

EQUILÍBRIO QUÍMICO

DIFICULDADES DE APRENDIZAGEM
I – REVISÃO DE OPINIÕES NÃO APOIADAS POR PESQUISA

Mariana P.B.A. Pereira

*Departamento de Educação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa,
Rua Ernesto de Vasconcelos, C1 – 3 – P; 1700 – Lisboa (Portugal).*

(Recebido em 28/10/87; cópia revisada em 18/8/88)

ABSTRACT

CHEMICAL EQUILIBRIUM – LEARNING DIFFICULTIES
I – REVISION OF OPINIONS THAT ARE NOT SUPPORTED BY RESEARCH

Students often experience difficulties when the topic of chemical equilibrium is introduced. These were perceived on (i) the dynamic nature of chemical equilibrium (ii) the use of the composition of the equilibrium mixture, (iii) Le Chatelier's principle, (iv) concentration terms and (v) equilibrium constant and reaction rates. This article reviews opinions that are not supported by research and that are found in the literature.

INTRODUÇÃO

O "equilíbrio químico" é um dos temas incluídos em muitos programas de química e é um assunto que mereceu atenção especial de professores e investigadores de Educação em Química. O equilíbrio químico envolve um conjunto complexo de relações entre quantidades de espécies químicas presentes em equilíbrio e também entre estas relações e outras variáveis como temperatura, pressão e adição ou remoção de substâncias ao sistema. Do ponto de vista conceptual, as situações em que é necessário considerar estas relações são exigentes para os alunos.

Uma pesquisa de literatura sobre ensino e aprendizagem de equilíbrio químico revelou a existência de tópicos que os professores consideram difíceis para eles próprios ensinarem ou para os alunos. Neste artigo se apresenta uma revisão crítica das publicações principais sobre ensino e aprendizagem de equilíbrio químico que não são apoiadas por pesquisa. Algumas das publicações revistas exprimem opiniões de autores baseadas nas suas próprias experiências com alunos do ensino terciário, e outros são baseados em trabalhos de pesquisa desenvolvidos nos últimos vinte anos com alunos do primeiro ano de universidade ou com alunos que frequentam os últimos anos de escolas secundárias.

1. DESCRIÇÃO DE OPINIÕES NÃO APOIADAS POR PESQUISA

1.1. Natureza dinâmica

Uma das características do equilíbrio químico, a natureza dinâmica, cria dificuldades para os alunos, já que eles encontram o conceito equilíbrio noutros contextos. Por exemplo, equilíbrio em física envolve "paragem" e em química envolve "movimento": as espécies químicas presentes no equilíbrio estão a reagir continuamente (Pereira^{1,2}). Malpas³ considera que o equilíbrio dinâmico é um dos casos de uma ideia muito mais geral de um sistema autorregulatório; e sugere que os professores realcem este fato, referindo que o equilíbrio químico é um bom exemplo de um sistema deste tipo que é sensível e adaptável às condições que lhe são impostas.

1.2. Vantagens do uso da composição da mistura em equilíbrio

a) Introdução. O conceito de equilíbrio químico para alunos dos primeiros anos da universidade é apresentado por Hackerman⁴, que discute alguns tópicos que se indicam abaixo e explica como o uso da composição da mistura em equilíbrio pode evitar dificuldades aos alunos:

- (i) o sistema em equilíbrio é visto muitas vezes como tendo dois compartimentos, num dos quais estão os reagentes e no outro estão os produtos;
- (ii) os enunciados de alterações à posição de equilíbrio incluem expressões como "a posição de equilíbrio moveu-se para...", isto é, os enunciados introduzem uma característica vetorial.
- (iii) o rendimento e extensão de uma reacção, levantam dificuldades de interpretação.

b) Sistema em equilíbrio

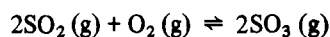
b-1) Visão do sistema em equilíbrio com dois compartimentos. Hackerman⁴ considera que um erro comum que os alunos cometem resulta de considerarem os materiais

nos dois lados da seta dupla na representação da reação química como entidades separadas; daí podem decorrer os seguintes erros de raciocínio:

- pensar que é possível aplicar pressão ou calor a apenas um dos "lados" do equilíbrio;
- pensar em alterações de concentração só dos reagentes ou só dos produtos;
- pensar que as colisões têm lugar apenas entre reagentes ou entre produtos.

