



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**EXPERIMENTAÇÃO EM QUÍMICA: ALTERNATIVAS PARA A
TERMOQUÍMICA NO ENSINO MÉDIO**

Aluno: João Rogério Miraldo

Orientador: Prof. Dr. José de Alencar Simoni

Campinas-SP
Fevereiro de 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

M672e Miraldo, João Rogério.
Experimentação em química: alternativas para a
termoquímica no ensino médio / João Rogério Miraldo. –
Campinas, SP: [s.n], 2008.

Orientador: José de Alencar Simoni.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Experimentação. 2. Calorimetria. 3. Ensino médio.
4. Termoquímica. I. Simoni, José de Alencar.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Experimentation in chemistry: alternatives for teaching thermochemistry in the high school

Palavras-chaves em inglês: Experiments, Calorimetry, High school, Thermochemistry

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: José de Alencar Simoni (orientador), Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Roseli Pacheco Schnetzler (UNIMEP)

Data de defesa: 25/02/2008

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho àqueles que acreditam na educação como um meio de transformação da própria realidade e do mundo.

AGRADECIMENTOS

À companheira de sempre, Ana Cláudia e aos meus filhos, Vinícius e Isabela, estímulos para que eu possa mudar nossa realidade.

Aos meus pais, Antonio e Nancy, que com retidão souberam fazer com que eu trilhasse o caminho da honestidade e da verdade.

Aos professores das disciplinas ministradas, em especial, ao professor Dr. Pedro Faria dos Santos Filho, que faz da Química uma ciência inigualável.

Ao Prof. Dr. Pedro Faria dos Santos Filho e ao Prof. Dr. Jorge Megid Neto, membros da banca do Exame de Qualificação, pelos comentários, incentivos e sugestões apresentadas.

Ao pessoal da CPG, em especial à Bel, sempre solícita, amável e competente.

Ao Governo do Estado de São Paulo pelo incentivo com o projeto Bolsa-Mestrado.

Especialmente ao meu orientador, Prof. Dr. José de Alencar Simoni, pela paciência, sensibilidade nas coisas comuns e pela crença inabalável na mudança pela educação. Sem a solidez de seu conhecimento e apoio irrestrito, nada teria acontecido.

A Deus, energia que permeia o universo.

“O conhecimento nos faz responsáveis.”

Ernesto Che Guevara

CURRICULUM VITAE

João Rogério Miraldo

e-mail: jrmiraldo@yahoo.com.br

Experiência Profissional

Instituição	Período	Cargo
1. Governo do Estado de São Paulo.	1994-atual.	Professor efetivo da disciplina de Química no ensino médio.
2. Fundação Municipal de Ensino De Piracicaba.	1988-atual.	Professor da disciplina de Química no ensino médio.
3. Fundação Municipal de Ensino de Piracicaba.	2004.	Professor da disciplina de Química Fundamental e Química Aplicada à Engenharia Civil em nível superior.
4. Colégio Salesiano Dom Bosco (Cidade Alta).	2002.	Professor da disciplina de Química no ensino médio.

Seminários Proferidos (pós-graduação):

Disciplina	Título
1. Tópicos Especiais em Físico-Química I	Dispositivos eletrônicos em escala atômica.
2. Tópicos Especiais em Química Inorgânica III.	Transpiração – aspectos fisiológicos e químicos.
3. Tópicos Especiais em Química Inorgânica I.	Forças em Química.

Formação Acadêmica

Instituição	Período	Título
1. UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.	2008.	Mestre em Química.
2. UNIMEP – Universidade Metodista de Piracicaba.	1996.	Licenciado em Ciências – habilitação em Química.

Outros Cursos

Instituição	Período	Curso
1. PEC – Programa de Educação Continuada. SEE/SP-Unicamp.	1997.	Uso de laboratório no ensino de Química no 2º grau.
2. PEC – Programa de Educação Continuada. SEE/SP-Unicamp.	1998.	Informática na educação de 1º grau.
3. Unesp – Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho	2002.	Mestrado em Geociências - aluno especial na disciplina de Riscos Geológicos.

Congressos

Instituição / Evento	Período	Trabalho apresentado
1. SBQ; XIII ENEQ – Encontro Nacional Do Ensino De Química.	Julho/2006.	Um termômetro barato e eficiente na determinação de propriedades termodinâmicas e da entalpia de processos físicos e químicos.

