JOAQUIM FERNANDO NETO BRANDÃO COELHO

"Entalpias de reacção: Uma Proposta de Abordagem Laboratorial para o Ensino Secundário"

Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
Setembro 2002

JOAQUIM FERNANDO NETO BRANDÃO COELHO

"Entalpias de reacção: Uma Proposta de Abordagem Laboratorial para o Ensino Secundário"

Tese submetida à Faculdade de Ciências da
Universidade do Porto para obtenção do grau de
Mestre em Química para o Ensino

Departamento de Química
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
2002

AGRADECIMENTOS

- Manifesto o meu apreço e agradecimento sincero, em primeiro lugar, às *Professoras Doutoras Maria das Dores Ribeiro da Silva e Gabriela Ribeiro* pela sua orientação crítica, pelos apoios e incentivos e pela sua disponibilidade e paciência;

- Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto pela cedência de instalações e materiais necessários para o desenvolvimento deste estudo;

- Ao Professor Doutor Luís Belchior Santos pela disponibilização do programa de aquisição e tratamento de dados;

- À Escola Secundária de Paredes pelo seu inquestionável apoio;

- À colega Helena Valente e aos seus alunos que participaram neste estudo;

- Ao meu colega Delfim Dias pelo seu apoio e disponibilidade permanente;

- À colega Benilde Araújo pela preciosa colaboração no âmbito da língua francesa;

- Ao senhor Carlos Torres pela ajuda técnica na montagem do sistema calorimétrico;

- A todos aqueles que directa ou indirectamente contribuíram para que este projecto fosse uma realidade. Uma palavra de reconhecimento muito especial à minha mulher e aos meus filhos, por todo o carinho e ternura e pelo modo como ao longo destes anos, em particular em períodos especialmente difíceis, tão bem souberam ajudar-me.

RESUMO

O presente estudo tem dois objectivos fundamentais. Por um lado, pretende conceber, desenvolver e validar uma estratégia de ensino/aprendizagem, dando relevância ao trabalho laboratorial no ensino da Química, visando conteúdos da unidade temática "Progredindo no estudo da energia e da entropia em reacções químicas", concretamente nos conteúdos "Primeira Lei da Termodinâmica" e "Calores de Reacção e Lei de Hess", o que poderá levar os professores de Ciência a reflectir sobre como utilizam o trabalho laboratorial. Simultaneamente pretende desenvolver-se um percurso de "investigação-acção" que contribua para o desenvolvimento profissional do investigador, como professor de Ciências Físico-Químicas e possa vir a fomentar a reflexão dos professores de Química/Ciências do Ensino Secundário sobre o seu ensino, no sentido de o melhorarem.

No estudo desenvolveu-se a aplicação de um sistema calorimétrico simples na determinação de entalpias de combustão de uma série de álcoois que, conjuntamente com uma abordagem de alguns conceitos básicos essenciais, levará à introdução da Primeira Lei da Termodinâmica aos estudantes do Ensino Secundário.

O estudo foi desenvolvido em duas fases distintas, designadas por parte A e parte B. Na parte A o investigador estudou o funcionamento de um sistema calorimétrico, planeado e montado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, procurando optimizar as condições de funcionamento do referido sistema calorimétrico. Na parte B testou-se, na Escola Secundária de Paredes, a aplicabilidade do sistema calorimétrico ao estudo de conceitos, por via laboratorial, no âmbito do programa de Química do 12° ano, de Termodinâmica Química. A tarefa foi realizada pelos alunos de um dos turnos, da turma 12 – 1A, do ano lectivo de 1999/2000, divididos em três grupos de trabalho.

De todas as fases, da parte B, foram feitos registos áudio das intervenções verbais dos alunos.

Os resultados obtidos corroboram a relevância da utilização do trabalho laboratorial, nas aulas de Química através de estratégias explorando em particular o planeamento, a aprendizagem cooperativa, o papel formativo do erro e a comunicação crítica.

Apesar das limitações do estudo, como professor investigador do meu próprio ensino, foi uma experiência enriquecedora influenciando positivamente o meu desenvolvimento profissional.

ABSTRACT

The present study has two main objectives: on the one hand it aims at conceiving, developing and validating a teaching strategy, viewing the use of laboratorial work on Chemistry teaching, dealing with the contents of the unit "Advancing on energy and entropy studying on Chemical Reactions", more specifically, "First Law of Thermodynamics" and "Heat Reaction and Hess's Law", which may lead science teachers to rethink the way laboratorial work is used. Simultaneously, it aims at developing an "action-research" course which will contribute to the professional development of the investigator and may encourage Secondary School Chemistry/Science teachers to think about their teaching and how to improve it.

On the study the application of a calorimetric system is developed on the determination of combustion enthalpies of a set of alcohols which, with the approach of some essential basic concepts, will lead to the introducing of the First Law of Thermodynamics to pupils of the Secondary School.

The course of teaching in this study was divided in two main stages, called part A and part B. In part A the investigator studied the working method of the calorimetric system, projected and raised on the Department of Chemistry of the Faculty of Science at the Porto University, trying to optimize the working method of the reported calorimetric system. In part B it was tested, at the Secondary School of Paredes, the applicability of the calorimetric system, within the Chemistry programme of the 12th level, on Chemistry Thermodynamics. The work was accomplished by pupils of one of the teams, of the class 12-1A, during the school year of 1999/2000, divided in three different groups.

The student's oral participation was recorded on tape in every part B.

The results obtained emphasize the importance of using laboratorial work, in the Chemistry classes through strategies where aspects such as planning, cooperative learning, formative role of error and critical communication are considered. In spite of the limits of the study, as teacher and researcher of my own practice it was a most enriching experience which positively influenced my own professional development.

RESUMÉE

Cette étude a deux objectifs fondamentaux : D'un côté on veut concevoir, développer et valider une stratégie d'enseignement/apprentissage de la Chimie envisageant des contenus de l'unité thématique «Progressant dans l'étude de l'énergie et de l'entropie dans les réactions chimiques », concrètement dans les contenus « Première Loi de la Thermodynamique » et « Chaleurs de Réaction et Loi de Hess », ce qui pourra emmener les professeurs de sciences à réfléchir sur comment ils utilisent le travail de laboratoire.

Simultanément on veut développer un parcours d' « investigation action » qui contribue pour le développent professionnel de l'investigateur, entent que professeur de Sciences Physicochimiques et qui puisse animer la réflexion des professeurs de Chimie/Sciences de l'Enseignement Secondaire sur leur enseignement, dans le sens de l'améliorer.

Dans cette étude on a développé l'application d'un système calorimétrique simple dans la détermination d'enthalpies de combustion d'une série d'alcools qui, conjointement avec un abordage de quelques concepts basiques essentiels, emmènera les élèves de l'Enseignement Secondaire à l'introduction de la Première Loi de la Thermodynamique.

L'étude a été développé en deux phases distinctes. Désignée par partie A et partie B. dans le partie A l'investigateur a étudié le fonctionnement d'un système calorimétrique, planifié et monté au Département de Chimie de le Faculté de Science de l'Université de Porto, cherchent optimiser les conditions du fonctionnement du système calorimétrique référé. Dans le partie B, à l'Ecole Secondaire de Paredes, on a testé l'applicabilité du système calorimétrique à l'étude de concepts, à travers le travail de laboratoire, dans le cadre du Programme de Chimie de la 12ème année (de l'Enseignement Portugais), de Thermodynamique Chimique. La tâche a été accomplie par les élèves d'une des parties de le classe 12ème- 1A, de l'année scolaire de 1999/2000, divisés par dois groupes de travail.

De toutes les phases, de la partie B, on a fait des enregistrements audio des interventions verbales des élèves.

Les résultats obtenus corroborent l'importance de l'utilisation du travail de laboratoire dans les classes de Chimie à travers de stratégies qui exploitent en particulier la planification, l'apprentissage coopératif, le rôle formatif de l'erreur et la communication critique.

Malgré les limitations de l'étude, entent que professeur investigateur de mon propre enseignement, celle-ci a été une expérience enrichissante qui a influencé positivement mon développement professionnel.

ÍNDICE

1 - INTRODUÇÃO 14

1.1 – ENQUADRAMENTO DO ESTUDO 14

1.2 – PROBLEMA A ESTUDAR 15

1.2.1 – Tópico a estudar 15

1.2.2 – Finalidades do estudo 18

1.2.3 – Desenho do estudo 18

1.2.4 – O problema em estudo 21

2 – REVISÂO BIBLIOGRÁFICA 22

2.1 – O TRABALHO LABORATORIAL 22

2.2 – REACÇÕES QUÍMICAS 27

2.3 – ENERGIA 31

2.3.1 – Concepções de energia 31

2.3.2 – Conservação de energia 34

2.3.3 – Energética das reacções químicas 36

PARTE A

1 – CONCEITOS BÁSICOS 40

1.1 – O SISTEMA E AS SUAS PROPRIEDADES 40

1.2 – SISTEMAS MECÂNICOS E SISTEMAS TERMODINÂMICOS 41

1.3 – ESTADOS DE EQUILÍBRIO E OUTROS 42

1.4 – O CONCEITO DE TEMPERATURA: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES 44

1.4.1 – Generalidades 44

1.4.2 – Escalas internacionais de temperatura. A ITS-90 46

1.5 – PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA.....47
1.6 – AS FUNÇÕES DE ESTADO ENERGIA INTERNA E ENTALPIA.....49
1.7 – O CONCEITO DE CAPACIDADE CALORÍFICA.....52

2 – ENERGÉTICA DE REACÇÕES QUÍMICAS.....55
2.1 – ENTALPIA EM ACÇÃO.....55
2.2 – ENTALPIAS DE REACÇÃO E LIGAÇÃO QUÍMICA.....58
2.2.1 – Aspectos gerais.....58
2.2.2 – Energias de ligação química.....61
2.3 – A CALORIMETRIA COMO TÉCNICA EXPERIMENTAL ADEQUADA AO ESTUDO DA ENERGÉTICA DAS REACÇÕES QUÍMICAS.....63
2.3.1 – Introdução.....63
2.3.2 – Alguns métodos calorimétricos.....65
3.2.1 – Calorímetros isotérmicos.....66
2.3.2.2 – Calorímetros isoperibol.....66
2.3.2.3 – Calorímetros adiabáticos.....67
2.3.2.4 – Calorímetros de varrimento de temperatura.....67

3 – PARTE EXPERIMENTAL.....69
3.1 – GENERALIDADES.....69
3.2 – DESCRIÇÃO DO SISTEMA CALORIMÉTRICO.....69
3.3 – REGISTO DE TEMPERATURAS.....72
3.4 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....73
3.5 – CALIBRAÇÃO.....74
3.6 – FUNDAMENTOS DO CÁLCULO.....76
3.6.1 – Cálculo de ΔT_{ad}.....76
3.6.2 – Cálculo da entalpia molar de combustão padrão.....77
3.6.3 – Cálculo da entalpia molar de formação padrão.....78
3.6.4 – Cálculo do intervalo de incerteza.....78
3.7 – RESULTADOS.....79
3.7.1 – Determinação da capacidade calorífica do calorímetro.....79
3.7.2 – Determinação das entalpias de combustão dos álcoois.....81

3.7.2.1 – Metanol....81
3.7.2.2 – 1-Propanol....82
3.7.2.3 – 1-Butanol....83
3.7.2.4 – Comparação com os valores da literatura....84
3.7.2.5 – Análise dos resultados....85
3.7.2.6 – Análise dos gráficos....86
3.7.2.7 – Crítica aos dois métodos utilizados....90
3.7.2.8 – Conclusão....90

PARTE B

1 – METODOLOGIA....92
1.1 – OBJECTIVOS....92
1.2 – AMOSTRA....92
1.3 – CONTEÚDOS PROGRAMÁTICOS....93
1.4 - ESTRATÉGIA DE ENSINO....95
1.4.1 – Princípios orientadores do programa....95
1.4.2 – Estratégia escolhida para este estudo....95
1.5 – DESENHO DO ESTUDO....97
1.5.1 – Conceitos pré-requisitos....98
1.5.2 – Familiarização com o sistema calorimétrico e elaboração de um protocolo experimental....99
1.5.3 – Determinação experimental da capacidade calorífica do calorímetro....101
1.5.4 – Determinação das entalpias molares de combustão dos diferentes álcoois....102
1.5.5 – Discussão de resultados....103
1.5.6 – Interpretação dos resultados....104
1.5.7 – Avaliação global....106
1.5.8 – Metodologia de análise de dados....108

2- RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO....109

2.1 – CONCEITOS PRÉ-REQUISITOS.....109
2.2 – TRABALHO LABORATORIAL.....112
2.2.1 – Demonstração experimental.....112
2.3 – CAPACIDADE CALORÍFICA DO SISTEMA.....113
2.4 – ENTALPIAS MOLARES DE COMBUSTÃO DOS ÁLCOOIS.....114
2.5 – INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS..... 118
2.6 – AVALIAÇÃO GLOBAL.....128

3 – CONCLUSÕES, LIMITAÇÕES E IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS.....138

3.1 – INTRODUÇÃO.....138
3.2 – DESENVOLVIMENTO PROFISSIONAL DO PROFESSOR.....138
3.3 – ACERCA DO SISTEMA CALORIMÉTRICO.....138
3.4 – ACERCA DA APRENDIZAGEM DOS ALUNOS.....139
3.5 – LIMITAÇÕES DO ESTUDO.....143
3.6 – IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS.....143
3.7 – SUGESTÕES PARA FUTURAS INVESTIGAÇÕES.....144

4 – BIBLIOGRAFIA.....145

ANEXOS

ANEXO 1 – Determinação experimental de entalpias de reacção
ANEXO 2 – Protocolo experimental
ANEXO 3 – Resultados experimentais
ANEXO 4 – Análise de dados
ANEXO 5 – Teste de avaliação e resultados das avaliações
ANEXO 6 – Programa de Química do 12° ano e excertos dos programas dos 8°, 9° e 11° anos.

LISTA DE TABELAS

PARTE A

TABELA 3.1 – ENSAIOS PARA OPTIMIZAÇÃO DAS
CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS.....80

TABELA 3.2 – CAPACIDADE CALORÍFICA DO CALORÍMETRO.....80

TABELA 3.3 – DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA
DE COMBUSTÃO DO METANOL 82

TABELA 3.4 – DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA
DE COMBUSTÃO DO 1-PROPANOL.....82

TABELA 3.5 – DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA DE
COMBUSTÃO DO 1-BUTANOL.....83

TABELA 3.6 – COMPARAÇÃO DOS VALORES DAS ENTALPIAS
MOLARES DE FORMAÇÃO PADRÃO E DAS ENTALPIAS
MOLARES DE COMBUSTÃO PADRÃO PARA DIVERSOS ÁLCOOIS.....85

7ABELA 3.7 – ERRO RELATIVO EXPRESSO EM PERCENTAGEM.....86

PARTE B

TABELA 2.1 – VALORES OBTIDOS NO ENSAIO EXPERIMENTAL
COM ETANOL.....113

TABELA 2.2 – ERROS ABSOLUTOS E RELATIVOS NA DETERMINAÇÂO
DA CAPACIDADE CALORÌFICA DO SISTEMA CALORIMÈTRICO.....114

TABELA 2.3 – VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS
PELO GRUPO I.....115

TABELA 2.4 – VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS
PELO GRUPO II.....115

TABELA 2.5 – VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS
PELO GRUPO III.....116

TABELA 2.6 – VALORES EXPERIMENTAIS OBTIDOS
PELOS DIFERENTES GRUPOS.....116

TABELA 2.7 – INCERTEZAS ABSOLUTAS E RELATIVAS DOS
VALORES DAS ENTALPIAS DE COMBUSTÂO MOLARES PADRÂO,
OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE.....117

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 – Enquadramento do Estudo

Frequentemente a nível dos currículos actuais da disciplina de Ciências Físico-Químicas, nomeadamente no Ensino Secundário, privilegia-se a apresentação de conceitos e de leis acompanhados de uma série de exercícios rotineiros e o trabalho laboratorial consiste no simples seguimento de uma "receita" pré-estabelecida. Esta situação é desafiante para qualquer professor interessado em reflectir sobre o processo ensino/aprendizagem procurando melhorar o seu próprio ensino e em desempenhar um papel activo no ensino da sua disciplina.

Na verdade, e tal como refere Hodson (1993), as actividades laboratoriais têm a potencialidade de permitir motivar os alunos (o que suporta os argumentos de natureza afectiva), reforçar a aprendizagem de conhecimento conceptual (o que apoia os argumentos de natureza cognitiva), ensinar competências laboratoriais e desenvolver atitudes científicas (o que reforça os argumentos relacionados com capacidades/habilidades). Contudo, tanto Hodson (1994) como Wellington (1998) apresentam evidências de que o trabalho laboratorial pode não contribuir para a consecução desses objectivos, pois as actividades laboratoriais mostram o que acontece mas não mostram porque é que isso acontece. Este último aspecto exige a utilização de conhecimentos prévios que são muito diferentes entre alunos e cientistas. Por outro lado, as evidências que possam ser recolhidas num laboratório nunca são suficientes para que os alunos estabeleçam uma ideia (Millar, 1998). O que eles podem perceber é a origem dessa ideias, mas as ideias propriamente ditas têm que ser co-construídas com o professor e os colegas.

Um recurso didáctico sobre o qual desde sempre ouvimos falar, que nos habituamos a usar ou que lamentamos não estar disponível, não pode ser usado simplesmente porque "a ciência é uma actividade prática". Não é o remédio para todos os males da educação em Ciências, mas quando bem usado pode ser um bom catalisador

dessa mesma educação. Não devemos usá-lo nem por tradição nem por obrigação; devemos usá-lo se servir para melhorar a qualidade da aprendizagem.

Pretende-se neste trabalho contribuir para o desenvolvimento profissional do investigador, através do desenvolvimento e optimização de um sistema calorimétrico e estudo da sua aplicabilidade, ao Ensino Secundário, na introdução da Termodinâmica.

1.2 – Problema a estudar

1.2.1 – Tópico a estudar

A selecção do tópico "Progredindo no estudo da energia e da entropia em reacções químicas", concretamente nos conteúdos "Primeira Lei da Termodinâmica e Calores de Reacção", teve por base os seguintes critérios:

1 – Estar incluído no programa de Química do Ensino Secundário, mais especificamente da disciplina de Química do 12° ano (ver anexo 6);

2 – Tratar-se de uma temática em que os alunos têm dificuldades reconhecidas por professores e ter associado um grande número de ideias alternativas.

3 – Ser um tema com importância para várias áreas disciplinares e no dia-a-dia, nomeadamente, Ciências da Natureza, Biologia, Saúde, Física, etc.

Relativamente à dificuldade do tema, são várias as referências encontradas em literatura. Por exemplo, "energia de reacção" é um tema reconhecido por professores como difícil para os alunos (Finley, Stewart and Yarroch, 1982) e identificado pelos próprios alunos (1° ano de cursos universitários) como uma das áreas onde existem dificuldades de compreensão (Johnstone, 1980).

De um modo geral a Química é um assunto conceptualmente difícil para os alunos (Bojczuk, 1982), sendo tópicos como "mecanismos de reacção" e "energética de reacções" (por exemplo, conceitos da função de Gibbs e de variação de entalpia) considerados difíceis pelos próprios alunos (Shaibu, 1988). No entanto, as dificuldades

de compreensão podem mesmo incidir sobre conceitos mais latos e de grande centralidade, como é o caso de "reacção química".

O trabalho desenvolvido neste estudo reporta-se a conceitos directamente relacionados com Termodinâmica.

A Termodinâmica é um ramo da Ciência que trata do estudo de fenómenos associados a transformações da matéria, em que a energia tem um papel de destaque.

Actualmente, há vários campos da Termodinâmica, de que se destacam os vulgarmente designados por *Termodinâmica Clássica, Termodinâmica Estatística e Termodinâmica dos Processos Irreversíveis.* A Termodinâmica Clássica compreende o estudo dos estados de equilíbrio e de processos ou transformações associados a estes estados, encarando a matéria numa perspectiva unicamente macroscópica. A Termodinâmica Estatística trata dos mesmos problemas, porém visualizando a matéria no seu aspecto microscópico ou molecular. A Termodinâmica dos Processos Irreversíveis é um campo relativamente recente, tratando de sistemas que não estão em equilíbrio e dos respectivos processos associados.

A Termodinâmica Clássica faz uso de algumas leis básicas e de algumas ferramentas matemáticas que permitem utilizar aquelas leis. A aplicação da Termodinâmica Clássica à resolução de problemas químicos constitui uma área de grande importância – a Termodinâmica Química. De facto, a Termodinâmica Clássica envolve o estudo dos aspectos físicos observáveis da matéria (aspectos macroscópicos), sem grande realce para a sua constituição molecular; a Química, por seu lado, preocupa-se com os aspectos microscópicos da matéria, com átomos e moléculas. A conjugação destas duas perspectivas permitiu a criação de novos conceitos de grande utilidade para os químicos.

A importância da Termodinâmica Química pode ser evidenciada considerando alguns dos problemas que vulgarmente o químico tem perante si, seja no laboratório, na indústria ou na própria natureza:

- o *balanço material*, ou seja, determinar as quantidades de substâncias envolvidas num processo, onde pode ocorrer uma ou várias reacções químicas. A determinação dessas quantidades de substâncias pode ser feita de maneira experimental e/ou através de cálculos, e, em todos os casos, além do conhecimento das relações estequiométricas,

é necessário o conhecimento das *relações de equilíbrio*. Essas relações são um dos objectivos da Termodinâmica Química.

- o *balanço energético*, ou seja, determinar as variações de energia envolvidas num processo, em que pode ocorrer uma ou mais reacções químicas. A determinação dessas variações energéticas pode ser feita de maneira experimental e/ou através de cálculos, e em todos os casos o conhecimento das relações entre essas grandezas energéticas é necessário. Essas relações constituem também um dos objectivos da Termodinâmica Química.

- o estabelecimento de *relações funcionais*, envolvendo propriedades das substâncias ou das reacções químicas, como correlações entre força electromotriz e concentrações de reagentes, energia de ligação e estrutura, entropia e rendimento, critérios de estabilidade de substâncias e misturas, direcção possível das transformações, etc. Em todos os casos a Termodinâmica fornece as ferramentas conceptuais e práticas para estes estudos. As relações funcionais estabelecidas permitem inferir dados relacionados com aspectos moleculares da matéria.

O ramo da Termodinâmica Química que estuda as variações de energia associadas às reacções químicas e processos físicos (transição de fase) é a Termoquímica. Este estudo é um dos mais importantes em Química, tanto do ponto de vista fundamental, como das aplicações. Do ponto de vista fundamental, pode-se mencionar que todo o processo físico, químico ou biológico ocorre envolvendo troca de energia com o meio ambiente. Um dos conceitos básicos da Termoquímica é o de *energia de ligação*, ou seja, a variação de energia que ocorre quando se forma uma ligação química, a qual conjugado com o conceito de *comprimento da ligação*, é utilizado para caracterizar a ligação química, base de toda a Química moderna. Do ponto de vista das aplicações, todo o processo químico industrial precisa de trocar energia com o meio exterior, e o *balanço energético*, traduzindo globalmente todas as trocas energéticas realizadas pelo sistema, é indispensável para o seu correcto funcionamento.

O conceito de energia de ligação não é um conceito puramente termodinâmico, pois há necessidade de se conhecer a estrutura molecular das espécies envolvidas. Neste

trabalho serão tratados apenas aspectos macroscópicos da Termoquímica, que conduzirão a uma abordagem experimental da Primeira Lei da Termodinâmica.

Em Termoquímica, além de medidas de grandezas como a temperatura, a pressão, a composição, etc., são também de fundamental importância a avaliação quantitativa de variações de energia interna, ΔU, e de entalpia, ΔH, associadas aos processos em estudo. Geralmente, estas são medidas através de técnicas calorimétricas, determinações de constante de equilíbrio a várias temperaturas, determinações espectrocópicas, etc.

1.2.2 – Finalidades do estudo

Foram definidas como finalidades do presente estudo:

1 – Desenvolver as competências do investigador no estudo e desenvolvimento de actividades laboratoriais;

2 - Desenvolver uma estratégia de ensino dando relevância ao trabalho laboratorial no ensino da Química, visando conteúdos da unidade temática "**Progredindo no estudo da energia e da entropia em reacções químicas**", concretamente nos conteúdos **"Entalpias de reacção versus energias de ligação";**

1.2.3 – Desenho do estudo

Este estudo foi desenvolvido em duas fases distintas, designadas por *parte A* e *parte B*. Na parte A o investigador estudou o funcionamento de um sistema calorimétrico, planeado e montado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, procurando optimizar as condições de funcionamento do referido sistema calorimétrico.

Esta parte A, da tese, consta de três capítulos distintos:

1º - Conceitos Básicos – onde são apresentados os conceitos científicos inerentes ao estudo;

2º - Energética de Reacções Químicas – onde se estudam os parâmetros energéticos referentes às reacções químicas;

3º - Parte Experimental – onde se descreve o sistema calorimétrico e o seu funcionamento, o processo de registo de temperaturas, o procedimento experimental, os resultados obtidos, os cálculos efectuados, a sua análise e as conclusões do estudo.

Na parte B, testou-se a aplicabilidade do sistema calorimétrico ao estudo de conceitos, por via laboratorial, de Termodinâmica Química, no âmbito do programa de Química do 12º ano.

Esta parte B, da tese, consta de dois capítulos:

1º - Metodologia – onde se descreve a metodologia usada no estudo.

2º - Resultados e sua discussão – onde se apresentam os resultados obtido e, se discutem.

Antes da parte A do estudo apresenta-se a revisão bibliográfica e num último capítulo apresentam-se as conclusões e implicações educacionais.

O estudo encontra-se estruturado como se indica no quadro diagrama que se segue.

INTRODUÇÃO

↓

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

↓

PARTE A

OBJECTIVOS: Estudar o funcionamento de um sistema calorimétrico, planeado e montado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, procurando optimizar as condições de funcionamento do referido sistema calorimétrico.

↓

PARTE B

OBJECTIVOS: Testar a aplicabilidade do sistema calorimétrico ao estudo de conceitos, por via laboratorial, no âmbito do programa de Química do 12º ano, de Termodinâmica Química.

↓

CONCLUSÕES FINAIS E IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS

1.2.4 – O problema em estudo

No presente estudo, desenvolver-se-á a aplicação de um sistema calorimétrico simples na determinação de entalpias de combustão de uma série de álcoois que, conjuntamente com uma abordagem de conceitos básicos essenciais, levará à introdução de conceitos de Termodinâmica Química aos estudantes do Ensino Secundário. Pretende-se investigar se uma abordagem baseada numa actividade laboratorial será útil no ensino de uma temática considerada difícil tanto por alunos como professores.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – O trabalho laboratorial

O trabalho laboratorial começou a afirmar-se como uma parte importante do ensino das ciências no século XIX, a partir do momento em que as disciplinas de ciências começaram a integrar os currículos de diversos países (Klainin, 1988). No entanto, esta afirmação foi lenta, tendo, nos primórdios, alguns alunos ingleses sido obrigados a pagar uma propina extra a fim de terem direito a aulas laboratoriais (Solomon, 1980). O facto de o trabalho laboratorial se tornar um pré-requisito para o acesso a algumas universidades americanas (Klainin, 1988) e as críticas de alguns examinadores ingleses acerca da pouca importância que lhe era dada na escola (Lock, 1988) terão contribuído decisivamente para a sua conquista de um lugar de destaque nos currículos.

Contudo, a forma como as actividades laboratoriais têm sido usadas tem sofrido grandes variações ao longo dos tempos. Nas últimas décadas do século XIX o trabalho laboratorial começou por ser usado nas escolas inglesas e americanas com a finalidade principal de confirmar a teoria previamente apresentada (Lock, 1988). Muito próximo da viragem desse século, a crença de Armstrong nas vantagens de fazer a criança descobrir por si própria conduziu a uma grande alteração no modo como o trabalho laboratorial era usado. Surgiu, então, a defesa da aprendizagem por descoberta, no contexto do ensino das ciências (Klainin, 1988), e o trabalho laboratorial passou a ser encarado como o ponto de partida para a compreensão da teoria (Lock, 1988). Para além disso, a possibilidade de realização de investigações pelos alunos fez com que o trabalho laboratorial fosse usado para justificar a inclusão de disciplinas de ciências nos currículos, com base no argumento de que elas constituiriam uma oportunidade para os alunos aprenderem a aprender (Solomon, 1980; Layton, 1990).

Apesar de as propostas de Armstrong terem conseguido influenciar o ensino das ciências, não só ao nível das estratégias utilizadas na sala de aula mas também ao nível dos exames e das próprias estruturas escolares de apoio ao ensino das ciências (Klainin, 1988), cedo começaram a surgir dúvidas sobre a eficácia do trabalho laboratorial que elas preconizavam, uma vez que restringiam os conteúdos a leccionar àqueles que

pudessem ser ensinados laboratorialmente, enfatizavam a medição e davam pouca importância aos conceitos e princípios, bem como à relação destes com as actividades laboratoriais realizadas (Woolnough & Allsop, 1985). Assim, por volta de 1920, as correspondentes práticas já estavam a cair em desuso, tanto em Inglaterra como nos Estados Unidos (Lock, 1988), e por volta de 1925, o próprio Armstrong reconhecia a inadequação das mesmas (Solomon, 1980). Os professores começaram, então, a elaborar fichas de trabalho que os alunos seguiam para realizarem as actividades laboratoriais nas aulas (Woolnough & Allsop, 1985) e o trabalho laboratorial voltou, de novo, a ser usado com os propósitos de elucidação e confirmação (Klainin, 1988; Lunetta, 1998). No entanto, continuaram os debates sobre as vantagens e desvantagens desta forma de usar o trabalho laboratorial, por comparação com as resultantes de investigações realizadas pelos alunos (Lock, 1988), principalmente na sequência da Segunda Grande Guerra e do lançamento do Sputnik (Solomon, 1980; Woolnough & Allsop, 1985; Klainin, 1988).

Um grande impulso no sentido do regresso à utilização do trabalho laboratorial ao serviço da aprendizagem por descoberta foi dado nos anos sessenta, em Inglaterra, por influência das ideias de Kerr acerca da importância do trabalho laboratorial para a descoberta de factos através da investigação, e nos Estados Unidos, na sequência da aplicação à educação, por Dewey, das ideias de Rousseau acerca da importância de aprender por si próprio (Klainin, 1988). Assim, na década de sessenta surgem, em Inglaterra, os projectos Nuffield e, nos Estados Unidos, projectos como os BSCS (Biological Science Curriculum Study) e PSSC (Physical Science Study Curriculum). Qualquer um destes projectos tinha como principal objectivo envolver os alunos em investigações, as quais eram consideradas uma parte central do ensino das ciências (Lunetta, 1998). A justificação desse objectivo residia no facto de nessa época a ciência ser ainda vista como um processo dinâmico de inquérito que procurava encontrar relações causais para compreender o mundo natural (Klainin, 1988). Procurava-se dar, tanto aos cientistas como aos cidadãos comuns, formação no método científico, de modo a permitir-lhes adquirir uma visão crítica da disciplina (Woolnough & Allsop, 1985). O ensino dos processos sobrepunha-se, assim, ao ensino dos conceitos (Klainin, 1988; Lock, 1988). Os exames incluíam questões sobre trabalho laboratorial e chegou mesmo a haver exames laboratoriais (Klainin, 1988). Contudo, na prática, e devido à disponibilização (embora apenas a título de sugestão) de fichas de trabalho por algumas equipas Nuffield e ao reconhecimento dos constrangimentos a uma verdadeira

descoberta na sala de aulas (a qual conduziu a algumas mudanças de objectivos aquando da revisão de alguns dos cursos em causa), o trabalho laboratorial acabou por se tornar muito mais fechado e dependente do conteúdo do que inicialmente se desejava (Woolnough & Allsop, 1985). Numa avaliação das escolas inglesas publicada em 1979 (DES, 1979) afirmava-se mesmo" que os cursos Nuffield tinham contribuído para a introdução nas aulas de ciências de trabalho laboratorial de diversos tipos (e não apenas do preconizado por aqueles cursos), mas defendia-se a contribuição importante que as demonstrações (quando comparadas com o trabalho realizado pelos alunos) podem dar, desde que conduzidas não só com correcção técnica mas também de modo a que os alunos sejam solicitados a fazer previsões e a que as fontes de erro sejam identificadas.

Em 1985, o Department of Education and Science (DES, 1985) passou a defender a introdução dos alunos ingleses aos métodos da ciência, como sendo a principal característica da educação em ciências, realçando a importância do trabalho laboratorial orientado para a resolução de problemas. Este posicionamento rejeitava a transmissão de uma perspectiva indutivista da ciência e era mais concordante com as novas filosofias da ciência (Chalmers, 1994; Jiménez-Aleixandre, 1996) que entretanto começavam a tornar-se conhecidas e aceites.

Segundo Pereira (1993), em Portugal, até finais da década de 70, existiam, no Ensino Secundário, aulas laboratoriais, no âmbito das disciplinas tradicionais de ciências. As turmas eram divididas para realizar os trabalhos laboratoriais que estavam previstos, tanto em Ciências Físico-Químicas como em Ciências da Natureza (incluindo esta última Biologia e Geologia). Apesar de as aulas laboratoriais estarem integradas nas disciplinas de Ciências, não se pode dizer que houvesse uma verdadeira integração entre os assuntos tratados nos dois tipos de aulas (laboratoriais e não laboratoriais) e talvez a situação não fosse, na prática, muito diferente da actual, em que existem disciplinas de ciências e de técnicas laboratoriais, cada uma das quais com o seu programa. A partir de finais da década de 70 deixou de existir uma componente laboratorial formal nas disciplinas de ciências. Apesar de terem sido criadas algumas disciplinas no Ensino Secundário que tinham carácter eminentemente prático, como era o caso da Quimicotecnia, elas eram frequentadas apenas por alguns dos alunos que optavam por determinadas áreas de especialização, dentro das áreas de estudo consideradas científicas.

Os programas portugueses dos anos 80 defendiam o ensino do método científico. Contudo, a ênfase nos processos e a importância atribuída ao método científico fizeram-

-se sentir mais nas Ciências da Natureza do que na Física e Química. Os programas de Ciências Físico-Química apresentavam mesmo algumas inconsistências, na medida em que as finalidades da disciplina davam ênfase aos processos científicos, enquanto que os respectivos objectivos específicos se centravam em comportamentos do domínio cognitivo e esqueciam as competências (Freire, 1993).

Para além disso, um estudo realizado por Cachapuz *et al.* (1989) permitiu concluir que, apesar de o trabalho laboratorial ser utilizado com frequência razoável por professores de Ciências Físico-Químicas, ele consistia essencialmente em demonstrações realizadas pelos professores, sendo as investigações (mais adequadas para a aprendizagem da metodologia científica e da resolução de problemas) muito pouco utilizadas. Este resultado levou os autores do estudo a defenderem a necessidade de centrar o trabalho laboratorial preferencialmente no aluno e a perspectivá-lo "não simplesmente como uma ilustração de aspectos teóricos" (p.69).

A reforma educativa implementada em Portugal a partir do início dos anos 90 não só reforçou a importância do trabalho laboratorial como melhorou as condições para promover a sua realização no âmbito das disciplinas de ciências dos ensinos Básico e Secundário. Disso são evidência a criação de disciplinas como as Técnicas Laboratoriais de Física, de Química, de Biologia e de Geologia, mas também o facto de os novos programas oficiais das disciplinas de ciências que permaneceram com a referida reforma passarem a atribuir maior importância ao trabalho laboratorial, tanto no ensino Básico como no ensino Secundário. Igualmente reveladoras dessa importância são as iniciativas do Ministério da Ciência e a Tecnologia, nomeadamente as relacionadas com o Programa Ciência Viva, que permitem criar melhores condições materiais para a implementação das intenções programáticas relativas ao trabalho laboratorial.

Os programas do ensino Secundário atribuem importância ao trabalho laboratorial. No caso das Ciências Físico-Química, essa importância é evidenciada pela inclusão de um objectivo geral referente à utilização, com autonomia, de procedimentos e métodos inerentes à Física e Química e pela afirmação de que "ligado ao aspecto teórico deverá estar sempre o processo prático/experimental (DES;1995, p.9) e de que "As turmas destes anos virão a ser divididas em dois turnos para a realização das actividades práticas com a duração de 2 horas semanais, por turno" (DES, 1995, p.6.). De igual modo, os programas de Ciências da Terra e da Vida, de Biologia e de Geologia apresentam objectivos que incidem em diferentes aspectos do trabalho laboratorial e recomendam a utilização de actividades diversificadas, de grau de formação crescente.

Os recentes avanços em termos de conceptualização da aprendizagem segundo a perspectiva construtivista ou, mais recentemente, social construtivista (Duit & Treagust, 1998; Hodson & Hodson, 1998), o reconhecimento das novas filosofias da ciência (Chalmers, 1994; Jiménez-Aleixandre, 1996) e os trabalhos desenvolvidos na área da mudança conceptual (Santos, 1991; Duarte, 1993; Hewson, Beath & Thorley, 1998) provocaram o convergir de atenções para uma nova forma de utilizar o trabalho laboratorial, as actividades P-O-E ou seja, Prevê – Observa – Explica (Gunstone, 1991). "O objectivo importante das actividades laboratoriais é, então, o de confrontar as pré-concepções dos alunos num ciclo conceptual dinâmico, num percurso de aquisição progressiva de concepções mais científicas" (Valente, 1997, p.33).

Os dados recolhidos (Leite, 1999c) indicam que o trabalho laboratorial continua a ser relativamente pouco usado na disciplina de Ciências Físico-Químicas do ensino Secundário e, nos casos em que é usado, serve essencialmente para ilustrar/confirmar os conceitos e os princípios apresentados. Esta finalidade parece, segundo Leite, não diferir muito daquela que, na prática, é privilegiada nas disciplinas de Técnicas Laboratoriais, embora nas Técnicas Laboratoriais de Física e de Química haja muito mais trabalho realizado pelos alunos do que no caso das Ciências Físico-Químicas (Leite, 1999c).

Por outro lado, refira-se que os alunos e professores reconhecem importância ao trabalho laboratorial, embora os professores sejam mais optimistas do que os alunos no que respeita aos objectivos que efectivamente se consegue atingir com a realização daquele. De facto, os professores parecem mais convencidos de que ele consegue atingir objectivos relacionados com a aprendizagem de conhecimentos conceptuais e de metodologia científica e com o desenvolvimento de atitudes científicas, enquanto que os alunos sentem que o trabalho laboratorial realizado serve, essencialmente, para desenvolver competências laboratoriais (Leite, 1997). Este aparente optimismo dos professores pode dificultar-lhes uma análise crítica da situação e fazer com que contribuam para a persistência de práticas que não rentabilizam ao máximo o trabalho laboratorial realizado nas escolas, dando assim razão a Hodson (1990) quando sugere que o trabalho laboratorial é simultaneamente infra-utilizado (porque se fazem poucas actividades laboratoriais) e super-utilizado (porque não se rentabilizam as actividades realizadas).

Em resumo, podemos afirmar que, pese embora a importância atribuída ao trabalho laboratorial pela última reforma educativa, como recentemente afirmou Jenkins (1998), "o ensino laboratorial das ciências nas escolas é demasiado prisioneiro do passado e é

necessário...reexaminar criticamente o papel que ele pode desempenhar enquanto auxiliar da aprendizagem das ciências pelos alunos" (p.49).

2.2 – Reacções químicas

Solomonidou e Stavridou (1994) consideram que os indivíduos fazem categorizações espontâneas das transformações da matéria que ocorrem em situações do dia a dia e que, normalmente, distinguem como fenómenos naturais e artificiais. Neste contexto, os fenómenos químicos são considerados como fenómenos exclusivamente físicos, como algo que só pode ter lugar dentro do laboratório (resultado este também encontrado por Cachapuz e Ribeiro, 1986) e na sequência de uma intervenção humana. Compreende-se assim, que as transformações químicas que ocorrem na natureza (como é o exemplo da maçã que amadurece ou até o caso da madeira que arde) não sejam consideradas como tal, mas sim como fenómenos físicos.

Um outro tipo de concepção relacionada com os fenómenos químicos e bastante generalizada em jovens alunos é a ideia de "destruição, de desaparecimento ou de deterioração da matéria" (Solomonidou e Stavridou, 1994) evidenciada em exemplos como o do sumo de limão que corrói o mármore ou o da lixívia que descolora a roupa.

Estas autoras constataram mesmo que alunos de níveis académicos mais avançados e em que a lei da conservação da matéria é (ou parece ser) um conhecimento adquirido, evidenciam este tipo de concepção (Solomonidou e Stavridou, 1994).

Têm sido vários os trabalhos que tentam identificar os esquemas com os quais os alunos interpretam as Reacções Químicas.

Para Driver *et al.*, (1989), a interpretação que os alunos dos primeiros anos de escolaridade fazem das Reacções Químicas aparece dominada pela percepção, sendo portanto determinada apenas por aquilo que eles podem observar directamente nas diferentes transformações, chegando a considerar que a matéria pode desaparecer.

Como afirma Pozo (1991b), desta maneira os alunos parecem partir de uma regra baseada na acessibilidade: "o que não se percepciona, não se concebe". Assim, para fenómenos como o da combustão, alguns autores (Driver *et al.*, 1989 Méheut, 1985) consideram que as explicações dos alunos não têm em conta as interacções entre as substâncias reagentes. Para estas autoras os alunos consideram apenas transformações separadas das diferentes substâncias que constituem o corpo (sendo este formado por

várias substâncias justapostas) e que devido a determinados processos (ex: combustão), podem separar-se para sofrer transformações independentes.

Durante esses processos algumas substâncias deixam de ser perceptíveis (totalmente ou em parte) e, por isso, são vistas como tendo desaparecido. No entanto, Cachapuz e Ribeiro (1986) verificaram que as descrições dos alunos acerca de reacção química parecem evoluir ao longo dos diferentes anos de escolaridade (do 6º ao 10º ano), diminuindo as descrições que referem aspectos concretos e aumentando as descrições que referem aspectos abstractos.