Hackerman interpreta que a origem desta visualização provém possivelmente da posição na equação química, da seta dupla que separa reagentes e produtos, bem como de frases que incluem um sentido ligado à condição de equilíbrio.

b-ii) Alterações à posição de equilíbrio. Para interpretar o efeito de alterações a condições sob as quais existe um sistema em equilíbrio, Hackerman⁴ sugere que estas alterações sejam descritas em termos da composição da mistura em equilíbrio. Como exemplo para ajudar a clarificar estas considerações o autor se baseia no equilíbrio entre dióxido de enxofre, oxigênio e trióxido de enxofre,



Ao juntar dióxido de enxofre à mistura em equilíbrio a composição da mistura deve se alterar de tal modo que se mantenha o valor da constante de equilíbrio. Se a temperatura do sistema mudar, como a constante de equilíbrio mudou, a composição da mistura terá mudado de tal modo que seja consistente com o valor da constante de equilíbrio a essa temperatura; se a temperatura subir, a composição da mistura em equilíbrio alterar-se-á de tal modo que aumente a concentração das substâncias que se formam endotermicamente.

b-iii) Diferença entre rendimento e extensão de uma reação. Segundo Hackerman⁴ a composição da mistura em equilíbrio também ajuda a clarificar a diferença entre rendimento de um produto e extensão da reação. Para prever a extensão de uma reação, o valor numérico da constante de equilíbrio indica que quanto maior for o valor da constante de equilíbrio mais completa é a reação ou, em outras palavras, se o valor da constante de equilíbrio é elevado, a mistura em equilíbrio contém uma concentração maior de produtos do que de reagentes. Por outro lado, para prever o rendimento provável de uma reação é necessário conhecer, além da composição da mistura, a velocidade a que se atinge a composição de equilíbrio.

1.3. Princípio de Le Châtelier

a) Interpretação de alterações ao equilíbrio. Para os alunos que são capazes de visualizar o efeito de alterações à posição de equilíbrio considerando o sistema como um todo, o efeito qualitativo de alterações de concentração de um dos componentes presentes na reação de equilíbrio não parece oferecer dificuldades ao aplicar o princípio de Le Châ-

telier, ou ao raciocinar no aspeto qualitativo usando a constante de equilíbrio.

Um exemplo típico do raciocínio sobre alterações ao sistema em equilíbrio é o seguinte: na mistura em equilíbrio $A + B \rightleftharpoons C$, quando a concentração de A aumenta, A reagirá com mais B para produzir mais C até se obter uma nova mistura em equilíbrio, na qual o aumento de concentração de A produziu uma diminuição de concentração no outro reagente B e um aumento de concentração do produto. Um raciocínio semelhante ocorre para alterações de pressão num equilíbrio em fase gasosa quando se aumenta a pressão comprimindo o sistema, sem adicionar gás do exterior.

b) Uso de enunciados do princípio de Le Châtelier. Para alunos que aplicam enunciados do princípio de Le Châtelier vários autores consideram que o fraseado pode criar dificuldades, por três razões:

- há situações em que o fraseado não está correto;
- o fraseado pode levar à aplicação do princípio em si, em casos onde há que considerar outros fatores;
- o fraseado pode levar à aplicação do princípio a situações de não-equilíbrio

Driscoll⁵ e de Herr⁶ compartilham a opinião de que os enunciados do princípio de Le Châtelier que estão escritos em alguns livros não fazem sentido, são ambíguos ou incorretos, se tomados em sentido restrito e literal. Por esta razão o mesmo livro pode fazer referências a diferentes versões do princípio ou utilizar uma versão e explicar exemplos ilustrativos usando uma versão ligeiramente diferente.

