reacção no sentido inverso comece.	☒	---	Analogia com choques eficazes que demonstre que estes ocorrem nos dois sentidos mesmo antes do estado de equilíbrio.
		Reversibilidade é a possibilidade de mover num sentido ou noutro, mas de forma alternada e linear.	☒	---	
Quantificação do Equilíbrio	Cálculos Envolventes	Calcular concentrações quando estas já são dadas.	☒	---	Inclusão de sistemas não gasosos com cálculos envolvendo concentrações
		Não saber quando usar o volume nos cálculos.	☒	---	
		Massa e concentração significam o mesmo para as espécies presentes no equilíbrio.	☒	---	
		As quantidades molares são iguais, mesmo quando um dos reagentes está em excesso.	☒	---	Opção de selecção de diversas proporções iniciais de reagentes
	Constante de Equilíbrio	O seu valor mantém-se com alterações de temperatura.	☑	Ao variar a temperatura, *K* altera-se de imediato.	---
		O seu valor varia com a alteração das concentrações de reagentes ou produtos.	☑	Ao variar estes factores, *K* mantém-se.	---
		Existe uma relação aritmética simples entre as concentrações de reagentes e de produtos, como igual concentração de ambos os reagentes ou de reagentes e produtos.	☑ ☒	As concentrações de reagentes e produtos nunca são iguais no equilíbrio.	Opção de selecção de diferentes proporções iniciais de reagentes.
		A razão entre os coeficientes estequiométricos aplica-se nas concentrações de equilíbrio.	☑	Pressões parciais e coef. estequiométricos são apresentados no equilíbrio.	---
		Sempre que é dada uma constante de equilíbrio, as concentrações dadas são também as de equilíbrio.	☑	A estrutura da simulação inviabiliza esta ideia.	---
		As concentrações variam quando o equilíbrio é estabelecido.	☑	As pressões parciais estabilizam no equilíbrio.	---
		Dificuldade em compreender o equilíbrio quando a constante de equilíbrio é muito alta.	☒	---	Incluir sistemas que englobem este caso.

5- Construção de uma simulação computacional para o ensino do Equilíbrio Químico

Consulta preliminar a alguns professores sobre o impacto do protótipo

Temas (cont.)		Descrição da Dificuldade ou Concepção Alternativa (cont.)		Directamente combatíveis pelo protótipo concebido (cont.)	Combatíveis por meio de elementos a incluir em reformulações do protótipo (cont.)
Perturbações ao Equilíbrio	Alterações das quantidades de Reagentes e Produtos	Com a adição de mais reagente varia apenas a concentração de produto.	☑	Adicionando reagente é necessário proceder a novo equilíbrio e todas as composições variam.	---
		Com a adição de reagente altera-se apenas a concentração do reagente adicionado.	☑		---
		Com a adição de reagente altera-se a concentração de todas as espécies presentes, excepto as do reagente adicionado.	☑		---
		A adição de reagentes, a pressão e temperatura constantes, implica sempre o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação de produtos.	☒	---	Possibilidade de inclusão de situações menos comuns dando a opção ao utilizador de decidir que factores ficam constantes.
	Alterações de Pressão / Volume	Incerteza sobre como a variação de o volume ou pressão altera as concentrações de equilíbrio.	☒	---	Utilização de concentração em sistemas não gasosos.
		Confusão desta situação com a alteração de pressão por adição de gás inerte.	☑	Alterações de pressão por variação de volume e adição de gás inerte estão ambas presentes e distinguíveis no protótipo.	---
Perturbações ao Equilíbrio	Alterações de Temperatura	Quando a temperatura de um sistema é alterada, a evolução pode ser prevista sem saber se a reacção é exotérmica ou endotérmica.	☑	Protótipo "obriga" a prever o resultado de alterações de temperatura, implicando a compreensão desta perturbação.	---
		Incerteza sobre como a variação de temperatura altera as concentrações de equilíbrio.	☑	Verificação directa que a temperatura modifica *K*.	---
	Outras Perturbações	A adição de um gás inerte ao Equilíbrio Químico nunca o perturba, uma vez que não se verifica reacção.	☑	Na informação complementar é explicada devidamente a adição de gases inertes.	---
		A adição de gás inerte, a volume e temperatura constantes, aumenta a pressão total e esta alteração é minimizada pelo deslocamento no sentido em que há diminuição do número de moles.	☑	A pressão total aumenta mas é visível que em sistemas ideais *Q* permanece constante assim como a pressões parciais.	---
		A adição de um gás inerte a pressão e temperatura constantes não perturba o equilíbrio.	☒	---	Possibilidade de inclusão de situações menos comuns dando a opção ao utilizador de decidir que factores ficam constantes.
		A adição de gases inertes a pressão e temperatura constantes numa reacção do tipo $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$ diminui a pressão parcial de A, o que provoca um deslocamento no sentido dos reagentes.	☒	---	
		A adição de gás inerte a pressão e temperatura constantes perturba o equilíbrio, aumentando a pressão, como tal a alteração é minimizada pelo deslocamento no sentido em que há diminuição do número de moles.	☒	---	Possibilidade de inclusão de situações menos comuns dando a opção ao utilizador de decidir que factores ficam constantes.
		A adição de sólidos em equilíbrios heterogéneos altera o equilíbrio.	☒	---	Inclusão de equilíbrios heterogéneos.
	Perturbação em Geral	Tentativa de ajustar um sistema que já está em equilíbrio.	☑	Aviso quando o sistema já está em equilíbrio.	---
		As alterações ao equilíbrio produzem efeitos apenas de um dos lados da equação.	☑	Visível a variação de todas as pressões parciais perante uma perturbação.	---

Temas (cont.)		Descrição da Dificuldade ou Concepção Alternativa (cont.)	Directamente combatíveis pelo protótipo concebido (cont.)		Combatíveis por meio de elementos a incluir em reformulações do protótipo
Princípio de Le Chatelier		Aplicação à adição de gases inertes, substâncias líquidas e sólidas.	☑	Verificável através da adição de gases inertes.	---
		Aplicação a alterações de extensão e velocidade da reacção simultaneamente.	☑	---	Inclusão de gráficos de velocidade.
		Aplicação a alterações de volume sem compreensão que é a alteração de pressão que o sistema procura contrariar.	☑	Neste caso só a pressão é apresentada na simulação, verificando-se a sua alteração Quando se altera o volume.	---
		Incompreensão do princípio de forma significativa, procurando aplicá-lo sem a sua compreensão.	☑ ☒	Exposição do princípio e situações a que se aplica na informação complementar.	Mais alusões ao princípio de Le Chatelier na própria simulação.
Equilíbrio Dinâmico		Não ocorre reacção durante o equilíbrio.	☑ ☒	A movimentação molecular permanente ajuda a combater esta ideia.	Analogia com choques eficazes que demonstre a sua ocorrência nos dois sentidos.
		Visão oscilante do Equilíbrio Químico (mais estático do que dinâmico).	☑	A movimentação molecular permanente e a variação de número de pontos coloridos de acordo com a composição combatem esta ideia.	---
		Existe um lado esquerdo e um lado direito no equilíbrio, que actuam independentemente.	☑		---
		Dificuldade em compreender o equilíbrio em reacções que virtualmente se completam ou que praticamente não ocorrem.	☒	---	Inclusão de reacções deste tipo.
Cinética e Equilíbrio	Catalisadores	Um catalisador pode afectar de modo diferente a velocidade das reacções directa e inversa.	☒	---	Inclusão da opção de adição de catalisadores.
		O catalisador afecta de modo diferente as velocidades das reacções directa e inversa implicando alterações no valor da constante de equilíbrio.	☒	---	
	Perturbações do Equilíbrio	Quando a temperatura diminui numa reacção exotérmica, a velocidade da reacção directa aumenta.	☑	É visível a diminuição da velocidade global da reacção embora ocorra deslocamento no sentido directo.	---
		Ao adicionar um reagente, a velocidade da reacção inversa diminui, o mesmo acontecendo quando se aumenta a temperatura numa reacção endotérmica, ou quando se diminui o volume numa reacção com maior número de moles nos produtos.	☒	---	Inclusão de gráficos de velocidade.
		A temperatura afecta as composições do equilíbrio, pois afecta a velocidade da reacção.	☑	É visível que a temperatura actua directamente em *K*.	---
	Ideias Gerais	Incapacidade em relacionar a velocidade da reacção com a teoria das colisões.	☑	Representação microscópica apoia esta relação.	---
		A pressão é associada a força, mais do que a colisões entre partículas ou ao seu movimento.	☑		---
		Quanto mais rápida a reacção, maior a quantidade de produto produzida.	☑	Na temperatura mais elevada é produzida menor quantidade de produto.	---
		Um valor mais elevado da constante de equilíbrio implica uma reacção mais rápida.	☑		---
		A velocidade da reacção directa aumenta ao longo do tempo.	☒	---	Inclusão de gráficos de velocidade.
		Quando um equilíbrio é restabelecido, as velocidades das reacções directa e inversa são as mesmas que no equilíbrio inicial.	☒	---	
Termodinâmica		Não associação das alterações no equilíbrio a modificações da energia e entropia do sistema.	☒	---	Inclusão de informação termodinâmica de visualização opcional na simulação.
		Dificuldade na interpretação da equação da energia de Gibbs.	☒	---	
		Confusão entre energia de Gibbs, reversibilidade, espontaneidade e equilíbrio.	☒	---	

Tabela 5.11 - Concepções alternativas comuns em Equilíbrio Químico e sua relação com o protótipo.