Andersson (1986), a partir dos estudos realizados sobre as explicações que os alunos dão das Reacções Químicas, desenvolveu um esquema que se resume de seguida, e que vai da incapacidade dos alunos explicarem uma reacção química, até à explicação cientificamente aceite, como se segue:

- Ausência de explicação;
- Deslocamento – ideia de aparecimento de novas substâncias vindas de outro lado (ex: deslocamento da ferrugem do interior para o exterior do prego; os produtos de uma combustão existem no material de partida);
- Modificação – ideia de substância nova "aparente" – para os alunos o que parece ser uma nova substância, na verdade, já existia embora sob uma outra forma. O processo apenas modifica algumas das suas propriedades (ex: a combustão transforma o álcool em vapor de álcool);
- Transmutação – ideia de que a substância de partida se transforma em algo completamente diferente (ex: ao queimar palha de aço obtém-se carbono) ou simplesmente desaparece, transforma-se em nada;
- Interacção química – ideia de substância constituída por átomos e, para formação da nova substância, recombinação dos átomos das substâncias originais (ex: o cobre combina-se com o oxigénio do ar).

Martins (1989) coloca algumas reservas relativamente à última categoria e mais concretamente ao que os alunos possam entender por "interacção química". Para esta autora, quando eles dizem "o cobre e o oxigénio reagiram", não é certo que estejam a pensar em interacção; de igual modo, de "o oxigénio reage com o cobre, formou-se óxido de cobre, a película negra que reveste o tubo $Cu+O \rightarrow CuO$", não se pode inferir que o aluno tenha interiorizado a formação do CuO, já que ele pode estar a pensar que o

CuO se formou por simples agregação" de Cu e O, que implicaria conservação e colagem de O e não ideia de "interacção".

Isto mesmo haviam verificado Ben-Zvi *et al.*, (1987) numa pesquisa que realizaram em Israel e que envolveu alunos da Escola Secundária, com mais de 15 anos de idade, aos quais era pedido que indicassem os produtos que se podiam obter (eram dadas cinco possibilidades) a partir de azoto e oxigénio. A análise das respostas permitiu aos autores concluir que os alunos não concebem a Reacção Química como uma recombinação de átomos, mas sim como um processo de tipo aditivo. Para eles não existe diferença entre "N_2 +O_2 " e "N_2 O_2 ".

Schollum (citado por Martins, 1989) designou esta concepção de Reacção Química como "conglomerado" e descreveu-a como ligação de substâncias, análoga à ligação de dois ímanes.

Também Cachapuz e Ribeiro (1986), num estudo que empreenderam com o objectivo de diagnosticar concepções alternativas (versões privadas, segundo os autores) em alguns conceitos de Química, nomeadamente Reacções Químicas, com alunos do 6°, 8° e 10° ano de escolaridade, constataram que 25% das descrições de alunos do 10° ano, eram em termos de "formação de nova substância", explicação adequada para o 8° ano, e não em termos de formação de novas ligações, como seria previsível e desejável naquele ano de escolaridade.

A maioria das pesquisas em fenómenos químicos tem incidido sobretudo nos processos de combustão e oxidação, que são fenómenos com os quais as crianças estão habituadas a lidar desde muito cedo. Estes processos, embora sendo sob o ponto de vista químico processos iguais, não o são tanto sob o ponto de vista preceptivo, já que na combustão se produzem gases e a substância praticamente "desaparece", enquanto na oxidação o que vemos é a substância mudar de aspecto, continuar sendo sólida e aumentar de tamanho. E é este aspecto que induz os estudantes a interpretá-los de maneira diferente e a ter ideias diferentes sobre um e outro (Kwen, 1996).

Diversos estudos realizados em países como a França, Grã-Bretanha, Suécia, e Nova Zelândia e em alunos com idades compreendidas entre os 11° e os 16 anos, apesar das diferenças linguísticas e culturais e dos programas de Ciências serem diferentes, demonstram que, explicações dadas relativamente, entre outros, ao processo de combustão, apresentam características comuns (Driver, 1989).

Uma análise detalhada de algumas das pesquisas feitas sobre os processos de combustão e oxidação (ex: Pozo *et al.*, 1991a; Driver, 1989) permitiu-nos elaborar uma

síntese de algumas ideias manifestadas pelos sujeitos investigados, relativamente aos dois processos:

- O ar ou o oxigénio são necessários para que a reacção ocorra, mas não participam activamente nela. Os alunos, nas suas explicações, não têm grandes dificuldades em admitir a necessidade da presença do oxigénio para a ocorrência da Reacção Química, os problemas surgem relativamente à combinação química entre os intervenientes no processo. Das suas respostas pode depreender-se que não interiorizaram que o oxigénio se combina quimicamente com a substância que se queima, mas antes conceptualizaram as transformações químicas em termos de "agente", de "acção" e de "paciente" (Solomonidou e Stavridou, 1994). Para os alunos, numa transformação, um dos reagentes é considerado como "agente" (oxigénio) que provoca a mudança (acção) do corpo considerado "paciente" (madeira). O que têm interiorizado é que o "agente" fica intacto e somente o corpo ("paciente") muda.

A este respeito não estará isento de alguma responsabilidade o próprio químico ao utilizar determinada linguagem que privilegia o papel de um dos reagentes na transformação química (diz-se, por exemplo, muitas vezes, "o ácido dissolve o metal").

Os próprios manuais escolares veiculam esta ideia quando referem, por exemplo, "soluções ácidas.... são capazes de corroer alguns metais" (Viegas, 1994, p.244) ou "os ácidos .... atacam o calcário... " (Maciel e Miranda, 1994, p.225). Para Solomonidou e Stavridou (1994), a própria linguagem do quotidiano veicula concepções do tipo "agente, acção, paciente".

- Não se formam novas substâncias. Ao longo da Reacção Química as substâncias continuam a ser as mesmas, o que pode mudar são as suas propriedades. As substâncias aparecem sob uma outra forma.

- Durante a combustão o material torna-se incandescente, forma-se uma chama e parte "escapa-se" sob a forma de fumo.

- As cinzas são os componentes incombustíveis que há no material inicial.

- Os átomos de oxigénio não se combinam com os átomos do combustível. Aliás, em muito poucos casos utilizam raciocínios em termos de partículas, concebem-nos mais como processos de tipo aditivo.

As respostas encontradas evidenciam a tendência que os alunos têm para se fixarem nos aspectos dos fenómenos que para eles são mais óbvios e fáceis de percepcionar, como a produção de fumo ou a aparência porosa do óxido.

Dado que os alunos se mostram fortemente influenciados por características perceptivas, em geral, nota-se que, mesmo depois do ensino, mantêm estas ideias. Para Martins (1989), "o que é perceptível pelos sentidos dificilmente é ignorado em termos explicativos, tal é o caso do paladar, da cor e do odor" (p.40). E este é um aspecto que acaba por gerar, por vezes, alguma dificuldade quando o assunto tem que ser abordado na sala de aula.

Como já vimos, alguns dos fenómenos mais curiosos com que os alunos lidam habitualmente, estão relacionados com transformações químicas, sendo provavelmente o caso das combustões o mais frequente. Daí que, nas Reacções Químicas, as ideias sobre conservação da massa tenham sido estudadas principalmente em processos de combustão e oxidação.

Os diferentes estudos (ex: Driver, 1989; Pozo *et al.*, 1991a; Crespo *et al.*, 1992) mostram haver um certo paralelismo entre os argumentos utilizados na explicação dos dois processos, relativamente à conservação da massa, notando-se uma maior percentagem de alunos para os quais, quer num caso, quer no outro, a massa diminui. Era de esperar este comportamento, se tivermos em conta que para os alunos, os gases não pesam ou pesam menos que os líquidos ou sólidos.

Estas ideias que os alunos mostram possuir relativamente às reacções de combustão resultam, na opinião de Martins (1989), do facto das transformações ocorridas não serem vistas pelos alunos como a interacção entre diversas substâncias, mas antes como transformações separadas de cada um dos componentes, ou seja, aquilo que a autora considera ser "uma lógica de atributos e não uma lógica de relações" (p.69).

2.3 – Energia

2.3.1 – Concepções de energia

Há muitos estudos sobre energia, calor e temperatura. Somente alguns dos mais relevantes para este trabalho irão ser referenciados.

O termo energia é utilizado na linguagem do dia-a-dia e o seu significado é diferente quando utilizado em ciência.

Há muitos estudos sobre a maneira como os alunos conceptalizam energia.

Watts (1983a) categorizou as concepções alternativas encontradas em alunos dos terceiro, quarto, quinto e sextos anos, em sete modelos:

1 – Visão da energia centrada no ser humano – a energia está associada principalmente com os seres humanos (visão antropocêntrica): os objectos podem considerar-se como tendo atributos humanos (visão antropomórfica).
2 – Modelo depositário de energia – a energia é um agente causal, uma fonte de actividade baseada ou armazenada em certos objectos.
3 – Energia como um ingrediente – a energia é um agente reactivo, um ingrediente potencial interior aos objectos ou situações que necessita de um despoletador para actuar.
4 – Energia é uma manifestação de actividade – a energia é o próprio movimento.
5 – Energia é um produto – é um subproduto da situação.
6 – Energia é aptidão – a energia faz com que as coisas trabalhem, a energia foi inventada para ser útil. A energia é mais ou menos restringida a aplicações técnicas e não é essencial para todos os processos mas é principalmente associada ao que torna a vida mais confortável.
7 – Energia é fluxo – modelo de transferência de energia – a energia é vista como um tipo de fluido que adere aos objectos e é assim transferida de lugar para lugar.

Gilbert e Watts (1983) reviram alguns estudos sobre energia e resumiram as principais ideias sobre concepções alternativas em três categorias: (1) – a energia é o que faz viver e mover as coisas; (2) – a energia faz as coisas trabalharem; (3) – a energia converte-se de uma forma em outra forma.

Solomon (1982) descreve alguns estádios pelos quais as crianças podem passar quando aprendem acerca de energia no dia-a-dia e quando ela interactua com a aprendizagem escolar. Ela apresentou quatro estádios:

Estádio I – "egocêntrico" – a energia é actuante, deriva da comida e da bebida; os objectos semelhantes às pessoas têm a propriedade de serem "energéticos": "máquinas, vento e as ondas mostram o seu movimento". Neste estádio os alunos têm dificuldades em entender que a energia pode estar armazenada na comida ou nos combustíveis. Eles afirmam por exemplo que o pão só possui energia quando é comido,

Estádio II – durante os primeiros anos de escolaridade podem reconhecer a energia fora das suas sensações pessoais e aceitar que ela pode ser armazenada;

Estádio III – neste estádio os alunos podem pensar a energia como uma grandeza mensurável que não pode ser criada a partir do nada e que pode ser armazenada e preservada.

Estádio IV – neste estádio os alunos falam acerca da utilidade da energia identificando-a com calor, luz e som que se propaga na atmosfera e no espaço. Eles apresentam explicações tais como " o calor produzido por fricção a temperaturas muito baixas pode ser utilizado paro o funcionamento de máquinas". Elas também compreendem a dissipação de energia numa máquina devido a um isolamento imperfeito.

Solomon (1984) também apresenta os resultados de um estudo com alunos de 14-15 anos que frequentavam um curso inicial sobre energia. Muitos dos alunos consideravam que o significado corrente de energia estava relacionado com o movimento das pessoas.

Brook e Driver (1984) referiram que alunos de 15 anos consideravam que as coisas só possuíam energia quando estavam em movimento. Eles também referiram que os alunos apresentavam dificuldades em compreender energia como uma ideia quantitativa.

Duit (1983b) referiu que os termos mais associados com energia para os alunos alemães envolvidos no estudo, antes de estudarem física, era "corrente". Isto reflecte a influência da linguagem do dia-a-dia. Na língua alemã energia e corrente estão intimamente relacionados. Energia está também relacionada com as suas fontes, com o seu consumo, com a importância da energia na sociedade e com fenómenos tais como luz, calor e movimento. Força é também um dos termos mais associados a energia. Após quatro anos de estudo de física, durante os quais foi dada alguma atenção ao conceito de energia, os resultados eram muito semelhantes, as principais diferenças estavam associadas com um grande número de formas de energia.

Trumper (1990) desenvolveu um estudo com trinta e cinco alunos Israelitas com idades compreendidas entre 14-16 anos. Neste estudo, foram analisados os modelos conceptuais alternativos dos alunos, antes e depois do estudo do tema nas aulas de física. As análises, baseadas essencialmente nas descrições dos alunos de diferentes gravuras apresentadas durante entrevistas, conduziram a dois resultados principais:

(a) Antes de estudarem física, as concepções alternativas mais presentes nos alunos eram:

1 – o modelo antropocêntrico: a energia está associada aos seres humanos;

2 - o modelo causal – a energia faz com que as coisas aconteçam;

3 - o modelo produto – a energia é um produto de um processo ou vários processos.

(b) Após estudarem física, os alunos geralmente mantêm os mesmos modelos conferindo prioridade ao estudo formal.

Parece que as experiências exteriores à escola que os alunos possuem, traz ao conceito de energia um grande número de concepções alternativas que continuam a ser importantes em contextos científicos.

2.3.2 – Conservação de energia

Numerosos estudos referenciam este tópico como um daqueles em que os alunos sentem dificuldades.

Kuethe (1963) refere que sessenta e seis alunos de um universo de cem que tinham completado o seu primeiro ano de estudos complementares responderam "eu não sei" à questão "o que é a Primeira Lei da Termodinâmica".

Duit (1981) apresenta os resultados de vários estudos empíricos com alunos dos níveis 5 a 10 na Alemanha Ocidental sobre o ensino da energia como uma grandeza conservativa. Os alunos não utilizam a conservação de energia na explicação de experiências simples. Eles preferem as explicações do dia a dia.

Duit (1983a) refere que somente um reduzido número de alunos do nível 10 mencionam a conservação de energia quando confrontados com a resolução de

problemas. No seu ensino de Física foi dada particular atenção ao princípio de conservação da energia.

Brook e Driver (1984) referem que o estudo da Física nas idades entre os 13-15 anos parece ter pouca influência no desempenho de alunos em questões relacionadas com a conservação de energia e que a referência explícita ao princípio na questão não tem muito efeito nas respostas.

Driver e Warrington (1985) num estudo com alunos de 13, 16 e 18 anos de idade que já tinham estudado Física, referem que menos de 10% das respostas referentes aos conceitos de trabalho e energia e somente alguns com idades de 16 ou 18 anos usavam o princípio de conservação da energia na resolução de problemas numéricos. Isto sugere que a dificuldade pode ser devida ao facto de a análise de problemas em termos energéticos não estarem relacionados com a experiência física.

Solomon (1985a) num estudo com alunos do 4° ano a quem tinha sido ensinado o princípio de conservação da energia através do método tradicional, refere que setecentos e cinco dos alunos eram incapazes de recordar o princípio de conservação da energia. Na resolução de problemas, 38% dos alunos acreditavam que a energia podia ser armazenada no sistema e se libertava novamente na forma original. Isto sugere duas possíveis razões para esta ideia: (i) a formulação negativa do princípio pode causar dificuldades; (ii) os alunos apresentam má interpretação acerca do armazenamento de energia, que pode ser armazenada sob diferentes formas e em diferentes lugares após o processo ocorrer.

Gayford (1986) relata que alunos britânicos de Biologia com idades entre 17-18 anos tinham ideias muito incipientes sobre a conservação de energia.

Ault *et al.*, (1988) consideraram que a concepção que alguns alunos apresentam sobre a utilização de energia apresenta uma evolução positiva em termos de conservação de energia.

2.3.3 – Energética das reacções químicas

O conceito de reacção química é essencial para o estudo da química. As razões porque as reacções químicas ocorrem não são geralmente consideradas. Somente durante os últimos anos do ensino secundário é que os alunos estudam a natureza das ligações químicas e as ideias associadas à energética das reacções químicas, como uma base para prever aspectos do estudo da química.

- Johnstone, Macdonald e Webb (1977) referem que alunos de 16-18 anos mantêm a concepção errada de que as reacções endotérmicas não podem ser espontâneas.

- Novick e Nussbaum (1978) mostraram que alunos do nível 8 tinham dificuldades em compreender que as reacções químicas não eram provocadas por intervenções externas tais como calor. Estes alunos têm dificuldade em compreender o conceito de ligação nas reacções químicas apesar da educação específica.

- Ben-Zvi, Eylon e Silberstein (1987) mostraram que alunos de 15 anos apresentavam dificuldades em compreender as reacções químicas como processos dinâmicos. A sua visão das reacções químicas era a de um processo aditivo e não interactivo, isto é, eles interpretavam as reacções químicas como um processo de adição ou de colagem dos reagentes para formar os produtos, em vez de um processo de ruptura de ligações e formação de outras ligações envolvendo muitas partículas.

- Cros e Maurin (1986), num estudo com alunos do primeiro ano da universidade, referiram que os alunos apresentavam uma compreensão deficiente das interacções em átomos e moléculas, bem como aspectos relacionados com a estrutura dos cristais. A maioria dos alunos apresentava uma compreensão deficiente das variações de energia que ocorrem nas reacções de neutralização.

- De Vos e Verdonk (1986) referem as dificuldades que alunos de 15-16 anos têm em classificar as reacções químicas em endotérmicas e exotérmicas. Verificaram que alguns alunos referem erradamente que a combustão de uma vela é uma reacção endotérmica, uma vez que é necessária energia para a reacção se iniciar.

- Peterson, Treagust e Garnett (1986) identificaram também as dificuldades que alunos dos níveis 11-12 tinham relativamente às ligações químicas. Referem que entre outras coisas os alunos possuíam a concepção de que as ligações covalentes intramoleculares (em vez das ligações intermoleculares) se rompem quando uma substância muda de fase.

- Cachapuz e Martins (1987) referem que muitos alunos do ensino secundário apresentam concepções alternativas acerca das variações de energia no decurso das reacções químicas. Entre estas está a concepção de que para reacções em solução, a transformação química apenas envolve uma transferência de energia da água, a energia não ligante, para as ligações que se formam na solução, e que a temperatura final da solução depende da quantidade de energia não ligante dissipada.

- Andersson (1990) refere que as dificuldades conceptuais dos alunos apresentavam acerca de ligações químicas e energia podem ser relacionadas com conceitos mais básicos como a natureza dos átomos e das moléculas. Alunos de 12-18 anos referiam que os átomos mudam de forma e de tamanho com a mudança de estado físico.

- Ribeiro *et al.*, (1990) referem que alunos do quarto ano da universidade apresentavam dificuldades na compreensão da termodinâmica das reacções químicas. Os alunos utilizavam ideias da sua vivência diária quando discutiam assuntos relacionados com a espontaneidade de algumas reacções químicas comuns.

- Cohen e Ben-Zvi (1992) referem que se podem desenvolver concepções alternativas nos alunos do ensino secundário que estudam a energética das reacções químicas devido a problemas relacionados com a compreensão do significado de uma série de conceitos abstractos.

- Boo (1998) num estudo com quarenta e oito alunos acerca da compreensão dos estudantes sobre ligações químicas e a energética das reacções químicas verificou que, num estudo de cinco reacções exotérmicas, somente sete alunos foram capazes de prever correctamente que a reacção em cada um dos cinco eventos eram exotérmicas e foram capazes de utilizar simultaneamente modelos científicos na sua explicação (que

as ligações ou estruturas que se formaram eram mais fortes do que as ligações ou estruturas que se romperam).

A maioria dos alunos, contudo, utilizou concepções formais. Na reacção entre o cobre e o oxigénio para a formação de óxido de cobre (II) oito alunos pensavam que a reacção era exotérmica baseando-se no facto de que o óxido de cobre (II) não se formava na ausência de calor. Estes alunos, apesar de terem aprendido os conceitos de ruptura de ligações e formação de ligações e as energias respectivas, falharam quando recorreram a estes conceitos no decorrer dos seus raciocínios sobre o balanço energético total.

A grande maioria dos alunos foi incapaz de prever a variação total de energia devido às suas concepções alternativas acerca da natureza das ligações químicas. Para a maioria dos alunos as ligações químicas são consideradas entidades físicas. Esta noção de ligação química está associada à ideia do dia a dia de que a construção de qualquer estrutura consome energia, e a sua destruição liberta energia, é a base da concepção alternativa de que a formação de ligações implica absorção de energia e a ruptura de ligações ocorre com libertação de energia.

PARTE A

CAPÍTULO A.1

CONCEITOS BÁSICOS

1.1 – O sistema e as suas propriedades

Uma parte do universo sujeita a qualquer transformação sofre alterações que modificam as respectivas propriedades. Para estudar essas transformações, é necessário identificar as porções do universo que directamente sofrem essa transformação. A parte do universo que é seleccionada constitui um **sistema.**

Acontece, muitas vezes, que não são apenas os sistemas que sofrem a transformação a ser afectados por ela: sistemas vizinhos podem experimentar, em consequência do fenómeno que teve lugar, modificações nas suas propriedades características. A parte do universo que está próxima ou em torno do sistema designa-se por **vizinhança, meio exterior** ou **ambiente do sistema**. Obviamente o sistema com a sua vizinhança constitui o **universo** em que um dado fenómeno ocorre. As alterações sofridas pelo sistema designam-se por **processo** ou **transformação**; a descrição dessas alterações constitui a caracterização do processo. As transformações operadas num sistema, a nível macroscópico, afectam as propriedades características do sistema, observáveis através dos órgãos dos sentidos, as **propriedades** ou **coordenadas macroscópicas** do sistema. As propriedades macroscópicas que caracterizam o estado de um sistema designam-se por **variáveis** ou **funções de estado**. As variáveis de estado são relativamente poucas e, sendo em princípio observáveis, não são em geral independentes, encontrando-se relacionadas por equações designadas por **equações de estado**. A equação de estado de um sistema traduz as particularidades próprias desse sistema que o distinguem de qualquer outro sistema. A equação de estado de um sistema tem, por isso, que ser determinada experimentalmente ou por meio da teoria molecular.

Entre os sistemas químicos e a sua vizinhança existe uma superfície através da qual o sistema pode ou não trocar matéria e/ou energia com a vizinhança, mas que não pertence ao sistema. Esta superfície denomina-se **parede**. As *paredes* podem ser

de vários tipos, conforme a sua *permeabilidade* ou *aquilo que a parede deixa atravessar,* sendo usual classificá-las como:

Paredes diatérmicas são paredes onde é possível estabelecer um fluxo de calor entre o sistema e a vizinhança.

Paredes adiabáticas são paredes que não permitem trocas de energia com a vizinhança do sistema, mesmo que no seu interior ocorram transformações de algumas formas de energia noutras.

Paredes rígidas são paredes que mantêm o volume do sistema constante durante uma transformação.

Paredes permeáveis, semipermeáveis e impermeáveis são, respectivamente, paredes que permitem estabelecer um fluxo de quaisquer substâncias, paredes que permitem um fluxo de determinadas substâncias (e não outras) e paredes que não permitem estabelecer nenhum fluxo de substância entre o sistema e a sua vizinhança. Sistemas que, possuindo uma parede permeável ou semipermeável, permitem trocas de matéria e energia com o meio exterior, designam-se por **sistemas abertos**. Sistemas que apresentam paredes impermeáveis podem permitir trocas de energia mas não de matéria com o meio exterior, designando-se por **sistemas fechados**. Um sistema que apresenta paredes adiabáticas, rígidas e impermeáveis, não permite nem trocas de matéria nem de energia com o meio exterior, designando-se por **sistema isolado**.

Para um sistema isolado, a vizinhança não é afectada por qualquer fenómeno que se passe no interior do sistema; se o sistema não é isolado, a vizinhança pode sofrer modificações mercê de qualquer transformação que tenha lugar no interior sistema.

1.2 – Sistemas mecânicos e sistemas termodinâmicos

As variáveis de estado que caracterizam um determinado sistema, sofrem alterações em consequência de qualquer transformação nesse sistema. Se o sistema considerado for conservativo, há conservação de energia mecânica, pelo que as energias envolvidas nas transformações são as energias cinética e potencial do sistema como um todo, isto é, apenas energia mecânica. Um sistema nestas condições constitui um **sistema mecânico.** Se o sistema considerado for não conservativo, as energias

envolvidas nas transformações não são apenas as energias cinética e potencial do sistema como um todo, isto é, não há apenas a considerar energia do tipo mecânica. Nomeadamente, o sistema pode aquecer ou arrefecer, aumentando ou diminuindo a sua temperatura, o que implica variação da sua **energia interna.** As propriedades macroscópicas do sistema passam a depender do seu estado de equilíbrio interno e designam-se por **propriedades** ou **coordenadas termodinâmicas.** Para estes sistemas – **sistemas termodinâmicos** – a energia interna sendo uma coordenada termodinâmica, **é uma variável de estado.**

Significa, então, que nas transformações experimentadas por um sistema termodinâmico, que o levam de um dado estado macroscópico A a outro estado macroscópico B, diferente do primeiro, se processam trocas de energia, através das **fronteiras** ou **paredes** que o separam da sua vizinhança. A "energia total" de um sistema corresponde à soma de todos os termos energéticos que se podem atribuir ao sistema, sendo, assim, função das suas energias cinética e potencial gravítica, bem como da respectiva energia interna. A função energia interna, U, contribui, portanto, para a energia total do sistema, na medida em que traduz o somatório dos termos energéticos relativos a movimentos translacionais, rotacionais e vibracionais das moléculas, além de termos potenciais de interacções entre as partículas constituintes do sistema. O valor absoluto da energia interna relativa a um dado estado do sistema não pode ser determinado, sendo apenas possível avaliar a sua variação. Consequentemente, não se pode calcular o valor absoluto da energia interna referente a um estado do sistema, cujo valor absoluto carece de sentido físico. Apenas as diferenças entre "energias internas" é que vão ter significado físico, pois neste caso está-se a considerar a variação de alguns destes termos citados, permanecendo os outros constantes, a função energia interna, U, também não tem significado físico quando considerada em seu valor absoluto, mas apenas um sentido matemático, simbólico. Apenas as variações de *energia interna*, ΔU, é que tem sentido físico.

1.3 – Estados de equilíbrio e outros

Quando se observa um sistema e, durante um determinado período de tempo, não se notam alterações do mesmo, diz-se que o sistema está em **"equilíbrio".** Os estados dos sistemas, definidos pelas suas propriedades macroscópicas, são estados de

equilíbrio quando estas propriedades mantêm valores constantes em cada porção elementar do seu volume. As transformações que os sistemas experimentam são transformações que os levam de um estado de equilíbrio a outro.

Alguns sistemas podem apresentar um estado caracterizado pela constância de certas variáveis, apesar das alterações nele observáveis – é o que normalmente se designa por **estado estacionário.** Neste caso, o sistema não está em equilíbrio, embora certas variáveis permaneçam com valor constante ao longo de todo o sistema. Um exemplo de estado estacionário é uma torneira aberta que escoa um volume constante de água por unidade de tempo. Observa-se que o sistema não está em equilíbrio, pois através das suas paredes há água entrando e saindo, contudo certas variáveis permanecem constantes (como exemplo, podem citar-se: a velocidade de escoamento, a pressão nos diversos pontos do sistema, a temperatura, etc.).

Quando no interior do sistema não há qualquer força por equilibrar e não há, portanto, nenhuma força resultante entre o sistema e a vizinhança, o sistema diz-se em equilíbrio mecânico. A pressão é a mesma em todos os pontos do sistema, o que permite falar de uma pressão do sistema. Além disso, esta pressão, p, do sistema é igual à pressão do meio exterior. Um sistema em equilíbrio mecânico que não tenda a sofrer espontaneamente nenhuma modificação da sua estrutura interna, tal como uma reacção química ou passagem de matéria de uma parte do sistema a outra, diz-se em equilíbrio químico. A concentração de cada componente é a mesma em todos os pontos do sistema homogéneo, o que permite falar de uma composição do sistema.

O conceito de estado de equilíbrio, além de considerações mecânicas e químicas, tem outros aspectos, um dos quais é fundamental para a Termodinâmica: é a medida da temperatura. Para se medir a temperatura de um dado sistema A coloca-se um termómetro em contacto com esse sistema, fazendo a respectiva leitura na escala do termómetro. Esta leitura pressupõe um equilíbrio térmico entre o termómetro e aquele sistema. Para sabermos se um outro sistema B está ou não em equilíbrio térmico com o sistema A, é necessário medir a sua temperatura. Se os valores de temperatura registados forem iguais, os sistemas A e B estão em equilíbrio térmico. Daqui resulta o princípio geral: " *Se um sistema A está em equilíbrio térmico com outro sistema B, e se o sistema B está em equilíbrio térmico com um terceiro sistema C, então o sistema C está em equilíbrio térmico com o sistema A*". Este enunciado constitui a **Lei Zero da Termodinâmica**.

Um sistema em que haja simultaneamente equilíbrio mecânico, equilíbrio químico e equilíbrio térmico está em **equilíbrio termodinâmico**.

1.4 – O conceito de temperatura: algumas considerações

1.4.1 – Generalidades

A definição de temperatura resultou da lei empírica conhecida por Lei Zero da Termodinâmica, a partir da qual logo se inferiu a existência de uma propriedade termodinâmica – a temperatura - que apresentaria o mesmo valor em vários sistemas que se encontrassem em equilíbrio térmico.

A temperatura avalia-se com termómetros. Em qualquer termómetro existe uma substância que apresenta uma propriedade dependente da temperatura designada por **propriedade termométrica**. A temperatura é medida registando, pois, o valor observado da propriedade termométrica daquela substância, após estabelecimento de equilíbrio térmico entre o sistema termométrico e o sistema cuja temperatura se pretende medir.

Um termómetro deve 1) ser exacto, 2) ser reprodutível, 3) atingir o equilíbrio térmico com rapidez e 4) ser sensível.

São exemplos de propriedades termométricas:

- o **volume** de uma certa quantidade de líquido;
- a **resistência eléctrica** de um fio de platina ou de um semicondutor;
- o **comprimento** de uma barra metálica;
- a **pressão** de uma certa massa de gás a volume constante.

A medição de temperaturas com um termómetro necessita de uma escala com *pontos fixos* e uma *unidade de medida.* As duas escalas de temperatura que mais frequentemente surgem são a *escala Celsius* e a *escala Kelvin*, razão pela qual se farão algumas considerações acerca de cada uma delas.

A escala de temperaturas proposta pelo astrónomo sueco Anders Celsius, utilizada frequentemente na Europa e em vários outros países do mundo, é definida do seguinte modo:

· Os *pontos fixos* são o **ponto de fusão do gelo** – temperatura do gelo puro em equilíbrio termodinâmico com a água líquida saturada de ar, à pressão de 101 kPa (é a temperatura de fusão do gelo à pressão normal, 1 atm = 101325 Pa) – e o **ponto de ebulição normal da água** – temperatura do vapor de água em equilíbrio termodinâmico com a água líquida pura à pressão de uma atmosfera (é a temperatura de ebulição da água à pressão normal). Ao ponto de fusão do gelo associa-se o valor zero graus Celsius e, ao ponto de ebulição da água, o valor cem graus Celsius. O intervalo é dividido em 100 partes iguais.

A unidade de temperatura na escala de temperatura Celsius é o **grau Celsius**, que se define como a centésima parte do intervalo de temperatura entre o ponto de fusão do gelo e o ponto de ebulição da água. Representa-se por °C.

No Sistema Internacional de Unidades, SI, adoptou-se, em vez da escala Celsius, a chamada **escala termodinâmica de temperatura.** O zero dessa escala é o **zero absoluto**. Esta escala só tem um ponto de referência definido da seguinte forma:

· O *ponto fixo* é o **ponto triplo da água** – temperatura da água líquida em equilíbrio termodinâmico com vapor de água e com gelo, é um ponto invariante, verificando-se apenas a uma dada pressão (0,611657 kPa) e a uma dada temperatura (273,16 K). Chama-se ponto triplo porque é a temperatura em que as três fases da água (sólida, líquida e gasosa) **coexistem em equilíbrio termodinâmico.**

· A *unidade da escala termodinâmica* tem o nome de **kelvin** e o símbolo K. A **variação** de temperatura de 1 kelvin (1 K) é igual à **variação** de temperatura de um grau Celsius (1 °C).

O valor da temperatura termodinâmica atribuído, *por convenção*, ao ponto triplo da água é 273,16 K. Portanto, o kelvin define-se como a fracção 1 / 273,16 da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água.

Relação entre a temperatura termodinâmica e a temperatura Celsius

A temperatura do ponto triplo da água na escala Celsius é 0,01 °C, um pouco acima, embora muito próximo, do ponto de fusão do gelo, que é exactamente 0 °C.

De um modo geral, para qualquer temperatura é possível estabelecer a relação seguinte, entre os valores da temperatura expressos nas duas escalas:

$$T = t + 273{,}15\ \mathrm{K} \tag{1.1}$$

em que: T representa a temperatura na escala termodinâmica e t representa a temperatura na escala Celsius.

1.4.2 – Escalas internacionais de temperatura. A ITS-90

O objectivo de traduzir pelo mesmo número a mesma temperatura, qualquer que seja o laboratório onde a sua leitura seja efectuada, conduziu à necessidade da existência de uma escala internacional de temperatura. Foram já propostas, formalmente, várias escalas e a sua implementação veio permitir a comparação imediata de valores das grandezas físico-químicas dependentes da temperatura. Actualmente, é utilizada a escala, ITS-90, que entrou em vigor em princípios de 1990.

A **ITS-90** assenta, como as escalas internacionais que a precederam, num conjunto de temperaturas bem definidas – *pontos fixos* –, que são utilizadas na calibração de instrumentos de medida científicos e industriais. Apresentam-se em seguida alguns dos princípios básicos, símbolos e nomenclatura da **ITS-90**.

a) O símbolo T designa a quantidade física fundamental chamada *temperatura termodinâmica*.
b) A unidade fundamental da temperatura termodinâmica no sistema internacional é o *kelvin*, ao qual é dado o símbolo K.
c) O tamanho do kelvin é fixado definindo a temperatura do ponto triplo da água como 273,16 K (exactamente): 1 kelvin = 1/273,16 do ponto triplo da água.
d) Na escala termodinâmica absoluta deve escrever-se, por exemplo, 300 K e não 300 °K.
e) As temperaturas na escala Celsius são representadas pelos símbolos t ou θ.
f) A unidade de temperatura na escala Celsius é o *grau Celsius*, ao qual é dado o símbolo °C.
g) 1 grau Celsius = 1 kelvin, exactamente.
h) As temperaturas na escala Celsius estão relacionadas com as temperaturas na escala Kelvin através da expressão $t = T - 273.15$.

i) O símbolo T_{90} designa a quantidade física chamada temperatura kelvin (K), associada à **ITS-90**.

j) O símbolo t_{90} designa a quantidade física chamada temperatura Celsius (°C), associada à **ITS-90**.

1.5 – Primeira Lei da Termodinâmica

Anteriormente foram apresentados os conceitos de *sistema, estado* e *transformação* (1.1). Neste ponto, será abordada uma das leis que regem as transformações dos sistemas, a denominada **Primeira Lei da Termodinâmica** (PLT), e enunciada pela primeira vez, por Rudolf Clausius em 1850.

Existem várias *formas de energia,* associadas aos diferentes tipos de trabalho: o trabalho mecânico, o trabalho eléctrico, o fluxo de *calor*, etc. A ideia básica da Primeira Lei é que todas estas formas de energia são interconvertíveis e que se conservam. A PLT pode ser apresentada de várias formas, algumas recapitulando essencialmente parte da sua história, outras mais voltadas para algum tipo de aplicação. Utilizar-se-á, neste trabalho, a forma axiomática que tem sido a preferida, nos últimos tempos, por muitos termodinâmicos.

Para que a PLT seja *válida* e *aplicável* é necessário que o sistema esteja bem definido em termos das suas paredes, do seu estado, ou melhor, do conjunto de variáveis que caracterizam o estado, e também das suas transformações. Sem isto não faz sentido em falar-se da PLT. O enunciado da PLT será dividido, neste contexto, em duas partes: a definição da função **energia interna** e a relação desta com outras variáveis.

1ª) Para um sistema em equilíbrio, define-se uma função de estado chamada **energia interna**, U, que é uma grandeza contínua, extensiva e aditiva.

2ª) A energia interna, U, só varia se no sistema ocorrer uma transformação tal que q e $\sum w$ não sejam nulos ($\neq 0$), isto é:

$$\Delta U = q + \sum w \qquad (1.2)$$

em que $\Delta U = U_2 - U_1$ traduz a variação da energia interna do sistema, q corresponde ao fluxo de calor através das paredes do sistema e $\sum w$ traduz as diferentes formas de

trabalho fisicamente associáveis ao sistema. Na forma diferencial, a equação (1.2) toma a forma representada em (1.3)

$$\mathrm{d}\,U = \delta q + \sum \delta w \qquad (1.3)$$

em que a segunda parcela contém os diferentes tipos de trabalho, $\sum w = w$(mecânico) + w(eléctrico) + ...

Pode-se enunciar a PLT noutros termos, porém equivalentes aos traduzidos pelas equações (1.2) e (1.3), como é o caso dos enunciados seguintes:

"Num sistema isolado, a energia interna, U, permanece constante independentemente das transformações que ocorram no sistema."

" Num sistema caracterizado por um determinado estado inicial, que é sujeito uma série de transformações que o conduzem ao mesmo estado inicial, a soma algébrica das energias trocadas com o meio exterior é nula."

As energias recebidas ou cedidas por um sistema, através de diversos meios, não se distinguem entre si, enquanto integradas na energia do sistema. Quer isto dizer, que na energia de qualquer sistema não é possível distinguir, por exemplo, aquela que entrou por via térmica e a que entrou por via mecânica. Qualquer que seja a forma por que o sistema permute energia, ela pode transferir-se a outro sistema por meio de calor ou por meio de trabalho.

Sendo a energia interna de um sistema uma função de estado, a sua variação, ΔU, tem um valor que só depende dos estados inicial e final e não depende do caminho seguido durante a transformação. Contudo, quando o sistema troca energia térmica/mecânica com o meio exterior, a quantidade de energia trocada por via térmica ou por via mecânica depende do caminho seguido. Assim, embora $q + \sum w$ (porque igual a ΔU) dependa apenas dos estados inicial e final, cada uma das parcelas independentemente, depende do caminho seguido na transformação.

As variáveis de processo, q e $\sum w$, recebem um "sinal algébrico" convencional: **positivo**, quando faz aumentar U e **negativo** quando faz diminuir U. Então quando se estabelece um fluxo de calor da vizinhança para o sistema, fluxo este devido à temperatura da vizinhança ser superior à do sistema, tem-se $q > 0$. Obviamente, quando o fluxo tem sentido contrário, $q < 0$. Quando se realiza um trabalho mecânico de

compressão do sistema (o volume do sistema diminui), aumentamos U e, portanto, w (mecânico)> 0. Consequentemente, as variáveis de processo que aumentam a temperatura do sistema também são positivas.

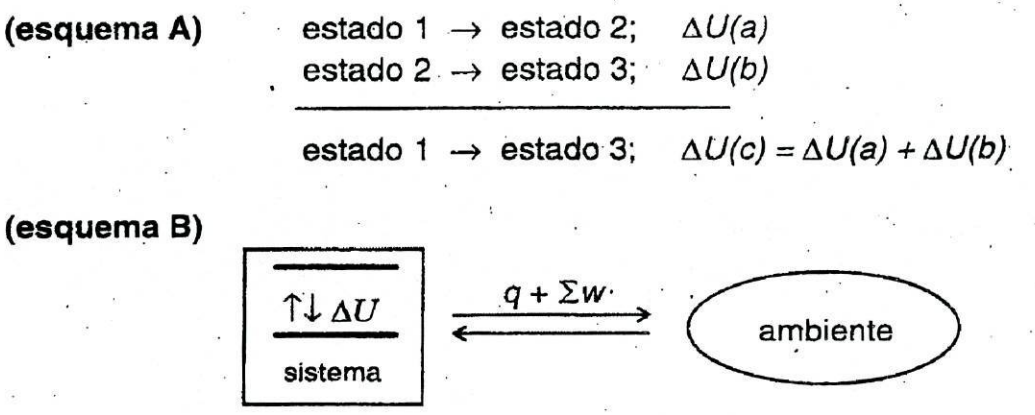


Fig.1.1 – Esquema de aplicação da PLT, traduzindo a aditividade da energia interna, U. No esquema B estão representados, dois níveis de energia no sistema cuja diferença é ΔU.

A PLT é um caso particular do **Princípio de Conservação da Energia.** A função energia interna, U, contribui, como se referiu anteriormente, para a "energia total" do sistema, englobando a soma de todos os termos energéticos que se podem atribuir ao sistema. Daí não ser possível quantificar o valor absoluto da "energia total", só sendo possível determinar as suas variações.

A figura 1.1 é elucidativa destes aspectos mostrando que calor e trabalho são os dois meios fundamentais para transferir energia de e para o sistema.

1.6 – As funções de estado energia interna e entalpia

A qualquer sistema está associada energia sob várias formas. Em Química interessa, sobretudo, *a energia do sistema reaccional*, a que se chama **energia interna** – ***U*** – pois que é a *energia das partículas que o constituem*.

Segundo a teoria cinético-molecular, a matéria é constituída por partículas (átomos, moléculas, iões) em constante agitação, podendo mesmo moverem-se através do espaço, como acontece em fase gasosa. Devido ao movimento que a anima, toda a matéria possui **energia cinética**: moléculas, átomos e iões podem possuir energia cinética **translacional**, resultante dos seus movimentos de translação; as espécies poliatómicas podem ainda possuir energia cinética **rotacional**, devido às rotações em torno do seu centro de gravidade, e energia cinética **vibracional**, contributo das vibrações que a partícula apresenta.

A limitação aos movimentos das "entidades elementares" decresce dos sólidos para os líquidos e destes para os gases. Apesar das limitações aos movimentos não serem as mesmas nas três fases, essas restrições não afectam a velocidade com que se processam. A energia cinética média das partículas, a uma dada temperatura, é a mesma em qualquer das três fases, sólida, líquida e gasosa. A temperatura de um corpo é, assim, uma medida da energia cinética média das partículas constituintes desse corpo. Da afirmação anterior resulta que as moléculas com maior massa se movem mais lentamente que as moléculas de menor massa.