Duas das versões do princípio que se encontram em livros são as versões I e II que a seguir se apresentam:

- Se se alterar uma das condições de um sistema de equilíbrio, o sistema tende a ajustar-se de modo a:
 - opor parcialmente ou anular esta alteração de condição;(ou - opor o constrangimento imposto pela alteração de condição).
- Se se alterar uma das condições do sistema em equilíbrio, o sistema tende a ajustar-se de modo a:
 - anular parcialmente o efeito da alteração;(ou - diminuir o "stress" imposto pela alteração de condição).

Estes autores ilustram as suas posições com exemplos para provar que as versões do princípio de Le Châtelier não são claras. Haydon⁷, refere-se também ao enunciado do princípio de Le Châtelier, bem como Allsop e George⁸ e Gold e Gold⁹.

c) Reformulação do princípio. De modo a evitar interpretações errôneas, de Herr⁶ sugere que o princípio deve ser reformulado corretamente referindo o efeito da alteração de uma variável intensiva (pressão, temperatura, concentração, etc.) originada por uma alteração da variável extensiva correspondente (volume, quantidade de calor, massa de reagente, etc.).

Standen¹⁰ sugere que se deve tentar uma melhor formulação do princípio. De Herr¹¹ reconhece que o enunciado do princípio por ele formulado não é apropriado para cursos elementares, já que os alunos não possuem conhecimentos suficientes de termodinâmica; e sugere que nestes cursos se deve substituir o princípio por um número pequeno de regras (cada uma das quais com um campo limitado de aplicações de modo a não dar ocasião a interpretações errôneas) que possam ser mais tarde justificadas com bases termodinâmicas.

Treptow¹² reexamina o princípio de Le Châtelier e sugere um enunciado muito simples: um sistema em equilíbrio resiste a tentativas para alterar a temperatura, pressão e concentração de uma reagente.

Wright¹³ discute as imposições a sistemas em equilíbrio e considera que em vez de usar o princípio de Le Châtelier é mais apropriado aplicar a informação fornecida pela constante de equilíbrio.

d) Ilustração gráfica do princípio. O uso de gráficos como auxiliar na compreensão do princípio de Le Châtelier foi descrito por vários autores, como se indica a seguir. Bishop¹⁴ sugere o uso de uma representação gráfica de concentrações para ajudar os alunos a compreender a expressão da constante de equilíbrio.

Malpas³ considera que o ensino de equilíbrio químico se deve iniciar por um sistema simples em que exista apenas uma espécie em função da qual se estuda o equilíbrio. Representando graficamente a concentração dessa espécie em função do tempo, a temperatura constante, obtém-se uma linha recta.

Num comentário à exposição de Malpas³, Hoare¹⁵ refere que entre 10 a 20% dos alunos do 1º ano da universidade não sabe interpretar gráficos, pelo que este método não seria apropriado. Malpas³ responde a este comentário: considera que a capacidade de interpretar gráficos é muito importante e é necessária noutros ramos da química, bem como em física e em matemática; e se os alunos ainda não adquiriram esta capacidade, os professores de química devem utilizar algum tempo em interpretação de gráficos.

Treptow¹² sugere um tratamento no qual se começa por traçar um gráfico de uma variável intensiva em função da variável extensiva correspondente para um sistema que, por hipótese, está em equilíbrio. A seguir, a partir de qualquer ponto dessa linha, se constrói um gráfico que mostre o percurso que se segue se o equilíbrio não se mantiver.

e) Fatores que não afetam o equilíbrio. Outra dificuldade surge quando os alunos aplicam o princípio de Le Châtelier sem terem em conta que alguns fatores não afetam a posição de equilíbrio. Um exemplo sugerido por Driscoll⁵ ajuda a ilustrar este ponto.

Exemplo: Num reservatório ocorre uma reação em fase gasosa. Depois de se ter atingido o equilíbrio introduz-se no reservatório néon (ou outro gás inerte) a temperatura e volume constantes. O que acontece ao equilíbrio?