Os aspectos relativos à cinética, na sua relação com o Equilíbrio Químico, constituem propósitos a melhorar no futuro, uma vez que a representação gráfica das velocidades teria bastante importância. O aluno poderia verificar que a velocidade da reacção directa diminui, bem como que a velocidade da reacção inversa aumenta ao longo do tempo.

Quando se pensa em sistemas reais, não só o efeito de adição de gases inertes se torna significativo, como também os desvios ao princípio de Le Chatelier, identificados para variações de pressão por redução do volume (em reacções com igual número de moles de espécies gasosas nos produtos e reagentes) e de temperatura. De futuro seria interessante proporcionar a possibilidade de verificar todos estes aspectos inerentes aos sistemas reais.

Como se constata através da Tabela 5.10, a possibilidade de mostrar directamente os choques eficazes é importante para a eliminação de várias ideias erradas dos alunos. Embora a simulação demonstre claramente que as partículas não param de reagir após atingido o equilíbrio (e se contrarie a ideia da existência de um lado dos reagentes e de um lado dos produtos) não se explora claramente a forma como a reacção ocorre microscopicamente, antes e durante o estado de equilíbrio. Assim, a utilização de um sistema de mecanismo elementar para observação de conversões, poderá ser crucial na eliminação deste tipo de concepções alternativas.

Como nota final desta secção, salienta-se que o Equilíbrio Químico é um conteúdo com múltiplas particularidades, pelo que a ideia de poder abranger todos os seus aspectos numa única simulação é ilusória. Neste contexto, o nosso objectivo é trabalhar progressivamente no sentido de tornar este recurso mais completo e eficaz.

6 Conclusões

Neste trabalho foi estudado o fenómeno do Equilíbrio Químico, no âmbito científico e pedagógico e na sua relação com as novas tecnologias de informação, sendo agora possível sintetizar as diversas conclusões obtidas ao longo do processo de investigação inerente à elaboração desta dissertação. Estas são relevantes para a compreensão da evolução desta temática, nos contextos referidos.

Um dos aspectos interessantes, indicativo de se estar perante um conteúdo de carácter muito particular, foi o facto de continuarem a ser publicados recentemente artigos que têm por objectivo esclarecer nuances específicas associadas ao Equilíbrio Químico. Essas publicações estão relacionadas com detalhes, habitualmente subtis, que escapam a uma primeira análise deste fenómeno, mas cujo esclarecimento se torna importante para evitar ideias erradas em torno dos mesmos.

Pelo tratamento científico efectuado, concluiu-se que a adição de gases inertes ao Equilíbrio Químico é uma destas nuances, que ainda não se encontrava tratada em nenhuma das publicações consultadas na revisão bibliográfica. As conclusões retiradas a este nível são importantes, uma vez que o resultado culmina numa influência perante sistemas reais, contrária ao que ocorre em condições de idealidade, vindo assim alertar para a cautela no estabelecimento de generalizações.

Outra das importantes conclusões para a descrição deste fenómeno foi a verificação que o Equilíbrio Químico continua a constituir uma temática muito solicitada para estudos a nível de concepções alternativas dos alunos. Estudos estes, que apontam, em geral, as mesmas dificuldades reportadas em publicações de algumas décadas atrás.

A situação do parágrafo anterior, quando contrastada com o facto de existir grande disponibilidade de aplicações multimédia, sobretudo na língua inglesa, poderia, numa análise superficial, levar a concluir que os recursos computacionais e mais especificamente as simulações não são meios adequados para a resolução deste tipo de dificuldades. Contudo, várias investigações em ciências, e particularmente em Equilíbrio Químico, revelaram que certas simulações reduzem o número de concepções alternativas e dificuldades de aprendizagem, sendo úteis devido à capacidade de representação do não observável.

Uma reflexão sobre estes factos levou à especulação de outras possíveis causas do insucesso, como a pouca utilização dos recursos ou a selecção inadequada dos mesmos de entre a variedade existente.

Através de uma análise comparativa dos diversos materiais deste tipo, disponíveis *on-line*, constatou-se que os recursos são em geral bastante vagos, não apresentando uma quantidade apreciável de tópicos de Equilíbrio Químico tratados no ensino, mas centrando-se apenas num aspecto particular. A identificação das limitações e o fornecimento de informação complementar, só muito raramente são incluídos. A estes factos acresce ainda que as simulações em português são quase inexistentes.

Assim, avançou-se para o desenvolvimento de um recurso simulacional para o ensino do Equilíbrio Químico com vista à introdução de melhoramentos, nomeadamente o comportamento mais realista do sistema por meio de uma inovação: a opção de adição de quantidades elevadas de gás inerte, ocorrendo o deslocamento do estado de equilíbrio, contrariamente ao verificado em sistemas ideais.

A consulta a professores de Química sobre o protótipo elaborado resultou numa avaliação bastante satisfatória do mesmo. Os professores foram unânimes em reconhecer potencialidades para a aplicação desta simulação no ensino do Equilíbrio Químico. Esta investigação serviu ainda para identificar aqueles que são considerados pela amostra de professores inquiridos os pontos fortes da simulação, bem como os aspectos que os mesmos consideram mais negativos.

Projecta-se a reformulação da simulação a curto prazo e ainda, o alargamento da mesma, com a inclusão de novas funcionalidades, entre as quais se destaca a disponibilização de outros sistemas reaccionais.

7 Notas finais

7.1 Propósitos para o futuro

Para além da reformulação do protótipo de acordo com os resultados da consulta preliminar e da verificação de pontos em que o seu alargamento pode ser efectuado, outros propósitos para o futuro, de carácter mais globalizante, se colocam finda esta dissertação.

Projectam-se, desde já, novas fases de teste do protótipo construído, intervindo directamente junto dos alunos com o intuito de melhorar cada vez mais este recurso, adaptando-o à realidade pedagógica portuguesa do ensino do Equilíbrio Químico.

Prevê-se ainda, a curto prazo, realizar acções de divulgação dos resultados do estudo científico sobre a influência de gases inertes no Equilíbrio Químico. Tal está já a ser efectuado, através de um artigo elaborado e submetido ao *Journal of Chemical Education* que se encontra segunda fase de avaliação, depois de um primeiro acolhimento positivo do editor. A hipótese de vir a aproveitar os dados de todo este estudo para efectuar um artigo que compile todas as perturbações previstas e não previstas pelo princípio de Le Chatelier é também uma hipótese.

Também em relação ao protótipo desenvolvido, se pressupõe continuar a desenvolver estratégias de divulgação. Recentemente foi submetido e aprovado um resumo para o 4º Encontro da Divisão para o Ensino e Divulgação da Química da Sociedade Portuguesa de Química (Fonseca *et al.*, 2005), com finalidade de apresentar o protótipo construído.

Construir mais roteiros de apoio ao protótipo é outra das pretensões futuras, que se justifica após a realização das alterações previstas para o mesmo.

Planifica-se também, a elaboração de uma *WebQuest* sobre Equilíbrio Químico. Este tipo de recurso torna-se muito importante, especialmente porque estão disponíveis múltiplos recursos, sendo necessária uma adequada selecção e organização dos mesmos. Depois de elaborada, será necessário proceder à sua actualização permanente, uma vez que o ritmo de disponibilização de novos recursos *on-line* é elevado e imprevisível.

Será ponderada também a possibilidade de usar o recurso digital para efectuar mais ligação entre a Química e o quotidiano, associando *links*, actualizados, de interesse industrial, ambiental, social, etc.

Para finalizar, completando um processo de simbiose entre esta dissertação e a nossa experiência profissional, não poderíamos deixar de se ter o propósito de utilizar este e outros recursos com potencialidades consagradas, nas aulas de Físico-Química.

7.2 Autocrítica e reflexão

No início do trabalho referiu-se que este seria um projecto de desafios. É com agrado, que chegando ao fim desta etapa, se verifica que muitos dos desafios foram concretizados com sucesso. Contudo, existem várias pontas soltas relativas à temática central desta tese, que dão a possibilidade de continuar a desenvolver o trabalho. Deste modo, mais uma série de desafios podem ser projectados e não pretendemos deixar fugir, pelo menos alguns deles!

Muito se aprendeu com a realização deste trabalho, quer a nível de competências técnicas na área do multimédia, quer no âmbito da ciência Química. No campo pedagógico, salientámos a evolução enquanto docentes, estando actualmente mais atentos e preparados para os desafios futuros desta profissão.

Um dos aspectos laterais associados a esta tese, que não podemos deixar de referir, dado nos parecer relevante no âmbito de uma reflexão sobre a importância desta dissertação, relaciona-se com o interesse que verificamos em vários professores pelo protótipo construído, mesmo os que estavam menos familiarizados com as TIC. Assim, agrada-nos a perspectiva de termos dado um pequeno contributo para a integração das TIC no ensino, alertando professores menos conhecedores deste tipo de recursos para a sua existência e potencialidades.