Apesar de a uma certa temperatura a energia cinética média das partículas ser sempre a mesma, isso não significa que todas as entidades elementares tenham a mesma energia cinética: algumas partículas possuem grande energia cinética, enquanto outras possuem energia cinética muito menor.

Além dos vários contributos da energia cinética, as partículas possuem ainda **energia potencial**, resultante das forças entre elas. A energia potencial das moléculas é elevada no estado gasoso, em que as forças de atracção molecular são, em geral, muito pouco intensas; é mais fraca nos líquidos e atinge valores mínimos no estado sólido, onde as forças de ligação podem ser consideráveis. Assim, a passagem do estado sólido ao estado líquido e deste ao estado gasoso são fenómenos que implicam transferência de energia para o sistema que os experimenta, se nele não se der qualquer transformação de energia. Quando, num sistema isolado, se processa uma das mudanças de estado referidas, o sistema arrefece pela transformação da energia interna cinética em energia interna potencial.

No interior das moléculas existe ainda **energia química**, a qual é também uma forma de energia potencial, pois está associada às forças que mantêm os átomos ligados, isto é, das forças intramoleculares, interatómicas. Por sua vez, os átomos possuem também energia associada aos núcleos e aos electrões; esta energia é, por um lado, de

carácter potencial, consequência das atracções e repulsões que os núcleos e electrões exercem entre si e, por outro lado, de carácter cinético, resultante dos movimentos que os animam. O núcleo é, em si mesmo, sede de enorme energia, energia que está relacionada com as forças que mantêm unidas as partículas nucleares.

Nos sistemas materiais, constituídos por partículas, a energia interna, total, U_t, é a resultante de dois contributos: a energia cinética, U_c, quase toda ela energia térmica, e a energia potencial, U_p:

$$U_t = U_c + U_p = \underbrace{(U_{trans.} + U_{rot.} + U_{vibr.})}_{\text{energia térmica}} + \underbrace{(U_{interm.} + U_{intram.})}_{\text{energia de ligação}} \qquad (1.4)$$

Assim, quando um sistema sofre uma transformação em que só a sua temperatura varia, é apenas a parcela U_c, energia cinética, da sua energia interna, U_t, que é afectada. Daí a designação de energia térmica. Sempre que o sistema sofre uma mudança de fase ou nele tem lugar uma reacção química, sem variação de temperatura, é a parcela U_p, energia potencial, da sua energia interna, U_t, que sofre alteração.

A maioria das transformações físicas e químicas, incluindo as que se dão nos sistemas vivos, ocorre nas condições de pressão constante da nossa atmosfera. No laboratório, por exemplo, as reacções são geralmente realizadas em copos, gobelés ou tubos de ensaio que permanecem abertos para o meio exterior e, portanto, dão-se à pressão de, aproximadamente, uma atmosfera. Nestas condições, um sistema absorve ou liberta energia. Para quantificar o fluxo energético, para dentro ou para fora dum sistema, num processo a decorrer a pressão constante (processos isobáricos), os químicos usam o conceito de **entalpia**, representada pelo símbolo H e definida como:

$$H = U + pV \qquad (1.5)$$

ou na forma diferencial:

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) \qquad (1.6)$$

A entalpia é uma função de estado bastante útil quando se trabalha a pressão constante, pois a grandeza $U + pV$ surge frequentemente. A entalpia é uma função de estado, tal como a energia interna U, sendo também extensiva e aditiva. A variação

finita de entalpia entre dois estados é representada por ΔH. Assim, a **entalpia de uma dada reacção**, $\Delta_r H$, é a *diferença entre o somatório das entalpias dos produtos e o somatório das entalpias dos reagentes:*

$$\sum H \text{ (Produtos)} - \sum H \text{ (Reagentes)} \tag{1.7}$$

$$\Delta_r H = H \text{ (produtos)} - H \text{ (reagentes)} \tag{1.8}$$

$$\Delta_r H = \Delta U + \Delta (p V) \tag{1.9}$$

A entalpia de reacção pode ser positiva ou negativa, dependendo do processo. Por convenção para um processo **endotérmico** (calor absorvido pelo sistema a partir do meio exterior), ΔH é positivo, isto é, $\Delta H > 0$; por outro lado, para um processo **exotérmico** (calor libertado pelo sistema para o meio exterior), ΔH é negativo, isto é, $\Delta H < 0$.

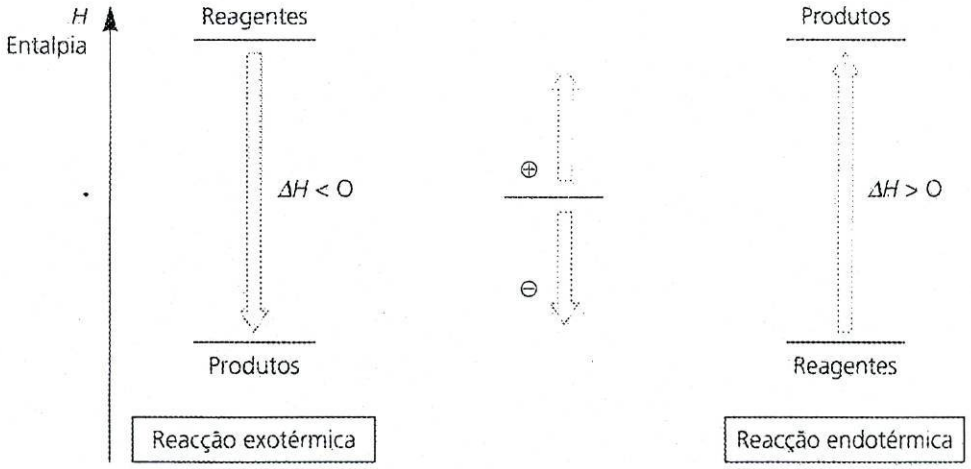


Fig.1.2 – Convenção de sinais para a variação de entalpia.

2.7 – O conceito de capacidade calorífica

A capacidade calorífica, C, de uma dada quantidade de uma substância genérica, é uma grandeza característica dessa substância, que se traduz pela energia (calor) que tem de lhe ser fornecida para a sua temperatura se elevar de uma unidade. A expressão (1.10) traduz o significado de tal grandeza,

$$C = q / \Delta T \qquad (1.10)$$

em que C é a capacidade calorífica da quantidade de substância considerada, q é a energia que lhe foi fornecida, provocando uma elevação de temperatura ΔT.

É vulgar falar de capacidade calorífica mássica de uma substância quando se pretende referir uma grandeza característica da unidade de massa da substância. É dada pelo calor que é necessário fornecer a um grama dessa substância para elevar a sua temperatura de uma unidade. Assim, pode escrever-se a relação (1.11)

$$c = q / (m \Delta T) \qquad (1.11)$$

em que c é a capacidade calorífica mássica da substância, q é a energia que transita para uma massa m dessa substância e ΔT é a elevação de temperatura observada.

Para as substâncias em fase gasosa, em geral há que ter em consideração se a elevação de temperatura se faz com o volume da massa gasosa constante e a pressão a variar ou se, pelo contrário, é a pressão que se mantém constante e o volume varia. Nos dois casos as capacidades caloríficas de um dado gás ideal não são iguais.

A capacidade calorífica de uma substância é dependente da temperatura e pode ser expressa como um polinómio em T, do tipo:

$$C_p = \mathrm{a}\, T + \mathrm{b}\, T^2 + \mathrm{c}\, T^3 + \ldots \qquad (1.12)$$

em que C_p é a capacidade calorífica, T representa a temperatura absoluta e a, b, e c são os coeficientes adequados para ajustar os dados experimentais resultantes do comportamento da substância.

A capacidade calorífica a volume constante, C_V, e a capacidade calorífica a pressão constante, C_p, de uma dada substância são definidas matematicamente pelas derivadas da energia interna e entalpia em ordem à temperatura, considerando o volume e a pressão constantes, respectivamente, conforme está representado nas equações (1.13) e (1.14).

$$C_V = (\partial U / \partial T)_V \tag{1.13}$$

$$C_p = (\partial H / \partial T)_p \tag{1.14}$$

Assim, atendendo ao significado da função derivada parcial, pode-se apresentar C_p e C_V pelas relações (1.15) e (1.16)

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} (\Delta H / \Delta T)_p \tag{1.15}$$

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} (\Delta U / \Delta T)_V \tag{1.16}$$

Sendo C_p e C_V constantes no intervalo de temperaturas ΔT considerado,

$$q = \Delta H \quad p = \text{constante} \qquad q = C_p \Delta T = \Delta H \tag{1.17}$$

$$q = \Delta U \quad V = \text{constante} \qquad q = C_V \Delta T = \Delta U \tag{1.18}$$

A determinação de C_V em sólidos e líquidos é muito difícil, pois é necessário manter a amostra do material a volume constante, ou seja, deve-se impedir a dilatação da amostra com o aquecimento.

É de referir que as dimensões de uma capacidade calorífica molar e de uma capacidade calorífica mássica são, respectivamente,

$$[\text{energia}][\text{ temperatura}]^{-1}[\text{quantidade de substância}]^{-1}$$

e

$$[\text{energia}][\text{temperatura}]^{-1}[\text{massa}]^{-1}.$$

CAPÍTULO A.2
ENERGÉTICA DE REACÇÕES QUÍMICAS

2.1 – Entalpia em acção

Um dos mais importantes parâmetros energéticos para os químicos é a variação de entalpia que ocorre durante uma reacção química. A medição de entalpias de reacção pode ser efectuada utilizando instrumentos denominados calorímetros, dado que estes permitem avaliar a quantidade de energia calorífica absorvida ou libertada no decurso de uma reacção química. O calor envolvido na transformação ocorrida é avaliado através da consequente variação de temperatura provocada no sistema. Assim, a variação de temperatura provocada, ΔT, pode ser convertida na energia envolvida no processo, q, usando a capacidade calorífica, C_{cal}, do sistema calorimétrico.

A uma determinada temperatura, a variação de entalpia que ocorre quando um composto se forma a partir dos seus elementos, nos seus estados mais estáveis, denomina-se por **entalpia de formação** desse composto. Quando uma mole do composto se forma a partir dos seus elementos, e todas as espécies envolvidas estão nos seus estados padrão, à temperatura considerada, a variação de entalpia designa-se por **entalpia de formação molar padrão** e representa-se por $\Delta_f H^\circ_m$. As entalpias de formação podem apresentar valores positivos ou negativos, indicando que há, respectivamente, absorção ou libertação de energia quando ocorre a reacção em causa.

As relações entre as entalpias de formação, a uma dada temperatura, de duas espécies AB e AB_2, por exemplo, podem ser representadas através de um *diagrama de entalpias*, conforme o que está esquematizado na figura 2.1. Este tipo de diagramas pode também ser utilizado para apresentar relações de energia interna e outras funções.

Os valores das entalpias de formação de muitos compostos encontram-se disponíveis na literatura, em tabelas e base de dados, o que é extremamente útil para calcular variações de entalpia de reacções em que tais compostos estejam envolvidos. De facto, se considerarmos uma reacção genérica traduzida pala equação química descrita por (2.1),

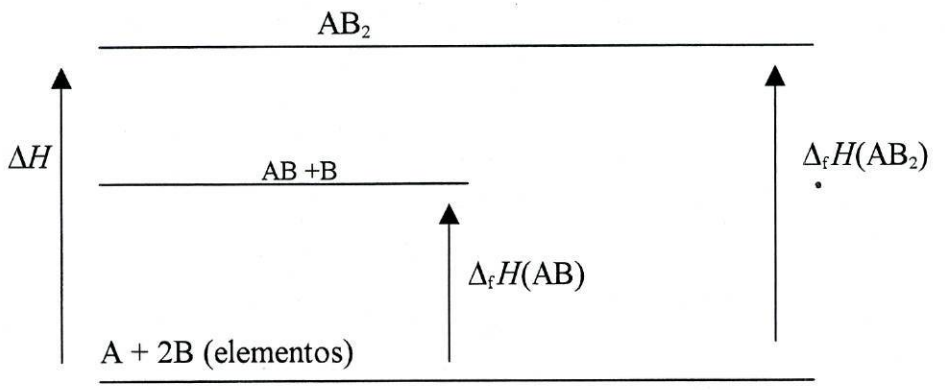


Fig.2.1 – Diagrama de entalpia, evidenciando as relações entre as entalpias de formação das espécies AB e AB_2.

$$a\,A + b\,B + \cdots \rightarrow m\,M + n\,N + \cdots \tag{2.1}$$

a entalpia de reacção é dada, de acordo com a Lei de Hess, uma evidência da PLT, pela relação (2.2):

$$\Delta_r H = \sum_z \nu_Z \, [\, \Delta_f H^\circ (Z)] \quad (p \text{ e } T \text{ constantes}) \tag{2.2}$$

Z = A, B, ...,, M, N,..:
ν_z = a, b, ..., m, n, ... (os coeficientes estequiométricos são afectados de sinais + e – conforme se referem a produtos ou reagentes, respectivamente)

Assim, numa dada reacção, a variação de entalpia padrão que a acompanha é dada vulgarmente sob a forma da diferença entre o somatório das entalpias de formação padrão dos produtos e o somatório das entalpias de formação padrão dos reagentes:

$$\Delta_r H^\circ_{\,(\text{reacção})} = \Sigma \nu_{\text{produtos}} \, \Delta_f H^\circ (\text{produtos}) - \Sigma \nu_{\text{reagentes}} \, \Delta_f H^\circ (\text{reagentes}) \tag{2.3}$$

Uma reacção pode teoricamente considerar-se a "soma" de várias reacções parcelares, que podem ser endotérmicas, exotérmicas, ou algumas endotérmicas e outras exotérmicas. Deve-se, portanto, ter em conta o sinal a atribuir ao valor da energia posta em jogo.

Como consequência do princípio de conservação da energia (ver 1.5), as variações de entalpia e de energia interna, relativas a um dado sistema reaccional, que evolui de um dado estado inicial para um outro estado final, são independentes do "percurso" seleccionado pelos reagentes e/ou produtos na passagem de um estado ao outro. A entalpia de reacção depende apenas do estado inicial e do estado final, não dependendo das etapas intercalares. Assim, para qualquer reacção que possa ser decomposta em duas ou mais etapas intermédias, a entalpia de reacção é dada pela soma das entalpias das reacções parcelares, o que constitui a aplicação da lei de Hess.

Se pudermos considerar uma dada reacção, cuja entalpia não pode ser determinada experimentalmente, como uma soma de várias reacções parcelares para cada uma das quais é possível medir experimentalmente os valores da entalpia daquela reacção, torna-se possível calcular a entalpia daquela reacção a partir das entalpias destas reacções parcelares.

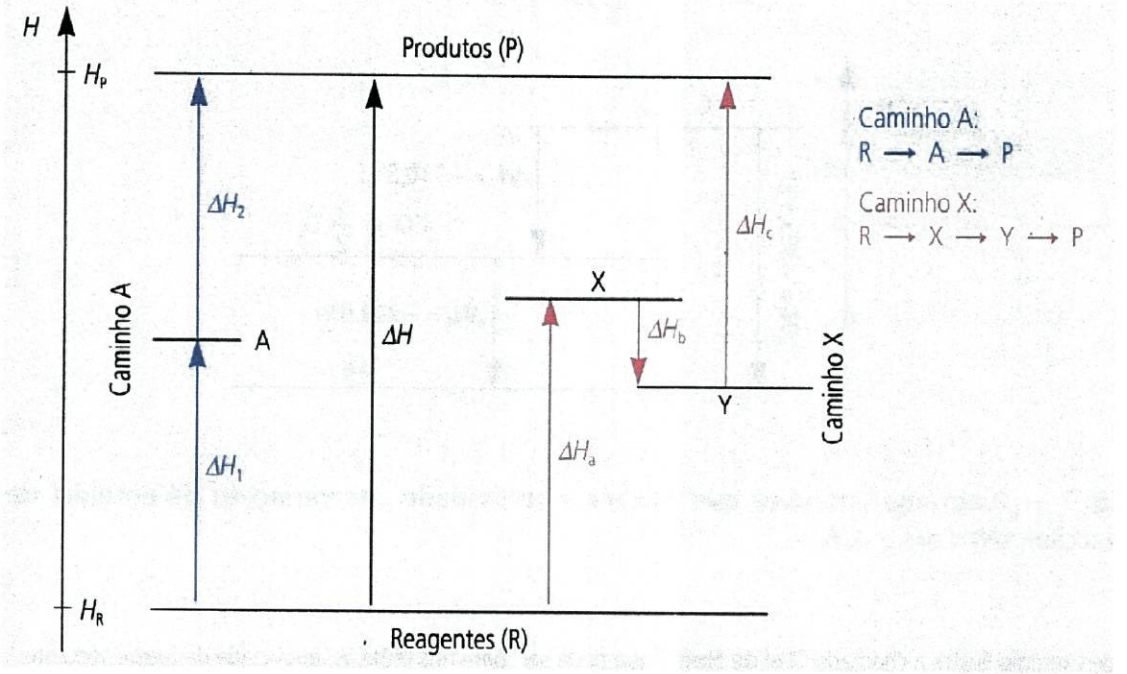


Fig.2.2 – A variação de entalpia da reacção R → P é independente do "caminho" seguido pela reacção.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 \text{ (caminho A)} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c \text{ (caminho X)} = H_P - H_R$$

É possível construir o diagrama de entalpias representado na figura 2.2 onde se representam dois caminhos distintos para transformar o sistema Reagentes → Produtos. Como à transformação de um dado estado noutro estado, bem definidos, corresponde sempre a mesma variação de entalpia, torna-se evidente, do referido diagrama, inferir o valor da entalpia de formação da reacção.

Uma mesma reacção global pode, pelo menos teoricamente, ser alcançada como resultado de várias etapas intermédias. Poder-se-ão imaginar processos alternativos. De qualquer modo, a entalpia da reacção será a mesma. O conhecimento da entalpia da reacção não esclarece sobre o mecanismo segundo o qual a reacção ocorre.

2.2 – Entalpias de reacção e ligação química

2.2.1 – Aspectos gerais

O estudo das variações de energia associadas às reacções químicas constitui um dos aspectos mais importantes em Química, tanto do ponto de vista fundamental, como de aplicação. Qualquer sistema químico não isolado, no decorrer de uma reacção química, pode receber calor ou ceder calor à sua vizinhança. De onde provém o calor que o sistema fornece ao exterior ou como fica armazenado, no sistema, o calor que este recebe do meio que o rodeia?

Durante a reacção química, processam-se rearranjos nos agregados de átomos e iões presentes no sistema reactivo, produzindo-se, assim, modificações nos seus arranjos estruturais. Tais alterações implicam rotura ou enfraquecimento de algumas ligações, o que absorve energia, e, por outro lado, formação de novas ligações, em que tem lugar uma libertação de energia. Consequentemente, a energia potencial interna do sistema, a sua energia química, sofre alterações.

Se as ligações nos reagentes são mais fracas que as ligações interatómicas ou interiónicas nos produtos (Fig.2.3), isso significa que o sistema reagente tem maior energia potencial que o sistema produto; a reacção é assim **exotérmica.**

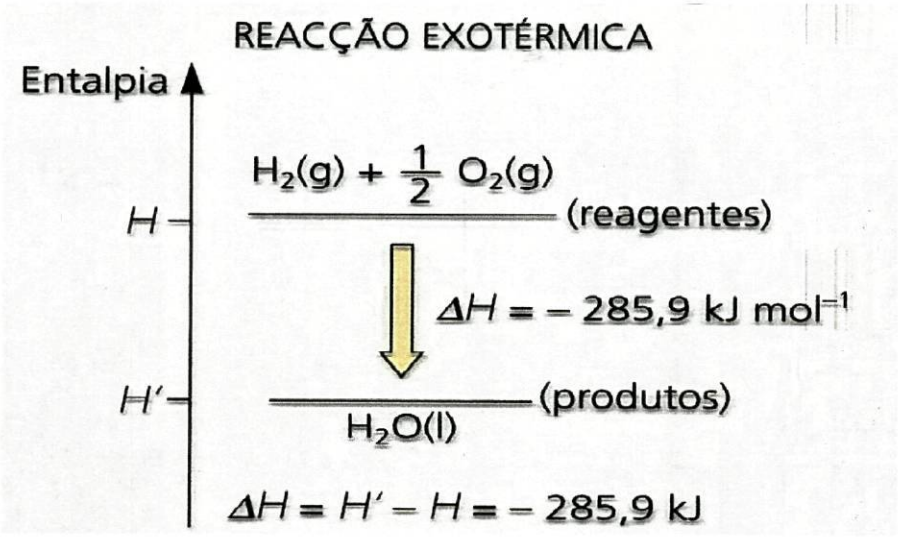


Fig.2.3. – Diagrama de energia para uma reacção exotérmica ($\Delta H < 0$)

Que sucede a esta energia química que existia nos reagentes e deixou de existir nos produtos?

Considere-se ainda o caso da reacção de combustão do hidrogénio no seio de oxigénio, com formação de água. Verifica-se que as rupturas conjuntas de uma ligação hidrogénio – hidrogénio e de uma ligação oxigénio – oxigénio necessitaram de menos energia que a libertada na formação de duas ligações hidrogénio – oxigénio. Globalmente, as ligações rompidas nos reagentes são, portanto, mais fracas do que as formadas nos produtos da reacção exotérmica.

Se o sistema está isolado, a energia libertada, fica no sistema sob a forma de energia térmica e a sua temperatura aumenta. Se o sistema não está isolado, pode ser transferida para o meio exterior. Uma reacção nestas condições também se designa por **exotérmica**.

Se as ligações nos reagentes são mais fortes que as ligações nos produtos (fig.2.4), o sistema, antes da reacção, tem "menos energia" que o sistema resultante da reacção. Esta reacção é, então, uma reacção **endotérmica.**

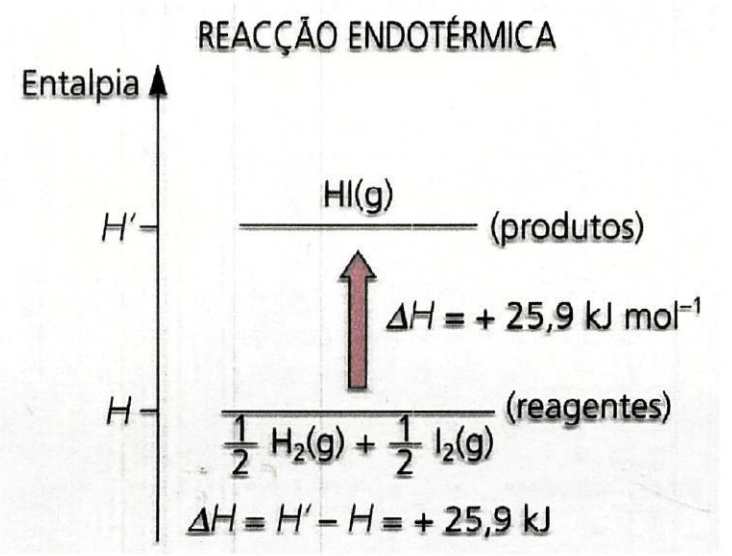


Fig.2.4 – Diagrama de energia para uma reacção endotérmica ($\Delta H > 0$)

De onde provém este acréscimo de energia química do sistema no decorrer de uma reacção química?

Considere-se, ainda, a formação do iodeto de hidrogénio a partir dos seus elementos constituintes, iodo e hidrogénio. Verifica-se que a ruptura de uma ligação iodo – iodo e a ruptura de outra ligação hidrogénio – hidrogénio requerem mais energia que aquela que se liberta na formação de uma ligação hidrogénio – iodo. As ligações nos reagentes são mais fortes que nos produtos e a reacção é endotérmica

Se o sistema está isolado, o aumento de energia potencial do sistema é conseguido à custa da energia térmica do mesmo sistema e este sofre, assim, uma diminuição de temperatura. Se o sistema não está isolado, a energia pode provir do meio exterior para o sistema. Uma reacção nestas condições diz-se **endotérmica**.

As variações de entalpia que acompanham as mudanças de estado físico são, em geral, de valor inferior às variações de entalpia que se verificam nos sistemas que são sede de reacções químicas. O facto é facilmente compreensível, pois, durante as mudanças de estado, são apenas afectadas ligações moleculares fracas (ligações de van der Waals fundamentalmente), enquanto que nas reacções químicas estão envolvidas ligações químicas fortes e de grande energia. Estando a entalpia de reacção relacionada deste modo com as energias das ligações rompidas e formadas, é possível utilizar as

variações de entalpia dos sistemas para avaliar comparativamente as energias de ligação.

2.2.2 – Energias de ligação química

No que se refere ao conceito de energia de ligação química é conveniente fazer a distinção entre diferentes termos, usados frequentemente de forma indiferente, embora correspondendo a distintos significados: «*energia de dissociação*», «*energia média de dissociação*», «*energia de ligação*» e «*contribuição de entalpia de ligação*».

Para uma molécula diatómica, o espectroscopista distingue entre a energia de dissociação D_e, medida a partir do mínimo da curva de energia potencial da molécula, e a energia de dissociação D_o, determinada a partir do nível de energia mais baixo da molécula. D_e e D_o diferem da *energia de ponto-zero da molécula*.

A quantidade espectroscópica D_o corresponde a ΔU°_o para o processo

$$AB\ (g, 0\ K) \rightarrow A\ (g, 0\ K) + B\ (g, 0\ K) \qquad (2.4)$$

em que todas as espécies estão nos seus estados fundamentais, à temperatura de zero absoluto, e é correctamente chamada «*energia de dissociação*». O termoquímico mede entalpias molares de formação padrão, $\Delta_f H^o_m$, geralmente a 298,15 K, o que para o processo traduzido por (2.5) permite calcular a.entalpia de dissociação (2.6)

$$AB\ (g, 298\ K) \rightarrow A\ (g, 298\ K) + B\ (g, 298\ K) \qquad (2.5)$$

$$\Delta_r H^\circ(298\ K) = \Delta_f H^\circ_m(A, g, 298\ K) + \Delta_f H^\circ_m(B, g, 298\ K) - \Delta_f H^\circ_m(AB, g, 298\ K) \qquad (2.6)$$

Assim, $\Delta_r H^\circ_m(298\ K)$ é a «*entalpia de dissociação da ligação*», diferindo normalmente de D_o e de D°_{298} em que

$$D^\circ_{298} = \Delta_r U^\circ_m(298\ K) = \Delta_r H^o_m(298\ K) - RT \qquad (2.7)$$

Para uma molécula poliatómica gasosa MX_n (em que X é um átomo), a «*entalpia de atomização*», $\Delta_{atom} H^\circ_m$, é dada por

$$\Delta_{atom} H^\circ_m = \Delta H^\circ_m(M, g) + n\,\Delta H^\circ_m(X, g) - \Delta H^\circ_m(MX_n, g) \qquad (2.8)$$

em que é seguida a convenção termoquímica de não especificar a temperatura de referência, 298,15 K. Nos casos em que as ligações (M – X) no composto MX_n são

estruturalmente equivalentes, $\Delta_{atom}H^{\circ}_{m}$ /n é uma medida da «*entalpia média de dissociação da ligação*», $\langle D \rangle$(M – X). Correspondentemente, a partir da «*energia de atomização*»

$$\Delta_{atom}U^{\circ}_{m} = \Delta_{atom}H^{\circ}_{m} - nRT \qquad (2.9)$$

a quantidade $\Delta_{atom}U^{\circ}_{m}$ /n mede a «*energia média de dissociação da ligação*», que é igual a $\langle D \rangle$(M – X) – RT.

Para uma molécula poliatómica, MR_n, em que R é um radical, a «*entalpia da reacção de dissociação*» descrita por

$$MR_n\,(g) \rightarrow M\,(g) + n\,R\,(g) \qquad (2.10)$$

pode ser calculada pela expressão (3.11)

$$\Delta_{disso}H^{\circ}_{m} = \Delta_{f}H^{\circ}_{m}\,(M, g) + n\,\Delta_{f}H^{\circ}_{m}\,(R, g) - \Delta_{f}H^{\circ}_{m}\,(MR_n, g) \qquad (2.11)$$

em que a quantidade $\Delta_{disso}H^{\circ}_{m}$ /n pode ser correctamente designada por «*entalpia média de dissociação da ligação*», simbolizada por $\langle D \rangle$(M – R). É uma quantidade mensurável desde que a entalpia molar de formação padrão do radical R seja conhecida. As entalpias de dissociação são de especial relevância em estudos de reactividade; por exemplo, numa decomposição térmica é muito provável que o passo inicial seja a ruptura da ligação que na molécula tenha uma menor entalpia de dissociação. As entalpias de dissociação incluem a energia de reorganização do radical (energia associada com a diferença de estruturas do radical, quando ligado e quando livre) e, portanto, por si só não fornecem uma informação muito correcta da força da ligação química.

Quando $\Delta_{f}H^{\circ}_{m}$ (R, g) não é conhecida, é ainda possível calcular $\Delta_{atom}H^{\circ}_{m}$ e «distribuir» esta quantidade entre as ligações que constituem a molécula MR_n. Os valores obtidos desta maneira têm sido chamados «*energias de ligação*», «*termos de energia de ligação*» e, mais recentemente, «*contribuições de entalpia de ligação*». Esta última designação é preferível, sendo simbolizada por $\langle E \rangle$ (M – X) para distinguir da *entalpia média de dissociação da ligação*, $\langle D \rangle$ (M – R). É importante frisar que os valores de $\langle E \rangle$ (M – X) dependem das hipóteses usadas para distribuir $\Delta_{atom}H^{\circ}_{m}$ pelas diferentes ligações existentes em MR_n.

2.3 – A calorimetria como técnica experimental adequada ao estudo da energética das reacções químicas

2.3.1– Introdução

Os **calorímetros** constituem uma grande família de instrumentos científicos utilizados na medição da energia envolvida numa mudança de estado de um determinado sistema. A palavra calorímetro deriva das palavras latina "calori" ("calor") e grega "métron" ("medir"), sendo usada para designar um instrumento utilizado na medição do calor envolvido numa mudança de estado de um sistema. Tal pode envolver, por exemplo, uma variação de temperatura, de pressão, de volume, de composição química ou de qualquer outra propriedade do sistema associada com trocas de calor.

O termo calorímetro é, na prática, vulgarmente usado com dois significados distintos. Assim, no sentido lato, é usado para descrever um equipamento calorimétrico completo, enquanto que, no sentido restrito, é usado para indicar uma parte do aparelho em que é avaliada a variação de energia inerente ao processo em causa. Neste último caso é frequente falar-se de "calorímetro propriamente dito" ou "vaso calorimétrico".

É ainda de notar que, em experiências calorimétricas, é necessário proceder à medição de grandezas físicas, tais como temperatura, massa, energia, etc.

Um calorímetro pode medir uma quantidade de energia envolvida num dado processo, de uma forma directa ou indirecta, respectivamente por comparação com uma quantidade de energia eléctrica conhecida ou por comparação com outras propriedades conhecidas da matéria. A medição directa envolve usualmente a "adição", por efeito de Joule, de uma quantidade conhecida de energia eléctrica, uma vez que esta pode ser medida com maior precisão e exactidão que outras formas de energia. A não disponibilidade de equipamentos adequados para tal procedimento, leva a que o uso de medições de energia eléctrica seja frequentemente evitado, utilizando-se, como alternativa, uma propriedade térmica de uma substância que já tenha sido previamente medida; como exemplo deste modo de proceder, pode indicar-se a "calibração" de um calorímetro com uma substância "padrão".

Os calorímetros são, assim, instrumentos científicos essencialmente destinados a medir variações de energia em sistemas onde a temperatura tem um papel relevante. São

instrumentos que se caracterizam pela sua "universalidade", ou seja, pela sua larga possibilidade de utilização nos mais diferentes casos, pois os processos físicos, químicos ou biológicos ocorrem trocando energia com as respectivas vizinhanças. A importância dos calorímetros na Termodinâmica Química é evidentemente fundamental, sendo muitas vezes considerados como os "instrumentos da Primeira Lei".

Os calorímetros em sentido lato, de um modo geral, são constituídos por três partes essenciais: (1) – *célula ou vaso calorimétrico*, local onde decorre o processo em estudo, (2) – *vizinhança*, a parte restante do sistema calorimétrico que envolve o vaso calorimétrico, e (3) – a *parede*, superfície que separa o vaso calorimétrico da vizinhança.

A energia calorífica envolvida no processo em estudo não pode ser medida directamente, mas apenas de forma indirecta, através dos seus efeitos. Consequentemente, uma característica comum aos instrumentos de "medição de calor" (calorímetro) é que devem fornecer uma medida quantitativa das variações das grandezas que são resultado de permutas de calor.

Em calorimetria, há um pequeno número de propriedades termodinâmicas que se relacionam directamente com a quantidade de calor medida experimentalmente. A propriedade mais simples é a energia interna do sistema, U, que depende apenas do estado desse sistema. Sendo a energia interna uma função de estado, a sua variação entre dois estados, ΔU, é independente do "caminho" seguido pelo sistema para passar de um a outro estado.

As medições calorimétricas, constituindo determinações directas ou indirectas de quantidades de calor envolvidas num processo, podem efectuar-se em condições experimentais diversas, sendo as mais vulgares as condições de volume constante ou de pressão constante. Nestas determinações, se não existirem transições de fase, o calor envolvido no processo em estudo reflecte-se, geralmente, numa variação de temperatura, ΔT.

A situação mais frequente em estudos calorimétricos é aquela em que a experiência decorre a pressão aproximadamente constante, e a amostra executa trabalho elástico sobre a vizinhança, pelo que o calor envolvido não corresponde à variação de energia interna, ΔU. Nesse caso, a quantidade de calor, q, corresponde à variação de uma outra quantidade termodinâmica, a entalpia, H.

2.3.2 – Alguns métodos calorimétricos

As propriedades físicas da amostra e a respectiva propriedade térmica a ser medida têm usualmente uma considerável influência na escolha do método e desenho calorimétrico. As gamas de temperatura e pressões envolvidas nas medições são importantes, bem como a quantidade de amostra disponível.

Seguidamente, descrevem-se genericamente quatro tipos de calorímetros, classificados de acordo com o seu modo de operação, que não sendo o único critério de classificação, é o mais comum e mais adequado para indicação do princípio de medição de calor. É de realçar que, os modos de operação dos calorímetros são definidos relativamente a um estado de funcionamento ideal. Assim, na prática, as designações *isotérmico* e *adiabático* não são usadas em perfeito acordo com os conceitos termodinâmicos, na medida em que as condições termodinâmicas requeridas não são rigorosamente satisfeitas. Na prática calorimétrica seria mais correcto utilizar os termos *quasi-isotérmico* e *quasi-adiabático*. Este facto não deve ser esquecido quando é feita a interpretação dos valores obtidos com esses calorímetros.

Como foi dito anteriormente, é costume fazer a distinção, em termos funcionais, entre "vizinhanças" e "calorímetro propriamente dito", muito embora os instrumentos de medição de temperatura, o material de isolamento, os agitadores ou outros componentes do calorímetro possam pertencer parcialmente a ambas as partes. Os modos de operação dependem das transferências de calor que possam ter lugar entre o calorímetro propriamente dito e as suas vizinhanças. Por sua vez, as vizinhanças devem ser devidamente isoladas do exterior, para que este não lhes provoque perturbações térmicas que se reflictam significativamente na sua relação com o calorímetro propriamente dito.

Na figura 2.5 está representado esquematicamente um calorímetro, em que se designam por T_V e T_S, respectivamente, a temperatura das "vizinhanças" (V) e a temperatura do "calorímetro propriamente dito" (S).

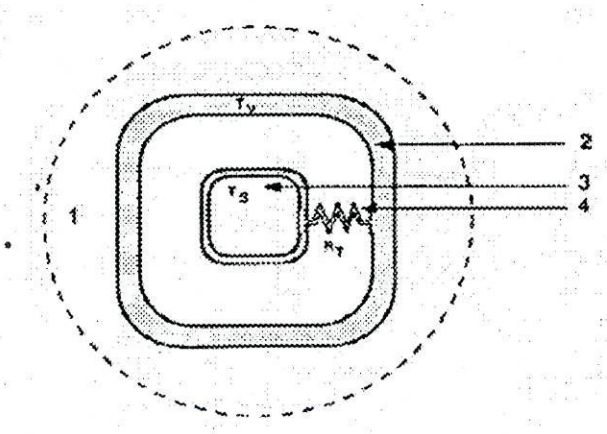


Fig. 2.5 – Representação esquemática de um sistema calorimétrico.
1 – Exterior; 2 – Vizinhança (V); 3 – Calorímetro propriamente dito (S);
4 – Resistência térmica (R_T)

2.3.2.1 – Calorímetros isotérmicos

Calorímetros isotérmicos, como o próprio nome indica, são aqueles em que idealmente não há variação da temperatura durante a experiência. O termo isotérmico, neste caso, impõe uniformidade e constância da temperatura em todo o calorímetro, ao longo do tempo.

Num calorímetro com funcionamento isotérmico ideal, o calorímetro propriamente dito e a vizinhança mantêm-se, ao longo do tempo, à mesma temperatura ($T_V = T_S$ = constante), sendo a resistência térmica à transferência de calor entre os dois meios (R_T) inexistente e a capacidade calorífica da vizinhança infinita. Na prática, como tal funcionamento é inatingível, tenta-se uma aproximação ao comportamento ideal, reduzindo a resistência térmica – que tem de ser necessariamente muito baixa – e compensando os efeitos térmicos provocados pelo desenrolar da experiência calorimétrica.

2.3.2.2 – Calorímetros isoperibol

Um calorímetro isoperibol é aquele em que a temperatura das vizinhanças é mantida constante (T_V = constante), independentemente da temperatura do calorímetro propriamente dito (T_S), embora se tente que as diferenças de temperatura não sejam

elevadas. As vizinhanças têm uma capacidade calorífica muito elevada e a resistência térmica (R_T) entre estas e o vaso calorimétrico, em que se dá o processo físico ou químico em estudo, é bem estabelecida. Consequentemente, as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e as vizinhanças existem deliberadamente e, a quantidade de calor permutado entre aqueles dois meios é conhecida e proporcional à diferença das respectivas temperaturas.

2.3.2.3 – Calorímetros adiabáticos

Um calorímetro adiabático é aquele em que, não há trocas de calor com a vizinhança, pelo que qualquer calor envolvido numa transformação ocorrendo no calorímetro, origina uma variação de temperatura do mesmo.

O termo adiabático é, assim, usado com um sentido de certo modo lato, pois na prática não há calorímetros verdadeiramente adiabáticos. Para se conseguir uma aproximação de adiabaticidade "perfeita", a redução das transferências de calor, entre o calorímetro propriamente dito e as suas vizinhanças, pode ser conseguida criando uma forte resistência térmica entre aqueles dois meios (o calorímetro deve ter o melhor isolamento possível) ou controlando, ao longo do tempo (t), a temperatura das vizinhanças, de tal maneira que ela seja sempre igual à do calorímetro ($T_V(t) = T_S(t)$). Tais condições contribuem para que as fugas térmicas tendam para zero.

2.3.2.4 – Calorímetros de varrimento de temperatura

Neste tipo de calorímetros, a temperatura no sistema calorimétrico ou a temperatura na vizinhança podem variar, de forma linear e programada, ao longo do tempo.

Se o calor é fornecido às vizinhanças, o sistema calorimétrico pode seguir esta variação de temperatura, desde que as trocas de calor se dêem através de uma resistência térmica bem definida. Então, a temperatura da vizinhança (T_V) varia ao longo do tempo (t) de acordo com

$$T_V(t) = T_{VO} + \alpha t$$

sendo T_{VO} a temperatura inicial das vizinhanças e α a velocidade de aquecimento.

O calorímetro montado e utilizado neste trabalho é um modelo muito simplificado correntemente designado por *calorímetro de chama*, embora em termos de constituição e funcionamento não corresponda à classe de calorímetros, em rigor, assim designados, dado que estes se destinam ao estudo de propriedades de gases (determinação de energias de combustão de gases). A montagem do calorímetro aqui usado, no estudo de reacções de combustão de alguns álcoois, visou dificultar trocas de calor com a vizinhança (neste modelo rudimentar, a vizinhança é a sala em que o aparelho está instalado), pelo que qualquer calor envolvido numa transformação ocorrendo no calorímetro, origina uma variação de temperatura do mesmo. Idealmente o calorímetro deveria ser do tipo adiabático, mas como se verá no capítulo 3 tal não é rigorosamente conseguido.

CAPÍTULO A.3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Generalidades

A entalpia de formação padrão de um composto pode ser determinada experimentalmente através do estudo termoquímico de uma reacção, envolvendo o composto, desde que as entalpias de formação padrão de todas as outras espécies envolvidas na reacção sejam conhecidas. A referida reacção deve ser "completa" e ocorrer sem reacções laterais, originando produtos bem definidos.

A reacção de combustão no seio do oxigénio, obedecendo aos requisitos anteriores, é a mais apropriada para o estudo de compostos orgânicos contendo C, H e O. Assim, a combustão de compostos orgânicos de fórmula geral $C_aH_bO_c$, originando dióxido de carbono e água, pode ser traduzida pela equação química geral (3.1):

$$C_aH_bO_c\,(l) + (a+b/4-c/2)\,O_2\,(g) \rightarrow a\,CO_2\,(g) + b/2\,H_2O\,(l) \qquad (3.1)$$

A variação de entalpia associada à reacção descrita por (3.1) é vulgarmente designada por *entalpia de combustão molar padrão*, à temperatura de referência *T*. Isto significa que tal parâmetro se refere à variação de entalpia da reacção em que todos os reagentes e produtos estão nos seus *estados padrão*, à temperatura considerada. O estado padrão, no caso de sólidos e líquidos, é definido como a forma física mais estável da substância à pressão de 10^5 Pa. No caso da combustão do etanol, o estado padrão à temperatura de referência de 298 K (25 °C) é o estado líquido. A entalpia de reacção molar padrão é indicada por $\Delta_c H^\circ_m$.

3.2 – Descrição do sistema calorimétrico

O "calorímetro de chama", usado neste trabalho, está representado esquematicamente na figura (3.1) e apresentam-se fotografias do mesmo em anexo

(anexo 7), tendo sido planeado e montado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

É constituído essencialmente por um vaso de vidro cilíndrico, com um volume interno aproximado de 0,740 dm^3, dispondo de uma tampa de perspex, adaptável à sua parte superior, e de uma espécie de câmara (campânula) na sua base, onde se irão desenvolver as várias reacções.