Driscoll considera que isto pode constituir uma rasteira para os alunos, já que um aumento de pressão nem sempre implica uma alteração do equilíbrio. Para responderem à questão anterior os alunos têm que estar familiarizados com a lei do equilíbrio e com pressões parciais.

Bodner¹⁶ apresenta uma discussão da aplicação errada do princípio de Le Châtelier à previsão de dependência da temperatura da solubilidade de sais.

f) Contradição aparente entre a observação e a aplicação do princípio. Uma contradição aparente entre um fato observável e a aplicação (aplicação errada) do princípio pode ser ilustrada com exemplos.

Exemplo 1: A síntese da água é uma reação exotérmica. Quando se aquece uma mistura de oxigénio, hidrogénio e água a temperatura constante, forma-se mais água. Esta contradição aparente reside no fato de que a mistura não está em equilíbrio à temperatura ambiente.

Exemplo 2: Quando se dissolve hidróxido de sódio em água ocorre uma reação exotérmica. Quando se aumenta a temperatura da água, a solubilidade aumenta.

Neste exemplo a solução não é saturada pelo que a reação não está em equilíbrio. Assim, a variação de energia associada à reação não é relevante para o princípio de Le Châtelier.

g) Equilíbrio simultâneo. A dificuldade em considerar o efeito de uma mudança específica em todos os equilíbrios que podem ser considerados está ilustrada no exemplo seguinte.

Exemplo: Junta-se uma mistura de amônia e cloreto de amônio a uma solução de hidróxido de cobre (II) até que o precipitado que se formou no início se dissolva em parte. Qual será o efeito, na quantidade de hidróxido de cobre (II) presente, da adição de hidróxido de sódio a esta mistura?

As equações de equilíbrio envolvidas nesta reação são quatro. A aplicação do princípio de Le Châtelier evidencia que há dois efeitos opostos, mas, devido à natureza qualitativa deste princípio não é possível dizer qual dos dois efeitos é maior. A concentração de hidróxido de cobre (II) formado depende das constantes de equilíbrio para 3 das reações, das concentrações iniciais de NH_3 , NH_4^+ e Cu^{2+} e da quantidade de hidróxido de sódio adicionado (Pereira²).

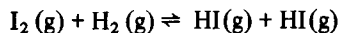
Um outro exemplo de equilíbrios simultâneos envolvendo sais insolúveis é apresentado por Baumann¹⁷.

Depois de apresentar as ilustrações, Driscoll⁵ sugere que os professores em vez de aplicarem a sua versão particular do princípio apenas a exemplos de que se sabe previamente que dão uma resposta certa, devem fazer uma discussão baseada em vários exemplos.

1.4. Termos de concentração

a) Coeficientes. Um exemplo sobre o raciocínio feito por alunos ao aplicarem a lei de equilíbrio (Adams¹⁸) de vários modos ao sistema iodeto de hidrogênio é indicado a seguir:

Aplicando a lei de equilíbrio à reação representada pela equação



tem-se:

$$K_c = \frac{[\text{HI}(\text{g})][\text{HI}(\text{g})]}{[\text{I}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]} = \frac{[\text{HI}(\text{g})]^2}{[\text{I}_2(\text{g})][\text{H}_2(\text{g})]}$$

e os alunos pensam que $\text{HI}(\text{g})^2$ é metade da concentração de $\text{HI}(\text{g})$ ao quadrado e, de fato representa a concentração total de $\text{HI}(\text{g})$ ao quadrado (Adams¹⁸).

Uma outra confusão pode aparecer no pensamento do aluno quando se lhe pede que calcule a concentração de $\text{HI}(\text{g})$ formado num vaso onde se processa a reação, sabendo que a concentração inicial de $\text{I}_2(\text{g})$ está representada por a e a de $\text{H}_2(\text{g})$ está representada por b . Seja x a concentração de $\text{I}_2(\text{g})$ e de $\text{H}_2(\text{g})$ que reagiu quando se atingiu o equilíbrio. Aplicando a lei de equilíbrio tem-se:

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)}$$

e os alunos pensam que, neste caso, a concentração total de $\text{HI}(\text{g})$ é simultaneamente duplicada e elevada ao quadrado (Adams¹⁸, Blackledge¹⁹, Copley²⁰, Moody²¹). Deve se indicar claramente ao aluno que $2x$ é a concentração total de $\text{HI}(\text{g})$ e que a lei de equilíbrio requer que se eleve esta concentração ao quadrado.