Foi também com satisfação, que ouvimos de colegas do curso que seguiram o caminho científico da Química, e tiveram, de uma forma mais ou menos formal contacto com este protótipo, frases como: "No meu tempo os professores não me mostravam estas coisas! Isto parece-me muito útil e motivante para perceber as matérias!". Opiniões como esta, despertam ainda mais a vontade de passar para o trabalho de campo com os alunos!

8 Bibliografia

Aldrich, C. (2003). *A Field Guide to Educational Simulations*. Acedido em 06 de Julho de 2005, em: http://www.simulearn.net/pdf/astd.pdf.

Aldrich, C. (2004). *Six Criteria of an Educational Simulation*. Acedido em 06 de Julho de 2005, em: http://www.learningcircuits.org/NR/rdonlyres/F2ED000A-7A59-4108-A6CB-1BE4F4CC1CA5/4719/clark_e2.pdf.

Allsop, R. T. e George, N. H. (1984). Le Chatelier - a redundant principle?. *Education in Chemistry*. **21**: 54-56.

Alves, P. e Pires J. A. (2003). *A usabilidade em software educativo: princípios e técnicas*. Acedido em 15 de Julho de 2005, em: http://Ism.dei.uc.pt/ribie/docfiles/txt2003729175845paper-198.pdf.

Atkins, P. W. (1998). *Physical Chemistry*, 6ª edição, Oxford University Press. Oxford.

Azevedo J. (1995). Tempos de mudança, tempos de reconstrução. *Revista Fórum Estudante*.

Azevedo, E. (2002). *Termodinâmica aplicada*. 2ª edição, Escolar Editora. Lisboa.

Banerjee, A. C. (1991a). Misconceptions of students and teachers in chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*. **13**: 487-494.

Banerjee, A. C. (1991b). The developement of modules for the teaching of chemical equilibrium. *International Journal of Science Education*. **13:** 355-362.

Banerjee, A. C. (1995). Teaching chemical equilibrium and thermodynamics in undergraduate general Chemistry courses, *Journal of Chemical Education*. **72**: 879-881.

Bagão, G. (1998). *A utilização das tecnologias de informação e comunicação em educação.* Acedido em 05 de Maio de 2004, em: www.malhatlantica.pt.

Barreto, J. M. (1999), *Inteligência Artificial no limiar do século XXI*, Florianópolis.

Bergquist, W. e Heikkinen, H. (1990). Students ideas regarding chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education.* **67**: 100-103.

Blauch, D. (1998). Le Chatelier. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chm.davidson.edu/java/LeChatelier/LeChatelier.html.

Blauch, D. (2000). *Chemical Equilibria - Basic Concepts.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/equilibria/BasicConcepts.html.

Blauch, D. (1999-2005). *Experiments: Chemical Equilibrium.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chm.davidson.edu/ronutt/che115/EquKin/EquKin.htm,

Bogdan, R. e Biklen, S. (1994). *Investigação Qualitativa em Educação.* Porto Editora. Porto.

BPRed Applet Collection (2002). *K. Netics.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.bpreid.com/applets/reversible.html.

Bragin, V. (1996) Interactive computer visualization in the introductory chemistry curriculum. *Journal of Chemical Education*, **73**: 747.

Carmo, H e Ferreira, M. M. (1998). *Metodologia da investigação.* Universidade Aberta. Lisboa.

Carnegie Mellon University (2003). *The Irydium Project.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://ir.chem.cmu.edu/irproject/applets/equilib/Applet.asp.

Centro de Física Computacional da Universidade de Coimbra (1998-2005). *O Mocho.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.mocho.pt/

Chang, R. (2000). *Le Chatelier's Principle.* The McGraw-Hill Companies. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/essentialchemistry/flash/lechv17.swf.

Chang, R. (2005). *Química*, 8ª edição, The McGraw-Hill Companies. Espanha.

Chaplin, M. (2005). *The phase diagram of water.* Acedido em 10 de Julho de 2005, no *Web site* da London South Bank University: http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html.

Chauss, K. (1997). *Reader as User.* Acedido a 30 de Setembro de 2005 em: http://english.ttu.edu/kairos/1.2/features/chauss/bridge.html.

Chieh, C. e Sze, N. (2000). *Computer animatios and simulations in general chemistry.* University of Waterloo. Canada. Acedido a 26 de Maio de 2005, em: http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/trios/simulation.html.

Clark, J. (2002). *An Introduction to Chemical Equilibrium.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/introduction.html#top.

Combs, L. L. (1992). An alternative view of fugacity. *Journal of Chemical Education.* **69**: 218-219.

Conselho nacional de Educação (1998). *A Sociedade de Informação na Escola.* Relato de um debate realizado em 29 de Janeiro de 1998, no Auditório do Conselho Nacional de Educação.

Cullen, J. F. (1989). Computer simulation of chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education.* **66**: 1023-1025.

Cunha, F. e Paiva, J. (2002). *Hiperlivro Digital sobre Energia para o Ensino da Física e da Química*; IE-2002 – Congresso Iberoamericano de Informática Educativa, Vigo, 239-242.

David, C. W. (1988). An Elementary Discussion of Chemical Equilibrium. *Journal of Chemical Education.* **65**: 407-409 .

Denbigh, K. (1971). *The principles of chemical equilibrium*, 3ª edição, At the University Press: Cambridge. Cambridge.

Departamento de Química da Universidade de Oxford (1996-2005). *Chemical Equilibrium* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/ChemicalEquilibrium/HTML/page01.htm#.

Dodge, B. (1997). *Some Thoughts About WebQuests*. Acedido a 12 de Janeiro de 2004, em: http://edweb.sdsu.edu/courses/edtec596/about_webquests.html.

Dodge, B. (1995). *The WebQuest Page*. Acedido a 12 de Janeiro de 2004, em: http://webquest.org/.

Donkersloot, M. C. A. (1992). Fugacity - More than a fake pressure, *Journal of Chemical Education*. **69**: 290-291.

Dymond, J. H. e Smith, E. B. (1980). *The virial coefficients of pure gases and mixtures - a critical complilation*. Oxford Science Publications. Oxford.

Environmental Researsh Software (2001). *MINEQL*. Acedido a 23 de Julho de 2005, em: http://www.mineql.com/dnload.html.

Fainzilberg, V. E. e Karp, S. (1994). Chemical equilibrium in the general chemistry course. *Journal of Chemical Education.* **71**: 769-770.

Figueiredo, A. D. (1995). *O futuro da educação perante as novas tecnologias*. Coimbra. Acedido em 05 de Julho de 2004, em: http://eden.dei.uc.pt/~adf/Forest95.htm.

Fonseca, S., Paiva, J. e Gonçalves, J. (2005). Protótipo de uma simulação computacional sobre Equilíbrio Químico para o ensino. *4º DEDQ - Encontro nacional para o ensino e divulgação da química - Programa e Resumos.* Lisboa.

Furió, C., Calatayud, M. L., Bárcenas, S. L. e Padilla, O. M. (2000). Functional fixedness and functional reduction as common sense reasonings in chemical equilibrium and in geometry and polarity of molecules. *Science Education.* **84**: 545-565.

Galvis, A. (sem data) *Software educativo multimidia - Aspectos críticos do seu ciclo de vida.* Colômbia. Acedido a 30 de Setembro de 2005, em: http://www.assine.org.br/assine/paginas/artig.htm.

Gil, V., Paiva J. e Botte, G. (sem data). *Hipertextos em Equilíbrio Químico - 12º ano.* Acedido a 12 de Julho de 2005, em: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/hipertexto/Welcome.html.

Gil, V. M. S. e Paiva, J. C. (1999). Chemical equilibrium revisited. *The Chemical Educator.* **4**: 128-130.

Glasstone, S. (1952). *Thermodynamics for Chemists.* 9ª edição, D. Van Nostrand Company, Inc. New Jersey.

Gordus, A. A. (1991), Chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education.* **68**: 138-140.

Grayce, C. (sem data). *Chemical Kinetics Simulation.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chem.uci.edu/undergrad/applets/sim/simulation.htm

Greenbowe, T. (2002). *NO_2 $N2O_4$ Equilibrium.* Iowa State University. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/no2n2o4equilV8.html

Greenbowe, T. (2002). *$COCl_2$ Equilibrium.* Iowa State University. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/animations/CoCl2equilV8.html.

Hackling, M. W. e Garnett, P. J. (1985). Misconceptions of Chemical Equilibrium. *European Journal of Science Education.* **7**: 205-214.

Hameed, H., Hackling, M. W. e Garnett, P. J. (1993). Facilitating conceptual change in chemical equilibrium using a CAI strategy. *International Journal of Science Education.* **15**: 221-230.

Hawkes, S. J. (1998). What should we teach beginners about solubility and solubility products?. *Journal of Chemical Education.* **75**: 1179-1181.

Helfferich, F. G. (1985). Le Chatelier - Right or wrong?. *Journal of Chemical Education.* **62**: 305-308.