À campânula está adaptado o extremo de um tubo de cobre, enrolado em serpentina e que atravessa o interior do vaso calorimétrico até à tampa, constituindo um permutador de calor. A tampa possui um orifício, através do qual se escapam os gases resultantes da reacção de combustão (a parte final da serpentina fica fora da tampa, aproximadamente 5 cm), e outro orifício por onde se introduz o sensor de temperatura, sensor que se ajusta perfeitamente à tampa. Na tampa existe, adaptado interiormente, um pequeno motor eléctrico a que se encontra ligado um agitador de pás, constituindo, assim, um sistema mecânico de agitação.

Na câmara de combustão é introduzida uma lamparina de vidro, dispondo de um adaptador metálico para passagem de uma torcida de algodão; uma das extremidades desta é, assim, mergulhada no álcool previamente colocado no interior da lamparina, enquanto a outra fica na parte exterior para ser incendiada. A lamparina possui uma tampa de vidro. Na parte superior da câmara de combustão existe um orifício onde se adapta uma rolha de borracha perfurada, por onde se adapta um dos extremos da serpentina. A serpentina ajusta-se perfeitamente à referida rolha. O outro extremo da serpentina encontra-se também ligado a um sistema de vácuo de modo a assegurar um fluxo contínuo de ar (há um orifício para entrada de ar na base da campânula), durante a combustão, e permitir o escape dos produtos da combustão. O vaso calorimétrico está revestido com um sistema isolador, constituído por corticite revestida exteriormente por teflon. A zona da câmara de combustão possui uma janela neste revestimento, através da qual é possível verificar a evolução da reacção durante a experiência. O vaso calorimétrico encaixa na base metálica, bem como o revestimento isolador, tornando o isolamento inferior bastante eficaz. A tampa ajusta-se perfeitamente ao vaso calorimétrico e ao revestimento para que o isolamento na parte superior seja também o mais eficaz possível.

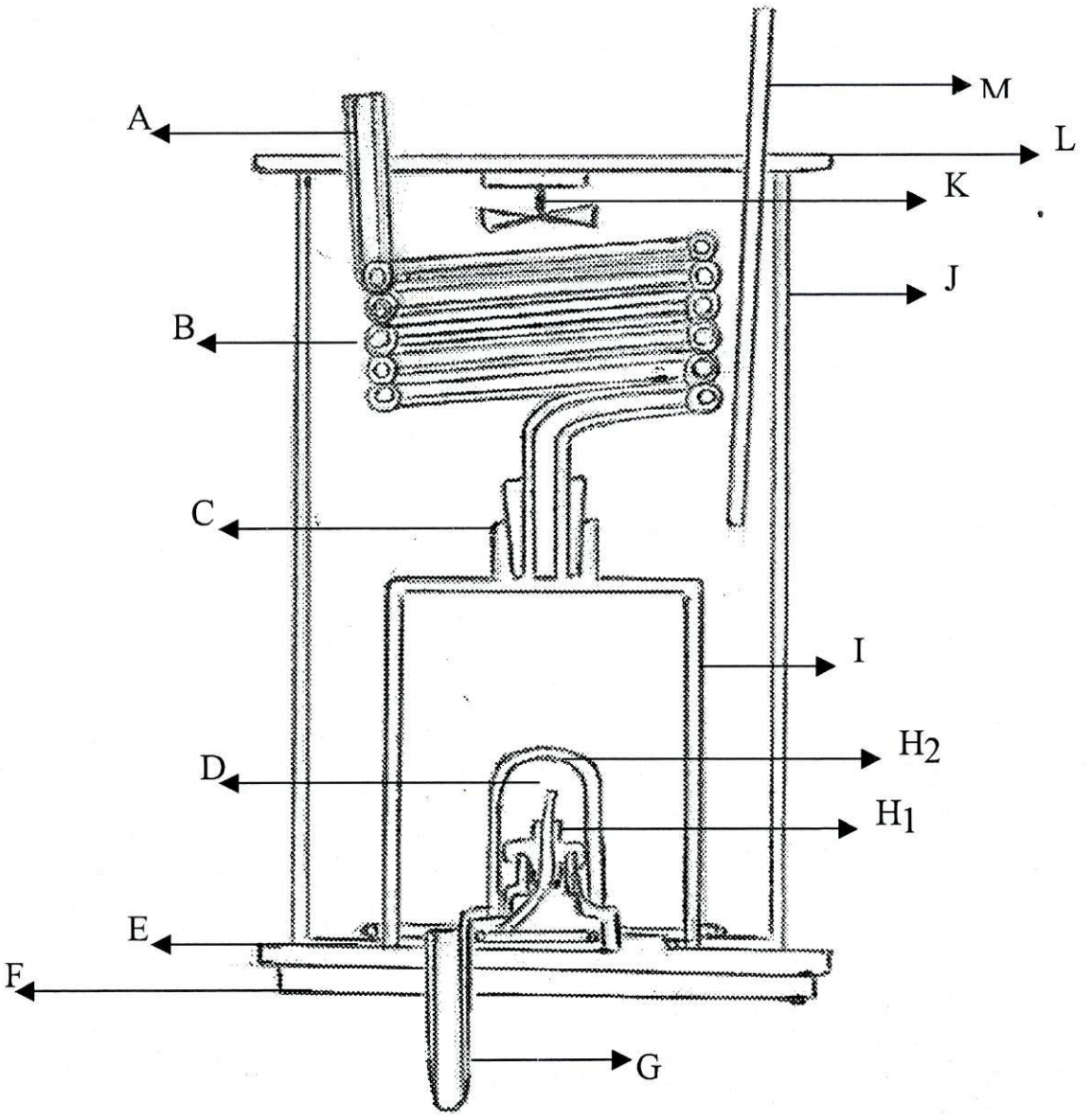


Fig.3.1 – Sistema calorimétrico

Legenda: A – Ligação a vácuo; B – Permutador de calor; C – Adaptador de borracha;
D – Torcida de algodão; E – Plataforma isolante; F – Suporte metálico;
G – Tubo para entrada de ar; H_1 – Lamparina; H_2 – Tampa da lamparina;
I – Campânula; J – Vaso calorimétrico; K – Agitador mecânico;
L – Tampa do calorímetro; M – Sensor de temperatura

A base metálica dispõe de uma haste, também metálica, que permite adaptá-la a um suporte universal, para que o sistema calorimétrico fique suspenso durante os ensaios experimentais.

A medição da temperatura da água contida no vaso calorimétrico é efectuada utilizando um termómetro digital (marca Delta – Ohm HD – 9117 K), multifuncional a microprocessador para sondas com sensores de platina. Neste termómetro a sonda é uma resistência de platina de100 Ω (100 Ω Platinium RTD), com uma sensibilidade de ± 0,1 °C. O sistema está interfaciado a um computador onde se faz a aquisição dos valores de temperatura registados.

3.3 – Registo de temperaturas

O registo de temperaturas pode ser efectuado por dois processos:

1° - Por leitura directa no visor acoplado ao termómetro com registo manual do operador (nas tabelas, em 3.7, dará origem a ΔT visual);

2° - O sensor está interfaciado a um computador que permite o registo dos valores de temperatura, de 10 em 10 segundos, usando o programa Labtermo 2000♦, (nas tabelas, em 3.7, originará ΔT_{ad} informático).

A determinação da variação da temperatura no sistema calorimétrico, durante uma reacção de combustão, pode ser avaliada, de uma forma aproximada, medindo os valores de temperatura no início da experiência de combustão, T'_i, e no final da mesma, T'_f, (dois valores lidos directamente). Contudo, neste caso não são tidos em conta, factores que actuam durante a reacção propriamente dita, interferindo ou contribuindo termicamente para a variação de temperatura. Quer isto significar que, num procedimento deste tipo, a variação de temperatura não corresponde exclusivamente à reacção em causa, mas é influenciada, por exemplo, pelo calor resultante da agitação ou trocas de calor com o exterior (fugas térmicas).

No sentido de eliminar estes efeitos térmicos, no cálculo de variação de temperatura referente à combustão de um dado composto, é conveniente seguir a evolução da temperatura do sistema, não apenas durante o período de reacção, mas antes e após este. Neste sentido, num ensaio referente à combustão, podem ser considerados três períodos fundamentais em que é registada a temperatura do sistema calorimétrico:

♦L.M.B.F. Santos, departamento de Química, F.C.U.P., 2000

a) Período inicial – registos efectuados antes do início da reacção.

b) Período principal – registos efectuados no decurso da reacção propriamente dita.

c) Período final – registos efectuados após ter terminado a reacção de combustão.

O estudo dos períodos a) e c), em que não decorre a reacção, permite considerar correcções à variação de temperatura observada no período b) ($T'_f - T'_i$, sendo T'_f e T'_i, respectivamente as temperaturas final e inicial do período principal, conforme indicado na figura 3.2), que eliminam efeitos térmicos que não são resultantes da reacção propriamente dita.

Nesta última forma de procedimento, a utilização do sensor interfaciado ao computador permite uma visualização da evolução da temperatura no ecrã, que evidencia a forma como evolui a temperatura do sistema durante o ensaio experimental.

3.4 – Procedimento experimental

Num ensaio para realização de uma experiência de combustão de um álcool, começou-se por colocar o vaso calorimétrico descrito em 3.2 no respectivo suporte, encheu-se com água destilada (em cada um dos ensaios utilizou-se um volume de 600 cm^3 de água destilada), adaptou-se-lhe a tampa com o agitador e, finalmente, colocou-se o sensor termométrico.

Entretanto, preparou-se a lamparina com o álcool cuja combustão se pretende efectuar. Para isso, introduziu-se numa lamparina, previamente lavada e seca, uma quantidade de álcool suficiente para a encher, adaptando-se de seguida o suporte com a torcida, usando uma pinça e/ou uma agulha. Procedeu-se, ainda, ao ajuste das condições de queima, para o que se acendeu o pavio e regulou o seu tamanho de forma a obter uma chama de 5 a 10 mm de altura; a chama foi, então, apagada, colocando a tampa na lamparina. O conjunto constituído pela lamparina, contendo o álcool, adaptador com torcida e a tampa foi, então, pesado numa balança analítica (Mettler Toledo, AG 245, sensibilidade 10^{-4} g), registando-se o valor m_1.

De seguida, a lamparina foi colocada no centro do suporte metálico dentro da câmara que se localiza na parte inferior do vaso calorimétrico. Ligou-se o sistema de vácuo e deu-se início à agitação da água no vaso calorimétrico. Seguidamente, iniciou-

se o registo de temperaturas, em intervalos de 10 em 10 segundos durante aproximadamente 3 minutos. Com cuidado procede-se à remoção da tampa da lamparina e acende-se o pavio, subindo imediatamente o suporte metálico até encostar ao vaso calorimétrico. Deixa-se ocorrer a reacção até que a temperatura do vaso calorimétrico aumente cerca de 10 K. Extingue-se a chama, colocando a tampa na lamparina, e mantém-se a agitação até a temperatura atingir um valor máximo que se regista como final do período principal. Prolonga-se o ensaio durante cerca de 3 minutos, fazendo registos de temperatura de 10 em 10 segundos. Desmonta-se o sistema e pesa-se o conjunto lamparina + tampa (m_2). De modo análogo ao procedimento efectuado, realizam-se ensaios com os diferentes tipos de álcoois, atendendo sempre às regras de segurança indispensáveis ao manuseamento das diferentes amostras.

3.5 – Calibração

Uma experiência calorimétrica, realizada a pressão constante, tem como objectivo a determinação da diferença entalpia entre dois estados bem definidos, um estado inicial e um estado final. Um estado fica completamente definido se a pressão, a temperatura e a composição de cada fase presente são conhecidas. Um estado assim definido tem uma entalpia, H, que não varia com a sua situação no tempo e no espaço.

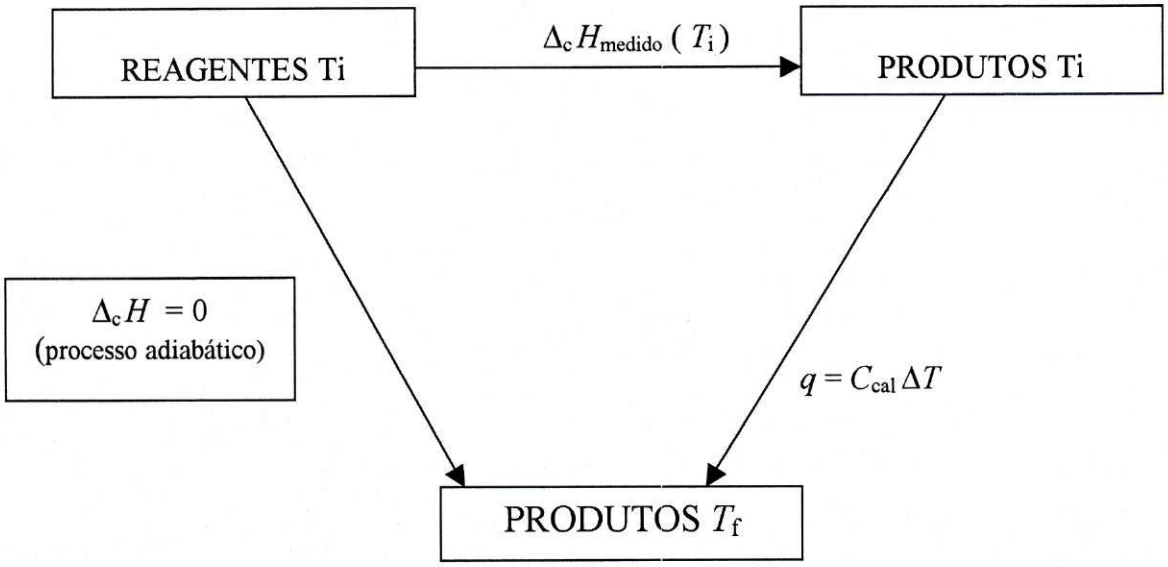
Se uma dada reacção tem lugar num vaso totalmente isolado do exterior (calorímetro adiabático), todo o calor gerado ou consumido pela reacção vai traduzir-se numa variação de temperatura do calorímetro e seus conteúdos, de uma temperatura inicial, T_i, a uma temperatura final, T_f.

Conhecendo a energia, q, que é necessário fornecer ao sistema para provocar uma variação de temperatura, ΔT, pode-se calcular a energia calorífica que provoca a variação de uma unidade de temperatura no sistema calorimétrico. Esta energia absorvida pelo sistema calorimétrico, para fazer variar de uma unidade a sua temperatura, é característica do sistema e designa-se por capacidade calorífica (equivalente energético), C_{cal}, do sistema calorimétrico e pode ser calculada utilizando a expressão (3.2):

$$C_{cal} = q / \Delta T \qquad (3.2)$$

O valor da capacidade calorífica do sistema foi determinada experimentalmente, queimando uma determinada massa de etanol, cuja entalpia de combustão molar, $\Delta_c H^\circ_m$, a 298K, é conhecida e tem o valor de – 1367,6 kJ mol^{-1}[♦♦]. Assim, o valor de C_{cal} determina-se em ensaios de calibração com etanol, calculando a energia fornecida ao sistema calorimétrico, q, por uma dada quantidade de etanol queimado e determinando a variação de temperatura produzida, ΔT. Assim, sendo n a quantidade de substância de etanol que reagiu no processo de combustão, pode estabelecer-se a equação (3.3), que relaciona a energia em jogo com a variação de temperatura produzida.

$$q = \Delta_c H^\circ_m \text{ (etanol) x n (etanol)} = C_{cal}\,\Delta T \qquad (3.3)$$



Sendo as condições experimentais durante os ensaios de combustão para estudo do metanol, do 1-propanol e do 1-butanol semelhantes às do ensaio de calibração com etanol, os possíveis erros na determinação das entalpias de combustão serão idênticos aos obtidos no ensaio de calibração, sendo assim minimizados. Consequentemente, tendo determinado previamente C_{cal}, a medição de uma variação de temperatura, ΔT, provocada pela combustão de um dado álcool, permite convertê-la na correspondente energia de combustão do álcool em causa.

$$q = -\Delta_c H_{medido} = \Delta_c H^\circ_m \text{ (álcool) x n(álcool)} \qquad (3.4)$$

[♦♦] J.D.Cox e G. Pilcher,"*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*", Academic Press Inc., Londres, 1970.

3.6 – Fundamento do cálculo

3.6.1 – Cálculo de ΔT_{ad}

A variação de temperatura observada, num calorímetro a funcionar em perfeitas condições de adiabaticidade, deve-se exclusivamente à quantidade de energia libertada ou absorvida pelo processo em estudo, admitindo desprezável o calor de agitação da água contida no calorímetro. Assim, define-se variação de "temperatura adiabática", ΔT_{ad}, como sendo a variação de temperatura que seria verificada no vaso calorimétrico se o processo em estudo ocorresse em condições perfeitamente adiabáticas e na ausência de calor de agitação.

Na figura 3.2 encontra-se representado um esquema que traduz a variação da temperatura em função do tempo numa experiência de combustão. Como se referiu em 3.3, de um modo geral podem ser considerados três períodos distintos:

Um **período inicial** (a) e um **período final** (c), onde a variação de temperatura é unicamente devida à transferência de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança e ao calor de agitação; o **período principal** (b) onde a variação de temperatura, $T'_f - T'_i$, é devida ao processo em estudo, à transferência de calor entre o vaso calorimétrico e a vizinhança e ao calor de agitação.

As variações de temperatura com o tempo, nos intervalos (a) e (c) considerados, são praticamente lineares e, da sua extrapolação para o tempo médio do período principal (tempo para o qual as áreas sombreadas se igualam), é possível determinar a variação de temperatura corrigida para a reacção, $\Delta T_{ad} = T_f - T_i$. Seria razoável admitir que uma curva do tipo – AIFC – descrevesse o processo em causa, desde que a reacção e consequente variação de temperatura ocorressem instantaneamente no ponto médio do período principal, B. Neste caso não haveria permuta de calor com a vizinhança nem calor de agitação, podendo a elevação de temperatura corrigida ($T_f - T_i$) ser tomada como se obteria se o processo ocorresse adiabaticamente, à temperatura do ponto B.

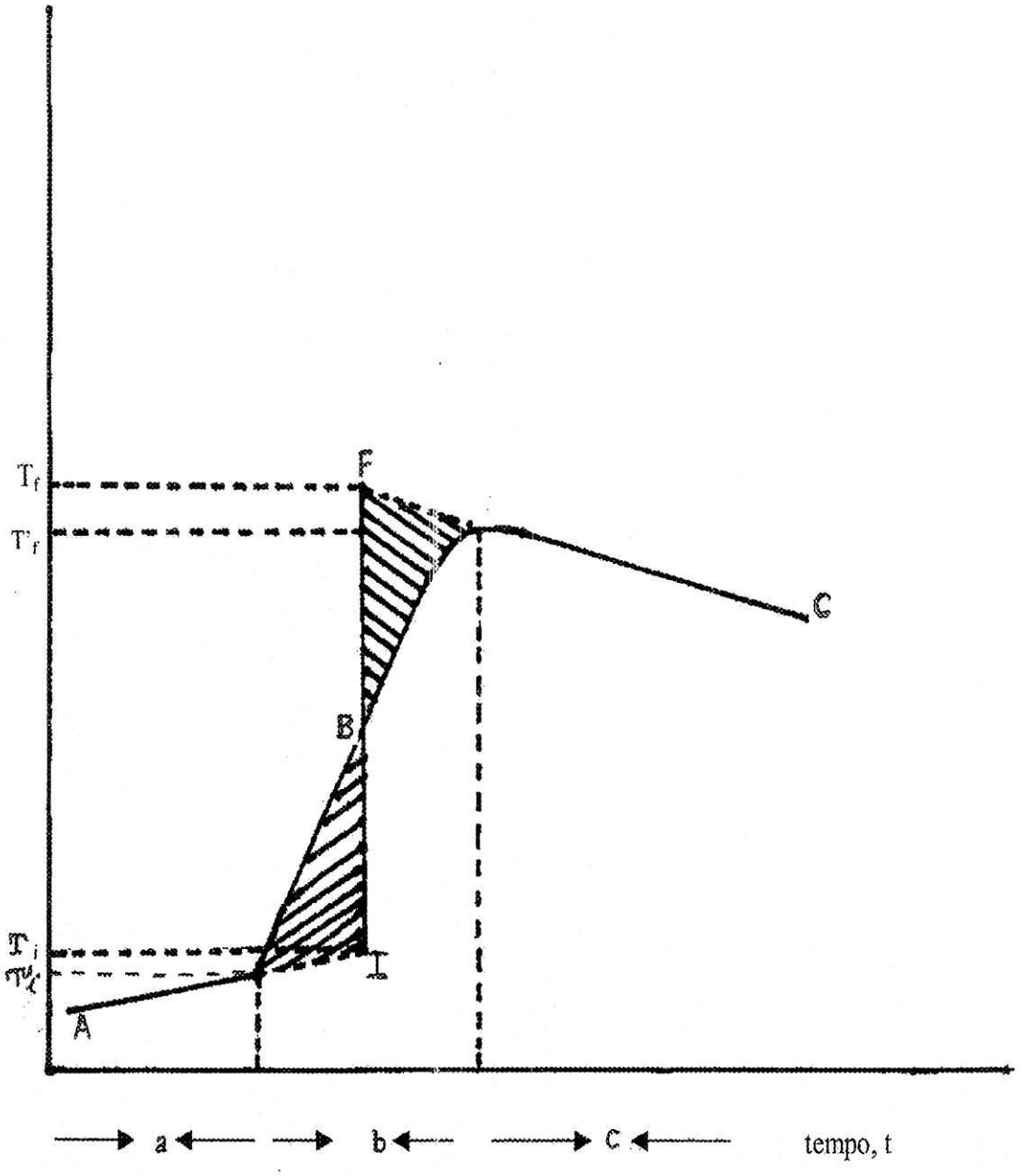


Fig. 3.2 – Variação da temperatura em função do tempo.

3.6.2 – Cálculo da entalpia molar de combustão padrão

À temperatura de referência escolhida, em geral 298,15 K, o valor da variação da entalpia molar para a reacção de combustão padrão, isto é, com reagentes e produtos nos respectivos estados padrão, é calculada utilizando a expressão (3.5), em que C_{cal} é o equivalente energético do sistema calorimétrico; ΔT_{ad} é a variação de temperatura, em condições adiabáticas, provocada pela queima do respectivo álcool; m é a massa de álcool queimado e M é a massa molar do álcool.

$$\Delta_c H^\circ_{m(\text{álcool})} = C_{cal} \times \Delta T_{ad} \; / \; [\, m(\text{álcool}) \,/\, M\,(\text{álcool})] \qquad (3.5)$$

3.6.3 – Cálculo da entalpia molar de formação padrão

A reacção de combustão para um álcool de fórmula geral $C_nH_{2n+1}OH$ pode ser traduzida pela equação química (3.6):

$$C_nH_{2n+1}OH\ (l) + 3n/2\ O_2\ (g) \rightarrow\ n\ CO_2\ (g) + (n+1)\ H_2O\ (l) \qquad (3.6)$$

a que corresponde a entalpia molar de combustão padrão, $\Delta_cH^\circ_m$(álcool).

Com base no valor de $\Delta_cH^\circ_m$ (álcool) e nos valores das entalpias molares de formação padrão dos produtos de combustão,

$\Delta_fH^\circ_m\ (CO_2, g) = -\ (393{,}51 \pm 0{,}13)\ kJ\ mol^{-1}$[♦♦]

$\Delta_fH^\circ_m\ (H_2O, l) = -\ (285{,}830 \pm 0{,}042)\ kJ\ mol^{-1}$[♦♦],

obtém-se o valor da entalpia molar de formação padrão do composto, usando a expressão:

$$\Delta_fH^\circ_m\ [\ C_nH_{2n+1}OH, l\ ] = n\ \Delta_fH^\circ_m\ (CO_2,g) + (n+1)\ \Delta_fH^\circ_m\ (H_2O,l) - \Delta_cH^\circ_m \qquad (3.7)$$

3.6.4 – Cálculo do intervalo de incerteza

O desvio padrão,σ, de n determinações independentes, x_i, da energia de combustão de um álcool, é dado por (3.8) em que $\bar{x}$ é a média aritmética dos resultados obtidos, x_i.

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} \qquad (3.8)$$

♦♦J.D. Cox e G. Pilcher, "*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*", Academic Press Inc., Londres, 1970.

3.7 – Resultados

3.7.1 – Determinação da capacidade calorífica do calorímetro

A capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal} , foi determinada, neste trabalho, a partir da combustão de etanol (Merck, p.a., 99,8%).

Os resultados de uma série de quatro ensaios de optimização de condições experimentais e seis ensaios efectivos de calibração são apresentados nas tabelas 3.1e 3.2., em que:

- Δm (álcool) representa a diferença entre a massa de álcool contida na lamparina antes da combustão (m_1) e a massa de álcool contida na lamparina após a combustão (m_2) ;
- T_m – é a temperatura média do período principal da experiência;
- ΔT_{ad} (informático) = $T_f - T_i$ (ver 3.3);
- ΔT (visual) = $T'_f - T'_i$ (ver 3.3);
- C_{cal} (visual) – é a capacidade calorífica do calorímetro calculada com base em ΔT (visual);
- C_{cal} (informático) – é a capacidade calorífica do calorímetro calculada com base em ΔT_{ad} (informático).

e os restantes símbolos têm os significados já anteriormente referidos.

Os valores registados na tabela 3.2 conduziram ao cálculo dos seguintes resultados para a capacidade calorífica do calorímetro, C_{cal},

$$C_{cal} = 2{,}87 \pm 0{,}06 \text{ kJ / K (visual)}$$

$$C_{cal} = 2{,}64 \pm 0{,}05 \text{ kJ / K (informático)}$$

TABELA 3.1 – Ensaios para optimização das condições experimentais

Massa molar do etanol = 46,07 g mol^{-1}

ENSAIO	1	2	3	4
Δm (etanol) / g	1,0614	1,0846	1,1001	1,0814
n (etanol) / mol	0,02304	0,02354	0,02388	0,02347
ΔT / K (visual)	10,3	10,8	10,6	10,4
C_{cal} / kJ K^{-1} (visual)	3,06	2,98	3,07	3,08

TABELA 3.2 – Capacidade calorífica do calorímetro

Massa molar do etanol = 46,07 g mol^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6
Δm (etanol)/g	0,9875	1,0323	1,0217	1,0177	0,9046	1,0220
n (etanol)/mol	0,02143	0,02241	0,02218	0,02209	0.01964	0,02218
ΔT / K (*visual*)	10,6	10,6	10,4	10,4	9,3	10,7
ΔT_{ad} / K (*informático*)	11,5	11,5	11,4	11,5	10,0	11,4
C_{cal}/ kJ K^{-1} (*visual*)	2,77	2,89	2,92	2,90	2,89	2,84
C_{cal} / kJ K^{-1} (*informático*)	2,55	2,66	2,66	2,63	2,68	2,66
T_m / K	301,2	301,8	300,8	301,2	300,8	301,4

3.7.2 – Determinação das entalpias de combustão dos álcoois

3.7.2.1 – Metanol

O metanol usado nos diversos ensaios nas experiências era Pronalab, p.a., 99,8%.Os resultados experimentais obtidos estão contidos na tabela 3.3, em que os símbolos têm o significado referido anteriormente (3.7.1)

TABELA 3.3 – Determinação da entalpia de combustão do metanol

Massa molar do metanol = 32,04 g mol^{-1}

Ensaio	1	2	3	4	5	6
Δm (metanol) / g	1,3331	1,3714	1,3813	1,3560	1,3381	1,3384
n (metanol) / mol	0,04161	0,04280	0,04311	0,04232	0,04176	0,04177
ΔT / K (*visual*)	10,4	10,4	10,5	10,5	10,3	10,5
ΔT_{ad} / K (*informático)*	11,4	11,7	11,8	11,5	11,4	11,5
$-\Delta_c H°_m$ / kJ mol^{-1} (*visual*)	717,3	697,4	699,0	712,1	707,9	721,4
$-\Delta_c H°_m$ / kJ mol^{-1} (*informático*)	723,3	721,7	722,6	717,4	720,7	726,8
T_m / K	301,6	302,0	301,8	302,0	301,4	301,2

$\Delta_c H°_m$ (metanol) *informático* = - 722,1 ± 3,1 kJ mol^{-1}

$\Delta_c H°_m$ (metanol) *visual* = - 709,2 ± 9,7 kJ mol^{-1}

3.7.2.2 – 1-Propanol

O álcool 1-propanol utilizado na experiência foi uma amostra Merck, p.a.

Os valores experimentais constam na tabela 3.4.

TABELA 3.4 – Determinação da entalpia de combustão do 1-propanol

Massa molar do 1-propanol = 60,10 g mol^{-1}

Ensaios	1	2	3	4	5
Δm (propanol) / g	0,9096	0,8830	0,8697	0,8626	0,9247
n (propanol) / mol	0,01513	0,01469	0,01447	0,01435	0,01539
ΔT / K (*visual*)	10,5	10,2	10,4	10,3	11,2
ΔT_{ad} / K (*informático*)	11,5	11,2	11,0	10,9	11,7
$-\Delta_c H°_m$ / kJ mol^{-1} (*visual*)	1992	1993	2063	2060	2089
$-\Delta_c H°_m$ / kJ mol^{-1} (*informático*)	2007	2013	2007	2005	2007
T_m / K	301,6	302,0	302,2	302,0	302,6

$\Delta_c H°_m$ (1 - propanol) *informático* = - 2008 ± 3 kJ mol^{-1}

$\Delta_c H°_m$ (1 - propanol) *visual* = - 2039 ± 44 kJ mol^{-1}

3.7.2.3 – 1-Butanol

O álcool 1-butanol utilizado foi uma amostra Merck, p.a.

TABELA 3.5 – Determinação da entalpia de combustão do 1-butanol

Massa molar do n-butanol = 74,12 g mol^{-1}

Ensaios	1	2	3	4	5
Δm (butanol) /g	0,8197	0,8430	0,8804	0,8644	0,8254
n (butanol)/mol	0,01106	0,01137	0,01188	0,01166	0,01114
ΔT / K (*visual*)	10,5	10,2	10,4	10,3	10,4
ΔT_{ad} / K (*informático*)	11,1	11,4	. 11,9	11,7	11,2
$-\Delta_c H^\circ_m$ /kJ mol^{-1} (*visual*)	2725	2575	2512	2535	2679
$-\Delta_c H^\circ_m$ / kJ mol^{-1} (*informático*)	2650	2647	2644	2649	2654
T_m / K	302,4	302,6	303,4	304,0	303,6

$\Delta_c H^\circ_m$ (1 -butanol) *informático* = - 2649 ± 4 kJ mol^{-1}

$\Delta_c H^\circ_m$ (1 -butanol) *visual* = - 2605 ± 93 kJ mol^{-1}

3.7.2.4 – Comparação com os valores da literatura

A partir da equação 3.7, utilizando os valores das entalpias de formação molares padrão dos produtos da combustão e os dos álcoois em estudo, descritos na literatura, obtém-se o valor das entalpias de combustão molares padrão dos referidos álcoois.

Os valores de entalpias de combustão obtidos experimentalmente, no decurso deste trabalho, e os correspondentes valores calculados a partir de dados tabelados constam na tabela 3.6.

TABELA 3.6 – Comparação dos valores das entalpias molares de formação padrão e das entalpias molares de combustão padrão para diversos álcoois

Álcool	$\Delta_f H°_m$ / kJmol^{-1}	$\Delta_c H°_m$ / kJmol^{-1} (calculado)	$\Delta_c H°_m$ / kJmol^{-1} (experimental) (visual)	$\Delta_c H°_m$ / kJmol^{-1} (experimental) (informático)
Metanol	- 239,45± 0,17[♦♦]	- 725,7 ± 0,4	- 709 ± 10	- 722 ± 3
1-propanol	- 303,38 ± 1,26[♦♦]	- 2020,5 ± 1,8	- 2039 ± 44	- 2008 ± 3
1-butanol	- 327,57 ± 0,54[♦♦]	- 2675,6 ± 1,3	- 2605 ± 93	- 2649 ± 4

[♦♦] J.D.Cox e G.Pilcher, "*Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*", Academic Press Inc., Londres, 1970.

3.7.2.5 - Análise de resultados

A partir dos dados constantes na tabela 3.6, elaborou-se a representação gráfica da função $\Delta_c H^\circ_m$ (álcool) = **f (n)**, sendo n o número de átomos de carbono da cadeia carbonada nos álcoois considerados. Tal função apresenta uma variação linear do tipo (3.9) em que A é a ordenada na origem e k o declive.

$$\Delta_c H = A + k\,n \qquad (3.9)$$

O valor do declive pode ser calculado pela equação (3.10)

$$k = \Delta_c H\,(C_{n+1}H_{2n+3}OH) - \Delta_c H\,(C_nH_{2n+1}OH) / [\,(n+1) - n] \qquad (3.10)$$

Considerando que, de acordo com 3.7, se verificam as relações (3.11) e (3.12), o cálculo do declive pode ser efectuado com base na equação (3.13)

$$\Delta_c H(C_{n+1}H_{2n+3}OH,l)=(n+2)\Delta H^\circ_f(H_2O,l)+(n+1)\Delta H^\circ_f(CO_2,g)-\Delta H^\circ_f\,(C_{n+1}H_{2n+3}OH) \qquad (3.11)$$

$$\Delta_c H(C_nH_{2n+1}OH,l)= (n+1)\,\Delta H^\circ_f(H_2O,l) + n\,\Delta H^\circ_f\,(CO_2,g - \Delta H^\circ_f\,(C_{n+1}H_{2n+1}OH) \qquad (3.12)$$

$$k = \Delta H^\circ_f(H_2O,l)+ \Delta H^\circ_f\,(CO_2,g) - [\Delta H^\circ_f\,(C_{n+1}H_{2n+3}OH) - \Delta H^\circ_f(C_{n+1}H_{2n+1}OH)] \qquad (3.13)$$

Pela representação gráfica verifica-se que há aumento da energia libertada, (aumento, em módulo, dos valores das entalpias de combustão) com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia alifática do álcool, o que se explica com base no número de ligações entre os átomos, que se formam e que se rompem. Assim, pela análise das equações químicas – 3.11, 3.12 e 3.13 – verifica-se que se n aumenta, o número de moléculas de CO_2 (g) e H_2O (l) que se formam também aumenta, e consequentemente há mais energia a ser libertada. É evidente que se rompe um maior número de ligações C-C, C-H, para além de O-H, só que a energia que está associada à sua dissociação é inferior à de formação de C-O ou O-H, resultando um saldo negativo (libertação de energia).

A experiência foi realizada à temperatura ambiente, a qual não se mantém constante no decurso do procedimento experimental. Contudo, os valores de $\Delta_c H$ obtidos são próximos dos obtidos por cálculo a 298 K, sendo os erros relativos apresentados na tabela 3.7 (erro relativo = |valor calculado – valor experimental| / valor calculado, expresso em percentagem).

Tabela 3.7 – Erro relativo expresso em percentagem

Álcool	Erro relativo visual (%)	Erro relativo informático (%)
Metanol	2	0,5
1-propanol	1	0,6
1-butanol	3	1,0

3.7.2.5 - Análise dos gráficos

A leitura dos gráficos (figuras 3.3; 3.4; 3.5) evidencia uma relação linear entre os módulos dos valores das entalpias molares de combustão dos álcoois primários e o número de átomos de carbono da respectiva cadeia. Verifica-se que os valores obtidos através de ΔT_{ad} são mais precisos e exactos do que os valores obtidos através de ΔT, quando comparados com os valores calculados com base em dados da literatura. Isto significa que as correcções para condições de adiabaticidade, introduzidas no cálculo pelo uso do programa Labtermo 2000, para o cálculo da variação de temperatura são efectivas e significativas.