O professor deve também ter cuidado semelhante ao tratar de problemas de solubilidade. Por exemplo, para o produto de solubilidade de uma solução saturada de hidróxido de magnésio que é definido por

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^-(\text{aq})]^2,$$

se se estiver interessado em calcular as concentrações de $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ e de $\text{OH}^-(\text{aq})$, sendo dado o produto de solubilidade, então

$$K_s = x \cdot (2x)^2$$

em que $2x$ é a concentração total de $\text{OH}^-(\text{aq})$ que a lei de equilíbrio requer que seja elevado ao quadrado.

Um tratamento gráfico relativo ao significado do produto de solubilidade K_s é descrito por Bishop¹⁴. Apresenta-se aos alunos uma curva relativa à concentração de $\text{Cl}^-(\text{aq})$ de uma solução de cloreto que se adiciona à solução de nitrato de prata. Chama-se a atenção dos alunos para o fato de que a curva parece ser do tipo $xy = \text{constante}$. Então,

se se traçar o gráfico de $[\text{Ag}^+(\text{aq})]$ em função de $1/[\text{Cl}^-(\text{aq})]$ deve obter-se uma linha reta. A equação para esta linha é $[\text{Ag}^+(\text{aq})] \cdot [\text{Cl}^-(\text{aq})] = K$.

Se se utilizar o mesmo processo para uma solução de cloreto de chumbo, $\text{PbCl}_2(\text{aq})$, obtém-se uma curva semelhante; contudo, é o gráfico de $[\text{Pb}^{2+}(\text{aq})]$ em função de $1/[\text{Cl}^-(\text{aq})]^2$ que dá origem a uma linha reta.

Uma análise profunda do sistema em equilíbrio é sugerida por Reynolds²² como parte da discussão de uma experiência na qual se determina o produto de solubilidade do hidróxido de bário. De acordo com a sua estratégia se dão, a diferentes grupos numa turma, diferentes volumes de reagentes que devem ser misturados e, nalguns casos ocorre precipitação. A discussão na turma de todos os resultados obtidos pode ser feita de dois modos, a saber: determinação do produto de solubilidade, traçado do gráfico de $[\text{Ba}^{2+}(\text{aq})]$ em função de $[\text{OH}^-(\text{aq})]$ e discussão das condições para se ter a formação de um precipitado.

Outros exemplos da discussão do produto de solubilidade são apresentados por autores vários — Bryson²³, Butler²⁴, Dombink²⁵.

b) Termos de concentração constante. Os alunos podem experimentar dificuldades em compreender o significado de termos de concentração constante. Adams¹⁸ sugere que os professores expliquem o significado de cada constante em detalhe e indiquem claramente quais são as hipóteses que se têm que fazer ao considerar concentrações incluídas na expressão da constante de equilíbrio, como são os casos do produto iônico da água K_w e do produto de solubilidade K_s .

c) Problemas numéricos. As respostas aos problemas numéricos são menos importantes do que a compreensão dos meios usados para obter as respostas (Boyd²⁶, Radimer²⁷). Alguns métodos sugerem mera substituição dos valores conhecidos numa expressão explicitada para obter as respostas; isto faz com que o aluno não pense sobre o processo e prossiga muitas vezes para a substituição numa fórmula num caso em que não se aplica. Outros métodos envolvem passos relativos a aproximações em concentrações que podem não ser óbvias para o aluno. Ao resolver problemas Radimer²⁷ aconselha o aluno a (i) ler o problema, (ii) visualizar a situação que vai ser discutida, (iii) escrever as equações químicas para quaisquer equilíbrios que têm lugar numa solução, (iv) escrever equações matemáticas à medida que se tornam necessárias em termos de dados do problema, (v) considerar os dados e as condições indicadas no problema e fazer aproximações dos termos de concentrações que se podem desprezar.