Huddle, B. P. (1998). "Conceptual Questions" on Le Châtelier's Principle. *Journal of Chemical Education.* **75**: 1175.

Huddle, P. A., White, M. W. e Rogers, F. (2000). Simulations for teaching chemical equilibrium, *Journal of Chemical Education.* **77**: 920-926.

IUPAC (1993). *Quantaties, units and symbols in Physical Chemistry*. Oxford, Blackwell.

Jemal, M. (2000). An alternative method of introducing fugacity. *The Chemical Educator.* **5.**

Knox, K. (1985). Le Chatelier's Principle. *Journal of Chemical Education.* **62**: 863.

Leenson I. A. (2000). Approaching equilibrium in the N_2O_4 - NO_2 system: A common mistake in textbooks. *Journal of Chemical Education.* **77**: 1652-1655.

Levine, J. (1995). *Physical Chemistry*. 4ª edição, McGraw-Hill International Editions. New York.

Lower, S. (2001). *Chemical equilibrium.* Acedido a 05 de Março de 2004, no *Web site* da: Simon Fraser University: http://www.sfu.ca/person/lower/Chem1Text/equilibrium/.

Lower, S. (2003). *Chemical Equilibrium.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.chem1.com/acad/webtext/chemeq/.

March, T. (1998). *WebQuests for learning.* Acedido a 12 de Julho de 2005, em: http://www.ozline.com/webquests/intro.html

Martins, I. P., Simões, M. O., Simões, T. S., Lopes, J. M. G. e Costa, J. A. L. (2001). *Física e Química A - 11º Ano: Componente de Química* (Projecto de Programa). Ministério da Educação.

Maskill, R. e Cachapuz, A. F. C. (1989). Learning about chemistry topic of equilibrium: the use of word association tests to detect developing conceptualizations. *International Journal of Science Education.* **11**: 57-69.

Medeiros, A. e Medeiros, C. (2002). Possibilidades e Limitações das Simulações Computacionais no Ensino da Física. *Revista Brasileira de ensino da Física,* **24**. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttex&pid=S0102-47442002000200002

Mellon, E. K. (1979). An apparent contradiction in the application of the principle of Le Chatelier. *Journal of Chemical Education.* **56**: 380-381.

Mintzes J. J., Wandersee, J. H. e Novak, J. D. (2000). *Ensinando Ciência para a compreensão - uma visão construtivista.* Plátano, Edições Técnicas.

Missão para a Sociedade da Informação (1997). *Livro Verde para a Sociedade de Informação em Portugal.* Acedido em 05 de Junho de 2005, em http://www.si.mct.pt.

Mission to Mars (2000). *A study in Chemical Equilibrium.* Digipac Microcomputer Software, Ltd. Acedido em 09 de Julho de 2005, em: http://www.sasked.gov.sk.ca/docs/chemistry/mission2mars/

Moura, R. (2000). *As Novas tecnologias no desenvolvimento profissional do professor.* Acedido a 28 de Julho de 2005 em: http://members.tripod.com/RMoura/devprof.htm.

MultiCHEM Facility (1998). *Equilibrium*. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://mc2.cchem.berkeley.edu/java/equilibrium/index.html

Paiva, J., Gil, V. (sem data). *Jogo das Coisas*. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: www.jogodascoisas.net.

Paiva, J. C. (1997). A *Internet* na Educação. *Brotéria*. **145**: 157-170.

Paiva, J. C., Gil V. M. S., Martins, E. e Correia, A. F. (1998). *LeChat 2.0 em: Omniciência 98*. [CD-ROM]. Soft Ciências. Departamento de Física da Universidade de Coimbra. Coimbra. Acedido a 02 de Junho de 2005, em: http://nautilus.fis.uc.pt/wwwqui/equilibrio/port/eqq_lechat2.html.

Paiva, J. e Gil, V. M. S. (2000). Letter to: The complexity of teaching and learning chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*. **77**: 1560.

Paiva, J. e Gil, V. M. S. (2001). The state of division of solids and chemical equilibria. *Journal of Chemical Education*. **78**: 222-223.

Paiva, J. C., Gil, V. M. S. e Correia, A. F. (2002). *Le Chat*: simulation in chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*, 79: 640.

Paiva, J. e Costa, L. (2005). Roteiros de exploração - valorização pedagógica do software educativo de Química. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, **96**.

Papert, S., e Caperton, G. (1999). *Vision for education: The Caperton-Papert plataform*. Missouri. Acedido em 06 de Maio de 2004, em: http://www.indictrans.org/Articles/English/article_src/Edu/Vision_for_education1999papert.htm,

Pedrosa, M. A. e Dias, M. H. (2000). Chemistry textbook aproaches to chemical equilibrium and student alternative conceptions. *Chemistry Education: Researsh and Practice in Europe*. **1**: 227-236.

Pereira, D. C. (1993). *Tecnologia educativa - Aulas Teóricas*. Formação contínua de Professores. Programa Foco.

Petrucci, R., Harwood, W. e Harring, G. (2000). *General Chemistry - Principles and Modern Applications*. 8ª Edição, Prentice-Hall, Inc. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://cwx.prenhall.com/petrucci/medialib/media_portfolio/text_images/FG16_08.JPG

Pinto, M. L. S. (2002). *Práticas Educativas numa Sociedade Global*. Edições ASA. Porto.

Plyasunov, A. V. e Shock, E. L. (2003). Second cross virial coefficients for interactions involving water - critical data compilation. *Journal of Chemical and Engineering Data*. **48**: 808-821.

Poling, B. E., Prausnitz J. M. e O'Connell, J. P. (2001). *The properties of gases and liquids*. 5ª Edição, The McGraw-Hill Companies: New York.

Ponte. J. (1997). *O Computador - Um Instrumento da Educação*, Texto Editora.

Ponte, J. P. (2000). Tecnologias de informação e comunicação na formação de professores: que desafios?. *Revista Ibero-Americana de Educação*. **24**. Acedido a 03 de Junho de 2005, em: http://www.campus-oei.org/revista/rie24.htm.

Ramshaw, J. V. (1995). Fugacity and activity in a nutshell. *Journal of Chemical Education*. **72**: 601-603.

Reger, D., Goode, S. e Mercer, E. (1997). *Química: Princípios e Aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

Rensselaer Polytechnic Institute. (1998). *Chemical Equilibrium Applet*. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://links.math.rpi.edu/applets/appindex/chemequilib.html.

Ribeiro, A. e Greca, I. (2003). Simulações Computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. *Química Nova*, **26**. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://quimicanova.sbq.org.br/qnol/2003/vol26n4/

Rosa, L. M. (2000). *A integração das T.I.C na escola: desafios, condições e outras reflexões....* Ágora. Acedido a 25 de Janeiro de 2004, em: http://www.prof2000.pt/prof2000/agora3/agora3_4.html

Russell, J. M. (1988). Simple models for teaching equilibrium and Le Chatelier's principle. *Journal of Chemical Education.* **65**: 871.

Russell, J. W., Kosma, R. B., Jones, T., Wykoff, J., Marx, N. e Davis, J. (1997). Use of simultaneous-synchronized macroscopic, microscopic, and symbolic representations to enhance the teaching and learning of chemical concepts. *Journal of Chemical Education.* **74**: 330-334.

Sampaio, F. (1998). *Modelação dinâmica computacional e o processo de ensino-aprendizagem: algumas questões para reflexão.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.c5.cl/tise98/html/trabajos/modelag/

Sandberg, M. e Bellamy, M. K. (2003). Equilibrium. *Journal of Chemical Education.* **80**: 456.

Sandler, S. I. (1989). *Chemical and Engineering Thermodynamics.* 2ª edição, John Wiley and Sons: New York.

Santos, N. (1999). *Desenvolvimento de Software Educacional.* Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://www.ime.uerj.br/~neide/Des_Soft.html

Sawyer, D. J. e Martens, T. E. (1992). An Equilibrium Machine. *Journal of Chemical Education.* **69**: 551-553.

Sibert. G. (2001). *Chemical equilibrium in the gas phase.* Acedido a 12 de Julho de 2005, em: http://www.chem.vt.edu/RVGS/ACT/notes/chem-eqm.html.

Silva, A. J. (1997). *A Internet no ensino das Ciências Físico-Químicas.* Tese de Mestrado em Ensino da Física. Universidade de Coimbra. Coimbra. Acedido em 06 de Julho de 2005, em: http://nautilus.fis.uc.pt/softc/Read_c/Read_c.html

Smith, J. M. e Ness, H. C. V. (2001). *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 6ª edição, McGraw-Hill International Editions: New York.

Solaz, J. J. e Quílez, J. (2001). Changes of extent of reaction in open chemical equilbria. *Chemistry Education: Researsh and Practice in Europe*. **2**: 303-312.