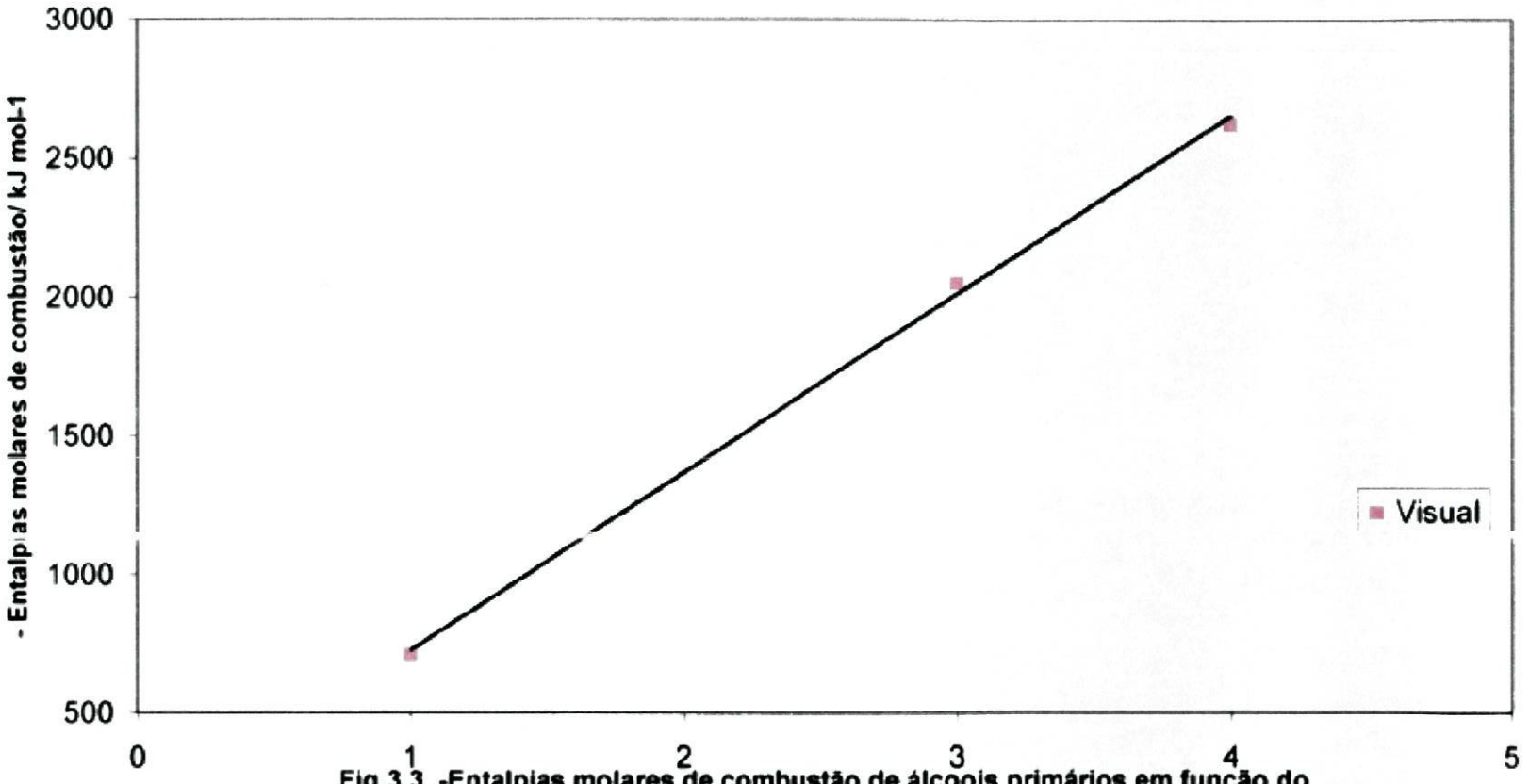


Fig 3.3. -Entalpias molares de combustão de álcoois primários em função do número, n, de átomos de carbono da cadeia carbonada

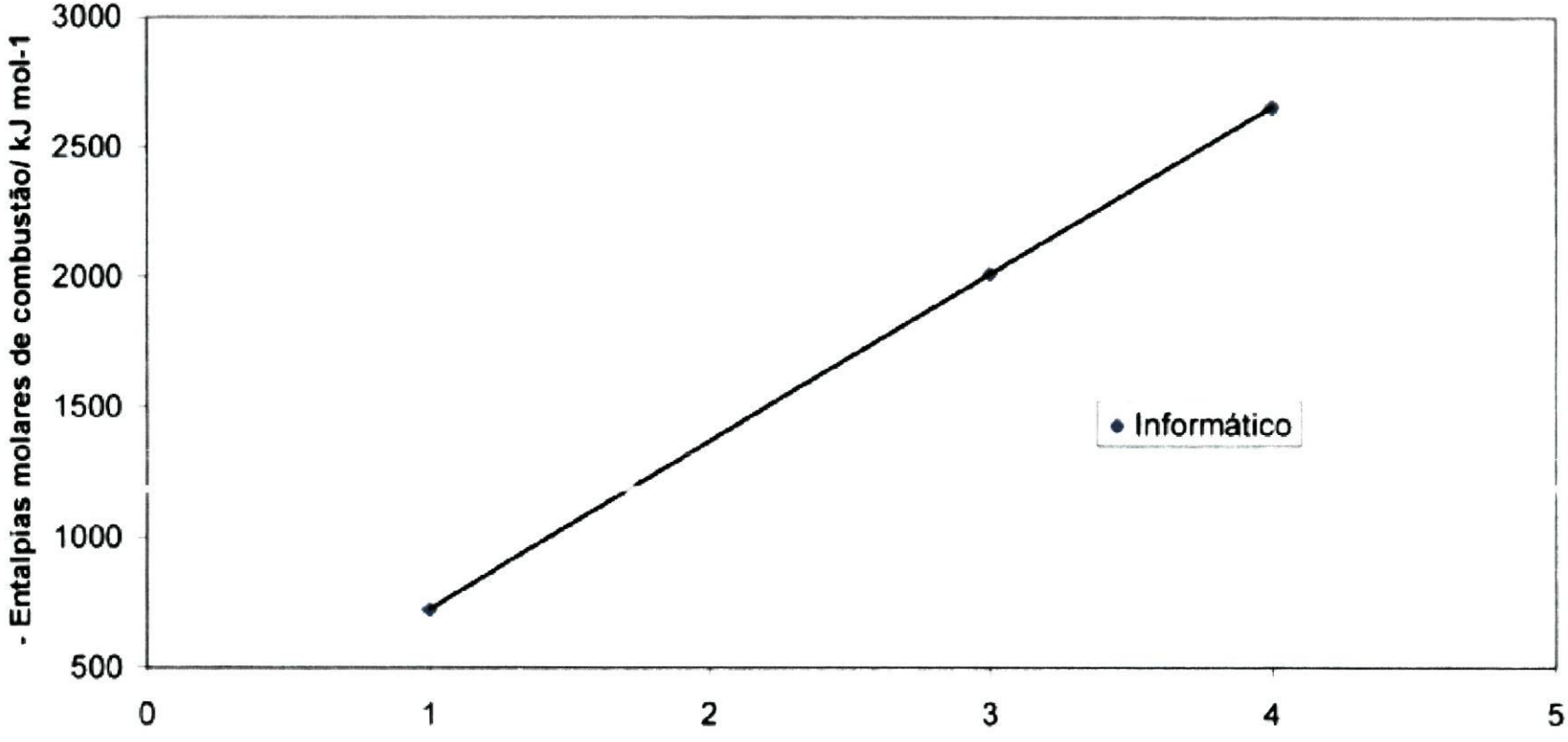


Fig. 3.4 - Entalpias molares de combustão de álcoois primários em função do número, n, de átomos de carbono da cadeia carbonada

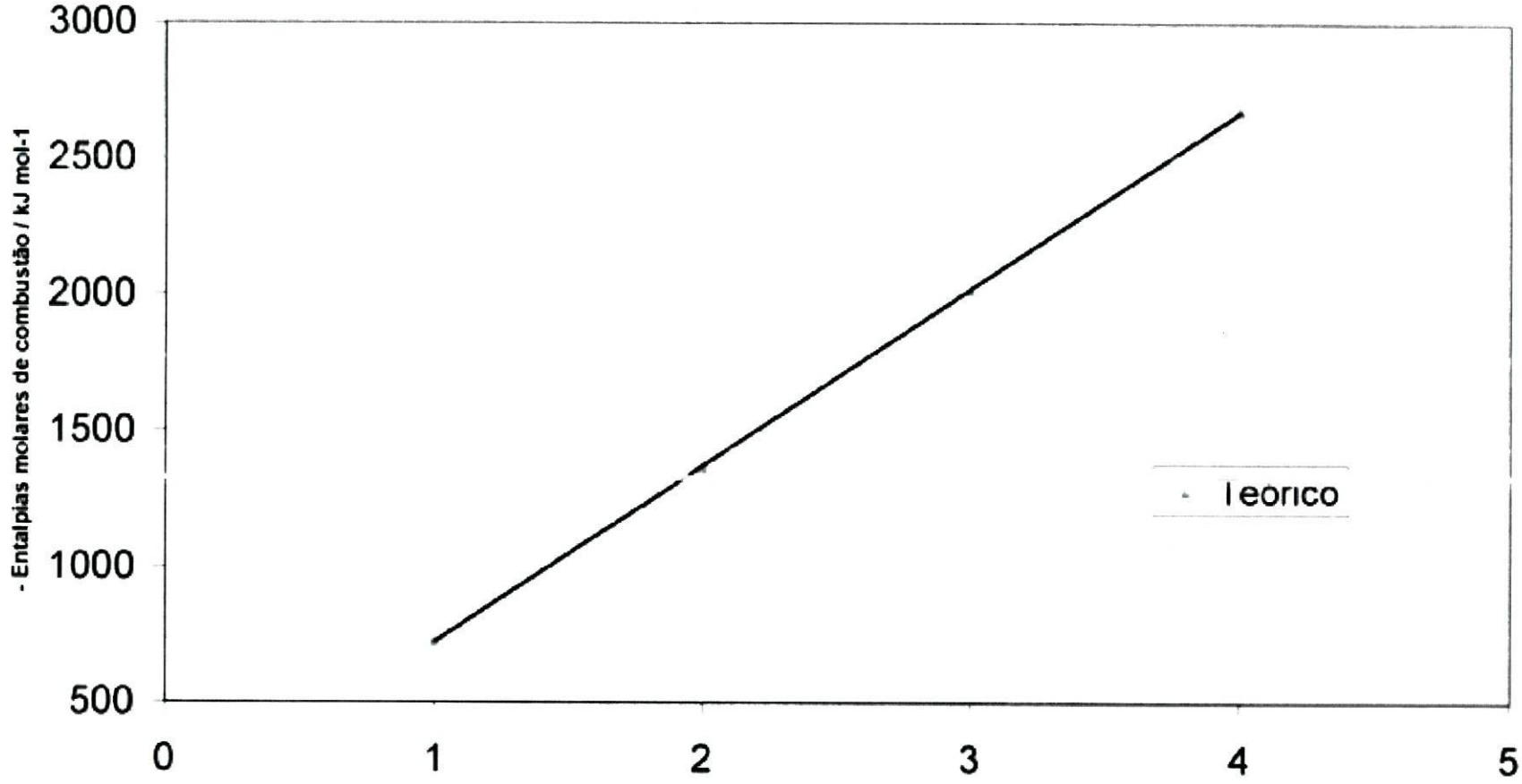


Fig 3.5. - Entalpias molares de combustão de álcoois primários em função do número, n, de átomos de carbono da cadeia carbonada

3.7.2.7- Crítica aos dois métodos utilizados

Os dois métodos utilizados para a leitura de temperaturas conduziram a valores experimentais que se adequam aos objectivos do trabalho. O método em que se faz o cálculo da variação de temperatura, corrigindo-a para condições de adiabaticidade, é um método mais preciso, exacto e eficaz que o método em que se faz o cálculo a partir da leitura directa das temperaturas, sem qualquer correcção. Isto é evidenciado quando se faz uma sobreposição dos gráficos, verificando-se aqui uma sobreposição efectiva entre os valores obtidos com correcção para condições de adiabaticidade e os valores obtidos a partir dos valores da literatura. Os valores obtidos, usando correcção para condições de adiabaticidade, ajustam-se perfeitamente à linha de tendência traçada a partir dos valores teóricos, enquanto que os valores obtidos, utilizando o outro processo mais simplista, não se ajustam tão perfeitamente à referida linha. Além disso, no caso particular de se ter utilizado o programa Labtermo 2000, este ao permitir um registo automático de temperaturas, em intervalos de tempo iguais, teve a vantagem de disponibilizar o operador para o mesmo poder acompanhar, melhor o desenrolar da experiência, visualizando no tempo a evolução da mesma.

3.7.2.8 - Conclusão

Os objectivos previstos no capítulo 1 foram integralmente conseguidos, pois os valores experimentais obtidos, pelos dois métodos de cálculo, conduziram a valores muito próximos dos valores tabelados na literatura. Isto significa que o método calorimétrico utilizado é eficaz e adequado aos objectivos que se pretendiam atingir.

Os valores obtidos experimentalmente são próximos dos valores tabelados a 25 °C, pelo que o método calorimétrico utilizado experimentalmente foi bem sucedido e é aplicável a determinações de entalpias de combustão molares padrão de álcoois. As diferenças observadas devem-se entre outros factores ao facto de as temperaturas médias, a que as experiências foram realizadas, serem superiores a 25 °C, ao sistema não ser perfeitamente adiabático e a inevitáveis incorrecções cometidos pelo experimentador.

PARTE B

CAPÍTULO B.1

METODOLOGIA

1.1 - Objectivos

Esta parte do trabalho tem por objectivo:

♦ Testar a aplicabilidade do sistema calorimétrico, desenvolvido na parte A, a alunos do 12° ano de escolaridade, na disciplina de Química, avaliando a sua utilidade no ensino/aprendizagem de entalpias de reacção versus energias de ligação.

1.2 – Amostra

Doze alunos, com idades compreendidas entre os dezasseis e os dezanove anos, constituintes do primeiro turno, da turma 12° – 1A (1° agrupamento), da disciplina de Química, da Escola Secundária de Paredes, no ano lectivo de 1999/2000, distribuídos por três grupos de quatro alunos cada. Os grupos não foram formados especialmente para este estudo, mas consideraram-se os grupos que já existiam e que tinham sido formados no início do ano lectivo. A formação de grupos de trabalho ocorreu nessa altura, e foram os alunos que escolheram os colegas com quem queriam trabalhar. Tem sido seguida esta metodologia na escola, procurando-se que os alunos se sintam confortáveis dentro do grupo. O aproveitamento escolar dos alunos, bem como as idades dos alunos apresentam-se no quadro 1.1.

O aproveitamento baseou-se na avaliação obtida pelos alunos na disciplina de Química no final do período lectivo anterior à realização deste estudo (2° Período), realizado numa escala de zero a vinte, utilizando-se as seguintes equivalências: Muito Bom a ser atribuído a alunos que obtiveram classificação entre 17 e 20, Bom para os que obtiveram classificação entre catorze e dezasseis, Suficiente para os alunos que obtiveram classificações no intervalo de dez a treze e Insuficiente para os alunos que obtiveram classificações inferiores a dez.

Quadro 1.1 – Caracterização da amostra.

Grupo	Nº de ordem do aluno	Idade	Aproveitamento
I	A_2	17	Bom
	A_3	19	Suficiente
	A_6	16	Bom
	A_{12}	17	Bom
II	A_1	17	Bom
	A_4	17	Muito Bom
	A_9	18	Muito Bom
	A_{11}	17	Muito Bom
III	A_5	17	Suficiente
	A_7	18	Insuficiente
	A_8	17	Suficiente
	A_{10}	17	Suficiente

O segundo turno, da turma, era também constituído por doze alunos e seguiu uma metodologia de ensino de acordo com as sugestões metodológicas, contidas no programa de Química do 12º – ano do Departamento do Ensino Secundário.

1.3 – Conteúdos programáticos

No actual sistema de ensino português, o estudo das Reacções Químicas e Calor é iniciado no 8º ano de escolaridade, na unidade temática 2 – "Substâncias químicas: o que são e o que se faz com elas" (Anexo 6) sendo a esse nível feita a verificação da existência de transformações químicas exotérmicas e endotérmicas e as variações de temperatura são relacionadas com os movimentos corpusculares.

No 9º ano o programa (anexo 6) indica que o calor deve ser considerado como medida da energia transferida espontaneamente de um sistema a temperatura mais elevada para um sistema a temperatura mais baixa (processo térmico) até se atingir o equilíbrio térmico. Indica também que deve calcular-se a quantidade de energia

transferida para um corpo por aquecimento, a partir dos valores da capacidade térmica mássica do material, da massa deste e da variação de temperatura ocorrida.

A estes objectivos estão associados os seguintes conteúdos:

* *Equilíbrio térmico.*
* *Temperatura. Termómetros.*
* *Escala Celsius.*
* *Calor.*
* *Cálculos de energia transferida usando* $Q = m\ C\ \Delta T$.
* *Capacidade térmica mássica.*

No 11° ano o programa (anexo 6) propõe uma revisão dos conceitos de reacções endotérmicas e exotérmicas através da realização de duas actividades experimentais simples:

I – Reacção de dissolução do cloreto de amónio em água.

II – Reacção do óxido de cálcio com a água.

Faz-se a abordagem do balanço da energia libertada/absorvida numa reacção química (calor de reacção) utilizando tabelas de energias de ligação.

O estudo da Energia em Reacções Químicas é retomado no 12° ano, na unidade temática 5 – "Energia e Entropia em Reacções Químicas". O programa da disciplina (Anexo 6) propõe:

1 - Na consideração de calores de reacção em termos molares, deverá retomar-se e desenvolver-se o uso da expressão $Q = m\ C\ \Delta\ T$ já prevista no programa de 11° ano.

2 - A interpretação de calores de reacção em termos de energias de ligação não é, a este nível, desenvolvida em termos quantitativos.

3 - A aplicação da lei de Hess deve resumir-se a exemplos relativamente simples.

Neste estudo foram seleccionados conteúdos do 12° ano, juntamente com conteúdos do 11° ano por terem sido considerados pré-requisitos à aprendizagem específica do 12° ano.

1.4 – Estratégia de ensino

1.4.1 – Princípios Orientadores do Programa

Consultando as Orientações de Gestão do Programa para a disciplina de Química do 12° ano (Anexo 6) são apresentadas as seguintes orientações metodológicas:

- *O breve estudo feito no 11° ano sobre calores de reacção é agora retomado, definindo-se o calor de reacção em termos molares.*
- *Justificar qualitativamente a diferença (quando exista) entre calor de reacção a volume constante com calor de reacção a pressão constante.*
- *Reconhecer as relações de aditividade – Lei de Hess – numa abordagem casuística. Só no ensino superior se racionalizará esta regularidade em termos de funções de estado.*

Não é sugerida qualquer estratégia de aproximação concreta ao tema.

1.4.2 – Estratégia escolhida para este estudo

A delineação duma estratégia para a leccionação dos conteúdos teve, essencialmente, em consideração os seguintes aspectos:

- *ter em consideração os objectivos do programa;*
- *promover a realização de trabalho laboratorial;*
- *envolver os alunos em trabalho de grupo;*
- *ter em consideração as concepções alternativas identificadas na literatura acerca deste tema.*

Tratando-se de um tema envolvendo Química Reaccional a utilização de trabalho laboratorial assente na realização e estudo de reacções químicas surge como uma opção natural. A relevância do trabalho laboratorial é reconhecida pelos autores do Programa de Química do 12° ano em vigor ao incluí-lo em diversos tópicos e definindo processos de avaliação do trabalho laboratorial (Anexo 6).

No caso presente Energia em Reacções Químicas, não está prevista, a realização de qualquer actividade laboratorial.

As actividades laboratoriais têm a potencialidade de, entre outros aspectos, permitir motivar os alunos, reforçar a aprendizagem de conhecimento conceptual e

de competências laboratoriais e promover o desenvolvimento de atitudes científicas (Hodson, 1993).

A realização de trabalho laboratorial em grupo apresenta a vantagem de possibilitar a troca de impressões entre os alunos e destes com o professor, durante a sua realização. Este aspecto, sendo do agrado dos alunos, dá-lhes oportunidade de verbalizar e discutir as suas ideias, o que constitui uma situação de aprendizagem importante (Solomon, 1991). Por sua vez, a discussão pós-laboratorial, no âmbito do grupo-turma, ao proporcionar o confronto dos resultados obtidos, das interpretações que os alunos fizeram, bem como da avaliação dos processos desenvolvidos, sem o constrangimentos de se chegar à resposta certa, encoraja os alunos a (re)pensar acerca das ideias e dos processos (Almeida, 1998).

Os trabalhos de investigação em Educação em Ciência, referem frequentemente que os alunos apresentam concepções acerca dos fenómenos com que contactam que diferem substancialmente das concepções que seriam adequadas ao nível de escolaridade que frequentam. Essas concepções alternativas têm vindo a ser investigadas relativamente à sua caracterização, origem e formas de evitar o seu desenvolvimento.

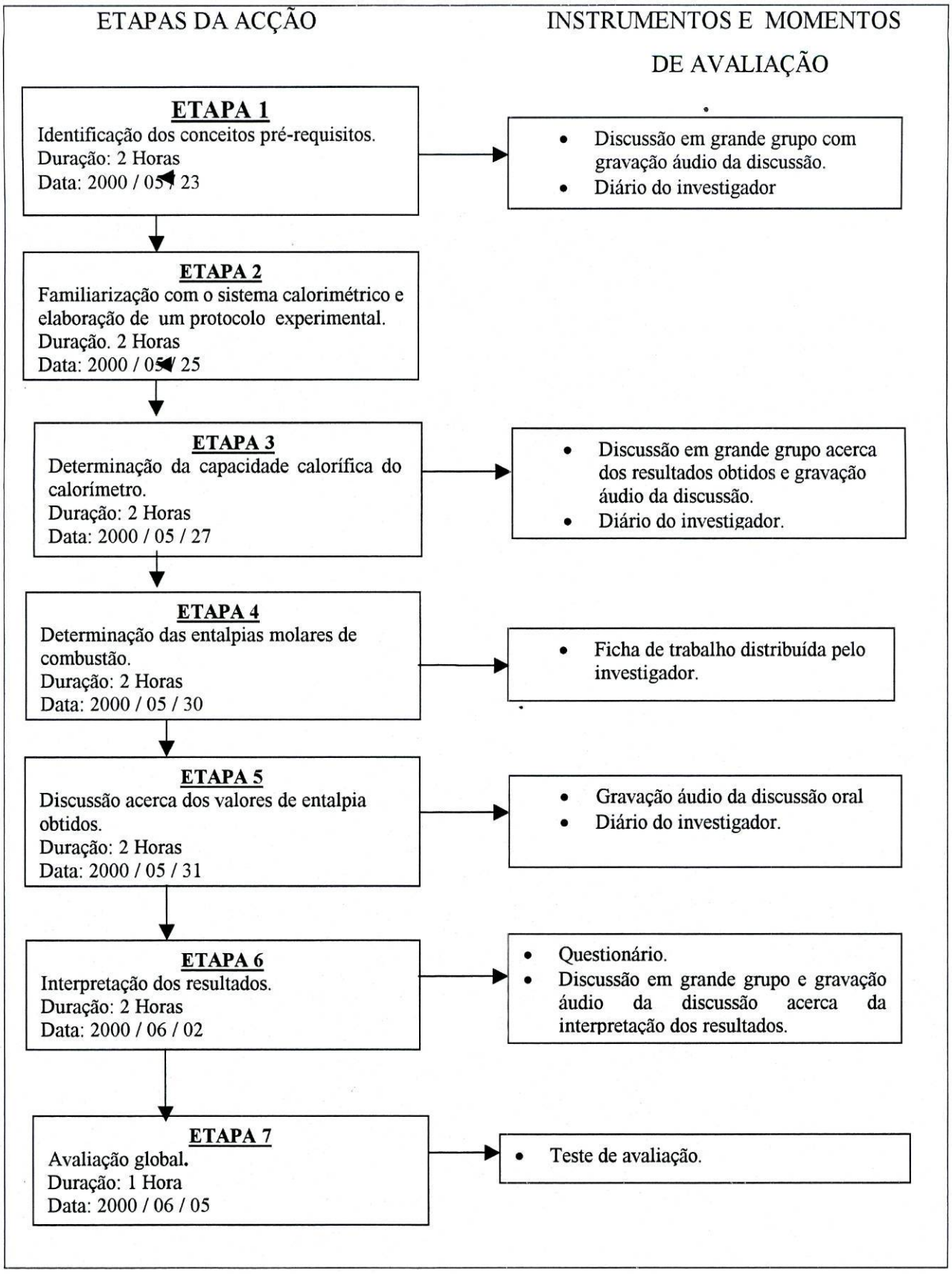
Concepções alternativas semelhantes têm sido identificadas em alunos de culturas distintas e de diferentes graus de ensino o que deve induzir o educador a reflectir na elevada probabilidade de também os seus alunos terem desenvolvido concepções alternativas. Por outro lado tendo em consideração que essas concepções são estáveis, isto é, persistem mesmo após o ensino formal e as suas consequências sobre aprendizagens futuras, a acção do professor deve ser orientada no sentido de conseguir evitar o seu desenvolvimento nos alunos.

Atendendo a que é extremamente complexa a compreensão do conceito de entalpia, a sua variação e a sua relação com as energias de ligação, o trabalho laboratorial escolhido visa determinar entalpias de reacção, num calorímetro (sistema isolado a pressão constante) e verificar que as variações das entalpias de combustão de álcoois primários alifáticos são função do número de átomos de carbono da cadeia carbonada dos álcoois considerados.

1.5 – Desenho do estudo

Este estudo realizou-se em sete etapas conforme se apresenta no quadro1.2.

Quadro1.2 – Desenho do estudo – parte B



1.5.1 – Conceitos pré-requisitos

Inicialmente a professora titular da turma, professora Helena Valente, apresentou o investigador à parte da turma que iria participar no estudo (primeiro turno da turma), declarando que o trabalho que iria ser desenvolvido constaria numa abordagem laboratorial de alguns conteúdos programáticos, no âmbito da Termodinâmica. Informou os alunos de que os conteúdos que iriam ser tratados com o investigador seriam alvo de uma avaliação (avaliação global) igual à que seria feita para os restantes alunos da turma, no final da unidade.

Seguiu-se uma discussão alargada sobre os conceitos considerados pré-requisitos para a temática em estudo. Os dados desta discussão foram gravados em áudio.

Consideraram-se como pré-requisitos os seguintes conceitos:

- *Sistema;*
- *Distinção entre sistemas abertos, fechados e isolados;*
- *Transferências de energia e formas de a transferir (calor e trabalho);*
- *Escalas de temperatura Celsius e Kelvin;*
- *Calores de reacção;*
- *Capacidade térmica mássica;*
- *Reacções exotérmicas, endotérmicas e atérmicas;*
- *Primeira Lei da Termodinâmica.*

Esta discussão foi orientada pelo investigador e desenrolou-se da seguinte forma: o investigador indicava um conceito e solicitava aos alunos que referissem o que sabiam sobre esse conceito. Os alunos respondiam aleatoriamente, funcionando o investigador como moderador e catalisador da discussão. O investigador aceitava todas as respostas e após todos os alunos se terem pronunciado sobre o conteúdo em discussão, quando necessário, indicava a resposta adequada, discutindo com os alunos os aspectos que estavam em desacordo com as ideias por eles apresentadas.

1.5.2 – Familiarização com o sistema calorimétrico e elaboração de um protocolo experimental

No decurso desta etapa os alunos tiveram contacto com o sistema calorimétrico com que iam trabalhar, estudaram a sua constituição e o seu funcionamento, assistiram a um ensaio experimental com etanol e a partir das suas observações elaboraram um protocolo experimental, comum para todos os grupos, que utilizaram nos respectivos ensaios experimentais.

a) Familiarização dos alunos com o sistema calorimétrico e com o sistema de recolha de dados

No laboratório o investigador explicou pormenorizadamente, o funcionamento do sistema calorimétrico, como deveriam ser feitas as diferentes ligações, como se deveria proceder à medição das temperaturas no decorrer do procedimento experimental, quer por leitura directa no visor do sensor, quer por registo de temperaturas utilizando o programa Labtermo. Analisou-se a constituição do sistema calorimétrico, o isolamento, como se montava o sistema, como se introduzia a lamparina e como se deveria proceder ao seu enchimento com álcool, como introduzir a torcida e como efectuar as medições de massas. Simultaneamente testou-se o funcionamento do sistema de vácuo e regulou-se o mesmo.

b) Ensaio inicial de combustão de etanol

Este ensaio foi realizado pelo investigador e observado pelos alunos, explicando, o investigador, cada uma das etapas do processo de combustão. Os alunos retiraram os apontamentos necessários à elaboração de um protocolo adequado à realização do trabalho laboratorial.

Seguidamente o investigador procedeu à montagem do sistema calorimétrico, ao enchimento com água destilada do vaso calorimétrico, ao enchimento da lamparina com etanol, à introdução da torcida na lamparina, à regulação da altura da chama, à pesagem do sistema (lamparina e álcool). Procedeu, de seguida, à introdução da sonda do sensor de temperatura no vaso calorimétrico através do orifício existente na

tampa do vaso calorimétrico, ligou o sistema de agitação magnética e o sistema de vácuo.

O investigador ligou o sensor de temperatura ao computador e exemplificou como se procedia à recolha de dados.

O investigador acendeu a lamparina que introduziu no sistema calorimétrico e alertou os alunos para verificarem se a chama da lamparina permanecia acesa, explicando a razão porque se a lamparina se apagasse o ensaio teria que ser anulado e se tinha que reiniciar todo o procedimento. O sistema evoluiu até que houvesse uma variação de temperatura da ordem dos 10 °C, momento em que se apagou a lamparina. Os alunos registaram então a temperatura máxima indicada no visor do sensor ficando o sistema de registo de dados informático a funcionar durante aproximadamente mais cinco minutos para que fosse possível verificar se havia ou não variação de temperatura durante esse intervalo de tempo.

c) Elaboração do protocolo experimental

Cada grupo, a partir dos apontamentos que tirou no decorrer da exemplificação experimental, sugeriu uma sequência de operações que apresentou oralmente. Cada operação sugerida era discutida por todos os elementos do grupo e após se obter o necessário consenso com a anuência do investigador, a operação era registada e assim foi construído o protocolo experimental. Uma aluna registava manuscritamente as diferentes operações, bem como a sua ordenação, resultando um protocolo experimental que foi utilizado por todos os grupos, no decorrer do trabalho laboratorial.

O protocolo experimental elaborado foi posteriormente passado a computador, pelo investigador, e policopiado para todos os elementos dos grupos.

Os protocolos, manuscrito e o passado a computador, encontram-se em anexo (anexo 3).

Deste modo os alunos reflectiram sobre a necessidade de existir um protocolo experimental que garanta uma execução laboratorial sistemática que permita considerar os diferentes ensaios experimentais válidos e comparar os resultados entre os vários ensaios experimentais.

1.5.3 – Determinação experimental da capacidade calorífica do calorímetro

Nesta etapa cada um dos grupos efectuou um ensaio calorimétrico, utilizando etanol, de acordo com o protocolo experimental elaborado na etapa anterior, determinando a Capacidade Calorífica do sistema calorimétrico. Seguidamente, os grupos apresentaram oralmente os resultados que obtiveram e determinou-se a Capacidade Calorífica média do sistema calorimétrico, valor que foi considerado como o valor a utilizar nos diferentes ensaios experimentais.

a) Determinação da Capacidade Calorífica do sistema calorimétrico

Cada um dos grupos fez um ensaio com etanol, seguindo o protocolo experimental elaborado na aula anterior, registou os diferentes dados utilizando uma ficha de registo fornecida pelo investigador, e a partir dos valores obtidos calculou a Capacidade Calorífica do sistema calorimétrico, utilizando uma ficha de instruções (anexo1).

b) Apresentação oral dos resultados obtidos e determinação da Capacidade Calorífica do calorímetro

Cada um dos grupos apresentou o valor obtido para a Capacidade Calorífica do sistema calorimétrico.

Os valores obtidos foram escritos no quadro negro. Verificou-se que os valores obtidos por cada grupo não apresentavam desvios significativos, considerando-se como valor da Capacidade Calorífica do sistema, o valor médio dos resultados obtidos por cada um dos grupos, dado não haver tempo disponível para os grupos efectuarem diversos ensaios experimentais, como seria desejável e adequado. Os valores obtidos pelos diversos grupos foram considerados como diversos ensaios experimentais.

1.5.4 – Determinação das entalpias molares de combustão dos diferentes álcoois

Nesta etapa cada um dos grupos executou um ensaio experimental com metanol, 1-propanol e 1-butanol, para determinar as entalpias molares de combustão das referidas substâncias, utilizando o protocolo experimental.

Um grupo efectuava o ensaio com metanol, registava os seus dados e ia tratá-los, passando o grupo seguinte à execução do seu ensaio experimental e assim sucessivamente com os diferentes álcoois. Os diferentes grupos tiveram em consideração as regras de segurança adequadas na manipulação dos diferentes álcoois.

A execução laboratorial pode ser decomposta em três períodos distintos:

1 – Período antes da reacção – período inicial em que o sistema calorimétrico e o exterior se encontram em equilíbrio térmico.

2 – Período reaccional – período durante o qual ocorre a reacção de combustão dos álcoois.

3 – Período pós-reaccional – período, após ter cessado a reacção, durante o qual se estudam as possíveis transferências de energia entre o sistema calorimétrico e o meio exterior.

Os grupos iam registando numa ficha (anexo 3), os dados experimentais e procediam ao cálculo do valor da entalpia de combustão, álcool a álcool.

A entalpia de combustão de cada um dos álcoois calculou-se utilizando a expressão (1.1):

$$\Delta_c H^\circ_m = M(\text{álcool}) \times C \times \Delta T / m(\text{álcool}) \qquad (1.1)$$

onde:

$\Delta_c H^\circ_m$ – entalpia molar de combustão ;

M – massa molar do álcool;

C – capacidade calorífica do sistema calorimétrico;

ΔT – variação de temperatura verificada;

m – massa de álcool consumida.

No quadro 1.3 indicam-se os procedimentos, o que os alunos podiam observar, o que se pretendia do aluno e quais os conteúdos programáticos focados, para a actividade experimental

Quadro 1.3 – Actividade laboratorial.

Procedimento	**O que os alunos podem observar**	**Pretende-se que o aluno**	**Aspectos de conteúdos programáticos focados.**
Sistema de recolha de dados a funcionar, sem ocorrência da reacção de combustão.	Visor do sensor – a temperatura permanece constante. Ecrã do computador – o gráfico T = f (tempo) é uma recta paralela ao eixo dos tempos.	- Reconheça que o sistema calorimétrico e o meio exterior estão em equilíbrio térmico.	- Sistema e meio exterior.
Sistema de recolha de dados a funcionar, com ocorrência da reacção de combustão, até haver uma variação de aproximadamente dez unidades de temperatura.	Visor do sensor – a temperatura apresenta uma variação positiva no decorrer da reacção. Ecrã do computador – o gráfico T = f (tempo) é uma curva de declive positivo. Após pesagem da lamparina antes e depois da reacção verifica-se que as massas de álcool variam. As massas de álcool necessárias para provocar a mesma variação de temperatura no sistema são diferentes de álcool para álcool.	- Verifique que há um aumento da temperatura enquanto decorre a reacção química. - Identifique que a reacção ocorre com libertação de energia. - Verifique que as massas de álcool consumidas variam de álcool para álcool. - Reconheça que as capacidades térmicas mássicas variam de álcool para álcool. - Calcule entalpias de combustão.	- Reacção exotérmica. - Capacidade térmica mássica. - Entalpias de reacção. - Relação entre as entalpias de reacção e o número de átomos de carbono da cadeia carbonada alifática. - Energias de ligação.
Sistema de recolha de dados a funcionar após ter terminado a reacção química.	Visor do sensor – este indica um valor máximo, a partir do qual passa a haver um decréscimo muito ligeiro da temperatura no tempo. Ecrã do computador – o gráfico T = f (tempo) apresenta um declive ligeiramente negativo, com vários patamares constantes.	- Verifique que há uma diminuição muito lenta da temperatura. - Reconheça que entre o sistema calorimétrico e o meio exterior existe transferência de energia, ainda que muito atenuada. - Identifique o sistema calorimétrico como um sistema fechado, quase isolado. - Reconheça que há conservação de energia numa aproximação ao sistema isolado.	- Sistemas isolados e fechados. - Primeira Lei da Termodinâmica.

1.5.5 – Discussão de resultados

Cada grupo apresentou os resultados obtidos, escrevendo-os no quadro negro e organizados sobre a forma de tabela, para que os dados obtidos pudessem ser visualizados por todos e pudessem ser analisados globalmente.

Seguidamente passou-se à discussão oral dos valores obtidos, discussão que foi gravada em áudio, procedendo-se à sua análise por comparação entre os valores obtidos por cada um dos grupos. Depois o investigador forneceu os valores teóricos (valores obtidos através dos dados tabelados em tabelas termoquímicas) e confrontaram-se os valores obtidos, por via experimental, com os valores teóricos.

Por solicitação dos alunos, o investigador exemplificou como se efectuava o cálculo teórico da entalpia de combustão molar padrão do metanol, utilizando a equação química que traduz o referido processo de combustão e a partir das entalpias de formação padrão de reagentes e produtos de reacção.

No cálculo da entalpia de combustão molar padrão do metanol, utilizaram-se valores teóricos constantes na literatura e as equações (1.2) e (1.3).

$$2\ CH_3OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 4\ H_2O\ (l) \qquad (1.2)$$

$$\Delta_c H^\circ_m = 2 \times \Delta_f H^\circ_m [CO_2\ (g)] + 4\ \Delta_f H^\circ_m [H_2O\ (l)] - 2\ \Delta_f H^\circ_m [CH_3OH\ (l)] \qquad (1.3)$$

O valor da entalpia de combustão molar padrão, obtido através dos valores tabelados, utilizando a equação 1.3, foi de – 725,7 kJ mol^{-1}.

1.5.6 – Interpretação dos resultados

A interpretação dos resultados foi feita a partir das respostas dos alunos a um questionário, realizado em grupo, fora da sala de aula, onde foram colocadas questões para reflexão acerca do trabalho laboratorial realizado e dos resultados obtidos.

O questionário (anexo 4) era constituído por cinco questões

Questão 1 – Explique o gráfico obtido e classifique a reacção que ocorreu.

Pretendia-se que os alunos identificassem que:

- O sistema e o meio exterior estão em equilíbrio térmico no início, antes de se iniciar a reacção.
- A reacção que ocorre é exotérmica e a temperatura do sistema aumenta.

- Após a reacção terminar a temperatura permanece praticamente constante (ligeiro abaixamento).
- O sistema calorimétrico é fechado, numa aproximação a um sistema isolado.

Questão 2 – Classifique, justificando, o sistema calorimétrico em termos de transferência de energia.

Pretendia-se que os alunos classificassem o sistema como fechado ou numa aproximação a um sistema isolado porque ocorrem pequenas transferências de energia com o meio exterior.

Questão 3 – Apresente uma justificação para o facto de as massas, dos diversos álcoois, necessárias para provocarem a mesma variação de temperatura do sistema, variarem de álcool para álcool.

Pretendia-se que os alunos referissem que:

- A quantidade de água que está a receber energia é a mesma e a variação de temperatura provocada é sensivelmente a mesma.
- As massas de álcool consumidas diminuem do metanol para o 1-butanol. As capacidades térmicas mássicas dos álcoois são diferentes aumentando do metanol para o 1-butanol.
- A energia transferida, para a água, sob a forma de calor pode ser medida pela expressão: $q = m\, c\, \Delta T$
  onde:

  q – quantidade de energia transferida sob a forma de calor;
  m – massa;
  c – capacidade térmica mássica;
  ΔT- variação de temperatura.

Questão 4 – Se tivéssemos utilizado a escala absoluta em vez da escala Celsius de temperaturas, que alterações teriam no gráfico.

Pretendia-se que os alunos dissessem que:

- As únicas alterações a registar seriam nos valores, pois $T = t + 273{,}15$. Os valores das temperaturas a marcar no eixo das temperaturas seriam diferentes, mas as correspondentes variações de temperatura seriam iguais, ou seja, $\Delta T = \Delta t$.

Questão 5 – Compare as entalpias de reacção dos diferentes álcoois, tente estabelecer uma relação entre elas e apresente explicações para a relação encontrada.

Pretendia-se que os alunos referissem que:

- *Os valores das entalpias de reacção, em valor absoluto, aumentam com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada alifática dos álcoois.*
- *A entalpia de reacção é directamente proporcional ao número de átomos de carbono da cadeia carbonada alifática dos álcoois.*
- *O número de moléculas de CO_2 (g) e H_2O (l) que se formam também aumenta, com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada, havendo, por isso, maior quantidade de energia a ser libertada.*

As respostas ao questionário foram entregues ao investigador antes da aula de apresentação de resultados, para que este pudesse analisar previamente as respostas dos alunos.

As respostas a cada questão do questionário foram apresentadas questão a questão e grupo a grupo. O primeiro grupo apresentava a resposta à questão um, depois apresentava a resposta à mesma questão o grupo dois e seguidamente o grupo três.

Após a apresentação de cada conjunto de respostas passou-se à discussão das mesmas inter-grupos. O investigador moderava a discussão, direccionava-a quando o entendia pertinente e corrigia/clarificava os aspectos que não estavam correctos.

1.5.7 – Avaliação global

Esta etapa constou da realização de um teste escrito de avaliação (anexo 5), elaborado pela professora titular da turma, versando unicamente conteúdos de Termodinâmica. Este teste foi apresentado aos alunos que trabalharam com o

investigador e aos restantes alunos da turma, sendo as condições de realização rigorosamente iguais. O teste foi, posteriormente, corrigido pela professora titular da turma.

As questões do teste que se relacionam com os conteúdos directamente relacionados com a abordagem feita por via laboratorial indicam-se em seguida.

Questão 1

– Tipos de sistemas e respectivas paredes;
- Primeira Lei da termodinâmica;
- Transformação exotérmica.

Questão 2

- Capacidade térmica mássica (capacidade calorífica específica).

Questão 4

- Entalpias de reacção versus estrutura dos álcoois.

Questão 5

- Entalpias de reacção em função das energias de ligação de reagentes e produtos.

Questão 7

- Lei de Hess

Questão 8

- Relação entre calores de reacção a pressão e a volume constantes para três sistemas químicos diferentes.

Após a professora titular da turma ter corrigido os testes, o investigador reuniu-se com ela e fizeram a análise dos resultados, comparando os resultados dos alunos de ambos os turnos acerca do tema em estudo.

1.5.8 – Metodologia de análise de dados

Existiram seis momentos de recolha de dados a serem posteriormente analisados: as quatro gravações áudio; o diário do professor e as respostas dos alunos ao questionário acerca da interpretação dos resultados laboratoriais (inventário conceptual).

O procedimento na análise dos debates gravados foi semelhante e foi realizado, de acordo com as sugestões de Altrichter *et al.*, 1993:

1 – Audição de toda a gravação para se ficar com uma ideia geral.

2 – Segunda audição tomando breves notas da estrutura: dar a cada cena individual ou fase do debate uma designação anotando o número correspondente do contador de fita de forma a poder mais rapidamente encontrar as passagens.

3 – Com base nestas notas, seleccionar as secções importantes e relevantes para a pesquisa em questão e transcrevê-las na totalidade.

Os dois primeiros passos estruturaram o trabalho e viabilizaram escolhas significativas a tomar acerca da melhor forma de reduzir o esforço dispendido na transcrição.

O passo 3 resultou em transcrições que foram analisadas, permitindo identificar as ideias apresentadas pelos alunos durante o debate.

O diário do professor foi lido e analisado de forma a extraírem-se, das anotações feitas, as ideias que os alunos apresentavam durante a fase de desenvolvimento do trabalho laboratorial.

O método utilizado para a análise dos resultados do questionário aberto/fechado, baseou-se na obtenção de "inventários conceptuais" (Erickson, 1979), procurando-se que o método escolhido pudesse vir a ser utilizado pelos professores na sua prática pedagógica, mas que permitisse também reconhecer a natureza semântica das relações entre conceitos presentes nas explicações dos alunos. Para cada grupo foi feita uma análise das explicações apresentadas em cada uma das questões colocadas, tendo em vista a identificação de expressões que pudessem ser consideradas como uma evidência das ideias dos alunos.

CAPÍTULO B.2

RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO.

2.1. – Conceitos pré-requisitos

As ideias apresentadas pelos alunos, no decorrer da discussão, relativamente a conceitos considerados pré-requisitos apresentam-se para cada conceito.

a) – **Sistema**

Os alunos não apresentaram dificuldades na definição de sistema de acordo com o que é adequado para este nível de ensino. (Um **sistema** termodinâmico é uma porção do Universo que está a ser estudada num dado problema).

b) – **Sistemas abertos, fechados e isolados**

Os alunos não apresentaram dificuldades na classificação dos diferentes sistemas com base nas possíveis trocas de matéria/energia, com o meio exterior. (No entanto constata-se que a fronteira era para os alunos um conceito físico e não conceptual).

Só dois dos alunos apresentaram uma noção de que a fronteira ou parede através da qual o sistema pode trocar matéria e/ou energia com o meio exterior, não pertence ao sistema.

Só um dos alunos soube identificar uma parede adiabática como a parede que existe num sistema isolado e que não permite trocas nem de matéria nem de energia com a vizinhança. Quanto ao conceito de parede diatérmica, houve grandes dúvidas se seria uma parede que só permitia trocas de energia sob a forma de calor com a vizinhança, ou se também permitia trocas de matéria. O investigador explicou que a parede diatérmica só permite ao sistema trocar energia, sob a forma de calor, com o meio exterior.

c) – **Transferências de energia e formas de a transferir (calor e trabalho)**

Todos os alunos mostraram conhecer que entre o sistema e o meio exterior podem ocorrer transferências de energia sob as formas de calor ou trabalho. Referiram também que para haver produção de trabalho tem de haver variação de volume, ou seja, a parede do sistema não pode ser rígida (indeformável).

d) - **Escalas de temperaturas Celsius e Kelvin**

Todos os alunos mostraram conhecer as escalas de temperaturas Celsius e Kelvin e a relação entre as duas escalas.

Embora conhecendo as escalas Celsius e Kelvin quatro alunos consideraram que a variação de temperatura era diferente nas duas escalas, sendo maior na escala Kelvin.

e) – **Calores de Reacção**

Só três alunos foram capazes de identificar calores de reacção como o balanço energético entre a energia necessária para a ruptura das ligações nos reagentes e a energia libertada na formação de novas ligações nos produtos. Os alunos referiram que uma reacção exotérmica ocorre com libertação de energia e que uma reacção endotérmica ocorre com absorção de energia, não sabendo explicar as razões pelas quais isso acontece. O calor de reacção deve interpretar-se no 11° ano, em função das alterações de estrutura ocorridas nos constituintes do sistema em termos de variação de energia associada às ligações químicas.

Na quebra de ligações químicas, os alunos no fim do 11° ano devem saber que o processo envolve *absorção de energia. No processo de estabelecimento de ligações,* os alunos no fim do 11°ano devem saber que ocorre *libertação de energia.*

O balanço entre essa energia libertada (negativa) e a energia absorvida (positiva) é que permite classificar as reacções em endotérmicas (se o balanço é positivo) e exotérmicas (se o balanço é negativo).

Somente dois alunos referiram que os calores a medir, a pressão ou a volume constante, são distintos, podendo ter ou não o mesmo valor e que o calor de reacção a

volume constante está relacionado com a energia interna do sistema e que o calor de reacção a pressão constante está relacionado com a entalpia do sistema.