Boyd²⁶ indica que os processos de equilíbrio devem ser discutidos em detalhe ao resolver problemas numéricos. A operação de multiplicar e dividir ambos os termos de uma fracção é habitualmente apresentada como um artifício matemático; em vez disso, deve apontar-se aos alunos o aspecto químico em que se tem dois sistemas individuais combinados num equilíbrio. Fraser e Simpson²⁸ notando que os alunos têm uma grande dificuldade ao usar os dados e ao iniciar os cálculos sugerem um método que permite

que se efectuem cálculos volumétricos seguindo uma série de passos bem definidos com uma progressão lógica através dos dados. Kent²⁹ e Harris³⁰ indicam que se usem constantes de equilíbrio sem dimensões e que, como os alunos não percebem as hipóteses em que se baseia essa omissão, estas devem ser apresentadas explicitamente.

d) Visualização dos termos de concentração de equilíbrio. Foram sugeridos alguns artifícios para visualizar a situação de equilíbrio. Um deles é o uso de setas opostas de comprimento desigual para indicar a extensão relativas das reacções que ocorrem no equilíbrio (ASE³¹). Hackerman⁴ sugere um artifício que consiste em escrever fórmulas com diferentes tonalidades claro-escuro para visualizar rapidamente as concentrações relativas dos componentes da mistura em equilíbrio; segundo ele seria necessário um pequeno número de tonalidades e estas seriam mais consistentes do que o uso de setas de comprimento desigual.

Outro artifício é escrever as grandezas relativas ao equilíbrio aproximadamente à escala (Kennedy³²).

Um artifício visual interessante para relacionar a concentração dos iões H^+ (aq) e OH^- (aq) na água a 25°C é representá-las como um diagrama em forma de cunha (Kolb³³).

1.5. Constante de equilíbrio e velocidades de reacção

a) Derivação. É usual encontrar-se a derivação da constante de equilíbrio a partir de considerações sobre velocidades de reacção. Harris³⁰, ao clarificar o conceito de equilíbrio, critica a abordagem convencional baseada no desenvolvimento histórico do assunto. Contudo, reconhece que uma abordagem seguindo um tratamento mais avançado, não é apropriada no ensino secundário embora seja importante que o professor a domine. Mickey³⁴ apresenta uma revisão de princípios básicos, referindo as abordagens empírica, cinética e termodinâmica.

Mysels³⁵ numa coluna sobre erros em livros indica que a dedução da constante de equilíbrio a partir das velocidades de reacção para a síntese do iodeto de hidrogénio e do brometo de hidrogénio pode dar aos alunos um quadro errado do resultado final. Para a 1ª reacção é possível definir a constante de equilíbrio a partir das reacções directa e inversa em equilíbrio, porque esta reacção é uma das poucas que têm um mecanismo cinético simples que é consistente com a equação estequiométrica (Oldham e Wright³⁶, Wright¹³).

Para a síntese e dissociação do brometo de hidrogénio, tem lugar uma reacção complexa. A velocidade de formação de HBr não pode ser expressa por qualquer equação simples, pois ocorrem vários passos com diferentes velocidades de reacção específicas. Deve ser indicado aos alunos que a equação química não dá informação sobre o mecanismo da reacção e, só em poucos casos é possível derivar a constante de equilíbrio a partir da lei cinética.