Sprandel, C. (2001). *The Ammonia Factory*. Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://gbs.glenbrook.k12.il.us/Academics/gbssci/chem/chem163/projects/factory/factory.htm

Ted Ankara College (2000). *Introduction to Chemistry.* Acedido a 10 de Julho de 2005, em: http://library.tedankara.k12.tr/chemistry/vol1/balances/trans79.htm

Teixeira, J. (sem data). *Uma discussão sobre a classificação de software educacional.* Acedido a 30 de Setembro de 2005, em: http://www.revista.unicamp.br/infotec/artigos/jacqueline.html

Toretti, G e Rossi, A. (sem data). Acedido a 06 de Julho de 2005, em: http://proquimica.iqm.unicamp.br/pag1.htm

Treptow, R. S. (1980). Le Chatelier principle. *Journal of Chemical Education*. **57**: 417420.

Tyson, L., Treagust, D. F. e Bucat, R. B. (1999). The complexity of teaching and learning chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*. **76**: 554-558.

Tuckman, B. W. (2002). *Manual de Investigação em Educação*. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa.

Valente, J. A. (1993). Computadores e Conhecimento: Repensando a Educação. 1ª Ed, NIED/UNICAMP. Campinas.

Van Driel, J. H. V., De Vos, W. e Verloop, N. (1999). Introducing dynamic equilibrium as an explanatory model. *Journal of Chemical Education.* **76**: 559-561.

Van Driel, J. H. V. e Gräber, W. (2002). The teaching and learning of chemical equilibrium. Em Gilbert, J., Onno D. J., Justi, R., Treagust D., Driel J. (eds.), *Chemical education: Towards research-based practice.* Kluwer Academic Publishers. Netherlands.

Wilson, A. H. (1998). Equilibrium: A Teaching/Learning Activity. *Journal of Chemical Education.* **75**: 1176-1177.

Winn, J. S. (1988). The fugacity of a van der waals gas. *Journal of Chemical Education.* **65**: 772-773.

Wisniak, J. (1999). Interpretation of second virial coefficient. *Journal of Chemical Education.* **76**: 671-675.

Wisniak, J. (2000). The Le Châtelier principle: How much a principle?. *The Chemical Educator.* **5**.

Xianmin, Z. (1989). The free energy prediction of reaction direction and the principle of Le Chatelier. *Journal of Chemical Education.* **66**: 401-402.

Xijun, H. e Xiuping, Y. (1991). Influences of temperature and pressure on chemical equilibrium in nonideal systems. *Journal of Chemical Education.* **68**: 295-296.

Yang, Z. (1993). The effect of pressure on the equilibrium of the N_2O_4 - NO_2 system, and its classroom demonstration. *Journal of Chemical Education.* **70**: 94-95.

9 Anexos

Anexo I

Dados necessários

Dados \ Espécies	H_2O	CO	H_2	CO_2	Xe
Temperatura crítica / K	647.1	132.9	33.2	304.2	289.7
Pressão crítica / bar	220.5	34.99	13	73.8	58.4
Volume crítico /10^{-6} m^3 mol^{-1}	55.9	93.4	65	94	118
ω_A	0.345	0.048	-0.22	0.224	0

$k_{AB} = 0$ (para todas as espécies)
$R = 83.415$ bar cm^3 K^{-1}

Correlações generalizadas para a determinação de B

$$B_{AB} = \frac{RT_{cAB}}{P_{cAB}}(B^0 + \omega_{AB} B^1)$$

sendo :

$$\omega_{AB} = \frac{\omega_A + \omega_B}{2} \qquad T_{cAB} = (T_{cA} T_{cB})^{1/2}(1 - k_{AB}) \qquad P_{cAB} = \frac{Z_{cAB} R T_{cAB}}{V_{cAB}}$$

$$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_{rAB}^{1.6}} \qquad B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_{rAB}^{4.2}}$$

e

$$Z_{cAB} = \frac{Z_{cA} + Z_{cB}}{2} \qquad V_{cAB} = \left(\frac{V_{cA}^{1/3} + V_{cB}^{1/3}}{2} \right)^3$$

$$Z_{cA} = 0{,}291 - 0{,}08\,\omega_A \qquad T_{rAB} = \frac{T}{T_{cAB}}$$

Para os coeficientes das espécies puras, a equação acima simplifica-se para:

$$B_A = \frac{RT_{cA}}{P_{cA}}(B^0 + \omega_A B^1)$$

Anexo 2

Dados termodinâmicos e cálculo da constante de equilíbrio

Espécies / Dados	H_2O (g)	CO (g)	H_2 (g)	CO_2 (g)
$\Delta_f H^\circ$ / kJ mol^{-1}	-241.82	-110.53	0	-393.51
S° / J K^{-1} mol^{-1}	188.83	197.67	130.684	213.74

$T = 600$ K

A constante de equilíbrio foi calculada a 600 K por:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$$

sendo:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$\Delta_r H^\circ = \Sigma\ n\,\Delta_f H^\circ \text{ [produtos]} - \Sigma\ n\,\Delta_f H^\circ \text{ [reagentes]}$$

$$\Delta_r S^\circ = \Sigma\ n\,S^\circ \text{ [produtos]} - \Sigma\ n\,S^\circ \text{ [reagentes]}$$

Anexo 3

Roteiro de Exploração

Simulação de Equilíbrio Químico

O Desafio do Controlo Industrial

Objectivos

Pretende-se explorar uma aplicação multimédia educativa, realizando diversas tarefas, com vista à compreensão do Equilíbrio Químico, no que respeita ao seu estabelecimento perturbação e restabelecimento.

Software/ Aplicação multimédia

Aplicação multimedia disponível *on-line*, designada "Simulação de Equilíbrio Químico", situada no endereço: http://nautilus.fis.uc.pt/cec/teses/susanaf.

Introdução

Observas o ambiente que te rodeia e verificas que te encontras numa divisão apetrechada de diversos equipamentos e de aparência tecnicamente avançada. A temperatura dentro desta sala é elevada e consegues ouvir um barulho de fundo de algo semelhante a reactores em funcionamento.



Interrogas-te sobre o modo como vieste aqui parar. Contudo, a curiosidade de saber mais sobre este interessante local, desvanece as dúvidas e receios que sentes e assim começas a investigar o espaço em redor. Um painel de estilo publicitário numa das paredes prende-te a atenção. Neste, é visível um automóvel de linhas modernas e o *slogan*: "O Automóvel do Futuro no Presente! Movido a Hidrogénio!"

Mais adiante, está um gráfico indicativo de lucros económicos, com o título: "Produtividade Mensal". Associando as informações, começas a perceber que te encontras numa unidade industrial de produção de hidrogénio. No centro da sala, avistas um ecrã, uma diversidade de comandos e uma cadeira vazia, que esperam o responsável pela coordenação do funcionamento da fábrica.

Distraído pelo meio e surpreendido com esta situação, só agora reparas no crachá que tens ao peito. Neste, podes ler o teu nome e a identificação: "Técnico(a) da sala de máquinas. Função: controlo da produção industrial". Felizmente, verificas que está um roteiro em cima da mesa, certamente destinado a ajudar-te nesta tarefa que te destinaram. Com a curiosidade indestrutível de qualquer jovem com espírito científico, começas a seguir as indicações do roteiro. Bom trabalho!

Roteiro

1 O que é o estado de equilíbrio? Para controlares este processo primeiro tens de conhecer o estado em torno do qual se baseia a temática do Equilíbrio Químico!

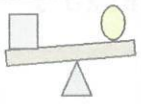
Acções

1. Depois de te dirigires ao endereço da simulação, prime "iniciar".
2. Em seguida selecciona a reacção em que é produzido o gás comercializado nesta unidade industrial e prime "OK".
3. Para obteres informação sobre o estabelecimento do equilíbrio utiliza o botão  .
4. Em seguida utiliza a simulação para observares os aspectos referentes ao Equilíbrio Químico que leste na informação. Para tal, selecciona as condições de temperatura, pressão e reagentes/produtos no botão rotativo. Vai seguindo as instruções que aparecem no painel negro no fundo da simulação. Prime "equilibrar" e fica atento à evolução da reacção.
5. Elabora uma definição sucinta de estado de equilíbrio e escreve-a abaixo.

☑ Respostas/Conclusões

👁 Reflexão

Este equilíbrio é muito diferente do equilíbrio estático que se atinge numa balança entre dois corpos.



Porquê?

2 Será que a temperatura influencia o estabelecimento do estado de equilibro desta reacção? De que forma?

✋ Acções

1. Começa por definir as condições iniciais de temperatura, pressão e reagentes/produtos no botão rotativo. Escolhe os valores que preferires e regista-os abaixo.
2. Pressiona "equilibrar" para permitires que os gases entrem no sistema e a reacção se processe.
3. Observa atentamente o que acontece até se estabelecer o equilíbrio e após o estabelecimento do mesmo.
4. Nesta fase podes consultar informação sobre o modo como a temperatura afecta o estado de equilíbrio no botão 💡, que será necessária para preveres correctamente o que ocorre quando alterares a temperatura.
5. Regressa ao botão rotativo e altera apenas a temperatura em relação ao primeiro ensaio.
6. Em seguida prime "equilibrar" e efectua a previsão sobre o sentido em que o equilíbrio se irá deslocar devido à alteração da temperatura.
7. Prime novamente "equilibrar" e observa o que acontece. Confirma no painel de fundo se a tua previsão estava correcta.
8. Conclui acerca da questão colocada e regista no quadro abaixo.