No programa do 11º ano refere-se que o calor de reacção a volume constante, q_v, é igual à variação de energia interna do sistema e que o calor de reacção a pressão constante, q_p, é igual à variação de entalpia.

$$\Delta U = q + w$$

$$w = -P\Delta V \text{ com } V = \text{constante} \Rightarrow w = 0 \Rightarrow \Delta U = q_v$$

$$\Delta U = q_p + w \Rightarrow q_p = \Delta U - w \Rightarrow q_p = \Delta U + P\,\Delta V \Rightarrow \Delta H = \Delta U + P\,\Delta V$$

como $\Delta U = q_p - P\Delta V$ vem $\Delta H = q_p$

f) **Capacidade Térmica Mássica**

Os alunos referiram que conheciam o conceito dizendo que tinha sido abordado no decorrer do nono e décimo-primeiro anos de escolaridade. Quando lhes foi solicitado que indicassem qual o seu significado, alguns referiram que a **capacidade térmica mássica** representava a energia que se tinha que fornecer a um corpo de massa unitária para que a sua temperatura variasse de 1 °C. Outros, contudo, referiram que a **capacidade térmica mássica** representava a energia que era necessário fornecer a um corpo para que a sua temperatura se elevasse de 1 °C.

Só quatro alunos disseram conhecer a expressão que permite medir a energia transferida para um corpo, sobre a forma de calor. Um desses quatro alunos escreveu a expressão no quadro ($q = m\ c\ \Delta T$). A partir da expressão e da sua análise dimensional, os alunos indicaram quais as unidades em que se exprime c. A partir das unidades os alunos concluíram que era necessário referir a massa unitária do corpo na definição de capacidade térmica mássica.

g) - **Primeira Lei da Termodinâmica**

Todos os alunos referiram que ela traduzia a Lei Geral de Conservação da Energia e enunciaram-na dizendo que "*A energia total do Universo permanece constante*".

A análise dos resultados evidencia que os conceitos pré-requisitos considerados relevantes para o desenvolvimento do estudo, na sua maioria não tinham sido correctamente apreendidos pelos alunos, nomeadamente:

- Os alunos apresentavam dificuldades na identificação dos diferentes tipos de paredes e apresentavam uma percepção de parede ou fronteira como qualquer coisa de concreto e não de modelo conceptual.

- Apesar de conhecerem as relações entre as escalas de temperaturas Celsius e Kelvin, alguns alunos consideravam que o valor da variação de temperatura era diferente nas duas escalas.

- A maioria dos alunos considerava que era indiferente a reacção ocorrer a volume constante ou a pressão constante. Não tinham a noção de que o calor de reacção está associado aos processos de ruptura e de formação de ligações. Não interpretavam os calores de reacção em função das alterações estruturais que ocorrem nos constituintes do sistema.

- Muitos alunos não referiam a necessidade de considerar a massa do corpo unitária na definição de capacidade térmica mássica e não foram capazes de fazer a análise dimensional de uma grandeza, a partir da sua equação de definição.

2.2 – Trabalho Laboratorial

2.2.1 – Demonstração experimental

Durante a demonstração experimental efectuada pelo investigador, um dos grupos, grupo III, no total de quatro alunos, evidenciou bastantes dificuldades operacionais. Este grupo demonstrou falta de coordenação a nível de trabalho de grupo e pouca capacidade de síntese/redacção de texto escrito.

Os alunos evidenciaram a necessidade de saber o que faziam. As questões colocadas, durante a demonstração, assim o indicam:

- Qual a quantidade de água a utilizar?

- Porque é que se prolonga a recolha de temperaturas, com o sistema informático, após a reacção cessar?

Porque é que no revestimento do calorímetro aparecia uma janela?

2.3 – Capacidade calorífica do sistema

Os alunos determinaram a capacidade calorífica do sistema através dos ensaios de combustão do etanol, efectuando os cálculos necessários.

Os resultados obtidos constam na tabela 2.1.

Tabela 2. 1 – Valores experimentais obtidos no ensaio com etanol.

Capacidade Calorífica	- C_{visual} (kJ/mol)	- $C_{informático}$ (kJ/mol)
GRUPO I	2,77	2,57
GRUPO II	2,58	2,46
GRUPO III	2,92	2,66
VALOR MÉDIO	2,75	2,56

C_{visual} é a capacidade térmica do sistema obtida através da leitura directa de temperaturas no visor do sensor e $C_{informático}$ é a capacidade térmica do sistema obtida através do registo de temperaturas efectuado pelo computador.

Os erros relativos para o valor da Capacidade Calorífica do sistema, considerando o valor médio como o valor verdadeiro, apresentam-se na tabela 2.2.

Erro absoluto = | valor médio – valor experimental | (2.1)

Erro relativo = erro absoluto / valor médio, expresso em percentagem (2.2)

Tabela 2.2 – Erros absolutos e relativos na determinação da capacidade calorífica do sistema calorimétrico.

Grupo	Erro absoluto visual	Erro absoluto informático	Erro relativo visual (%)	Erro relativo informático (%)
I	0,01	0,01	0,47	0,35
II	0,17	0,11	6,3	4,1
III	0,16	0,10	5,9	3,7

Como os desvios, entre os diferentes ensaios, não são muito significativos, os valores experimentais obtidos pelos três grupos são semelhantes. Por isso foi possível utilizar o valor médio dos mesmos como o valor a considerar nos ensaios posteriores, considerando-se, assim, cada ensaio de cada grupo como um ensaio experimental. Contudo os alunos referiram que deveriam realizar vários ensaios até obterem no mínimo três ensaios com valores concordantes. Aceitaram, porém, dado não haver disponibilidade de tempo para esse procedimento que se considerasse o valor médio como o valor a utilizar.

2.4 – Entalpias molares de combustão dos álcoois

Os alunos determinaram as entalpias molares de combustão dos álcoois, efectuando os respectivos ensaios de combustão.

Os resultados experimentais obtidos pelos diferentes grupos encontram-se registados nas tabelas 2.3, 2.4 e 2.5.

As siglas que aparecem nas tabelas têm o seguinte significado:

T_i – temperatura inicial;
T_f – temperatura final;
ΔT – variação de temperatura;
m_i – massa inicial do conjunto lamparina + álcool;
m_f – massa final do conjunto lamparina + álcool;
Δm – massa de álcool consumida;
C – capacidade calorífica do sistema calorimétrico;
$\Delta_c H^\circ_m$ – entalpia molar de combustão.

Tabela 2.3 – Valores experimentais obtidos pelo grupo I

ÁLCOOL	ETANOL	METANOL	1-PROPANOL	1-BUTANOL
$T_{i\ \text{visual}}$ / °C	21,6	23,2	23,4	23,1
$T_{i\ \text{informático}}$ / °C	21,7	23,3	23,4	23,0
$T_{f\ \text{visual}}$ / °C	2,2	33,5	33,9	33,5
$T_{f\ \text{informático}}$ / °C	33,1	34,7	34,9	34,9
ΔT_{visual} / °C	10,6	10,3	10,5	10,4
$\Delta T_{\text{informático}}$ / °C	11,4	11,4	11,5	11,9
m_i / g	20,947	21,438	21,488	21,648
m_f /g	19,959	20,105	20,588	20,768
Δm /g	0,988	1,333	0,900	0,880

Tabela 2.4 – Valores experimentais obtidos pelo grupo II

ÁLCOOL	ETANOL	METANOL	1-PROPANOL	1-BUTANOL
$T_{i\ \text{visual}}$ / °C	23,3	23,3	23,5	24,3
$T_{i\ \text{informático}}$ / °C	23,3	23,1	23,6	24,1
$T_{f\ \text{visual}}$ / °C	34,8	33,8	33,7	34,5
$T_{f\ \text{informático}}$ / °C	36,0	34,9	34,8	35,5
$\Delta_{\ \text{visual}}$ / °C	11,5	10,5	10,2	10,2
$\Delta T_{\text{informático}}$ / °C	12,7	11,8	11,2	11,4
m_i /g	21,329	21,693	21,309	21,334
m_f /g	20,330	20,312	20,426	20,491
Δm /g	0,999	1,381	0,883	0,843

Tabela 2.5 – Valores experimentais obtidos pelo grupo III

ÁLCOOL	ETANOL	METANOL	1-PROPANOL	1-BUTANOL
$T_{i\ visual}$ / °C	21,7	23,3	23,5	23,2
$T_{i\ informático}$ / °C	21,8	23,4	23,5	23,1
$T_{f\ visual}$ / °C	32,3	33,6	34,0	33,6
$T_{f\ informático}$ / °C	33,2	34,8	35,0	35,0
ΔT_{visual} / °C	10,6	10,3	10,5	10,4
$\Delta T_{informático}$ / °C	11,4	11,4	11,5	11,9
m_i /g	20,957	21,448	21,498	21,658
m_f /g	19,967	20,113	20,595	20,775
Δm /g	0,990	1,335	0,903	0,883

Na tabela 2.6 apresentam-se os valores experimentais obtidos pelos diferentes grupos e na tabela 2.7 apresentam-se as incertezas absolutas e relativas dos valores das entalpias de combustão molares padrão, obtidos experimentalmente.

TABELA 2. 6 – Valores expèrimentais obtidos pelos diferentes grupos.

	- C_{visual} (kJ/mol)	- $C_{informático}$ (kJ/mol)	_ $\Delta_c H°_m$ (metanol) visual (kJ/mol)	_ $\Delta_c H°_m$ (metanol) informático (kJ/mol)	_ $\Delta_c H°_m$ (1-propanol) visual (kJ/mol)	_ $\Delta_c H°_m$ (1-propanol) informático (kJ/mol)	_ $\Delta_c H°_m$ (1-butanol) visual (kJ/mol)	_ $\Delta_c H°_m$ (1-butanol) informático (kJ/mol)
GRUPO I	2,77	2,57	681,8	702,6	1931,0	1969,0	2412,4	2569,9
GRUPO II	2,58	2,46	670,9	701,9	1912,0	1954,6	2469,9	2570,0
GRUPO III	2,92	2,66	683,3	696,7	1975,4	1946,3	2573,2	2579,9
VALOR MÉDIO	2,75	2,56	678,6	700,4	1939,5	1956,6	2485,2	2573,3

Os valores teóricos das entalpias de combustão molares padrão dos diferentes álcoois, obtidos através dos valores calculados a partir de dados tabelados, são os seguintes:

_ $\Delta_c H°_m$ (metanol) = 725,7 kJ/mol

_ $\Delta_c H°_m$ (1-propanol) = 2020,5 kJ/mol

_ $\Delta_c H°_m$ (1-butanol) = 2675,6 kJ/mol

Assim sendo, as incertezas absolutas e relativas dos valores obtidos experimentalmente são as que constam na tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Incertezas absolutas e relativas dos valores das entalpias de combustão molares padrão, obtidos experimentalmente.

Grupo / Álcool	I				II				III			
	Incerteza absoluta		Incerteza relativa (%)		Incerteza absoluta		Incerteza relativa (%)		Incerteza absoluta		Incerteza relativa (%)	
	Visual	Infor mático	Visual	Infor mático	Visual	Infor mático	Visual	Infor mático	Visual	Infor mático	Visual	Infor mático
Metanol	44	23,1	6,0	3,2	55	23,8	7,6	3,3	42	29	5,8	4,0
1-propanol	89	51,5	4,4	2,6	108	65.9	5,4	3,3	45	74	2,2	3,7
1-butanol	263	105,7	9,8	4,0	206	105,6	7,7	4,0	102	96	3,8	3,6

A análise dos resultados das tabelas 2.6 e 2.7 mostram que os valores obtidos pelos diferentes grupos não apresentam grandes discrepâncias entre si e os valores das incertezas relativas são inferiores a 10,0%, pelo que o processo experimental utilizado permite obter valores aproximados dos valores tabelados na literatura, sendo assim um processo fiável e adequado aos fins em vista.

2.5 – Interpretação dos resultados

a) Questionário

A análise das respostas ao questionário (anexo 4) conduziu a um inventário conceptual, questão a questão, para cada grupo.

Apresentam-se os resultados para cada questão.

Questão 1 – Explique o gráfico obtido e classifique a reacção que ocorreu.

Pretendia-se que os alunos referissem.

a) No período antes da reacção – A temperatura permanece constante e o sistema está à temperatura ambiente.
b) No período reaccional – A temperatura aumenta e a reacção é exotérmica.
c) No período pós – reaccional – A temperatura diminui muito lentamente o sistema fechado, numa aproximação a um sistema isolado.

No quadro 2.1 apresentam-se as ideias dos alunos e exemplos de respostas à questão 1.

Os resultados indicam que só um grupo de alunos (grupo II) refere que o sistema se pode considerar como uma aproximação a um sistema isolado, dado que no período pós-reaccional há transferência de energia para o exterior, só que essa transferência é muito lenta.

Os alunos do grupo I, embora referindo que há transferência de energia para o exterior, não referem que essa transferência é muito lenta.

Os alunos do grupo III parecem considerar que estão a decorrer três reacções diferentes – uma reacção atérmica, uma reacção exotérmica e uma reacção endotérmica ou que a reacção inicialmente é atérmica, passa para exotérmica e depois para endotérmica. Para estes alunos, em qualquer sistema químico, estão sempre a ocorrer reacções químicas.

De Vos e Verdonk (1986) referenciam as dificuldades que alunos de 15-16 anos têm em classificar as reacções químicas em endotérmicas e exotérmicas.

Quadro 2.1 – Ideias dos alunos e exemplos de respostas da questão 1

Grupo		Ideias dos alunos	Exemplos de respostas
I	Período antes da reacção	O sistema mantém-se à temperatura ambiente	*...inicialmente o gráfico manteve-se constante mantendo o sistema a temperatura ambiente...*
	Período reaccional	A temperatura aumenta e a reacção é exotérmica	*...ocorre uma reacção exotérmica pois a temperatura do sistema vai aumentar...*
	Período pós – reaccional	A temperatura diminui, há transferência de energia para o exterior.	*...depois de apagar a chama vai haver uma diminuição de temperatura, pois vai-se retirar energia para o exterior...*
II	Período antes da reacção	Inicialmente a temperatura é constante.	*...inicialmente a temperatura é constante...*
	Período reaccional	A temperatura aumenta e ocorre uma reacção exotérmica	*...ocorreu uma reacção exotérmica porque houve libertação de energia...* *...a temperatura começa a aumentar...*
	Período pós - reaccional	Sistema não é totalmente isolado	*...a temperatura começa a diminuir muito lentamente dado que o sistema não é totalmente isolado...*
III	Período antes da reacção	Ocorre uma reacção atérmica	*...no início a reacção é atérmica, por isso o gráfico apresenta uma recta constante...*
	Período reaccional	Ocorre uma reacção exotérmica e a temperatura aumenta	*...de seguida a reacção é exotérmica, por isso o gráfico apresenta uma variação crescente devido ao aumento de temperatura e à libertação de energia...*
	Período pós – reaccional	Ocorre uma reacção endotérmica	*...quando se apaga a lamparina ocorre uma reacção endotérmica, apresentando o gráfico uma variação decrescente devido à diminuição de temperatura, havendo uma absorção de energia...*

Questão 2 – Classifique, justificando, o sistema calorimétrico em termos de transferência de energia.

Pretendia-se que os alunos referissem na sua resposta os seguintes aspectos:

- Ocorrem ligeiras transferências de energia, sob a forma de calor, com o meio exterior.
-O sistema é fechado numa aproximação a um sistema isolado.

No quadro 2.2 apresentam-se as ideias dos alunos e exemplos de respostas à questão 2.

Os resultados parecem indicar mais uma vez que só os alunos do grupo II são capazes de indicar que o sistema é fechado numa aproximação a um sistema isolado. Tanto os alunos do grupo I como os alunos do grupo II não referem uma transferência lenta de energia.

Quadro 2.2 – Ideias dos alunos e exemplos de respostas da questão 2

Grupo	Ideais apresentadas	Exemplos de respostas.
I	Houve transferência de energia do sistema calorimétrico para o exterior	*...houve transferência de energia do sistema calorimétrico para o exterior...*
II	O sistema fechado, quase isolado, pois a troca de energia com o exterior é feita muito lentamente.	*...o sistema é um sistema fechado dado que há troca de energia térmica com o exterior. No entanto, e como a troca é feita muito lentamente, o sistema é quase isolado...*
III	O sistema é fechado	*...tentamos construir um sistema isolado, mas com a evolução da experiência verificamos que esse sistema não era isolado mas sim fechado devido à transferência de energia com o meio exterior...*

Questão 3 – Apresente uma justificação para o facto de as massas, dos diversos álcoois, necessárias para provocarem a mesma variação de temperatura no sistema, variarem de álcool para álcool

Pretendia-se que os alunos referissem na sua resposta os seguintes aspectos:

- A variação nas massas consumidas dos álcoois deve-se às diferentes capacidades caloríficas mássicas dos álcoois.

No quadro 2.3 apresentam-se as ideias dos alunos e exemplos de respostas à questão 3.

Quadro 2.3 – Ideias dos alunos e exemplos de respostas da questão 3.

Grupo	Ideais apresentadas	Exemplos de respostas.
I	A variação nas massas consumidas diminui com o aumenta do número de átomos de carbono.	*...à medida que aumenta o número de carbonos a massa diminui.*
II	A variação de massa diminui com o aumenta do número de átomos de carbono.	*...à medida que aumenta a massa molar a massa para provocar a variação de temperatura vai diminuindo...*
III	A massa diminui com o aumento do número de ligações.	*...sofrem maior variação de massa os compostos mais pequenos devido ao menor número de ligações existentes no composto ...*

Todos os alunos foram capazes de relacionar a diminuição da massa de álcool consumida com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada. Nenhum faz referência aos diferentes poderes caloríficos dos álcoois.

Questão 4 – "Se tivéssemos utilizado a escala absoluta em vez da escala Celsius de temperaturas, que alterações teriam no gráfico.

Pretendia-se que os alunos referissem na sua resposta os seguintes aspectos:

- As únicas alterações a registar seriam nos valores, pois $T = t + 273{,}15$.

- Os valores das temperaturas a marcar no eixo das temperaturas seriam diferentes, mas as correspondentes variações de temperatura seriam iguais, ou seja, $\Delta T = \Delta t$

No quadro 2.4 apresentam-se as ideias dos alunos e exemplos de respostas à questão 4.

Quadro 2.4 – Ideias dos alunos e exemplos de respostas da questão 4.

Grupo	Ideais apresentadas	Exemplos de respostas.
I	- A escala de temperaturas iria aumentar, mas as variações de temperatura seriam iguais.	*...como 0 ºC corresponde a 273,15 K, os valores das temperaturas obtidas iriam corresponder a essas temperaturas em graus centígrados somando-lhe a cada uma 273,15. Logo, a escala da temperatura iria aumentar... ...ao passar as temperaturas de graus centígrados para temperaturas absolutas, verificamos que a variação de temperatura é a mesma...*
II	A temperatura inicial terá um valor mais elevado.	*...0 ºC corresponde a 273,15 k, logo a temperatura inicial teria um valor mais elevado.*
III	- A escala de temperaturas iria aumentar, mas as variações de temperatura seriam iguais.	*...na passagem de Celsius para Kelvin soma-se 273,15, não alterando a variação...*

Os alunos dos grupos I e III referem que não há alteração nas variações de temperatura e os alunos do grupo II não se referem à relação entre as variações de temperatura nas duas escalas.

Questão 5 – Compare as entalpias de reacção dos diferentes álcoois, tente estabelecer uma relação entre elas e apresente explicações para a relação encontrada.

Pretendia-se que os alunos referissem na sua resposta os seguintes aspectos:

- As entalpias de reacção, em valor absoluto, aumentam com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada alifática.
- A quantidade de moléculas de CO_2 (g) e de H_2O (l) que se formam também aumenta, com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada, havendo, por isso, maior quantidade de energia a ser libertada.
- Há ruptura de um maior número de ligações C-C, C-H, para além de O-H, só que a energia que está associada à sua dissociação é inferior à de formação de C-O ou O-H, resultando um saldo negativo (libertação de energia).
- A entalpia de reacção é directamente proporcional ao número de átomos de carbono da cadeia carbonada alifática dos álcoois.

No quadro 2.5 apresentam-se as ideias dos alunos e exemplos de respostas à questão 5.

Quadro 2.5 – Ideias dos alunos e exemplos de respostas da questão 5.

Grupo	Ideais apresentadas	Exemplos de respostas.
I	O valor da entalpia de combustão aumenta com o número de átomos de carbono da cadeia	*...as variações de entalpia aumentam de álcool para álcool uma vez que aumenta o número de carbonos...*
II	O valor da entalpia de combustão aumenta com o número de átomos de carbono da cadeia.	*...a massa molar aumenta, aumenta o valor da entalpia...*
III	O valor da entalpia de combustão aumenta com o número de átomos de carbono da cadeia.	*...quanto menor a fórmula de estrutura dos álcoois menor é a variação de entalpia...*

Todos os grupos referem que os valores de entalpia aumentam com o número de átomos de carbono da cadeia, mas nenhum grupo relaciona as variações de entalpia com as energias de ligação. Novick e Nussbaum (1978), Andersson (1990), e Boo (1998) também identificaram esta dificuldade.

b) Discussão das respostas ao questionário

Antes de se iniciar a apresentação e análise das respostas ao questionário, o investigador dirigiu-se aos alunos nos seguintes termos:

> *"Peço-lhes agora que apresentem a vossa análise dos dados, grupo a grupo e questão a questão.*
> *Vamos ver a que conclusão conseguimos chegar e se todos concluímos o mesmo. Caso haja divergências vamos analisá-las e verificar se os conceitos químicos ou respostas que deram explicam correctamente aquilo que se pedia.*
> *Vamos em última análise, ver qual a resposta correcta e o que falhou ou está impreciso nas vossas respostas.*
> *Mais uma vez lembro que qualquer dúvida que tenham deve ser levantada, para poder ser esclarecida".*

Os aspectos relevantes que ocorreram, durante a discussão, após apresentação oral das respostas aos questionários, são apresentados questão a questão.

Questão 1 – *Explique o gráfico e classifique a reacção que ocorreu.*

Após a discussão um dos grupos referiu que a reacção só ocorre enquanto a lamparina está acesa e que a reacção é exotérmica, o que se verifica pelo aumento da temperatura do sistema.

Os alunos do grupo III reconheceram que de facto só ocorre reacção enquanto a lamparina está acesa, embora inicialmente, antes da discussão, considerassem que a reacção ocorria mesmo sem a lamparina estar acesa.

Questão 2 – *Classifique, justificando, o sistema calorimétrico em termos de transferência de energia.*

Após a discussão foi consensual que após cessar a reacção há uma diminuição muito lenta de temperatura, o que nos indica que o nosso sistema não é perfeitamente

isolado, pois há transferência, ainda que muito ligeira e lenta, de energia do sistema para o exterior.

No decorrer da discussão o grupo I reconheceu que o que tinha classificado era a reacção que ocorria no sistema e não o sistema calorimétrico.

H (I) – Professor, a nossa resposta não é adequada, pois classificamos a reacção e não o sistema calorimétrico. O grupo pensa que podemos considerar o sistema quase isolado, mas não perfeitamente.

Seguidamente discutiu-se porque razão o sistema calorimétrico não era isolado.

Extracto da discussão:

Investigador – Apesar do isolamento feito, o nosso sistema não é perfeitamente isolado como verificamos. Caso fosse, perfeitamente isolado, o que é que deveríamos verificar?
A.S. (II) – Após a reacção terminar, a temperatura deveria permanecer constante, não havendo assim trocas de energia com o exterior.
Investigador – Indiquem algumas razões para o sistema não ser isolado.
A.S. (II). – A parte de vidro, por onde vemos como a combustão está a decorrer não está isolada.
H.D. (II) – Talvez haja zonas onde o ajuste entre o vaso e o revestimento (isolamento) não seja o melhor.

Questão 3 – *Apresente uma justificação para o facto de as massas, dos diversos álcoois, necessárias para provocarem a mesma variação de temperatura do sistema, variarem de álcool para álcool.*

Como nenhum dos grupos respondeu adequadamente à questão 3, o investigador pediu aos alunos para reflectirem nas respostas que tinham apresentado e se tinham qualquer sugestão. Perante o silêncio dos alunos o investigador orientou o raciocínio dos alunos em busca da resposta adequada.

Investigador – Sendo a quantidade de água a mesma, verifica-se que para provocar a mesma variação de temperatura, necessitamos de massas de álcoois diferentes.
O que é que isto significa?
A.S. (II) – Sendo a quantidade de água a mesma e a variação de temperatura também, a energia que temos que fornecer deve ser aproximadamente a mesma.
Investigador – Então porque é que as massas dos álcoois necessárias, serão diferentes?
H.D. (II) – Porque a energia libertada, por cada um dos álcoois é diferente.
Investigador – Podem ser mais precisos?
H.(I) – As energias térmicas libertadas para a mesma massa são diferentes.
Investigador – Então, a quantidade de energia que nós necessitamos para provocar a mesma variação de temperatura é a mesma ou é diferente?

A.S (II) – É a mesma. Só que para libertarmos a mesma energia necessitamos de massas de álcoois diferentes.
Investigador – Então, o que é que isso significa?
M (II). – Energia térmica mássica.
Investigador – Não é bem energia térmica mássica.
A.S. (II) – Será capacidade?
Investigador – Ah! Capacidade térmica mássica. Então, o que é que acontece?
H.(I) – Cada um dos álcoois tem capacidade térmica mássica diferente.

Questão 4 – *Se tivéssemos utilizado a escala absoluta em vez da escala Celsius de temperaturas, que alterações teriam no gráfico.*

Nesta questão o grupo II não tinha estabelecido a relação entre as variações de temperatura nas duas escalas. Apresenta-se a seguir um extracto da discussão orientada para a discussão deste aspecto.

Extracto da discussão:

A.S. (II) – A diferença de temperaturas é entre a temperatura final e a inicial.
Investigador – Adicionando o mesmo valor (273,15) aos valores inicial e final, a diferença entre eles mantém-se ou não?
H.D. (II) – Mantém-se.
Investigador – A variação é a mesma. A única alteração que iríamos ter era que os valores na escala de temperatura seriam os mesmos acrescidos de 273,15, sendo o intervalo de temperaturas igual.

Questão 5 – *Compare as entalpias de reacção dos diferentes álcoois, tente estabelecer uma relação de grandeza entre elas e apresente explicações para a relação encontrada.*

Relativamente à relação de grandeza entre as entalpias de combustão todos os grupos indicaram que os referidos valores aumentavam do metanol para o 1-butanol, mas não conseguiram apresentar uma relação entre elas. Apresenta-se a seguir um extracto da discussão orientada para a discussão deste aspecto.

Extracto da discussão:

Investigador – Temos uma escala de valores crescente do metanol para o 1-butanol.Mas que relação haverá entre eles e porquê? Como é que nós poderemos verificar se há alguma relação entre essas entalpias?
...
Investigador – Têm uma função qualquer y = f(x). Quero ver como é que ela varia. O que é que vou fazer à função.
A.S. (II) – Vamos estudá-la.
Investigador – Como?

A.S. (II). – Elaborando um gráfico.
Investigador – Vocês em matemática para analisar uma função constroem um gráfico. Uma das coisas que deveriam ter feito era construir um gráfico, pois assim poderiam verificar como é que ΔH varia com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada alifática do álcool.
Têm aqui papel milimétrico, tentem elaborar o gráfico $|\Delta H| = f$ (número de átomos de carbono) e vejam se concluem alguma coisa. Façam-no para $\Delta H_{inf.}$
A.S. (II) – O nosso grupo verifica que o gráfico dá uma linha recta. Isto é, os pontos ajustam-se quase a uma recta.
Investigador – E os outros grupos?
H. (I) e M.(III) – Nós também obtivemos linhas rectas.
Investigador – Então, como é a relação?
H.D. (II) – É uma relação linear. As entalpias de combustão são directamente proporcionais ao número de átomos de carbono.
Investigador – O valor do etanol, não se ajusta muito bem à recta. Porque será?
A.S. (II) – Porque foi dado.
Investigador – E o que é que isso significa?
...
Porque sendo um valor teórico, aceite como correcto, não está afectado pelos possíveis erros experimentais cometidos na obtenção dos outros valores.
Porque será que os outros valores se ajustam melhor à recta?
H.D. (II) – Porque nós trabalhamos sempre nas mesmas condições. Nas condições do ensaio de calibração. Talvez, por isso, os erros experimentais sejam idênticos em todos os ensaios.

Nenhum aluno nas respostas ao questionário refere a relação entre as entalpias de combustão e as energias de ligação, então o investigador orientou a discussão no sentido de se encontrar uma justificação para o facto de as entalpias de combustão aumentarem com o número de átomos de carbono da cadeia carbonada.

Extracto da discussão:

Investigador – Porque é que será que à medida que aumenta o número de átomos de carbono, as entalpias de combustão aumentam em valor absoluto?
A.S. (II) – Devido às ligações.
H.(I) – As ligações são mais intensas no 1-butanol que nos outros álcoois.
Investigador – Quando se rompe uma ligação, há absorção ou libertação de energia?
A.S. (II) – Há absorção de energia.
...
Investigadores – Mas ainda não me conseguiram explicar, porque é que as entalpias de combustão são diferentes.
H.(I) – Como os álcoois diferem entre si em grupos CH_2, o número de moléculas de CO_2 e de H_2O que se formam é diferente.
Investigador – Verifica-se, então, que à medida que o número de átomos de carbono da cadeia carbonada aumenta, a quantidade de moléculas de CO_2 (g) e de H_2O (l) que se formam também aumenta, havendo uma maior libertação de energia. É evidente que se rompe um maior número de ligações C-C, C-H, para além de O-H, só que o seu valor em energia é inferior à de C-O ou O-H que se está a formar, resultando um saldo cada vez mais negativo de energia.

Após esta discussão o investigador solicitou aos alunos que se pronunciassem sobre a utilidade deste trabalho laboratorial, no estudo da Termodinâmica a nível do 12° ano e que a reflexão fosse efectuada em termos puramente energéticos.

Extracto das declarações dos alunos:

A.S. (II) – Se o sistema fosse perfeitamente isolado, não haveria transferência de energia com o meio exterior, permanecendo a energia do sistema constante.
H. (I) – Se as condições de isolamento fossem aperfeiçoadas, poderíamos utilizar este trabalho para verificar experimentalmente a Primeira Lei da Termodinâmica.
H.D. (II) – Mesmo nas condições em que decorreu o trabalho laboratorial, se podia utilizar este sistema calorimétrico para verificar com uma aproximação muito razoável a Primeira Lei da Termodinâmica, pois a variação da temperatura após ter cessado a reacção é muito lenta e as entalpias de combustão obtidas são muito próximas dos valores teóricos o que significa que a energia total do sistema permaneceu aproximadamente constante.

O investigador aproveitou esta parte da discussão para se reportar à lei de Hess.

Extracto da discussão:

Investigador – Vocês falaram numa lei que relaciona entalpias de combustão com entalpias de formação.
A.S. (II) – Lei de Hess.
Investigador – Poderá este trabalho ser ou não utilizado para a verificar experimentalmente?
H.D. (II) – Penso que sim, mas para isso precisávamos de valores.
Investigador – Que valores?
H.D. (II) – Das entalpias de formação de reagentes e produtos.

Acerca da fiabilidade do sistema calorimétrico dois alunos referiram que seria possível verificar a fiabilidade do sistema calorimétrico, calculando o desvio entre os valores experimentais e os valores teóricos das entalpias de combustão. Se o desvio não for significativo, o trabalho laboratorial ficava validado e poderia ser utilizado para calcular entalpias de reacção de combustão.

Dois alunos manifestaram ainda desconhecer o que são condições adiab*áticas.*

Três alunos referiram que para o sistema ser adiabático a parte final do gráfico (após cessar a reacção) deveria ser uma recta paralela ao eixo dos tempos, dado que a temperatura permaneceria constante.

Um aluno referiu que só agora conseguiu perceber a Primeira Lei da Termodinâmica e a utilidade da Lei de Hess.

Vários alunos referiram que este trabalho tinha sido muito útil, pois permitiu-lhes compreender as Leis de Hess e a Primeira Lei da Termodinâmica, que sem o trabalho experimental, lhes eram muito abstractas.

Formularam um enunciado final da Primeira Lei da Termodinâmica, nos seguintes termos:

"Num sistema isolado a energia interna total permanece constante quaisquer que sejam as transformações que ocorram no sistema".

2.6 – Avaliação global

Os resultados do teste de avaliação, nas questões que se referem ao tema em estudo, apresentam-se questão a questão.

Questão 1 – alínea a) – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Tipos de sistema e respectivas paredes.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.6.

Quadro 2.6 – resultados da avaliação da questão 1 – alínea a)

Cotação total (12 pontos)	12 Pontos	0 Pontos
Alunos do estudo (N = 12)	12	0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	7	5

Alínea b) – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Tipos de sistema e respectivas paredes.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.7

Quadro 2.7 – resultados da avaliação da questão 1 – alínea b)

Cotação total (4 pontos)	4 Pontos	0 Pontos
Alunos do estudo (N = 12)	12	0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	4	8

Alínea c) – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – 1ª Lei da Termodinâmica.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.8.

Quadro 2.8 – resultados da avaliação da questão 1 – alínea c)

Cotação total (12 pontos)	12 Pontos	4 Pontos	0 Pontos
Alunos do estudo (N = 12)	10	2	0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	6	4	2

Alínea d) – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Reacção exotérmica.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.9.

Quadro 2.9 – resultados da avaliação da questão 1 – alínea d)

Cotação total (4pontos)	4 Pontos	0 Pontos
Alunos do estudo (N = 12)	12	0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	10	2

Alínea e) – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Reacção exotérmica.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.10.

Quadro 2.10 – resultados da avaliação da questão 1 – alínea e)

Cotação total (4 pontos)	4 Pontos	0 Pontos
Alunos do estudo (N = 12)	10	2
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	10	2

A cotação total relativamente à questão 1 apresenta-se no quadro 2.11.

Quadro 2.11 – Cotações totais da questão 1.

Cotação total (36 pontos)	36 Pontos		32 Pontos		28 Pontos		24 Pontos		20 Pontos		12 Pontos	
	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 12)	9	75,0	1	8,3	1	8,3	1	8,3	0	0,0	0	0,0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	1	8,3	0	0,0	2	16,7	1	8,3	7	58,3	1	8,3

A análise das respostas a estas questões evidencia, claramente, um aproveitamento superior por parte dos alunos que participaram no estudo, atendendo a que 75% dos alunos do estudo tiveram a cotação total, enquanto só 8% dos outros alunos o conseguiram. É de referir que só no que se refere à reacção exotérmica os alunos de ambos os grupos apresentam classificações semelhantes.

Questão 2 – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Capacidade térmica mássica.

Nesta questão os alunos deviam utilizar a expressão $q = m$ c ΔT e identificar que $\Delta t = \Delta T$ e calcular a capacidade térmica mássica.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.12

Quadro 2.12 – Cotações da questão 2.

Cotação total (20 pontos)	8 pontos	4 pontos	8 pontos	0 pontos
	Utilizar $Q = m\ c\ \Delta T$	Identificar $\Delta t = \Delta T$	Calcular c	Resposta errada
Alunos do estudo (N = 12)	12	12	12	0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	6	10	6	2

A análise dos resultados obtidos, nesta questão, mostra a importância da realização do trabalho experimental na aprendizagem efectuada pelo grupo que participou no estudo em relação ao restante da turma.

Todos os alunos que fizeram parte do estudo foram capazes de usar a expressão $q = m\ c\ \Delta T$ e calcular a capacidade térmica mássica, enquanto que só 50% dos alunos que não participaram no estudo o conseguiram.

Questão 4 – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Entalpias de reacção versus estruturas dos álcoois.

A classificação referente a esta questão foi dividida de acordo com os diferentes conteúdos como se indica a seguir. A cada conteúdo corresponde uma cotação que se representa por uma letra.

a) Em valor absoluto a entalpia de combustão do etanol é superior à do metanol.

b) A energia libertada aumenta com o aumento do número se átomos de carbono da cadeia alifática do álcool.

c) Aumenta do metanol para o etanol o número de moléculas de CO_2 e H_2O que se formam e há maior libertação de energia.

d) Há rompimento de um maior número de ligações C-C, C-H, para além de O-H, só que a energia que está associada à sua dissociação é inferior à de formação de C-O ou O-H, resultando um saldo negativo.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.13

Quadro 2.13 – Cotações da questão 4.

Cotação total (30 pontos)	6 Pontos	6 Pontos	9 Pontos	9 Pontos	0 Pontos
	Conteúdo a)	Conteúdo b)	Conteúdo *c)*	Conteúdo d)	Não respondem
Alunos do estudo (N = 12)	11	8	11	8	1
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	6	4	7	6	3

Os resultados das classificações totais da questão 4 apresentam-se no quadro 2.14

Quadro 2.14 – Cotações totais da questão 4.

Cotação total (30 pontos)	30 Pontos		18 Pontos		15 Pontos		9 Pontos		6 Pontos		0 Pontos	
	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 12)	8	66,7	0	0,0	3	25,0	0	0,0	0	0,0	1	8,3
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	4	33,3	2	16,7	0	0,0	1	8,3	2	16,7	3	25,0

Os resultados mostram que dos alunos que participaram no estudo laboratorial 67% obtiveram a cotação total, enquanto que só 33% dos alunos que não participaram no estudo o conseguiram.

Questão 5 – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Entalpias de reacção em função das energias de ligação de reagentes e produtos.

A classificação referente a esta questão foi dividida de acordo com os diferentes conteúdos como se indica a seguir. A cada conteúdo corresponde uma cotação que se representa por uma letra.

a) *Indicar a expressão que lhes permitia calcular o ΔH, em função das energias de ligação.*
b) Substituir na expressão, afectando os diferentes termos dos respectivos coeficientes estequiométricos
c) Efectuar o cálculo.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.15.

Quadro 2.15 – Cotações da questão 5

Cotação total (30 pontos)	12 Pontos	12 Pontos	6 Pontos	0 Pontos
	a)	b)	c)	Não responde
Alunos do estudo (N = 12)	12	12	12	0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	11	7	5	1

Os resultados das classificações totais da questão 5 apresentam-se no quadro 2.16

Quadro 2.16 – Cotações totais da questão 5

Cotação total (30 pontos)	30 pontos		12 pontos		0 pontos	
	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 12)	12	100	0	0,0	0	0,0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12).	7	58,3	4	33,3	1	8,3

Os resultados evidenciam que 100% dos alunos que fizeram parte do estudo obtiveram a cotação total, enquanto só 58,3% dos alunos que não participaram no estudo o conseguiram.

Questão 7 – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Lei de Hess.

A classificação referente a esta questão foi dividida de acordo com os diferentes conteúdos como se indica a seguir. A cada conteúdo corresponde uma cotação que se representa por uma letra.

a) *Fazer a combinação linear das equações.*

b) Substituir os valores.

c) Efectuar o cálculo.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.17

Quadro 2.17 – Cotações obtidas na questão 7.

Cotação total (30 pontos)	16 Pontos	10 Pontos	4 Pontos	0 Pontos
	a)	b)	c)	Não responde
Alunos do estudo (N = 12)	10	10	10	2
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	10	4	5	2

Os resultados das classificações totais da questão 7 apresentam-se no quadro 2.18

Quadro 2.18 – Classificações totais da questão 7.

Cotação total (30 pontos)	30 pontos		20 pontos		16 pontos		0 pontos	
	N	%	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 12)	11	91,7	0	0,0	0	O, 0	1	8.3
Alunos que não participaram no estudo (N = 12).	4	33,3	1	8,3	5	41,7	2	16,7

Os resultados mostram que 92% dos alunos que participaram no estudo obtiveram a cotação total, enquanto só 33% dos alunos que não participaram no estudo o conseguiram.

Questão 8 – Esta questão refere-se ao seguinte aspecto – Relação entre os calores de reacção a pressão e a volume constantes para três sistemas químicos diferentes.

Os resultados da avaliação desta questão apresentam-se no quadro 2.19

Quadro 2.19 – Classificações totais da questão 8.

Cotação total (18 pontos)	18 pontos		12 pontos		6 pontos		0 pontos	
	N	%	N	%	N	%	N	%
Alunos do estudo (N = 12)	10	83,3	0	0,0	2	16,7	0	0,0
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	6	50,0	5	41,7	0	0,0	1	8,3

Os resultados mostram que dez dos alunos que participaram no estudo conseguiram a cotação total, enquanto que só seis dos alunos que não participaram no estudo o conseguiram.

Relativamente à cotação total destas questões no teste os resultados apresentam-se no quadro 2.20.

Quadro 2.20 – Percentagem de respostas consideradas correctas e não correctas.

Número total de alunos (N = 24)	% de respostas consideradas correctas	% de respostas não consideradas correctas.
Alunos do estudo (N = 12)	85	15
Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	47	53

A análise dos dados obtidos no teste de avaliação permitem concluir que:

- *O aproveitamento dos alunos, que seguiram o processo de ensino em que se seguiu uma metodologia laboratorial, foi bastante superior aos restantes alunos pois estes alunos tiveram uma percentagem de 85% de respostas correctas enquanto que só 47% dos alunos que não participaram no estudo o conseguiram (Quadro 2.20). Foi efectuada uma análise comparativa das classificações dos alunos no 2º período (antes do estudo) e no 3º período (após o estudo) que se apresenta no quadro 2.21.*

Quadro 2.21 – Análise comparativa das classificações dos alunos.

Classificações		Alunos do estudo (N = 12)		Alunos que não participaram no estudo (N = 12)	
		N	%	N	%
2° Período	Insuficiente	1	8,3	3	25,0
	Suficiente	4	33,3	1	8,3
	Bom	4	33,3	5	41,7
	Muito Bom	3	25,0	3	25,0
3° Período	Insuficiente	0	0,0	3	25,0
	Suficiente	4	33,3	2	16,7
	Bom	3	25,0	4	33,3
	Muito Bom	5	41,7	3	25,0

Esta análise comparativa indica que os alunos que participaram no estudo melhoraram as suas classificações. Com efeito dos alunos que participaram no estudo 8,35 tinham avaliação insuficiente e no 3° período nenhum aluno teve. Por outro lado os alunos de Muito Bom subiram de 25% para cerca de 42%. No caso dos alunos que não participaram no estudo não há qualquer alteração, nestes dois patamares de avaliação, entre os 2° e 3° períodos.

Todos os alunos envolvidos no estudo melhoraram o seu aproveitamento, aumentaram todos a classificação obtida no 2° período em um valor. Todos conseguiram obter uma classificação final positiva que lhes permitiu efectuar exame final à disciplina de Química, no décimo segundo ano, na primeira fase de exames nacionais.