RESUMO

EXPERIMENTAÇÃO EM QUÍMICA: ALTERNATIVAS PARA A TERMOQUÍMICA NO ENSINO MÉDIO. ESTE TRABALHO FORNECE SITUAÇÕES EXPERIMENTAIS PARA O ENSINO DE TERMOQUÍMICA NO NÍVEL MÉDIO COMO FORMA ALTERNATIVA PARA SE TRABALHAR ESSE CONTEÚDO, ALÉM DE UM TEXTO COM A BASE TEÓRICA QUE SUSTENTA O ASSUNTO. A METODOLOGIA PARTIU DA ANÁLISE DE UMA SÉRIE DE LIVROS DIDÁTICOS E MATERIAIS APOSTILADOS DE ESCOLAS TRADICIONAIS DE DESTAQUE NO MERCADO LIVREIRO. OS EXPERIMENTOS DESENVOLVIDOS FORAM TESTADOS COM RIGOR CIENTÍFICO E ADAPTADOS PARA O ENSINO MÉDIO. UM TERMISTOR FOI UTILIZADO COMO SENSOR DE TEMPERATURA E É A FERRAMENTA FUNDAMENTAL NO DESENVOLVIMENTO DOS EXPERIMENTOS. NA CONCEPÇÃO DESSE MATERIAL ALGUNS ASPECTOS FORAM RELEVANTES: OS CONTEÚDOS PRESENTES NOS PROGRAMAS OFICIAIS DE ENSINO DE QUÍMICA EM NÍVEL ESTADUAL E FEDERAL E NOS MATERIAIS DIDÁTICOS; MATERIAIS DE FÁCIL ACESSO E DE BAIXO CUSTO QUE VIABILIZEM SEU USO EM ESCOLAS PÚBLICAS; EXPERIMENTOS QUE FUNDAMENTEM CONCEITOS IMPORTANTES EM TERMOQUÍMICA. OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS MOSTRARAM-SE DENTRO DOS ESPERADOS PELA LITERATURA, COM BOA REPRODUTIBILIDADE E SÃO APRESENTADOS PARA PERMITIR UMA ANÁLISE CRÍTICA DOS POSSÍVEIS VALORES A SEREM OBTIDOS PELOS ALUNOS, BEM COMO OS ERROS, INCERTEZAS E APROXIMAÇÕES NECESSÁRIAS. OS EXPERIMENTOS NÃO NECESSITAM DE INSTRUMENTAÇÃO SOFISTICADA COMO BALANÇAS ANALÍTICAS E FORAM DESENVOLVIDOS PARA MATERIAIS DE FÁCIL ACESSO. NÃO GERAM RESÍDUOS QUÍMICOS PERIGOSOS E NÃO ENVOLVEM PERICULOSIDADE.

DESCRITORES: CALORIMETRIA, EXPERIMENTAÇÃO, ENSINO MÉDIO, TERMOQUÍMICA.

ABSTRACT

EXPERIMENTATION IN CHEMISTRY: ALTERNATIVES FOR TEACHING THERMOCHEMISTRY IN THE HIGH SCHOOL. THIS WORK SUPPLIES EXPERIMENTAL SITUATIONS FOR TEACHING THERMOCHEMISTRY IN HIGH SCHOOL AS A ALTERNATIVE WAY TO PRESENT THIS SUBJECT IN ADDITION TO THEORETICAL BASE RELATED TO THE SUBJECT. THE WORK BEGUINS WITH THE ANALYSIS OF A SIGNIFICANT NUMBER OF TRADITIONAL AND COMMERCIALY EXPRESSIVES TEXT BOOKS SUITABLE FOR THE HIGH SCHOOL CONCERNING TO THE MAIN SUBJECT. THE DEVELOPED EXPERIMENTS WERE TESTED IN CHEMICAL LABORATORY BENCH WITH SCIENTIFIC RIGOR AND WERE ADAPTED FOR THE ACTUAL CONDITIONS OF BRAZILIAN SCHOOLS. A TERMISTOR USED AS A TEMPERATURE SENSOR IS THE FUNDAMENTAL TOOL IN THE DEVELOPMENT OF THE EXPERIMENTS. THE OFFICIAL PROGRAMS OF TEACHING OF CHEMISTRY, THE ACCEBILITY AND LOW COST OF THE MATERIALS WERE THE MAIN ASPECTS TAKEN INTO ACCOUNT IN ORDER TO DEVELOP THE EXPERIMENTS. THE ACCURACE AND PRECISION OF THE EXPERIMENTAL RESULTS ARE PRESENT IN ORDER TO ALLOW A CRITICAL ANALYSIS CONCERNING TO THE APPROPRIATED APPROACHES, PROBABLY MISTAKES, UNCERTAINTIES AND CONCLUSIONS RELATED TO THE SUBJECT. THE MAIN STRATEGY USED IN THIS WORK WAS TO DEVELOP EXPERIMENTS THAT DON'T USE EXPENSIVE INSTRUMENTS, OR GENERATE HAZARDOUS CHEMICALS OR INVOLVING PERICULOSITY.