Outro ponto que deve ser mencionado é que a derivação da expressão da constante de equilíbrio a partir de expressões simples de velocidades de reacção só é usada como introdução a considerações de equilíbrio habitualmente

para relacionar a unidade sobre o equilíbrio com a unidade sobre a cinética que foi dada anteriormente e para ajudar os alunos a visualizar a natureza dinâmica do equilíbrio (Batts, Fogliani e Townsend³⁷); depois das considerações preliminares não é feita qualquer referência posterior a velocidades de reacção. O estudo prossegue a partir da expressão da equação estequiométrica e escreve-se a expressão da constante de equilíbrio em função dos coeficientes estequiométricos de cada reagente e produto de reacção, que é compatível com resultados obtidos de experiências e de termodinâmica. Em estudos posteriores em cinética, quando se consideram reacções em passos sucessivos, poderia ser feita de novo a relação entre equilíbrio e cinética, para apontar que o mecanismo não pode ser derivado do exame da equação estequiométrica.

b) Dificuldades criadas. Ashmore³⁸ sugere que não se utilize a derivação cinética ao ensinar equilíbrio no ensino secundário e, em vez disso deve ser usada uma derivação empírica baseada em resultados experimentais. Angus³⁹ comenta que o uso da derivação empírica no ensino pode contribuir para um afastamento da ciência. Este ponto de vista é também seguido por Batts, Fogliani e Townsend³⁷, que sugerem dois pontos a favor da derivação cinética face à derivação empírica: primeiro, os alunos cansam-se de usar um processo empírico; segundo, o processo cinético pode ajudar os alunos a visualizar a natureza dinâmica do equilíbrio. Angus³⁹ sugere que os professores usem um raciocínio cinético-molecular baseado na teoria das colisões para introduzir a ideia que as reacções podem ocorrer em passos, levando os alunos a compreender que a equação da velocidade de reacção e a expressão da constante de equilíbrio não são as mesmas para reacções que ocorrem a diferentes velocidades em passos diferentes.

De acordo com o ponto de vista da autora, quando se ensina equilíbrio na escola baseado em resultados de experiências, os alunos incorporam a lei de equilíbrio obtida deste modo e não se cansam deste processo. A derivação molecular pode ser introduzida mais tarde quando já estiverem assentes o conceito e as expressões de equilíbrio.

1.6. Considerações finais

Embora não apoiadas por pesquisas as opiniões dos autores aqui referidas contribuem para uma reflexão sobre o tema. Em artigos posteriores se apresentarão revisões da introdução de analogias e modelos não apoiados por pesquisa, bem como uma revisão de trabalhos de pesquisa sobre equilíbrio químico.

REFERÊNCIAS

- 1 Pereira, M.P.B.A.; "Teaching and learning difficulties in chemical equilibrium in secondary schools in Portugal", PhD thesis, University of East Anglia; Norwich, Inglaterra (1981).