Dos alunos que não estiveram envolvidos no estudo somente um aluno conseguiu melhorar a sua classificação em um valor. Cinco alunos mantiveram a sua classificação do 2° período e seis alunos baixaram a sua classificação, em relação ao segundo período, em um valor.

Três dos alunos que não participaram no estudo, devido a não terem classificação final positiva, não puderam efectuar o exame, do décimo segundo ano, de Química na primeira fase de exames nacionais, enquanto que todos os alunos que participaram no estudo puderam realizar o seu exame no decurso da primeira fase de exames nacionais.

3 – CONCLUSÕES, LIMITAÇÕES E IMPLICAÇÕES EDUCACIONAIS DO ESTUDO

3.1 – Introdução

Pretende-se, neste capítulo, evidenciar as conclusões do estudo, apresentar as suas limitações, abordar implicações educacionais e indicar sugestões para possíveis futuras investigações no processo de ensino/aprendizagem da Química, nomeadamente para o tema Energia das Reacções Químicas.

Como se considera que em investigação são sempre possíveis vários tipos de análise e que aquilo que fica por fazer é sempre muito mais do que aquilo que se faz e esperando ainda que este trabalho sirva de incentivo para investigações futuras apresentar-se-ão, ao terminar este capítulo, algumas sugestões para futuros estudos.

As conclusões retiradas deste estudo referem-se a quatro aspectos: desenvolvimento profissional do professor, sistema calorimétrico, aprendizagem dos alunos e implicações educacionais.

3.2 – Acerca do desenvolvimento profissional do professor

Este estudo permitiu ao investigador desenvolver competências a nível de planificação laboratorial, estudo de novos equipamentos e optimização das condições de operação dos referidos equipamentos.

3.3 – Acerca do sistema calorimétrico

No que diz respeito à aplicabilidade do sistema calorimétrico ao estudo de conceitos de Termodinâmica, no âmbito do programa do 12º ano, o sistema utilizado revelou-se bastante adequado para os objectivos que se pretendia atingir.

O sistema calorimétrico utilizado é de fácil montagem e o processo operativo é simples. As variáveis a medir são poucas e os processos de recolha de dados não apresentam qualquer dificuldade.

O sistema é fiável, conforme se pode verificar pelos dados obtidos para as entalpias molares de combustão dos álcoois, quer durante o estudo efectuado pelo investigador, quer durante o trabalho laboratorial efectuado no decorrer do estudo com os alunos. As incertezas relativas obtidas são sempre inferiores a 10%. Os valores obtidos pelos diferentes grupos de alunos, no decorrer do estudo, não apresentavam grandes discrepâncias pelo que foi possível considerar cada ensaio de cada grupo como um ensaio experimental.

3.4 – Acerca da aprendizagem dos alunos

A aprendizagem foi avaliada pelos resultados obtidos na identificação dos conceitos pré-requisitos, nas discussões e interpretações dos resultados obtidos e no teste de avaliação final.

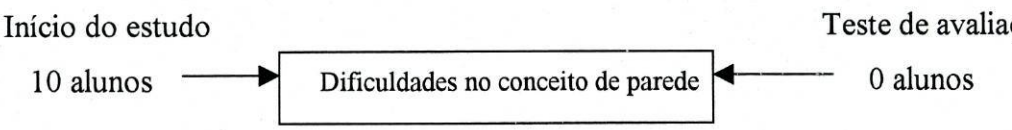
Na identificação dos conceitos pré-requisitos, as principais dificuldades identificadas foram:

- *Conceito de parede;*
- *Relação entre* Δt *e* ΔT*;*
- *Entalpias versus energias de ligação;*
- *Distinção entre calores de reacção a pressão e a volume constantes;*
- *Capacidade térmica mássica.*

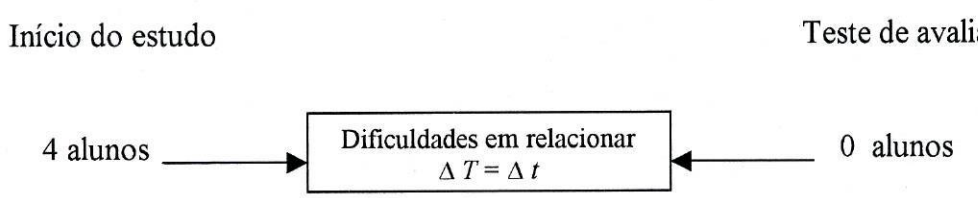
Após o estudo, na avaliação final os alunos mostraram ter melhorado a compreensão destes aspectos.

A noção de parede da qual só dois alunos tinham noção, noção que não era correcta, pois consideravam a parede como algo de físico e não conceptual. Também foi introduzida a distinção entre parede adiabática e parede diatérmica, distinção que só 1 dos alunos possuía. Esta noção foi testada na alínea b) da questão 1 do teste de avaliação e todos os alunos, envolvidos no estudo, responderam correctamente.

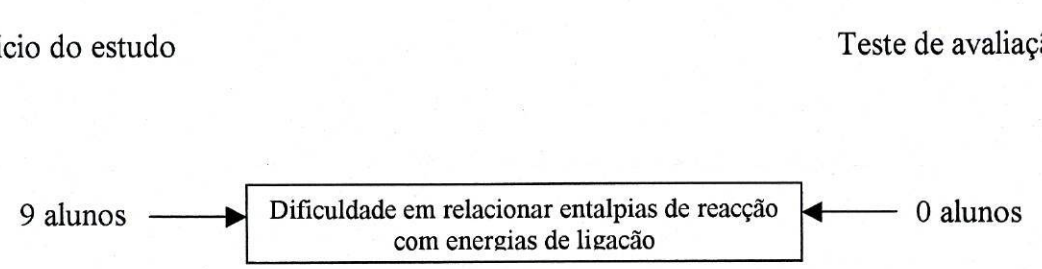
Conceito de parede



No que diz respeito às relações entre Δt *e* ΔT, todos os alunos do grupo de estudo identificaram correctamente que $\Delta t = \Delta T$, na resposta à questão 2 do teste de avaliação.

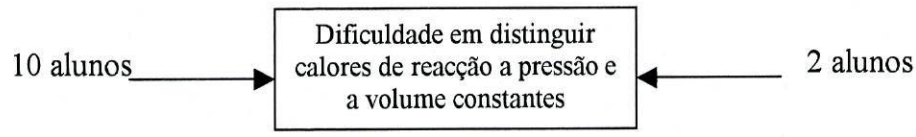


Relativamente aos calores de reacção, só 3 alunos foram capazes de identificar calores de reacção com o balanço energético entre a energia necessária para a ruptura de ligações nos reagentes e a energia libertada na formação de novas ligações nos produtos. Mesmo após a discussão acerca dos conceitos pré-requisitos esta dificuldade persistiu. Nas respostas ao questionário, questão 5, nenhum dos alunos explicou as diferenças entre as entalpias de combustão dos diferentes álcoois com base nas energias de ligação. Este aspecto voltou a ser discutido na análise e interpretação das respostas ao questionário e foi testado no teste de avaliação final na questão 5, onde todos os alunos, envolvidos no estudo, responderam correctamente.



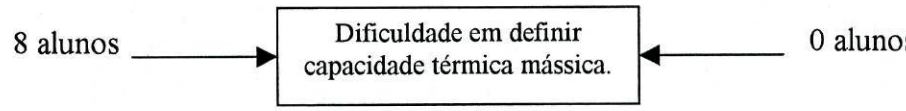
Quanto à distinção entre calores de reacção a pressão e a volume constantes só dois alunos pareciam capazes de os distinguir. Através da discussão os referidos alunos explicaram correctamente a distinção entre um e outro, bem como a relação do calor de reacção a volume constante com a energia interna do sistema e do calor de reacção a pressão constante com a entalpia do sistema. A aprendizagem pode considerar bem sucedida neste conteúdo, apesar de dois dos alunos envolvidos no estudo não terem apreendido totalmente o pretendido, como se pode verificar nas respostas à questão 8 do teste de avaliação final.

Início do estudo Teste de avaliação



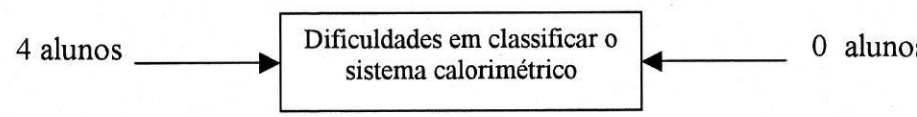
Relativamente ao conceito de capacidade térmica mássica só 4 alunos sabiam que o conceito é definido com base na unidade de massa. A maioria referiu que a definição era independente da massa do corpo. Através da equação $Q = m\ c\ \Delta T$ (só conhecida pelos 4 referidos alunos) e através da sua análise dimensional se concluiu que os 4 alunos é que tinham a noção correcta. Esta dificuldade foi superada com êxito como se comprova através das respostas à questão 2 do teste, onde todos os alunos envolvidos no estudo apresentaram uma resposta correcta.

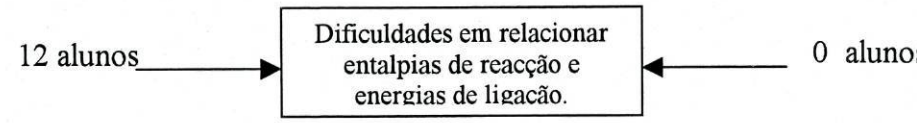
Início do estudo Teste de avaliação



Quanto ao questionário as dificuldades encontradas foram superadas através da discussão que se seguiu à apresentação das respostas pelos diferentes grupos. As principais dificuldades reportaram-se à classificação do sistema calorimétrico, ao conceito de reacção química (grupo III), à relação entre entalpias de reacção e energias de ligação. Estas dificuldades parecem ter sido superadas, de acordo com os resultados do teste de avaliação.

Questionário Teste de avaliação

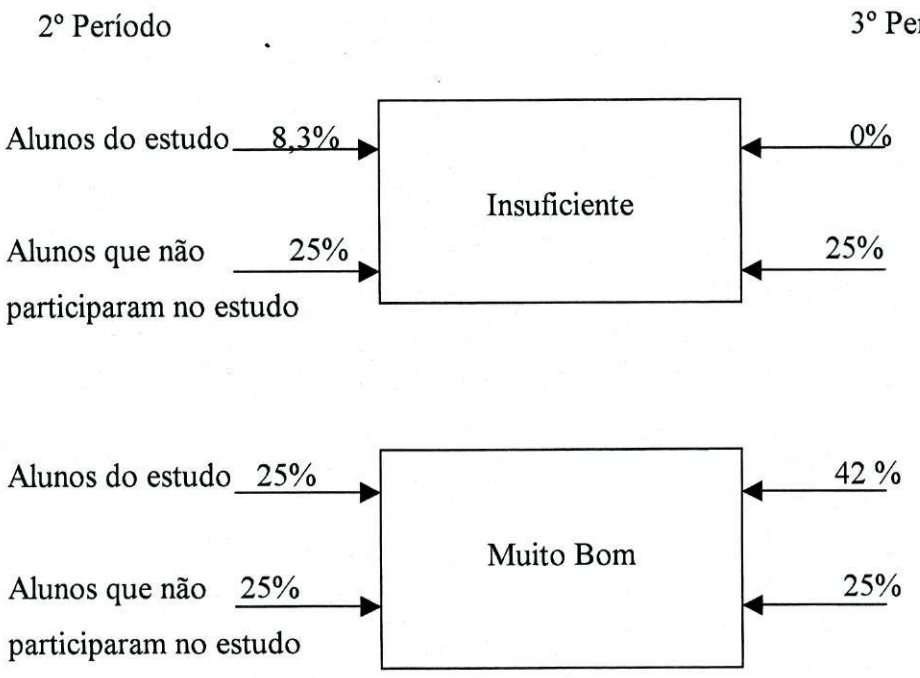




Relativamente ao teste de avaliação final onde foram testados os conhecimentos adquiridos, pode-se considerar que a aprendizagem dos alunos, que participaram no estudo, como muito boa dado que 87% dos referidos alunos responderam correctamente a todas as questões, nenhum teve avaliação no teste inferior a 122 pontos, havendo 7 classificações superiores a 170 pontos. Como consequência destes resultados nenhum aluno obteve classificação final inferior a 10 valores, tendo havido uma evolução positiva nas classificações. O outro grupo que não participou no estudo não foi tão bem sucedido, pois só 47% dos alunos é que responderam correctamente a todas as questões, houve 4 classificações inferiores a 100 pontos e só 2 classificações superiores a 170 pontos, tendo 3 alunos obtido classificação final inferior a 10 valores.

Todos os alunos envolvidos no estudo melhoraram o seu aproveitamento, aumentando todas as classificações obtidas no 2° período, o que não acontece com os alunos que não participaram no estudo.

Apresenta-se a seguir o diagrama onde se comparam as classificações dos alunos de ambos os grupos, relativamente aos parâmetros de classificação *insuficiente* e *muito bom*, entre o 2° período (antes do estudo) e o 3° período (após o estudo).



Todos os alunos envolvidos no estudo obtiveram classificação final positiva o que lhes permitiu efectuar o exame final à disciplina de Química, no 12° ano, na primeira fase de exames nacionais.

A melhoria do aproveitamento dos alunos pode dever-se à motivação que estas aulas provocaram nos alunos, pois os alunos referem que se sentiram muito motivados com este processo de ensino. Referiram ainda que este processo de ensino os ajudou a compreender conceitos que lhes pareciam demasiado abstractos, mas que o método laboratorial utilizado conseguiu concretizar. Alunos, repetentes, referiram que no ano transacto não tinham conseguido apreender a maioria dos conceitos, mas que este ano devido à forma diferente como as aulas decorreram não sentiram grande dificuldade em os entenderem.

3.5 – Limitações do estudo

Um estudo mais aprofundado das ideias dos alunos no tópico estudado, exigiria um trabalho suplementar, para o qual não foi possível disponibilizar o tempo necessário. O tempo de estudo das condições do sistema calorimétrico diminuiu o tempo disponível para esse estudo.

Outra das limitações foi o facto de não ser o professor titular da turma o que reduziu a intervenção na avaliação final.

3.6 – Implicações educacionais

Estes resultados aconselham que na prática pedagógica sejam tomados em consideração alguns aspectos.

a) – Importância do trabalho laboratorial

Estes resultados evidenciaram que as actividades laboratoriais são importantes nas aprendizagens dos alunos. Esta evidência é bem vincada pelos alunos envolvidos neste estudo, ao afirmarem:

"Este trabalho foi muito útil, pois permitiu-nos compreender a Primeira Lei da Termodinâmica e a Lei de Hess, que sem o trabalho experimental, nos eram muito abstractas".

O trabalho laboratorial desenvolvido facilitou aos alunos a compreensão de vários conceitos (sistema, distinção entre sistemas isolados e fechados, Primeira Lei da Termodinâmica, relação entre entalpias de reacção e energias de ligação, ...) e a aprendizagem de novos conceitos (Lei de Hess).

b) – Conteúdos programáticos

Seria útil que a noção de sistema a introduzir no Ensino Secundário desse relevância à natureza conceptual de fronteira e à necessidade do observador ser exterior ao sistema.

Este estudo parece indicar que a Termodinâmica deve manter-se nos programas do Ensino Secundário, pois é importante para a compreensão da energética das reacções químicas.

c) – A importância do conhecimento das ideias dos alunos

Para promover a aprendizagem é importante que os alunos relacionem as novas ideias que lhe são apresentadas com o que conhecem. Isto exige a utilização de estratégias concebidas cuidadosamente que se baseiam nos conhecimentos dos alunos.

3.7 – Sugestões para futuras investigações

No decurso desta investigação foram surgindo algumas ideias que nos sugeriram outros possíveis trabalhos.

A título de sugestão, gostaríamos de deixar aqui algumas dessas ideias.

Podemos considerar este estudo exploratório no que diz respeito à utilização deste equipamento na introdução à Termodinâmica. Um estudo mais aprofundado da aprendizagem dos alunos pode ser de grande utilidade.

CAPÍTULO 4

BIBLIOGRAFIA

Andersson, B. (1986). Pupil's explanations of some aspects of chemical reactions. *Science Education*, **70(5)**, 549-563.

Andersson, B. (1990). Pupil's conceptions of matter and its transformations (age 12-16), *Studies in Science Education*, **18**, 53-85.

Atkins, P. W., Jones, L., (1997). *General Chemistry*, Scientific American Books, Nova Iorque.

Atkins, P. W., (1998). *Principles of Physical Chemistry*, 6ª edição, Longman, Londres.

Ault, C. R. *et al.* (1988). Constructing vee maps for clinical interviews on energy concepts. *Science Education*. **72(4)**, 515-545.

Bar, V. & Travis, A. (1991). Children's views concerning phase changes. *Journal of Research in Science Teaching*, **28(4)**, 363-382.

Ben-Zvi, R., Eylon, B.S., & Silberstein, J. (1987). Student's visualization of a chemical reaction. *Education in Chemistry*, **24**, 117-120.

Bojczuck, M. (19829. Topic difficulties in O- and A- level Chemistry. *Science School Review*, **63(224)**, 545-551.

Boo, H.K. (1998). *Students' Understandings of Chemical Bonds and the Energetics of Chemical Reactions*. Chemistry Division, School of Science, National Institute of Education, Nanyang Technological University, Singapore.

Brady, J., Holum, J., (1998). *Fundamentals of Chemistry*, John Wiley & Sons, Nova Iorque.

Brook, A., Driver, R. (1984). Aspects of secondary students' understanding of energy. Children's Learning in Science Project. Centre for Studies in Science and Mathematics Education. The University of Leeds.

Cachapuz, A.F., & Martins, I.P., (1987). High school student's ideas about energy of chemical reactions. In J. Novak & H. Helm (Eds). *Proceedings of the International Seminar on Misconceptions in Science and Mathematics, Vol III* (pp. 60-68).

Cachapuz, A. *et al.* (1989). O trabalho experimental nas aulas de Física e Química. *Gazeta de Física*, **12(2)**, 65-69.

Cachapuz, A.F., & Martins, I. (1991). Formação em química dos professores e ensino para a mudança conceptual – uma estratégia inovadora. *Boletim SPQ*, **39**, 11-15.

Cachapuz, A. & Ribeiro, M. (1986). Identificação de versões privadas de conceitos de química no ensino secundário. *Boletim SPQ*, **23**, 21-36.

Chagas, A., (1999). *Termodinâmica Química*, Editora da Unicamp, Universidade de Campinas, Brasil.

Chalmers, A., (1994). *Que es essa cosa llamada ciencia?* .Madrid: Siglo veintiuno.

Chang, R., (1996). *Chemistry*, 6ª edição, McGraw-Hill, Inc., Nova Iorque.

Cohen, I., & Ben-Zvi, R. (1992). Improving student achievement in the topic of chemical energy by implementing new learning materials and strategies. *International Journal of Science Education*, **14**, 147-156.

Corrêa, C., Pires, B., (1997). *Química-12ºano*, Porto Editora, Porto.

Crespo, M. *et al.* (1992). La estructura de los conocimientos previos en quimica: una propuesta de núcleos conceptuales. *Investigación en la Escuela,* **18**, 23-29.

Cros, D., & Maurin, M. (1986). Conceptions of first- year university students of the constituents of matter and the notions of acids and bases. *European journal of Science Education*, **8**, 303-313.

De Posada Aparicio, J. (1993). Concepciones de los alumnos de 15-18 años sobre la estructura interna de la materia en el estado sólido – *Enseñanza de las Ciencias*, **11(1)**, 12-19.

De Pro Bueno, A. (1998). Se pueden enseñar contenidos procedimentales en las classes de ciencias?. *Enseñanza de las Ciencias*, **16(1)**, 21-41.

De Vos, W., & Verdonk, A. (1986). A new road to reactions. Part 3: Teaching the heat effect of reactions. *Journal of Chemical Education*, **63**, 972-974.

DEB (1995). *Programa de Ciências Físico-Químicas 3º ciclo*. Lisboa: DES.

DES (1979). *Aspects of secondary education in England. A survey of HM Inspectors of schools*. Londres: HMSO.

DES (1985). *Science 5-16: A statement of policy*. Londres: HMSO.

DES (1995). *Programa de Ciências Físico-Químicas-10ºano*. Lisboa: Ministério da Educação.

Driver, R., Warrington, L. (1985). Students' use of principle of energy conservation in problem situations. *Physical Education*, **20(4)**, 171-176.

Driver, R. (1988). Un enfoque constructivista para el desarollo del currículo en ciencias. *Enseñanza de las Ciencias*, **6(29)**, 109-120.

Driver, R. *et al* (1989). *Ideas cientificas en la infancia y la adolescencia. Madrid: Ediciones Morata.*

Duarte, M. (1993). *Mudança conceptual e ensino das Ciências da Natureza – Uma propôsta de intervenção pedagógica no 2º ciclo do ensino básico.* Tese de doutoramento (não publicada). Universidade do Minho.

Duit, R. (1981). Understanding energy as a conserved quantity – remarks on the article by r. U. Sexl. *European Journal Science Education*, **3(3)**, 291-301.

Duit, R. (1983b). Some methods for evaluating the meaning of concept names. In Helm, H. and Novak, J. D. (Eds.). *Proceedings of the International Seminar on Misconceptions in Science and Mathematics.* Ithaca, N. Y.: department of Education, Cornell University.

Duit, R. & Treagust, D. (1998). Learning in science – From behaviourism towards social constructivism and beyond. *In* Fraser, B. & Tobin, K. (Ed.). *International handbook of science education.* Dordrecht: Kluwer Academic publishers, 1-25.

Finley, F. N., Stewart, J. and Yarroch, W. L. (1982). Teacher's perceptions of important and difficult science content. *Science Education,* **66(4)**, 531-538.

Freire, A. (1993). Um olhar sobre o ensino da Física e da Química nos últimos cinquenta anos. *Revista de Educação*, **3(1)**, 37-49.

Gayford, C. G. (1986). Some aspects of the problems of teaching about energy in school biology. *European Journal Science Education*, **8(4)**, 443-450.

Gilbert, J. K. and Watts, D. M. (1983). Concepts, misconceptions and alternative conceptions: changing perspectives in science education. *Studies in Science Education,* **10**, 61-98.

Gil, D. & Carrascoza, J. (1985). Science learning as a conceptual and methodological change. *European Journal of Science Education*, **7(3)**, 231-236.

Gonzalez, G. *et al.* (1989). Nivel de apropiación de la idea de discontinuidad de la material en alumnos de bachillerato. Implicaciones didácticas. *Enseñanza de las Ciencias*, **7(2)**, 126-131

Gunstone, R. (1991). Reconstructing theory from practical experience. *In Woolnough*, B. (Ed). *Practical science*. Milton Keynes: Open University Press, 67-77.

Hesse, J. e Anderson, C. (1992) Student's conceptions of chemical change. *Journal of Research in Science Teaching*, **29(3)**, 277-299.

Hewson, P., Beeth, M. & Thorley, R. (1998). Teaching for conceptual change. *In* Fraser, B. & Tobin, K. (Ed.). *International handbook of science education.* Dordrecht: Kluwer Academic publishers, 1-25.

Hodson, D. (1988). Experiments in science teaching. *Educational Philosophy and Theory*, **20(2)**, 53-68.

Hodson, D. (1990). A critical look at practical work in school science. *School Science Revue*, **70(256)**, 33-40.

Hodson, D. (1993). Re-thinking old ways: Towards a more critical approach to practical work in school science. *School Science Review*, **22**, 85-142.

Hodson, D. (1994). Hacia un enfoque más crítico del trabajo de laboratorio. *Enseñanza de las Ciencias*, **12(39)**, 299-313.

Jenkins, E. (1998). The schooling of laboratory science. *In* Wellington, J. (Ed.). *Practical work in school science: Which way now*?. Londres: Routledge, 35-51.

Jiménez-Aleixandre, M. (1996). *Dubidar para aprender*. Vigo: Xerais.

Johnstone, A., *et al.*, (1977a). A thermodynamic approach to chemical equilibrium. *Physics Education*, **12**, 248-251.

Johnstone, A., *et al.*, (1977). Misconceptions in school thermodynamics. *Physical Education*, **12**, 248-250.

Kuethe, J. L. (1963). Science concepts: a study of "sophisticated errors". *Science Education*, **47(4)**, 361-364.

Klainin, P. (1988). Practical work and science education. In Fensham, P. (Ed.). *Development and dilemmas in science education*. Londres: Falmer Press, 169-188.

Kwen, B. (1996). Consistency and inconsistency in a level students understanding of a number of chemical reactions. *Research in Science and Technological Education,* **14(1)**, 55-66.

Layton, D. (1990). Student laboratory practice and the history and philosophy of science. *In* Heggarty-Hazel, H. (Ed.). *The student laboratory and the science curriculum*. Londres: Routledge, 37-59.

Leach, J. (1999). Student's understanding of the co-ordination of theory and evidence in science. *International Journal of Science Education*. **21(8)**, 789-806.

Leite, L. (1997). O trabalho laboratorial visto por professores e futuros professores de Ciências Físico-Químicas. *Boletin das Ciencias*, **29**, 7-15.

Leite, L. (1999c). *Trabalho laboratorial o ensino das Ciências*. Relatório Científico do Projecto nº 03/98, IIE-SIQE, medida 2.

Levine, I., (1998). *Physical Chemistry*, McGraw-Hill, Inc., Nova Iorque.

Lock, R., (1988). A history of practical work in school science and its assessment, 1860-1896.*School Science Review*, **70(250)**, 115-119.

Lunetta, V., (1998). The school science laboratory: Historical perspectives and contexts for contemporany teaching. *In* Fraser, B. 6 Tobin, K. (Ed.). *International handbook of science education.* Dordrecht: Kluwer Academic publishers, 249-262.

Maciel, N. e Miranda, A. (1994). *Eu e a Química – Físico – Químicas* – 8° ano de escolaridade. Porto: Porto Editora.

Martins, I. (1989). *A energia nas reacções químicas: Modelos interpretativos usados por alunos do ensino secundário.* Tese de doutoramento (não publicada). Aveiro: Universidade de Aveiro.

Martins, I. e Cachapuz, A. (1988). O uso de testes diagnósticos e a identificação de dificuldades na aprendizagem do tema energia e reacções químicas (8° ano de escolaridade). *Boletim SPQ*, **34**, 9-10.

Méheut, M. *et al.* (1985). Pupils' (11 – 12 years old) conception of combustion. *European Journal of Science Education*, **7(1)**, 83-93.

Millar, R. (1998). Rhetoric and reality; What practical work in science is really for?. *In* Wellington, J. (Ed.). *Practical work in school science: Which they now?*. Londres: Routledge, 16-31.

Novick, S., 6 Nussbaum, J. (1978). Junior high school pupil's understanding of the particulate nature of matter: Na interview study. *Science Education*, **63**, 273-281.

Pedrosa, A., *et al.* (1995). *Concepções alternativas em estados físicos e mudanças de estado manifestadas por estudantes dos ensinos secundário e superior.* Comunicação apresentada no III° Encontro Nacional de Didácticas/Metodologias da Educação. Universidade do Minho.

Pereira, M., (1999). *Ensino e aprendizagem do tópico "Reacções de oxidação-redução". Um estudo de intervenção pedagógica com alunos do 9° ano de escolaridade.* Dissertação de mestrado (não publicada). Universidade do Minho.

Peterson, R., Treagust, D., & Garnett, P. (1986). Identification of secondary student's misconceptions of covalent bonding and structure concepts using a diagnostic instrument. *Research in Science Education*, **16**, 40-48.

Pozo, J., *et al* (1991b). Las ideas de los alumnos sobre la ciencia: Una interpretación desde la psicología cognitiva. *Enseñanza de las Ciencias*, **9(1)**, 83-94.

Ribeiro da Silva, M. A. V., (1994). *Termoquímica: Alguns aspectos dos seus métodos e aplicações (Colóquio sobre Termodinâmica e Reactividade de Sistemas Moleculares)*, Academia das Ciências, pág. 71-138.

Ribeiro da Silva, M. D. C. M., (1994). *Calorimetria: Algumas Considerações*, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, **53**, 63-67.

Ribeiro, M., Pereira, D.C., & Maskill, R. (1990). Reaction and spontaneity: The influence of meaning from everyday language on fourth Year undergraduates' interpretations of some simple chemical Phenomena. *International Journal of Science Education*, **12**, 391-401.

Santos, M. (1991). *Mudança conceptual na sala de aula: Um desafio pedagógico.* Lisboa: Livros Horizonte.

Schollum, B. (1982). Reactions, Learning in Science Project. Working paper N° 37. Hamilton, New Zealand. University of Waikato.

Shaibu, A. (1988). Topics difficulties in A- level chemistry: students' and teachers' perception. *School Science Review*, **70(251)**, 118-120.

Silva, J. & Leite, L. (1997). Actividades laboratoriais em manuais escolares: Proposta de critérios de análise. *Boletin de Ciencias*, **32**, 259-264.

Solomon, J. (1980). *Teaching children in the laboratory*. Londres: Croom Helm.

Solomon, J. (1982). How children learn about energy or does the first law comes first? *School Science Review*, March, 415-422.

Solomon, J. (1984). Prompts, cues and discrimination: the utilization of two separated knowledge systems. *European Journal science Education*, **6(3)**, 277-284.

Solomon, J. (1985a). Teaching the conservation of energy. *Physical Education*, **20(4)**, 165-170.

Solomonidou, C., Stavridou, H. (1994). Les transformations des substances, enjeu de l'enseignement de la réaction chimique. *Aster – La réaction Chimique*, **18**, 75-96.

Trumper, R. (1990). Being constructive: an alternative approach to the teaching of the energy concept, Part1. *International Journal of Science Education*, **13,** 343-354.

Valadares, J. (1997). O ensino experimental e o construtivismo. *Gazeta de Física*, **20(1)**, 30-32.

Valente, M. (1997). O trabalho do laboratório. Limites e possibilidades. Uma perspectiva histórica. *Gazeta de Física*, **20(1)**, 33-34

Veiga, J. *et al.* (1995). *Promover a qualidade de ensinos – aprendizagens: Aprendendo a aprender Química.* Comunicação apresentada no III° Encontro Nacional de Didácticas/Metodologias da Educação; Universidade do Minho.

Viegas, C. (1994). "*Química*" – Físico – Química – 8° ano de escolaridade – Editorial O Livro.

Watts, D. M. (1983a). Some alternative views of energy. *Physical Education*, **17(3)**, 116-121.

Wellington, J. (1988). Practical work in science: Time for a reappraisal. *In* Wellington, J. (Ed.). *Practical work in school science: Which way now?*. Londres: Routledge.

Woolnough, B. & Allsop, T. (1985). *Practical work in science.* Cambridge: Cambridge University Press.

ANEXOS

ANEXO 1

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DE ENTALPIAS DE REACÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A determinação de entalpias de reacção é efectuada experimentalmente utilizando o calorímetro.

Um calorímetro é um instrumento utilizado na medição da energia envolvida num dado processo. Tal pode envolver, por exemplo, uma variação de temperatura, de pressão, de volume ou de qualquer outra propriedade associada com trocas de energia.

Usando calorímetros de construção simples podem medir-se variações de temperatura, com base nas quais se podem calcular os valores das correspondentes variações energéticas, a pressão constante — variações entalpicas.

Conhecendo a energia fornecida ao sistema, ***E***, e a correspondente variação de temperatura ocorrida, $\Delta\ T$, pode-se calcular a energia calorífica absorvida pelo sistema calorimétrico para provocar a variação de uma unidade de temperatura.

Esta energia absorvida pelo sistema calorimétrico, para fazer variar de uma unidade, a sua temperatura, é característica do sistema e designa-se por **capacidade térmica**, C, **do** sistema e pode ser calculada utilizando a expressão:

$$C = E / \Delta T$$

2. CALIBRAÇÃO

O valor da capacidade térmica do sistema calorimétrico, pode ser determinado experimentalmente, queimando uma determinada massa de etanol, cuja entalpia de combustão molar, $\Delta_c H^\circ_m$, a 298 K, é conhecida e tem o valor de – 1367,6 kJ mol^{-1} .

Assim o valor de ***C*** é determinado nos ensaios de calibração do sistema com etanol, calculando a energia fornecida ao sistema calorimétrico, ***E***, por uma dada quantidade (nº de moles) de etanol queimado.

$$E = \Delta_c H^\circ_m \text{ (etanol)} \times n \text{ (etanol)}.$$

Utilizando condições experimentais semelhantes, às do ensaio de calibração, são efectuados ensaios experimentais com amostras de diferentes álcoois. No que se refere a condições experimentais, é importante a reprodutibilidade da gama de intervalo de temperaturas de trabalho, para a qual o calorímetro está calibrado.

3. CÁLCULO DAS ENTALPIAS DE REACÇÃO.

A partir do valor da capacidade térmica do sistema, determinado no ensaio de calibração, determina-se os valores de $\Delta_c H^{\circ}_m$ do metanol, do 1-propanol e do 1-butanol.

$$\Delta_c H^{\circ}_m = M(\text{álcool}) \times C \times \Delta T / m(\text{álcool})$$

ANEXO 2

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

PROTOCOLO EXPERIMENTAL

1° - PREPARAÇÃO

1- Medir com uma proveta 600 cm^3 de água desionizada e introduzi-la no interior do vaso calorimétrico.

2- Adaptar a tampa com o respectivo agitador ao vaso calorimétrico. Registar a temperatura. Iniciar a agitação.

3- Retirar todo o líquido da lamparina, no caso de não estar limpa, e secá-la com o secador.

Com uma pipeta de Pasteur (escolha a marcada com a etiqueta "etanol"), introduzir algum etanol na lamparina para proceder à sua lavagem, após o que se deve retirar. Voltar a secar a lamparina.

4- Depois de seca, encher a lamparina com etanol e colocar a torcida com o auxílio de uma agulha. Acender e ajustar o pavio de modo a obter uma chama de cerca de 5 a 10 mm de altura.

2° EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

5- Apagar a chama colocando a campânula na lamparina e pesar o conjunto na balança analítica.

6- Colocar a lamparina no centro do suporte metálico, sob o vaso calorimétrico.

7- Ligar a torneira da trompa de vazio lentamente.

VERIFICAR SE O SISTEMA ESTÁ CORRECTAMENTE MONTADO.

8- Iniciar o registo das temperaturas (não esquecer de ligar o sensor ao computador).

9- Remover a campânula da lamparina e acender imediatamente no pavio. Colocar a lamparina no sistema calorimétrico

10- Continuar a reacção até a temperatura do sistema calorimétrico aumentar cerca de 10 °C.

11- Extinguir a chama, colocando a campânula na lamparina, e manter a agitação até a temperatura do sistema atingir um valor máximo que deverá registar-se como final.

12- Prolongar o ensaio durante aproximadamente cinco minutos. Desmontar o sistema.

13- Pesar o conjunto lamparina + campânula, calcular a massa de álcool queimado e determinar a capacidade térmica do sistema.

14- De modo análogo ao procedimento utilizado para efectuar as operações descritas anteriormente, executar ensaios para o metanol, o 1 -propanol e o 1 -butanol, apenas substituindo a partir de 1 inclusive, o etanol pelas amostras dos outros álcoois. (Ter muita atenção às regras de segurança)

UTILIZE SEMPRE NOVAS TORCIDAS E LAVE BEM A LAMPARINA COM O NOVO ÁLCOOL.

4. Protocolo Experimental

1º PREPARAÇÃO

1- Medir com uma proveta 600m^3 de água desionizada e introduzi-la no interior do Vaso ~~Colometrico~~ Calorimétrico.

2 ~~Apetar~~ Adaptar a lampa com o respectivo agitador ao vaso Calorimétrico. Registar a temperatura. Iniciar a agitação.

3- Retirar todo o líquido da lamparina, no caso de ~~n~~ estar limpa, e secá-la com o Secador.

Com uma pipeta de pasteur (escolha a marcada com a etiqueta "etanol"), introduzir algum etanol na lamparina para proceder à sua lavagem, após o que se deve retirar. Voltar a secar a lamparina.

4- Depois de seca, encher a lamparina com etanol e colocar a torcida com o auxílio de uma agulha. Acender e ajustar o pavio de modo a obter uma chama de cerca de 5 a 10 mm de altura.

2º EXECUÇÃO EXPERIMENTAL

5- Apagar a chama colocando a campânula na lamparina e pesar o conjunto na balança analítica.

6- Colocar a lamparina no Centro

do suporte metálico, sob o vaso calorimétrico.

7 - Ligar a torneira da trompa de vazio lentamente.

VERIFICAR SE O SISTEMA ESTÁ CORRECTAMENTE MONTADO

8 - Iniciar o registo das temperaturas (não esquecer de ligar o sensor ao computador).

9 - Remover a campânula da lamparina e acender imediatamente no pavio. Colocar a lamparina no sistema calorimétrico.

10 - Continuar a reacção até a temperatura do sistema calorimétrico aumentar cerca de 10°C.

11 - Extinguir a chama, colocando a campanula na lamparina, e manter a agitação até a temperatura do sistema atingir um valor máximo q deverá registar-se como final.

12 - Prolongar o ensaio durante aproximadamente 5 minutos. Desmontar o sistema.

13 - Pesar o conj. lamparina + campânula, calcular a massa de álcool queimado e determinar a capacidade térmica do sistema.

14- De modo análogo ao procedimento utilizado para efectuar as operações descritas anteriormente, executar ensaios para o metanol, o 1-propanol e o 1-butanol, apenas substituindo a partir de 1 inclusive, o etanol pelas amostras dos outros álcoois. (Ter muita atenção às regras de segurança.

*UTILIZE SEMPRE NOVAS TORCIDAS E LAVAR BEM A LAMPARINA COM O NOVO ÁLCOOL

ANEXO 3

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

ÁLCOOL	ETANOL	METANOL	1-PROPANOL	1-BUTANOL
T_i (°C)				
T_f (° C)				
m_i (g)				
m_f (g)				
Δm (g)				

POSSUI AGORA TODOS OS RESULTADOS

NECESSÁRIOS PARA

PASSAR À SUA ANÁLISE.

ANEXO 4

ANÁLISE DE DADOS

1 – Explique o gráfico obtido e classifique a reacção que ocorreu.

2 – Classifique, justificando, o sistema calorimétrico em termos de transferência de energia.

3 – Apresente uma justificação para o facto de as massas dos diversos álcoois, necessárias para provocarem a mesma variação de temperatura do sistema, variarem de álcool para álcool.

4 – Se tivéssemos utilizado a escala absoluta em vez da escala Celsius de temperaturas, que alterações teriam no gráfico.

5 – Compare as entalpias de reacção dos diferentes álcoois, tente estabelecer uma relação entre elas e apresente explicações para a relação encontrada.

ANEXO 5

TESTE DE AVALIAÇÃO

RESULTADOS DO TESTE DE AVALIAÇÃO

AVALIAÇÕES DOS 2º E 3º PERÍODOS

ESCOLA SECUNDÁRIA DE PAREDES

TESTE DE AVALIAÇÃO QUÍMICA – 12° ANO – TURMA 1A

1. Classifique como Verdadeiras ou Falsas cada uma das seguintes afirmações, corrigindo as que considerou como falsas.

A. Num sistema fechado não há troca de energia com o exterior.

B. Uma transformação adiabática é uma transformação termicamente isolada.

C. A 1ª Lei da Termodinâmica só se aplica a sistemas em que haja trocas de calor e trabalho com o meio exterior.

D. Para que uma transformação exotérmica seja realizada isotermicamente, é necessário remover para o exterior a quantidade de calor libertada durante a transformação.

E. Para uma reacção, em fase gasosa, num recipiente de paredes indeformáveis, $\Delta U = -50$ kJ mol^{-1}; então, pode concluir-se que a reacção é exotérmica.

2. A capacidade térmica mássica de uma substância da qual uma amostra de 80 g exige 680 J, como calor, para que a sua temperatura se eleve 10 ° C é;

   A. 680 J x 10 ° C / 80 g = 85 J ° C g^{-1}.

   B. 680 J / (80 g x 283 K) = 0,030 J g^{-1} K^{-1}.

   C. 680 J / (80 g x 10 K) = 0,85 J g^{-1} K^{-1}.

   D. 680 J / 80 g x 10 K = 85 J g^{-1} K.

   E. 680 J / 80 g x 283 K = 2406 J g^{-1} K.

3. Faça a correspondência correcta entre as duas colunas, de forma a obter afirmações cientificamente correctas.

a. Sistema isolado	A. $Q = 0$
b. Sistema não isolado	B. $\Delta U_{sist} = - \Delta U_{ext}$
	C. $\Delta S_{ext} = 0$
	D. $\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis}$

4. Considere as seguintes reacções:

$CH_3OH\ (l) + 3/2\ O_2\ (g) \rightarrow 2\ H_2O\ (l) + CO2\ (g)$ $\Delta H = -726,5\ kJ\ mol^{-1}$

$C_2H_5OH\ (l) + 3\ O_2\ (g) \rightarrow 3\ H_2O\ (l) + 2\ CO_2\ (g)$ $\Delta H = -1367\ kJ\ mol^{-1}$

Apresente razões, relacionadas com a estrutura dos álcoois, que justifiquem as diferenças entre os valores de ΔH.

5. Considere as seguintes energias de ligação:

Ligação	**Energia de ligação / kJ mol^{-1}**
F – F	- 153,1
Cl – Cl	- 242,6
H – F	- 563,2
H – Cl	- 431,8

Relativamente à reacção:

$$2\ HCl\ (g) + F2\ (g) \rightarrow 2\ HF\ (g) + Cl2\ (g)$$

ΔH da reacção, em kJ, apresenta o valor:

A. – 584,9 B. – 352,3 C. – 221,0 D. + 221,0

6. Os processos de I a IV caracterizam-se pelas variações de entalpia, ΔH, e de entropia, ΔS.

Processo	**ΔH**	**ΔS**
I	-	+
II	+	-
III	-	-
IV	+	+

Seleccione a frase **correcta**.

A. I é espontânea e II pode ser espontâneo.

B. I é espontâneo e III e IV podem ser espontâneos.

C. IV é espontâneo e III pode ser espontâneo.

D. II e III são espontâneos e IV pode ser espontâneo.

7. A partir dos calores de reacção das reacções químicas esquematizadas em I, II e III, pode determinar-se o calor de formação do metano, CH_4, traduzido pela equação química IV.