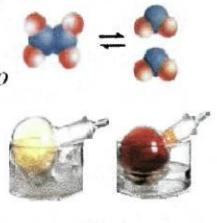
📄 Registos

A reacção é :	*1º estado de equilíbrio*	*2º estado de equilíbrio*	*Sentido de deslocamento do equilíbrio em função da alteração de temperatura:*
Endotérmica ☐	*T* =	*T* =	
Exotérmica ☐	*K* =	*K* =	
	Quantidade de Produtos:	*Quantidade de Produtos:*	

☑ Respostas/Conclusões

👁 Reflexão

Que influência teria a temperatura numa reacção endotérmica como a dissociação do tetróxido de azoto?



$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$

3 Será que a pressão influencia o estabelecimento do estado de equilíbrio desta reacção? De que forma?

✋ Acções

1. Reinicia a simulação pressionando "OK".
2. Efectua um estudo semelhante ao da questão anterior mas agora alterando apenas a pressão entre o primeiro e o segundo estados de equilíbrio, de forma a concluíres de que modo esta influencia o mesmo.
3. Regista os valores no quadro abaixo e retira conclusões em relação à questão colocada.

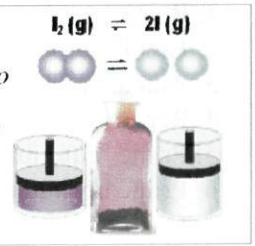
Registos

Variação do número de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos:	*1º estado de equilíbrio* *P* = *K* = *Quantidade de Produtos:*	*2º estado de equilíbrio* *P* = *K* = *Quantidade de Produtos:*	*Sentido de deslocamento do equilíbrio em função da alteração de pressão:*

Respostas/Conclusões

Reflexão

Que influência teria a pressão numa reacção com variação do número de moles de espécies gasosas entre reagentes e produtos como a dissociação do iodo?



4 Será que iniciar a reacção pelos produtos ou pelos reagentes leva à obtenção de estados de equilíbrio diferentes?

Acções

1. Reinicia a simulação pressionando "OK".
2. Escolhe as condições de pressão e temperatura que preferires e inicia a reacção partindo dos reagentes. Regista os dados relativos ao equilíbrio estabelecido no espaço abaixo.
3. Reinicia a simulação pressionando "OK".
4. Escolhe as condições de pressão e temperatura iguais às que seleccionaste no ensaio anterior e inicia a reacção partindo dos produtos. Regista os dados relativos ao equilíbrio estabelecido no espaço abaixo.
5. Retira conclusões em relação à questão colocada.

Registos

Equilíbrio obtido partindo dos reagentes *K* = *Quantidade de Produtos:*	*Equilíbrio obtido partindo dos produtos* *K* = *Quantidade de Produtos:*

Respostas/Conclusões

5 De que forma a adição de um reagente influencia o estado de equilíbrio?

Acções

1. Reinicia a simulação pressionando "OK".
2. Escolhe as condições de pressão e temperatura e reagentes/produtos que preferires. Regista os dados relativos ao equilíbrio estabelecido no espaço abaixo.
3. Adiciona apenas reagente através da selecção da opção reagentes/produtos no botão rotativo.
4. Prime "equilibrar" e efectua a previsão do deslocamento do equilíbrio.
5. Prime novamente "equilibrar", observa e regista os valores no novo equilíbrio.
6. Retira conclusões em relação à questão colocada.

Registos

Respostas/Conclusões

1º estado de equilíbrio *K* = *Quantidade de Produtos:*	*2º estado de equilíbrio* *K* = *Quantidade de Produtos:*	*Sentido de deslocamento do equilíbrio em função da adição de reagente:*

Reflexão

Porque motivo se costuma adicionar reagente a reacções em equilíbrio por forma a aumentar a produtividade?

6 A adição de um gás inerte ao sistema afecta o equilíbrio?

Acções

1. Reinicia a simulação pressionando "OK".
2. Escolhe as condições de pressão e temperatura e reagentes/produtos que preferires.
3. Adiciona 1 bar de xénon através da selecção da opção gás inerte no botão rotativo.
4. Repara no canto inferior direito do "ecrã" principal se nestas condições o sistema é ideal ou real.
5. Prime "equilibrar" e efectua a previsão do deslocamento do equilíbrio.
6. Prime novamente "equilibrar", observa e regista abaixo sobre o deslocamento do equilíbrio.
7. Observa em pormenor a representação microscópica do sistema no equilíbrio através do botão
8. Vai novamente a gás inerte no botão rotativo e adiciona 100 bar de xénon.
9. Repara no canto inferior direito do "ecrã" principal se nestas condições o sistema é ideal ou real.
10. Prime "equilibrar", faz a previsão, prime novamente "equilibrar" e observa o que acontece.
11. Regista abaixo sobre o deslocamento do equilíbrio.
12. Observa em pormenor a representação microscópica do sistema no equilíbrio através do botão
13. Retira conclusões em relação à questão colocada. Podes sempre obter informação em .

Registos

Deslocamento do equilíbrio por adição de 1 bar de gás inerte:	*Deslocamento do equilíbrio por adição de 100 bar de gás inerte:*
1 bar de gás inerte *Sistema Ideal* ☐ *Sistema Real* ☐	*100 bar de gás inerte* *Sistema Ideal* ☐ *Sistema Real* ☐

Respostas/Conclusões

Agora define as condições do sistema para a obtenção de produtividade máxima na formação de hidrogénio. Regista as condições escolhidas no quadro abaixo e explica de forma sucinta as opções que tomaste.

Vai um pouco mais longe e ...

Explora a simulação mais profundamente, efectuando varias perturbações e combinando diferentes conjuntos de condições.

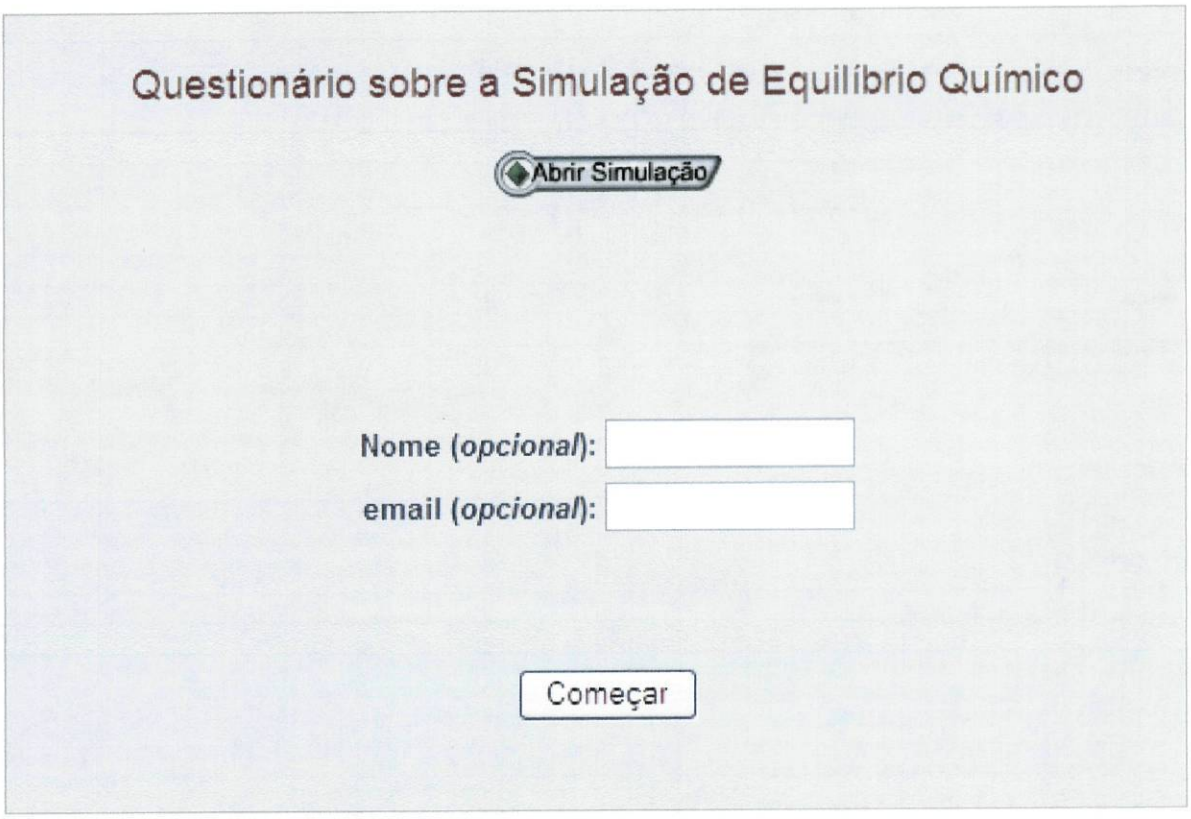
Utiliza a secção www *que tem múltiplos sites de Internet relacionados com Equilíbrio Químico para descobrir:*

- *porque é que Napoleão Bonaparte contribuiu inadvertidamente para a descoberta do Equilíbrio Químico;*
- *quem foi Le Chatelier;*
- *a importância do processo Haber e as condições que estão em jogo para que a sua produtividade seja máxima.*