- ² Pereira, M.P.B.A.; "Equilíbrio químico – dificuldades de aprendizagem e sugestões didáticas", Departamento de Educação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa; Lisboa (1986).
- ³ Malpas, A.J.; Chemistry in the sixth form. Comunicação apresentada na Conferência da Chemical Society, Swansea (1973).
- ⁴ Hackerman, N.; The equilibrium concept in beginning college chemistry; *J. Chem. Educ.* (1946) 23, 45-46.
- ⁵ Driscoll, D.R.; Le Châtelier's principle, *Aust. J. Sc. T.* (1960) 6, 7.
- ⁶ de Herr, J.; The principle of Le Châtelier and Braun, *J. Chem. Educ.* (1957) 35, 375.
- ⁷ Haydon, A.; Le Châtelier – a statement of principle, *Sch. Sc. R.* (1980) 62, 318.
- ⁸ Allsop, R.; George, N.; Le Châtelier – a redundant principle?; *Educ. in Chem.* (1984) 21, 54.
- ⁹ Gold, J.; Gold, V.; Le Châtelier's principle and the laws of van Hoffmann, *Educ. in Chem.* (1985) 22, 82.
- ¹⁰ Standen, A.; Le Châtelier, common sense and metaphysics; *J. Chem. Educ.* (1958) 35, 132, 134, 136.
- ¹¹ de Herr, J.; Le Châtelier, scientific principle or sacred cow; *J. Chem. Educ.* (1958) 35, 133, 135.
- ¹² Treptow, R.S.; Le Châtelier's principle – a re-examination of graphic illustration; *J. Chem. Educ.* (1980) 57, 417.
- ¹³ Wright, P.G.; Reader's forum; *Educ. in Chem.* (1969) 2, 153.
- ¹⁴ Bishop, J.A.; The Solubility product: a proportionality constant; *J. Chem. Educ.* (1954) 31, 574.
- ¹⁵ Hoare, A.; Comentário à Comunicação apresentada por Malpas³ numa Conferência da Chemical Society Conference, Swansea (1973).
- ¹⁶ Bodner, G.M.; On the misuse of Le Châtelier's principle for the prediction of the temperature dependence of the solubility of salts; *J. Chem. Educ.* (1980) 57, 117.
- ¹⁷ Baumann, J.B.; Simultaneous equilibria involving insoluble salts; *J. Chem. Educ.* (1977) 54, 618.
- ¹⁸ Adams, C.S.; Teaching problems in presenting the law of chemical equilibrium to students in analytical chemistry; *J. Chem. Educ.* (1940) 17, 22.
- ¹⁹ Blackledge, D.; Reader's forum; *Educ. in Chem.* (1964) 1, 173.
- ²⁰ Copley, C.N.; Reader's forum. *Educ. in Chem.* (1959) 1, 172-173.
- ²¹ Moody, G.J.; Correct operation of mass action; *Educ. in Chem.* (1954) 1, 115.
- ²² Reynolds, J.P.; K_{sp} experiment: the solubility product of barium hydroxide; *J. Chem. Educ.* (1975) 52, 521.
- ²³ Bryson, C.; Solubility product of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. *Chem. 13 N.* (1982) (136) 5.
- ²⁴ Butler, J.N.; "Ionic equilibrium – a mathematical approach"; Addison Wesley; Reading, Man (1964).
- ²⁵ Dombrink, K.J.; A modified self-paced approach; *J. Chem. Educ.* (1982) 59, 1014.
- ²⁶ Boyd, R.W.; A procedure for solving equilibrium problems; *J. Chem. Educ.* (1952) 29, 198.
- ²⁷ Radimer, K.J.; Solution of problems involving equilibrium constants, *J. Chem. Educ.* (1950) 27, 251.
- ²⁸ Fraser, G.A.; Simpson, W.B.; Titrimetric calculations – introduction and direct calculations; *Educ. in Chem.* (1980) 17, 49.
- ²⁹ Kent, L.G.; Teaching equilibrium constants, *Sch. Sc. Maths.* (1971) 71, 147.
- ³⁰ Harris, W.F.; Clarifying the concept of equilibrium in chemical reacting systems; *J. Chem. Educ.* (1982) 59 (12), 1034.
- ³¹ ASE; "Chemical nomenclature, symbols and terminology for use in school science"; 3rd ed., p. 93; The Association for Science Education; Hatfield (1985).
- ³² Kennedy, D.E.; An aid to teaching weak acids and bases; *J. Chem. Educ.* (1971) 54, 550.
- ³³ Kolb, D.; The pH concept; *J. Chem. Educ.* (1979) 56, 49.
- ³⁴ Mickey, C.D.; Chemical equilibrium; *J. Chem. Educ.* (1980) 57(11) 801.
- ³⁵ Mysels, K.J.; Textbook errors; VII – The laws of reaction rates and equilibrium; *J. Chem. Educ.* (1956) 33, 178.
- ³⁶ Oldham, K.B.; Wright, P.G.; Equations in chemistry; *Educ. in Chem.* (1965) 2, 7.
- ³⁷ Batts, B.; Fogliani, C.L.; Townsend, I.T.; Demonstrating simple kinetic theory of reversible reactions, *Educ. in Chem.* (1977) 14, 182.
- ³⁸ Ashmore, P.G. Reaction kinetics and the use of the law of the mass action; *Educ. in Chem.* (1965) 2, 160, 237.
- ³⁹ Angus, L.H. Teaching of the equilibrium constant; *Educ. in Chem.* (1966) 3, 156.