I $CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)$ $\Delta H_I = -212{,}8$ kcal

II $C\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$ $\Delta H_{II} = -94{,}05$ kcal

III $H_2\,(g) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g)$ $\Delta H_{III} = -68{,}23$ kcal

IV $C\,(s) + 2H_2\,(g) \rightarrow CH_4\,(g)$ ΔH_{IV}

ΔH_{IV} tem o valor de:

A. – 375,2 Kcal

B. – 17,89 Kcal

C. + 17,89 Kcal

D. + 50,43 Kcal.

8. Estabeleça a correspondência entre as equações da coluna I e as relações da coluna II.

Coluna I	Coluna II
A. $C\,(s) + O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g)$	a) $Q_v > Q_p$
B. $C_3H_8\,(g) \rightarrow 3\,C\,(s) + 4H_2\,(g)$	b) $Q_v = Q_p$
C. $2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,H_2O\,(l)$	c) $Q_v < Q_p$

RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE DE AVALIAÇÂO

QUESTÂO / ALUNOS		1_A	1_B	1_C	1_D	1_E	2	3	4	5	6	7	8	TOTAL
		12	4	12	4	4	20	24	30	30	12	30	18	200
GRUPO EM ESTUDO	1	12	4	12	4	4	20	24	30	30	12	30	18	195
	2	12	4	12	4	4	20	12	15	30	12	30	18	173
	3	12	4	12	4	4	20	24	15	30	0	30	18	168
	4	12	4	12	4	4	20	24	10	30	12	30	18	200
	5	12	4	12	4	0	20	12	30	30	12	30	18	157
	6	12	4	12	4	4	20	24	0	30	0	30	18	188
	7	12	4	4	4	0	20	12	30	30	0	0	6	122
	8	12	4	12	4	4	20	12	30	30	0	30	18	161
	9	12	4	12	4	4	20	24	15	30	12	30	18	200
	10	12	4	12	4	4	20	12	30	30	12	0	18	158
	11	12	4	4	4	4	20	24	30	30	12	30	18	192
	12	12	4	12	4	4	20	24	30	30	12	30	6	188
OUTRO GRUPO	13	12	4	4	0	0	20	24	30	30	12	16	18	174
	14	0	0	12	4	4	20	18	6	30	12	30	18	154
	15	12	4	4	4	4	0	6	9	12	0	16	12	70
	16	0	0	12	4	4	4	24	30	30	12	20	18	158
	17	0	0	12	4	4	20	24	0	0	0	0	0	64
	18	12	0	4	4	4	4	18	18	12	12	30	12	130
	19	12	4	12	4	4	20	24	30	30	12	30	18	200
	20	0	0	12	4	4	20	24	0	30	12	16	18	140
	21	12	0	0	4	4	4	18	0	12	0	0	12	66
	22	0	0	12	0	0	4	18	6	12	12	16	12	96
	23	12	4	4	4	4	0	24	30	30	12	30	18	168
	24	12	0	0	4	4	20	6	18	30	0	16	12	122

AVALIAÇÃO FINAL DOS 2º E 3º PERÍODOS

Classificações obtidas pelos alunos no final dos 2º e 3º períodos

GRUPO	NÚMERO	IDADE	NOTA DO 2º PERÍODO	NOTA DO 3º PERÍODO
GRUPO EM ESTUDO	1	17	16	17
	2	17	14	15
	3	19	13	14
	4	17	18	19
	5	17	11	12
	6	16	15	16
	7	18	9	10
	8	17	11	12
	9	18	18	19
	10	17	12	13
	11	17	17	18
	12	17	16	17
OUTRO GRUPO	13	17	17	17
	14	17	15	15
	15	18	9	8
	16	17	16	16
	17	17	9	8
	18	17	15	14
	19	17	19	20
	20	18	14	14
	21	17	9	8
	22	17	11	10
	23	17	17	17
	24	17	14	13

ANEXO 6

PROGRAMA QUÍMICA DO 12º ANO

Excertos dos programas

dos 8º, 9º e 11º anos.

Excerto do programa do 8º ano

CONTEÚDOS	OBJECTIVOS	SUGESTÕES METODOLÓGICAS	%
2.3 Transformações de substâncias em relação com a sua constituição 2.3.1 Investigando acerca da massa nas reacções químicas a) Conservação de massa b) Reacções químicas como rearranjos de átomos c) Fundamento da escrita de equações químicas	11 – Investigar acerca da massa nas reacções químicas na perspectiva da escrita de equações químicas. • Verificar através de experiências que nas reacções químicas não há variação de massa. • Interpretar a conservação de massa em termos de conservação de átomos, associados de maneira diferente. • Representar reacções por equações químicas, em exemplos simples.		
2.3.2 Investigando acerca da temperatura nas reacções químicas a) Variações de temperatura e interpretação corpuscular b) Reacções como fontes de calor	12 – Investigar acerca da temperatura nas reacções químicas em relação com os movimentos corpusculares. • Determinar variações de temperatura em fenómenos de dissolução. • Interpretar tais variações em termos de movimentos corpusculares. • Distinguir fenómenos endotérmicos de exotérmicos. • Associar variações de temperatura em reacções químicas endotérmicas e exotérmicas com os movimentos corpusculares. • Reconhecer as combustões como fontes de energia. • Referir a necessidade de economizar os combustíveis.	Recomenda-se que o professor não se limite a apresentar transformações químicas exotérmicas, mas inclua transformações químicas endotérmicas.	

Excerto do programa do 9º ano

potência) transferida para o aparelho e da energia (e/ou da potência) aproveitada de forma útil.	• Cálculos usando a expressão $\eta = \frac{E_{útil}}{E_{fornecida}}$.
Descrever sucintamente o funcionamento e indicar as transferências de energia numa central hidroeléctrica e termoeléctrica.	• Energia potencial numa central hidroeléctrica.
Indicar que as várias manifestações de energia correspondem a duas formas básicas de energia: cinética e potencial.	
Identificar o calor como medida da energia transferida espontaneamente de um sistema a temperatura mais elevada para um sistema a temperatura mais baixa (processo térmico) até se atingir o equilíbrio térmico.	• Equilíbrio térmico. • Temperatura. Termómetros (°C). • Escala Celsius. • Calor. • Cálculos de energia transferida usando $E = m \times c \times \Delta\theta$.
Calcular a quantidade de energia transferida para um corpo por aquecimento, a partir dos valores da capacidade térmica mássica do material, da massa deste e da variação de temperatura ocorrida.	• Capacidade térmica mássica. • Condução, convecção, radiação.
Explicar algumas situações de uso corrente (medidas de isolamento térmico, aquecimento doméstico, calafetação de portas e janelas, funcionamento de garrafas térmicas, de aquecedores a óleo, etc.) com base em mecanismos de transferência de energia: condução, convecção e radiação.	• * Condutividade térmica.
* Distinguir maus e bons condutores térmicos com base em valores tabelados de condutividade térmica para diferentes materiais.	• * Coeficiente de condutividade térmica superficial exterior U (W/(m² × °C)) e potência transferida através de bons e maus condutores térmicos ($P = U \times S \times \Delta\theta$).
Indicar que nos processos de transferência de energia como calor (processos térmicos) a quantidade de energia utilizável diminui devido à degradação de energia.	• Degradação de energia. • Princípio da conservação da energia.

Excerto do programa do 11º ano

UNIDADE IV - TROCAS DE ENERGIA EM REACÇÕES QUÍMICAS

A - Núcleo significativo de conteúdos e de conceitos fundamentais:

- Reacções redox (oxidante, redutor, espécie oxidada e espécie reduzida). Semi-reacção.
- Número de oxidação
- Acerto de equações redox

B - Orientações para a gestão dos conteúdos programáticos da unidade:

1. Como os alunos, no ensino básico já verificaram a existência de reacções exotérmicas e endotérmicas, este assunto deverá ser abordado como uma revisão utilizando duas actividades experimentais simples, como por exemplo:

I - Reacção de dissolução do cloreto de amónio em água.

II - Reacção do óxido de cálcio com a água.

2. O balanço da energia libertada / absorvida numa reacção química deverá ser abordado utilizando tabelas de energias de ligação. (Sugerem-se as reacções de combustão do butano e a reacção em fase gasosa $N_2O_4 \rightarrow 2\ NO_2$).

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

QUÍMICA

12.º ANO

ORIENTAÇÕES DE GESTÃO DE PROGRAMAS

DEPARTAMENTO DO ENSINO SECUNDÁRIO
JULHO 1996

NOTA DE APRESENTAÇÃO

No ano escolar de 1995/96 foram produzidas Orientações de Gestão de Programas (OGP's) essencialmente destinadas à generalidade das disciplinas terminais do 12° ano com exame final de âmbito nacional.

Tendo como referência fundamental os Programas homologados das respectivas disciplinas, as OGP's são constituídas em geral pela selecção/identificação de um núcleo significativo de objectivos e conteúdos e por um conjunto de indicações e sugestões metodológicas e/ou de estratégias/actividades (e, nalguns casos, articulações) a concretizar.

O núcleo significativo de objectivos e conteúdos, como a própria designação revela, determina a parte do programa que, em primeira linha e obrigatoriamente, deverá enformar/informar, a nível nacional, o processo de ensino-aprendizagem a desenvolver. Consideramos este núcleo significativo potenciador de uma acrescida equidade face a exames finais de âmbito nacional — que, necessariamente, deverão assumir, na matriz das respectivas provas, exclusivamente a testagem dos objectivos/conteúdos nele incluídos — constituindo um quadro de referência imprescindível face aos percursos (e opções) de cada escola e professor, sobre tudo quando os docentes se vêem confrontados com alguns programas reconhecidamente extensos ou abertos.

O conjunto de indicações e sugestões metodológicas e/ou de estratégias/actividades de ensino-aprendizagem (e, nalguns casos, de recursos e articulações a implementar e níveis de aprol previstos) visa proporcionar um efectivo apoio à gestão do programa — principalmente àqueles que apresentam um carácter inovador nos temas e práticas propostos ou cariz acentuadamente generalista — destinando-se, antes de mais, aos professores menos experientes ou com menores recursos disponibilizados na sua apropriação.

As Orientações de Gestão de Programas que acabam de ser elaboradas para entrar em vigor no ano lectivo de 1996/97 ampliam, aprofundam e corrigem a intervenção iniciada no ano escolar anterior.

Ampliam, uma vez que se alarga o leque das disciplinas envolvidas, nomeadamente às terminais no 11° ano da componente de formação específica e, inclusivamente, a duas disciplinas da componente de formação técnica dos Cursos de Carácter Geral (CSPOPE).

Aprofundam e corrigem, visto que a reformulação de alguns dos documentos produzidos anteriormente, obedecendo a um processo participado de reelaboração, integrou os dados propiciados pelo acompanhamento do impacto das O.G.P.s nas práticas escolares em cada disciplina e pela respectiva avaliação junto de escolas e outras entidades, realizada através de questionário especificamente elaborado.

O aspecto talvez mais inovador das Orientações de Gestão de Programas ora produzidas reside no facto de terem sido expressamente elaboradas para uma gestão temporal que apenas contempla aproximadamente 80% dos tempos lectivos efectivamente previstos, descontados previamente os necessários tempos para a avaliação formal de tipo formativo/sumativo.

A bolsa de horas disponíveis, que resulta dos cerca de 20% de tempos lectivos sobrantes, destina-se a contemplar o desejável desenvolvimento de projectos (de Área-Escola, nomeadamente) e a atender às situações decorrentes da gestão pessoal do programa na sua inserção curricular local/regional, bem como às condições específicas do processo de ensino aprendizagem, essencialmente centrado no pólo da aprendizagem.

ORIENTAÇÕES DE GESTÃO DO PROGRAMA
QUÍMICA-12° ANO

INTRODUÇÃO

Não obstante o programa de Química-12° ano ter sido objecto de reescrita em Julho de 1995, após consulta às escolas onde se desenvolve a sua experimentação, entendeu-se útil elaborar algumas; **Orientações de Gestão do Programa**, que apoiarão a sua generalização a partir de Setembro 1996.

Tratava-se à partida, fundamentalmente, de

a. Identificar o Núcleo Significativo de Objectivos e Conteúdos,

b. Caracterizar melhor os conteúdos seleccionados,

c. Definir melhor os níveis de aprofundamento previstos,

d. Juntar considerações sobre a articulação horizontal com alguns aspectos dos programas de outras disciplinas e sobre a articulação vertical, designadamente no que respeita aos pré-requisitos exigidos,

com vista a contribuir para o sucesso do programa em causa, proporcionando oportunidades semelhantes na preparação dos alunos - quer para os que prosseguirão estudos, quer para os que ingressem na vida activa - tendo particularmente em conta o virem a ser submetidos a uma prova de avaliação nacional.

Para garantir este objectivo, entendeu o DES (tal como para outros anos e outras disciplinas) criar urna margem temporal de segurança: o programa deverá apresentar uma extensão tal que seja cumprível em 80% do tempo previsto para a leccionação da disciplina.

Considerando que o programa reescrito já contemplava as 30 semanas indicadas (150 horas), que já e havia abatido 10% do número máximo de horas lectivas - 15 horas - e que, das 135 horas disponíveis: 108 se destinavam a leccionação (teórica, teórico-prática e prática) e 27 a avaliação

Q sumativa e consolidação de conhecimentos, pequenas são as diferenças em relação à percentagem temporal acima referida. Assim, consideram-se, agora, 120 horas disponíveis (80% de 150 horas) distribuídas do seguinte modo:

Avaliação e consolidação de conhecimentos..... 20 horas

Leccionação teórica, teórico-prática e prática..... 100 horas

A. NÚCLEO SIGNIFICATIVO DE CONTEÚDOS E OBJECTIVOS

UNIDADE TEMÁTICA 1. Progredindo no estudo da

ESTRUTURA DE ÁTOMOS E MOLECULAS

Pormenorização dos conteúdos:

1.1 Suporte experimental para a estrutura electrónica de átomos e moléculas

1.1.1 Métodos espectroscópicos

* Espectro de emissão do átomo H e energia do electrão

* Absorção de radiações ultravioleta e visíveis por átomos e moléculas.

Cor

* Efeito fotoeléctrico e energia dos electrões em átomos e moléculas

1.1.2 Métodos de difracção

1.2 A Mecânica Quântica e o estudo da estrutura electrónica dos átomos

1.2.1 Números quânticos e orbitais-nuvem no átomo H

1.2.2 Átomos polielectrónicos: configuração electrónica e Tabela Periódica

1.3 Orbitais em moléculas

1.3.1 Orbitais moleculares ligantes e antiligantes

* Moléculas diatómicas

* Caso particular dos hidrocarbonetos

1.3.2 Regularidades nas fórmulas de estrutura de moléculas

Objectivos específicos menos significativos:

* Contrastar o espectro de riscas de átomos com o espectro de bandas de moléculas, relacionando com os movimentos internos das moléculas.

* Face a Tabela Periódica que inclua configurações electrónicas de valência, reconhecer a existência dos blocos s, p e d, tendo em atenção que há urna orbital s, três p e cinco d.

* Reconhecer a conservação da sorna das ordens de ligação em reacções entre moléculas em casos simples.

Os restantes objectivos são essenciais.

UNIDADE TEMÁTICA 2. Progredindo no estudo das

LIGAÇÕES INTERMOLECULARES E EQUAÇÕES DOS GASES

Pormenorização dos conteúdos:

2.1 Ligações intermoleculares

2.1.1 Ligações intermoleculares e estrutura das moléculas

2.1.2 Ligações intermoleculares e estados físicos

2.2 Equações dos gases

2.3 Pressão de vapor

Núcleo significativo de objectivos:

Os vários objectivos previstos no programa para esta Unidade são todos essenciais. No entanto, no respeitante aos trabalhos práticos de verificação da lei de Boyle e das leis de Charles e Gay-Lussac poderá optar-se por apenas urna delas.

UNIDADE TEMÁTICA 3. Progredindo no estudo dos

COMPOSTOS ORGÂNICOS

Pormenorização dos conteúdos:

3.1 Relações entre estrutura e propriedades de compostos orgânicos

3.1.1 Determinação de fórmulas químicas

3.1.2 Isomerismo

3.1.3 Cor, sabor e cheiro

3.1.4 De um composto orgânico a outro

Objectivos menos significativos:

2. Relacionar alguns aspectos estruturais com propriedades físico-químicas de compostos orgânicos

* Relacionar a cor de substâncias orgânicas com a absorção selectiva de luz, esboçando-se os respectivos espectros.

* Reconhecer que o cheiro e o sabor de determinados compostos orgânicos dependem da sua estrutura, ilustrando com alguns exemplos característicos.

UNIDADE TEMÁTICA 4. Progredindo no estudo da EXTENSÃO DAS REACÇOES QUIMICAS

Pormenorização dos conteúdos:

4.1 Rendimento de uma reacção

4.3 Equilíbrio de solubilidade e factores que afectam a solubilidade de um sal

4.3.1 Produto de solubilidade e solubilidade

4.3.2 Formação de precipitados

4.3.3 Solubilização de precipitados

4.4 Equilíbrio de ácido-base

4.4.1 Soluções ácidas, básicas e neutras

4.4.2 Cálculos de pH

4.4.3 Efeito tampão

4.4.4 Titulações de ácido-base

4.5 Reacções de oxidação-redução

4.5.1 Poder redutor e poder oxidante

4.5.2 Potenciais normais

Objectivos específicos menos significativos:

* Reconhecer que, nos casos de soluções muito diluídas de ácidos ou bases fortes, ou de soluções de ácidos ou bases muito fracos, não se pode desprezar a contribuição da ionização da água no cálculo do pH.

Os trabalhos práticos "Precipitação e solubilização de alguns sais" e " Comparar poderes redutores ou oxidantes de algumas espécies químicas" poderão assumir a forma de demonstrações na sala de aula, com a participação dos alunos, inseridas no conteúdo programático correspondente. E de notar, em particular, que estes trabalhos práticos não requerem nem desenvolvem técnicas laboratoriais significativas.

UNIDADE TEMÁTICA 5. Progredindo no estudo da

ENERGIA E ENTROPIA EM REACÇÕES QUÍMICAS

Pormenorização dos conteúdos:

5.1 Calor e trabalho em reacções químicas

5.2 1ª Lei da Termodinâmica

5.3 (I de reacção e lei de Hess

5.4 Entropia como critério de extensão das reacções químicas: 2 Lei da Termodinâmica

Núcleo significativo de objectivos:

Todos os objectivos são essenciais, ao nível previsto.

B. APOIO À GESTÃO DO PROGRAMA

Começa por se reconhecer que, a partir de Setembro 1996, os alunos de 12° ano estarão em condições bem diferentes dos seus colegas da experiência até agora, pois estes fizeram todo o ensino secundário sem apoio de manuais apropriados aos novos programas.

Esta diferença deverá reflectir-se numa melhor preparação à entrada do 12° ano e permitirá ao professor promover, em menos tempo e de forma mais eficaz, a realização dos pré-requisitos exigidos a cada Unidade.

Não obstante a profunda articulação das várias Unidades com temas já tratados nos 10° e 11° anos: logo garantir uma certa revisão de conhecimentos, aconselha-se o professor a definir os pré-requisitos correspondentes que os alunos deverão dominar, reservando aquele algum tempo para recordar os mais importantes.

1. DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE LECCIONAÇÃO

Unidade temática	*Nº horas para aulas teóricas e teórico-práticas*	*Nº horas para aulas laboratoriais*	*Total*
1	24	2	26
2	8	4	12
3	5	4	9
4	35	6	41
5	6	-	6
6	6	-	6
Total	84	16	100

2.AULAS PRÁTICAS DE LABORATÓRIO

Com vista a fazer o melhor uso do tempo previsto para cada trabalho prático, o professor deverá aconselhar os alunos a fazerem uma leitura, em casa, do respectivo protocolo e valorizar esse estudo prévio. Assim se tornará possível concluir o trabalho no tempo disponível, incluindo registos, cálculos e eventual relatório. Nos casos em que reste algum tempo, deverá tirar-se partido de se tratar de um grupo pequeno de alunos para consolidar conhecimentos.

3.AVALIAÇÃO E CONSOLIDAÇÃO DE CONHECIMENTOS

Das 20 horas previstas, sugere-se a utilização de 9 horas para testes de avaliação (3 horas por período, eventualmente um teste de 1 hora e outro de 2 horas), sendo as 11 horas restantes dedicadas a revisões e correcção dos testes.

4. ESCLARECIMENTO SOBRE O GRAU DE APROFUNDAMENTO OU DE EXTENSÃO DE OBJECTIVOS

Tendo em conta o elevado grau de especificação dado no programa aos objectivos e as sugestões metodológicas apresentadas, procede-se, de seguida, ao esclarecimento do grau de aprofundamento e de extensão daqueles que surjam com alguma ambiguidade ou menor clareza.

UNIDADE TEMÁTICA 1- Progredindo no estudo da ESTRUTURA DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS

a. A revisão a fazer sobre radiações electromagnéticas manter-se-á ao nível da matéria dada em Química no 11º ano, dado que o assunto não é contemplado no programa de Física antes do 12º ano.

b. O estudo dos níveis de energia electrónica deve resumir-se ao átomo H, não sendo obrigatória a extensão a iões monoelectrónicos.

c. Os exemplos de espectros de absorção no visível, em relação com a cor, devem contemplar compostos inorgânicos e compostos orgânicos.

d. Por fundamentos da difracção de raios X deve entender-se uma breve apresentação qualitativa (sem referência à equação de Bragg) mas com menção a efeitos dos contornos dos "obstáculos" e a interferência construtiva e interferência destrutiva.

e. A referência ao número quântico 1 (número quântico de momento angular) não exige a definição de momento angular. -.

f. Chama-se especial atenção para as sugestões metodológicas da pág. 13 do programa. Em particular, não haverá lugar a discussão das energias relativas de orbitais atómicas 3d e 4s, nem a carga nuclear efectiva.

g. R às propriedades periódicas, em relação com as configurações electrónicas, apenas se fará referência à energia de ionização e ao raio atómico e suas variações com o número atómico. Electroafinidade não é de considerar.

h. O estudo da estrutura de hidrocarbonetos deverá apoiar-se na comparação de valores para comprimentos e energias de ligação carbono-carbono, incluindo o caso do benzeno.

i. A discussão da estrutura da molécula de ozono deve fazer-se face a informação de que o ângulo de ligação é cerca de 120°, o que elimina a possibilidade de uma estrutura em triângulo equilátero.

j. Dada a controvérsia sobre as ordens de ligação enxofre-oxigénio, cloro-oxigénio e fósforo-oxigénio em espécies como SO_4^{2-} , SO_3 , SO_2 , ClO_4^{2-}, PO_4^{3-} , as fórmulas de estrutura destas espécies não devem ser consideradas (apenas referência à respectivas geometrias).

UIWDADE TEMÁTICA 2 – Progredindo no estudo das LIGAÇÕES INTERMOLECULÁRES E EQUA ÇOES DOS GASES

a. Os tipos de ligações intermoleculares a considerar são:

i. Interacções de dipolos flutuantes (forças de dispersão de London)

ii. Interacções de dipolos permanentes (ligações dipolares)

iii. Interacções ião – dipolo

iv. Interacções dipolo permanente – dipolo induzido

v. Ligações de hidrogénio

b. No tocante à introdução à crioscopia, é de notar que o abaixamento do ponto de solidificação de um líquido se verifica quer por dissolução de urna substância não – volátil quer volátil.

c. Quanto ao trabalho experimental de determinação de uma massa molecular por abaixamento crioscópico, pode utilizar-se uma solução aquosa de glicose ou uma solução aquosa de um álcool (por exemplo, metanol).

UNIDADE TEMÁTICA 3 – Progredindo no estudo dos COMPOSTOS ORGÂNICOS

a. Na revisão a fazer sobre fórmulas de estrutura de compostos orgânicos e no estudo do isomerismo, sem embargo do uso de fórmulas estruturais esquemáticas que não são totalmente representativas da geometria molecular, deverá confirmar-se que os alunos conhecem a disposição real dos átomos no espaço. Para esse efeito, dever-se-á fazer uso frequente de modelos moleculares (quer comerciais quer artesanais) e, em futuro próximo, de programas de computador.

b. Os tipos de isomerismo a considerar são os seguintes: isomerismo geométrico cis - trans, como caso de estereoisomerismo; isomerismo de cadeia, funcional e de posição, como casos de isomerjsmo estrutural (em sentido restrito).

c. A consideração do objectivo geral nº 2 como menos significativo resulta do seguinte:

i. A cor já foi objecto de estudo na Unidade Temática 1, a propósito de absorção de radiações visíveis, e não se contempla, a este nível, estabelecer relações estruturais com os espectros de absorção.

ii. A dificuldade do tema sabor e cheiro aconselha apenas uma breve introdução.

Porém, o professor poderá desejar usar alguns exemplos, designadamente como exercício de identificação de grupos funcionais.

d. O conteúdo 3.1.4 "De um composto orgânico a outro" refere-se, por um lado, à preparação de eteno e de etanal a partir, em ambos os casos, de etanol, um composto orgânico vulgar; e, por outro, a uma breve referência à síntese orgânica e à sua importância.

UNIDADE TEMÁTICA 4 – Progredindo no estudo da EXTENSÃO DAS REACÇOES

a. Dado que esta Unidade retoma conteúdos tratados em anos anteriores, agora de um ponto de vista mais quantitativo - numa razoável variedade de cálculos numéricos - recorda-se que um mesmo problema se pode apresentar de forma condensada ou repartido em alíneas sequenciais. Dependendo da qualidade da turma, o professor fará uma utilização judiciosa destas alternativas.

b. Embora sem um exagerado formalismo sobre algarismos significativos, os alunos deverão praticar algumas regras de bom senso na realização de cálculos e na apresentação dos resultados.

c. Os alunos deverão possuir uma mínima agilidade em cálculos, por exemplo na resolução de equações de 2° grau.

4.1 RENDIMENTO DE UMA REACÇÃO

d. Com o fim de apoiar os cálculos sobre o conteúdo 4.1 "Rendimento de reacções químicas", aconselha-se uma revisão dos aspectos essenciais da Unidade "Quantidade em Química" do programa do 10° ano.

e. Faz-se notar que cálculos estequiométricos com identificação do reagente limitante constitui matéria do 12° ano e não do 10° ano.

4.2 CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

f. O desenvolvimento do conteúdo 4.2 "Constante de equilíbrio para sistemas homogéneos e heterogéneos" é a continuação lógica, agora no plano quantitativo, do assunto já abordado no 10° ano. A existência destes dois momentos – qualitativo no 10° ano e quantitativo no 12° ano deverá evitar que uma eventual mecanização na realização de cálculos se faça com prejuízo da interpretação física das alterações em estados de equilíbrio.

g. Os cálculos previstos podem ser hierarquizados da seguinte forma:

i. Cálculos sobre um determinado estado de equilíbrio

ii. Cálculos sobre a evolução para um estado de equilíbrio

iii. Cálculos sobre a evolução de um estado de equilíbrio a outro.

4.3 EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE

h. Embora pudesse parecer que o objectivo "Comparar solubilidades obtidas directamente a partir de produtos de solubilidade com valores experimentais fornecidos" podia ficar fora de um "núcleo significativo de conteúdos e objectivos", deve reconhecer-se como importante uma breve referência a efeitos de associações de iões e reacções secundárias (para além do efeito de força iónica não contemplado a este nível), como é indicado nas sugestões metodológicas do programa, neste ponto. Na verdade, as discrepâncias entre valores experimentais e valores calculados a partir de produtos de solubilidade podem ser muito grandes.

i. Em conformidade com o referido em h., aconselha-se que os enunciados dos problemas tenham isso em conta (j exemplo, referir "Calcular um valor aproximado para a solubilidade..."

4.4 EQUILÍBRIO DE ÁCIDO-BASE

j. Faz-se notar que a preparação de uma solução de concentração desejada a partir de uma solução comercial constitui matéria do 12° ano e não do 1 ano.

k. Como os alunos não terão, ainda, a definição de logaritmo em Matemática, terá de ser o professor de Química a introduzir esta noção, com vista à definição de pH (e pOH). A noção deve ser limitada à base 10, pelo que passa por exprimir a concentração de H_3O^+ numa potência de base 10.

1. Nos cálculos de pH (ou de pOH) de soluções de ácidos ou bases fortes, aconselha-se evitar considerar concentrações relativamente altas (acima de 0,1 mol/dm^3) já que, o valor calculado em termos de concentração de H_3O^+ (ou de OH^-) é significativamente diferente do correspondente valor experimental, o qual se relaciona com a actividade de H (ou de OH^-).

m. Os cálculos de pH relativos a soluções de ácidos ou bases fracos incluem o caso de sais em que apenas um dos iões se hidrolisa.

n. O objectivo "Realizar cálculos de pH aproximados envolvendo dois equilíbrios dos quais um possa ser desprezado" merece ser esclarecido. Poderão ser contemplados os seguintes casos:

1. Ácido poliprótico fraco, como H_2S em que a 2° ionização pode ser desprezada para efeitos de cálculo de pH (mas não para efeitos de cálculo da concentração de S^{2-} o que, no entanto, não é aqui o caso).

2. Mistura de dois ácidos fracos, cujas constantes sejam bastante diferentes (por exemplo, ácido acético e ácido cianídrico, para concentrações semelhantes).

Porém, o mesmo não é rigorosamente aplicável ao caso de H_2SO_4, por exemplo, em que a 2° ionização tem Ka = 1 0^{-2}. Agora, tem-se um único equilíbrio, embora afectado pela 1° ionização (completa). Notar-se-á, todavia, que, em vista da aproximação na definição de pH em termos de concentração em vez de actividade de H_3O^+ podem não ter muito significado as diferenças entre os valores de pH calculados supondo só a 1° ionização, supondo a 2 ionização também completa, ou supondo a 2° ionização incompleta (Ka = 1,2 x 10^{-2}). Por exemplo, para uma concentração de ácido de 1,0 x 10^{-2} mol dm^{-3} os valores respectivos são 2,0, 1,7 e 1,8.

o. As mesmas considerações anteriores se aplicam a uma mistura de um ácido (ou base) forte com um ácido (ou base) fraco, como, por exemplo, HCl e CH_3COOH. No caso da concentração em ácido forte (ou base forte) ser muito menor que a do ácido fraco (ou base fraca), então impõe-se um cálculo baseado no equilíbrio do ácido fraco (ou base fraca) influenciado pela contribuição de H_3O^+ (ou de OH^-) do ácido forte (ou base fraca).

p. Para melhor esclarecimento da sugestão metodológica relativa ao objectivo "Justificar o comportamento tampão de soluções em termos de equilíbrio químico", considere-se o seguinte exemplo. Seja uma solução 0,5 mol dm^{-3} em ácido acético e em acetato de sódio à qual se imprime um incremento instantâneo da concentração de H_3O^+ (por exemplo, por adição de HC1(aq)) de cerca de 100 vezes:

	CH_3COOH + H_2O =	CH_3COO^- +	H_3O^+
Equilíbrio e_1	0,5	0,5	$1,75 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}
Incremento	-	-	2×10^{-3} "
Equilíbrio e_2	$0,5 + 2 \times 10^{-3}$ =	$0,5 - 2 \times 10^{-3}$ =	$1,75 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3}
	=0,5	=0,5	

q. Quanto ao objectivo "Interpretar curvas de titulação de ácido-base justificando a escolha do indicador", deve limitar-se a discussão ao reconhecimento dos valores de pH no início, no ponto de equivalência e no termo da titulação. Não é de considerar o caso ácido fraco/base fraca.

r. Relacionado com q. e m. , admitem-se cálculos de pH no ponto de equivalência da titulação ácido forte (fraco) base fraca (forte), desde que se chame previamente a atenção para:

1. Identificação da solução existente no ponto de equivalência
2. Reconhecimento da respectiva concentração.

4.5 REACÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

s. Supõem-se como adquiridos os conceitos de oxidação-redução, números de oxidação e semi--reacções, tal como o acerto de equações redox e relações com pilhas (Ver Orientações de Gestão do Programa do 11° ano).

t. O acerto de equações redox no 12° ano deve continuar a limitar-se a acerto com H^+/H_2O (habitualmente referido como "acerto em meio ácido"). Nos casos em que seja indispensável fazer surgir OH^- na equação, aconselha-se a adição da equação da autoionização da água.

u. Na comparação da reactividade (poder redutor) de alguns metais, por via experimental, deparam-se duas vertentes: a extensão da reacção e a respectiva velocidade. Em muitos casos, estas características andam a par. Contudo, em casos como a reacção do cálcio com a água, o fenómeno pode surgir como relativamente lento devido a dois factores que restringem o contacto entre o metal e a água:

1. Cálcio coberto por CaO.
2. Formação de Ca $(OH)_2$ como sal pouco solúvel, à superfície do metal ainda por reagir.

Deste modo, o cálcio aparece como menos reactivo que o sódio, quando os potenciais normais respectivos indicam o contrário. Para ajudar a minimizar este efeito, deve lixar-se a superfície do metal imediatamente antes da reacção com água.

v. Em relação com o objectivo "fazer uso da série electroquímica para prever se uma dada reacção redox ocorre significativamente", a consideração de casos de oxidação de metais nobres, apesar dos pequenos potenciais normais de oxidação (por exemplo a transformação da prata em sulfureto de prata, nos objectos expostos ao ar), muito embora envolva conhecimentos anteriores (Princípio de Le Chalelier, formação de sal pouco solúvel) não deverá ser incluída no "núcleo significativo de conteúdos e objectivos" para o 12° ano.

UNIDADE TEMÁTICA 5 – Progredindo no estudo da

ENERGIA E ENTROPIA EM REACÇÕES QUÍMICAS

a. Na consideração de calores de reacção em termos molares, deverá retomar-se e desenvolver-se o uso da expressão $Q = C\ rn\ \Delta T$ já prevista no programa do 11° ano.

b. Notar-se-á que a interpretação de calores de reacção em termos de energias de ligação não é, a este nível, desenvolvida em termos quantitativos.

c. A aplicação da lei de Hess deve resumir-se a exemplos relativamente simples (por exemplo, não utilizar ciclos de Haber).

d. O breve desenvolvimento da aplicação da 2ª Lei da Termodinâmica a reacções químicas, já esboçada na Química de 11° ano, será levada a cabo em termos essencialmente qualitativos. Na medida em que o tema não se encontre no "núcleo significativo de conteúdos e objectivos" do programa de Física do 10° ano, compete à Química proceder à introdução ao conceito de entropia, no 11° ano com breve desenvolvimento no 12° ano. É que seria inaceitável que um aluno viesse a terminar o ensino secundário sem esta noção e a sua importância na interpretação da extensão das reacções químicas. A alternativa, por vezes, advogada de utilizar o chamado "critério de energia mínima" para este efeito é, claramente, insustentável.

UNIDADE TEMÁTICA 6 – QUÍMICA EMACÇÁO

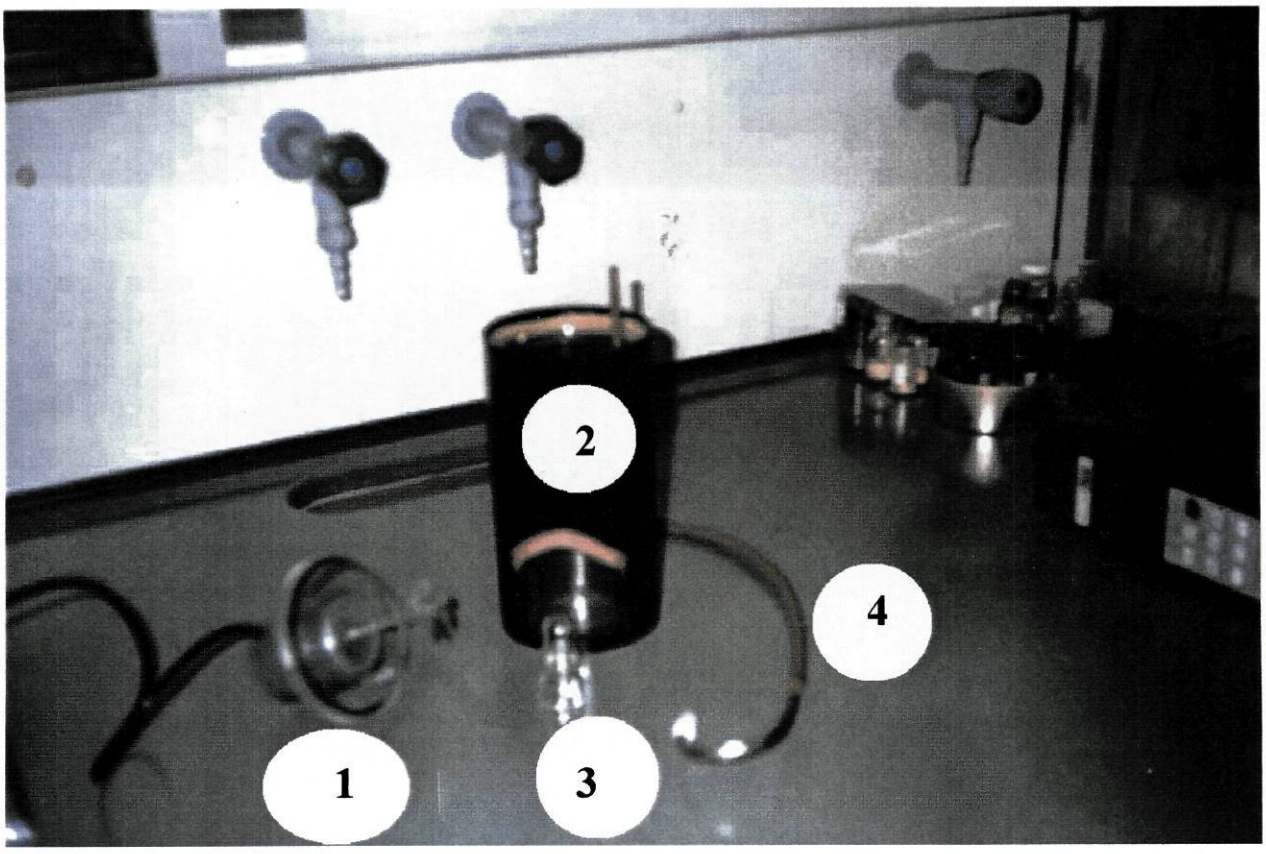
a. Esta unidade terminal, além de permitir uma exploração mais sistemática das relações entre a Química e os vários aspectos da vida activa, no espírito Ciência – Tecnologia – Sociedade, faculta timbram uma revisão de múltiplos conhecimentos fundamentais.

b. O trabalho previsto, nos moldes referidos no programa, será objecto de avaliação pelo professor, embora não deva traduzir-se em questões em testes e exames. Reconhecer-se-á, porém, que, através deste trabalho, os alunos ficarão melhor preparados para responder a questões directamente inseridas nas várias Unidades Temáticas do programa.

c. Faz-se notar que este tipo de trabalho tem melhor cabimento no fim do 12° ano do que no 10° ou 11° anos.

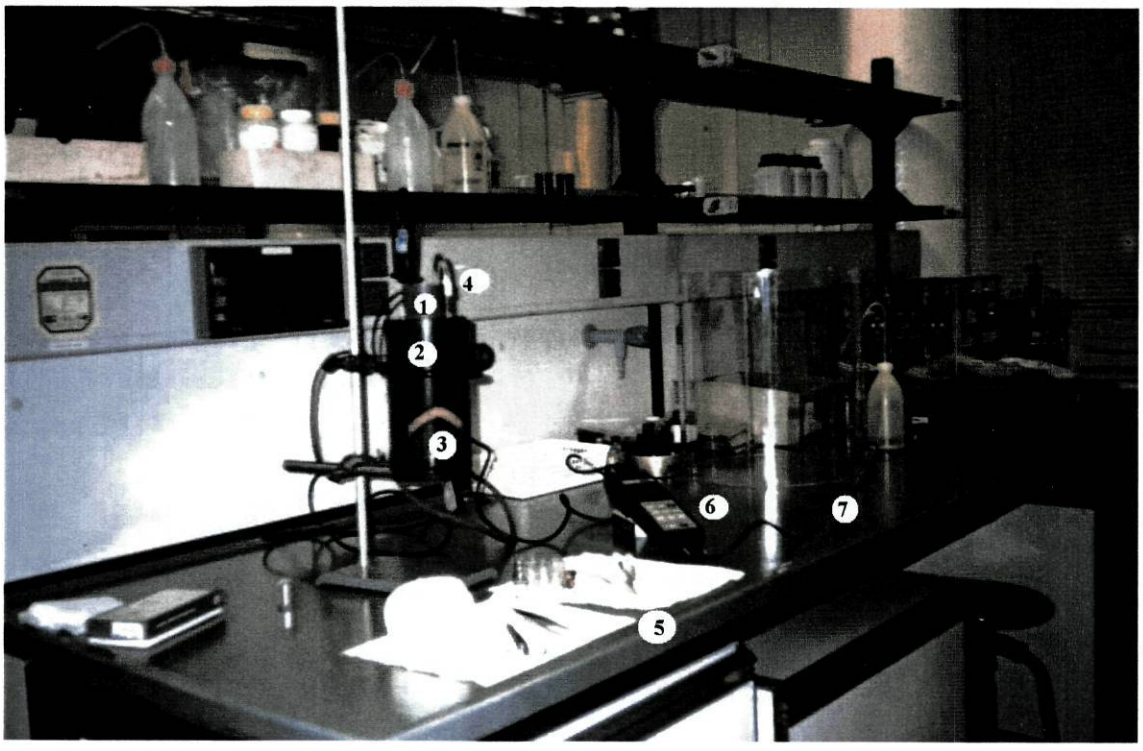
ANEXO 7

FOTOGRAFIAS DO SISTEMA CALORIMÉTRICO



Legenda:

1. Agitador Mecânico
2. Vaso Calorimétrico
3. Lamparina
4. Ligação a Vácuo



Legenda:

1. Agitador Mecânico
2. Vaso Calorimétrico
3. Campânula
4. Ligação a Vácuo
5. Acessórios
6. Sensor de Temperatura
7. Interface