Vai www.jogodascoisas.net e diverte-te a testar o teu domínio do Equilíbrio Químico



Anexo 4



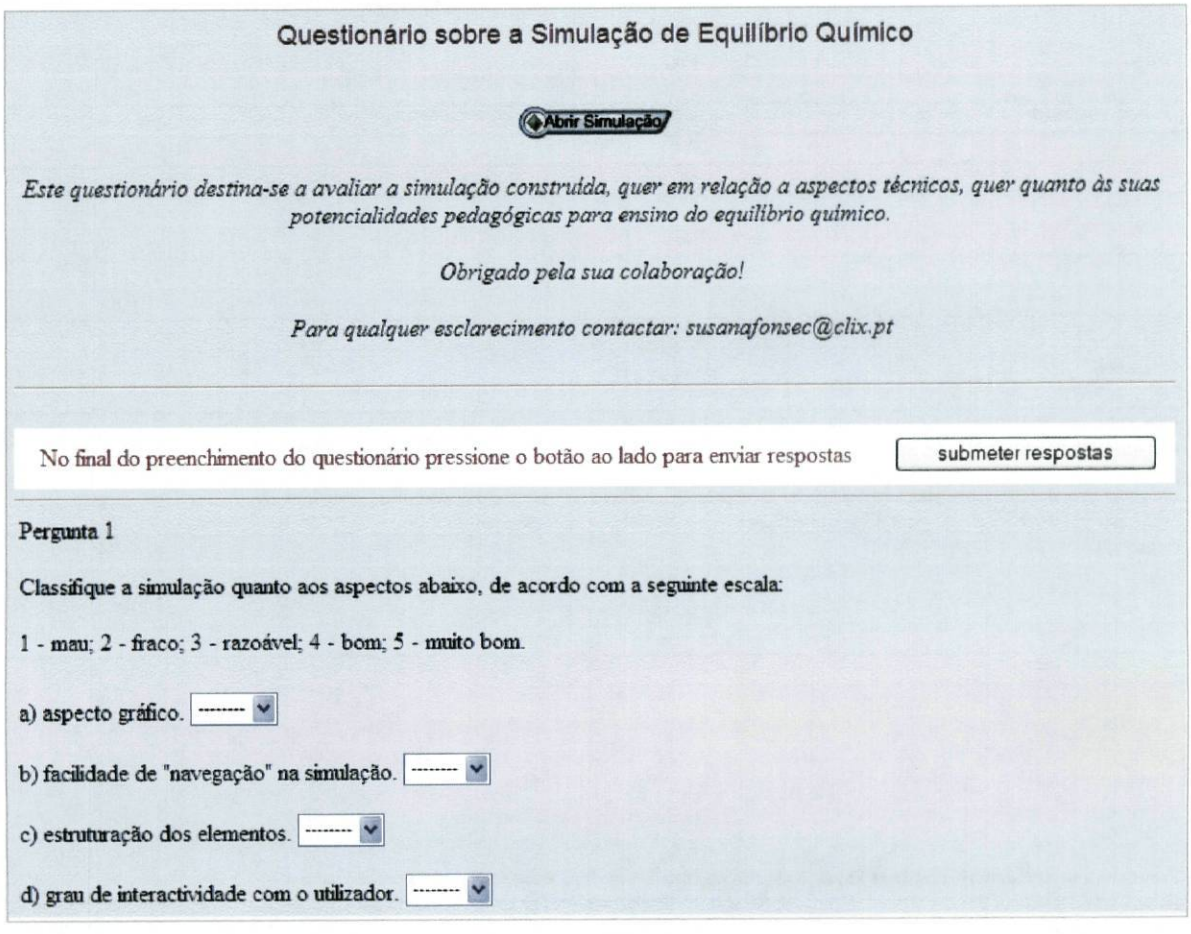
Questionário sobre a Simulação de Equilíbrio Químico

Abrir Simulação

Nome (*opcional*):

email (*opcional*):

Começar



Questionário sobre a Simulação de Equilíbrio Químico

Abrir Simulação

Este questionário destina-se a avaliar a simulação construída, quer em relação a aspectos técnicos, quer quanto às suas potencialidades pedagógicas para ensino do equilíbrio químico.

Obrigado pela sua colaboração!

Para qualquer esclarecimento contactar: susanafonsec@clix.pt

No final do preenchimento do questionário pressione o botão ao lado para enviar respostas — submeter respostas

Pergunta 1

Classifique a simulação quanto aos aspectos abaixo, de acordo com a seguinte escala:

1 - mau; 2 - fraco; 3 - razoável; 4 - bom; 5 - muito bom.

a) aspecto gráfico. --------

b) facilidade de "navegação" na simulação. --------

c) estruturação dos elementos. --------

d) grau de interactividade com o utilizador. --------

Pergunta 2

Avalie as potencialidades da simulação no campo pedagógico do ensino do equilíbrio químico quanto aos aspectos abaixo, de acordo com a seguinte escala:

1 - mau; 2 - fraco; 3 - razoável; 4 - bom; 5 - muito bom.

a) Ilustração dos aspectos gerais associados ao estabelecimento, perturbação e restabelecimento do equilíbrio químico. --------

b) Demonstração de que a influência de gases inertes no equilíbrio químico depende do sistema ser ideal ou real. --------

c) Representação microscópica do sistema. --------

d) Envolvimento dos conteúdos numa perspectiva CTS (ciência, tecnologia e sociedade). --------

e) Factor motivacional. --------

Pergunta 3

Exponha um aspecto desta simulação que considera positivo.

Pergunta 4

Exponha um aspecto desta simulação que considera negativo.

Pergunta 5

Indique uma modificação que gostaria de ver efectuada na simulação com vista ao seu melhoramento.

Pergunta 6

Esta simulação apresenta uma inovação em relação a outros recursos para o ensino do Equilíbrio Químico: a possibilidade de adição de um gás inerte no caso de sistemas reais, sendo os resultados divergentes dos esperados para sistemas ideais.

Sabendo que o processo matemático que leva às conclusões em sistemas reais é bastante mais complexo que o habitual raciocínio em sistemas ideais, considera esta simulação uma estratégia vantajosa para abordagem desta questão? Justifique a resposta?

Pergunta 7

Projectam-se como destinatários desta simulação alunos do ensino secundário e universitário na área da Química.
Indique os pricipais contributos que reconhece na aplicação da simulação nestes níveis de ensino distintos.

Anexo 5

Respostas ao Questionário

Professor 01
Resposta 01 = 4,5,5,4; Resposta 02 = 5,4,3,4,5; Resposta 03 = Não tem demasiada informação ao mesmo tempo o ecrã. A informação está escondida e só aparece Quando o utilizador deseja. Isto torna a simulação mais amigável e consequentemente os conteúdos podem ser apreendidos de forma mais simples e eficaz; Resposta 04 = Só tem 2 reacções e são ambas exotérmicas (embora uma ainda não esteja activa) mas, suponho, que nada impede a simulação de crescer, acrescentando-se novos equilíbrios de todos os tipos; Resposta 05 = Acrescentar outros equilíbrios, melhorar a qualidade da representação microscópica do sistema que não é absolutamente constante (talvez por problemas de velocidade de *Internet*). Melhorar o *zoom* da representação microscópica especialmente do ponto de vista gráfico; Resposta 06 = Mais importante que a simulação, em si, acho que a necessidade de se "adivinhar" para que lado se desloca o equilíbrio após a adição do gás inerte leva os alunos a estarem atentos para ver o que realmente acontece e a surpresa da "não terem acertado" leva-os a procurar o "porquê"; Resposta 07 = Como disse em perguntas anteriores, acho a simulação bastante adequada para ensinar o Equilíbrio Químico principalmente para alunos do ensino secundário. Para alunos do ensino superior, queria acreditar que os conceitos de equilibro já estariam de tal forma apreendidos e interiorizados que não seria necessário nenhuma simulação, mas, se não for o caso, poderá ser também útil para esses.

Professor 02
Resposta 01 = 4,5,5,5; Resposta 02 = 5,5,4,4,4; Resposta 03 = Permitir a visualização dos valores escolhidos para a T, P e presença de gás inerte e o conhecimento em cada instante do quociente de reacção. A ligação com o processo industrial também é positivo; Resposta 04 = É pena na imagem do movimento das partículas não surgir sempre a representação das moléculas. Não sei se a legenda não dificulta a compreensão aos alunos; Resposta 05 = Gostaria de ver sempre as moléculas em vez dos quadradinhos a representá-las; Resposta 06 = Acho que é vantajosa porque com esta simulação, simples e complexa ao mesmo tempo, os alunos poderão visualizar aquilo que através de cálculos talvez não compreendessem. Se calhar nem os cálculos eles compreenderiam; Resposta 07 = Esta simulação, tal como todas as outras, é muito útil, porque permite a visualização do campo microscópico, o que nas aulas não é possível, pois não se tem material.

Professor 03
Resposta 01 = 4,2,3,4; Resposta 02 = 5,5,3,5,5; Resposta 03 = a possibilidade estudar o sistema podendo experimentar variações de 4 factores; Resposta 04 = a navegabilidade: não é intuitivo para o aluno o facto de ser essencial definir as condições iniciais antes de se activar a simulação, uma vez que o botão "equilibrar" está desde logo presente. Resposta 05 = modificaria a navegação: o aluno só teria acesso ao botão "equilibrar" depois de estarem definidas as condições iniciais; Resposta 06 = sim; Resposta 07 = esta simulação, com um roteiro apropriado, pode ser extremamente útil para o ensino do Equilíbrio Químico. Permite ao aluno aperceber-se como actuam os sistemas perante variações das condições ambientais.

Professor 04
Resposta 01 = 3,4,3,4; Resposta 02 = 3,3,4,3,3; Resposta 03 = os alunos poderem visualizar uma aproximação do que acontece a nível microscópico; Resposta 04 = O fundo preto cansa as vistas; Resposta 05 = ver-se melhor as moléculas por cima da equação química; Resposta 06 = sim, facilita a compreensão do conceito; Resposta 07 =.

Professor 05
Resposta 01 = 5,5,5,5; Resposta 02 = 5,5,5,4,5; Resposta 03 = A capacidade interactiva que permite explorar os diversos factores intervenientes no processo de Equilíbrio Químico; Resposta 04 = Não consegui encontrar nenhum aspecto negativo; Resposta 05 = Não me consigo lembrar de nada que possa melhorar algo que considero estar óptimo; Resposta 06 = Sim, porque permite uma constatação "real" da divergência dos resultados esperados em relação aos reais, não se trata de indicar apenas a existência dessa divergência - é possível constatá-la; Resposta 07 = Creio que se trata de uma ferramenta de estudo e de trabalho para ambos os níveis. No secundário possibilita a visualização e interactividade com um assunto que é explorado de forma teórica, na maioria dos casos, tornando-o mais acessível e aliciante para os alunos. Em relação ao ensino universitário possibilita a exploração do tema, levando-nos a agir/reflectir sobre o tema do Equilíbrio Químico.

Professor 06
Resposta 01 = 5,4,4,3; Resposta 02 = 2,4,2,5,4; Resposta 03 = relação entre os factores que afectam o equilíbrio, a relação entre K e Q e a imagem visual; Resposta 04 = excesso de informação no monitor que poderá desviar a atenção; Resposta 05 = alguma da informação menos importante poderia surgir posteriormente numa janela; Resposta06 = ; Resposta07 = Considero-a bastante útil a nível de ensino secundário 11º ano dado que permite ao alunos relacionar conceitos, controlar variáveis e entender melhor as alterações no Equilíbrio Químico. Para alunos universitários considero desnecessária, já que devem ter capacidade para entender Equilíbrio Químico mais facilmente.

Professor 07

Resposta 01 = 5,3,4,4;
Resposta 02 = 4,3,3,4,4;
Resposta 03 = A Quantidade de informação colocada é muito importante quer para a compreensão do Equilíbrio Químico, quer para a articulação dos conhecimentos científicos e o dia-a-dia;
Resposta 04 = Inicialmente, a exploração da simulação e um pouco difícil;
Resposta 05 = Acho que seria boa ideia ilustrar melhor o que se passa a nível microscópico;
Resposta 06 = ;
Resposta 07 = Acho que a simulação seria muito adequada quer para os alunos do ensino secundário como para os alunos do ensino superior pois apresenta, em simultâneo, uma grande quantidade de informação relevante para a compreensão do Equilíbrio Químico. Por exemplo, a variação do valor do quociente da reacção ao longo do tempo, a variação da Quantidade de reagentes e de produtos ao longo da reacção, etc. Apesar de se achar muitas vezes que os alunos do ensino superior já compreendem melhor este tipo de conceitos eu considero que, na maioria dos casos, não é assim. Daí considerar que esta simulação também é adequada a alunos do ensino superior.

Professor 08

Resposta 01 = 3,4,3,3;
Resposta 02 = 4,3,3,3,3;
Resposta 03 = Ilustração do estabelecimento do Equilíbrio Químico quando o mesmo é submetido, a uma perturbação;
Resposta 04 = Não está evidente, neste trabalho a possibilidade de mais de um factor perturbador, em simultâneo, no Equilíbrio Químico;
Resposta 05 = Melhoramento do aspecto negativo referido na questão anterior;
Resposta 06 = É sem dúvida, uma estratégia vantajosa, uma vez que é também importante os alunos aperceberem-se, que nem sempre ou quase nunca, as situações reais, coincidem com as situações ideais. As situações reais, são aquelas que se deverão estudar;
Resposta 07 = Motivação dos alunos para os conteúdos desta unidade; permitir visualizar o estabelecimento de um Equilíbrio Químico, sem ter que recorrer à prática, uma vez que esta é impraticável, devido às condições laboratoriais necessárias, sem falar no factor tempo; a interacção dos alunos com este programa, permite que estes sejam mais interventivos, escolhendo eles próprios as diversas situações, aprendendo com as suas respostas, quer sejam elas correctas ou erradas.

Professor 09

Resposta 01 = 5,5,5,5;
Resposta 02 = 4,5,3,5,4;
Resposta 03 = A possibilidade de manipular os factores de que depende o Equilíbrio Químico de uma dada reacção, de modo a obter o resultado final que se pretende, por exemplo a nível da produção industrial. Penso que esta perspectiva da aplicação da Química na indústria pode ser usada, como motivação na sala de aula;
Resposta 04 = A representação microscópica dos reagentes e produtos da reacção deveria ser mais diferenciada, em cor e tamanho;
Resposta 05 = A representação microscópica;
Resposta 06 = Sim. Através da visualização da simulação o aluno poderá observar os resultados finais sem ter que "percorrer" um caminho matemático complicado e pouco aliciante ou motivador. O aluno perante os resultados obtidos para os diferentes sistemas pode relacioná-los e tirar conclusões facilmente;
Resposta 07 = Os objectivos são conseguidos de um modo mais fácil e aliciante; O acompanhamento da simulação das reacções com a parte teórica e matemática facilita uma aprendizagem significativa.

Professor 10
Resposta 01 = 5,5,4,5; Resposta 02 = 5,4,4,5,5; Resposta 03 = O facto de os alunos poderem consolidar os conhecimentos teóricos. Ao "visualizar" a ocorrência da reacção sobre diferentes condições, e terem simultaneamente a perspectiva microscópica ao longo do equilíbrio permite uma melhor assimilação e relação dos conceitos; Resposta 04 = ; Resposta 05 = Se as moléculas tivessem maiores dimensões, os alunos conseguiam visualizar melhor como vão reagindo até se atingir o equilíbrio (porque as cores distinguiam-se melhor); Resposta 06 = Sim, até porque é uma forma de os alunos compreenderem a diferença entre sistemas ideais e sistemas reais. Depende também do grau de ensino em que a estratégia é aplicada (poderá ser mais aprofundada ou utilizada apenas a título de curiosidade, para que os alunos tenham consciência de que em sistemas reais os resultados obtidos, não são os mesmos que os esperados em sistemas ideais); Resposta 07 = Este tipo de simulação pode contribuir, no ensino secundário, para uma melhor compreensão dos conceitos; ficam com uma percepção de como interagem as moléculas, em diferentes condições, nas reacções de equilíbrio (e o facto de visualizarem as diferentes situações, depois de serem introduzidos os conceitos, torna a assimilação dos conhecimentos muito mais proveitosa). No ensino universitário, torna-se importante a aplicação deste tipo de simulação, porque, para além de ter a vantagem de poder ser explorada para o estudo de sistemas reais, de uma forma mais completa, também serve para consolidar competências.

Professor 11
Resposta 01 = 5,4,4,4; Resposta 02 = 4,4,3,4,4; Resposta 03 = A possibilidade de associar a Química à produtividade industrial e a evolução ao longo do tempo da comparação entre o Q e K; Resposta 04 = Conseguir mostrar mais em pormenor a reacção das partículas ao longo do tempo; Resposta 05 = Encontrar uma forma de mostrar melhor como é que as moléculas vão reagindo como um aumento para verificação dos choques; Resposta 06 = Sim, dada a complexidade da temática, o mais importante para os alunos é só compreender que podem existir situações em que os sistemas na realidade não têm o comportamento ensinado nas aulas para alguns casos muito particulares. Com esta simulação podem compreender esse facto; Resposta 07 = É importante em ambos os casos, dado que no ensino secundário se enquadra perfeitamente no programa constituindo uma estratégia motivante. No ensino universitário poderá ser mais explorada a nível dos aspectos mais complexos como a questão da adição de gás inerte.

Dissertação de Mestrado em Educação Multimédia



Influência de Gases Inertes no Equilíbrio Químico: Nuances e Simulações Computacionais

Susana Cristina Morais da Fonseca

Porto, 17 de Março de 2006

Juri:

Doutor Duarte José Vasconcelos da Costa Pereira (Presidente)
Doutor Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos (Arguente)
Doutor João Carlos de Matos Paiva (Orientador)
Doutor Jorge Marques Gonçalves (Co-orientador)
Doutor Álvaro Pedro de Barros Borges Reis Figueira (Vogal)