KEY-WORDS: CALORIMETRY, EXPERIMENTATION, HIGH SCHOOL, THERMOCHEMISTRY.

SUMÁRIO

	Lista de Tabelas.....	xxi
	Lista de Gráficos.....	xxiii
	Lista de Figuras.....	xxv
1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Alguns aspectos gerais do ensino de Termoquímica.....	1
1.2	Alguns aspectos gerais da experimentação.....	20
1.3	Alguns aspectos gerais sobre este trabalho.....	27
2	DESENVOLVIMENTO.....	32
2.1	Algumas considerações sobre Energia e a Termodinâmica – lei zero e primeira lei.....	32
2.2	Parte experimental.....	44
2.2.1	Construção do sensor de temperatura e obtenção de sua curva de calibração.....	45
2.2.1.1	Introdução.....	45
2.2.1.2	Procedimento Experimental.....	47
2.2.1.3	Resultados e discussão.....	48
2.2.2	Equilíbrio Térmico: princípio zero da Termodinâmica.....	50
2.2.2.1	Introdução.....	50
2.2.2.2	Procedimento experimental - Equilíbrio térmico entre dois corpos idênticos: aplicação do princípio zero e da primeira lei da termodinâmica.....	51
2.2.2.3	Resultados e discussão.....	52
2.2.3	Determinação da capacidade calorífica da água.....	57
2.2.3.1	Introdução.....	57
2.2.3.2	Procedimento Experimental.....	60
2.2.3.3	Resultados e discussão.....	63
2.2.4	Determinação da capacidade calorífica de metais... ..	66

2.2.4.1	Introdução.....	66
2.2.4.2	Procedimento Experimental.....	69
2.2.4.3	Resultados e discussão.....	70
2.2.5	Determinação da capacidade calorífica do óleo de soja.....	72
2.2.5.1	Introdução.....	72
2.2.5.2	Procedimento Experimental.....	74
2.2.5.3	Resultados e discussão.....	75
2.2.6	Determinação da capacidade calorífica específica de concentrado de tomate.....	77
2.2.6.1	Introdução.....	77
2.2.6.2	Procedimento Experimental.....	78
2.2.6.3	Resultados e discussão.....	79
2.2.7	Determinação da entalpia de fusão do gelo.....	81
2.2.7.1	Introdução.....	81
2.2.7.2	Procedimento Experimental.....	83
2.2.7.3	Resultados e discussão.....	84
2.2.8	Determinação da Entalpia de Mistura: etanol – água.....	86
2.2.8.1	Introdução.....	86
2.2.8.2	Procedimento Experimental.....	88
2.2.8.3	Resultados e discussão.....	89
2.2.9	Determinação da entalpia de dissolução da uréia na água.....	93
2.2.9.1	Introdução.....	93
2.2.9.2	Procedimento Experimental.....	96
2.2.9.3	Resultados e discussão.....	97
2.2.10	Determinação da entalpia da reação entre permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio.....	98
2.2.10.1	Introdução.....	98
2.2.10.2	Procedimento Experimental.....	100
2.2.10.3	Resultados e discussão.....	102
3	CONCLUSÕES GERAIS.....	105
4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

5	APÊNDICE.....	113
5.1	Controle das variáveis envolvidas na determinação da capacidade calorífica específica da água.....	113
5.1.1	Introdução.....	113
5.1.2	Procedimento Experimental.....	114
5.1.3	Resultados e discussão.....	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Entalpia padrão de formação de substâncias envolvidas na reação entre magnésio metálico e ácido clorídrico.....	18
Tabela 2	Resultados de medidas de equilíbrio térmico entre duas amostras de água, de volume de 100 mL, misturadas adiabaticamente, estando inicialmente a temperaturas, aproximadas, entre 20 °C e 40 °C.....	54
Tabela 3	Capacidades caloríficas específica, c , e molar, $C(M)$, da água; 25 °C e 1 atm.....	59
Tabela 4	Capacidade calorífica específica da água - termômetro 1 °C.....	64
Tabela 5	Capacidade calorífica específica da água determinada com termistor.....	64
Tabela 6	Capacidades caloríficas específicas (c) e molares ($C(M)$) para metais e sólidos moleculares a 298,15 K e 0,1 MPa (1bar).....	67
Tabela 7	Resultados experimentais da capacidade calorífica específica de metais.....	71
Tabela 8	Resultados experimentais da capacidade calorífica específica do óleo de soja.....	75
Tabela 9	Resultados experimentais da capacidade calorífica específica do concentrado de tomate.....	79
Tabela 10	Entalpia molar de fusão da água.....	84
Tabela 11	Entalpia de excesso na formação da mistura etanol-água para várias composições, à temperatura ambiente e pressão ambiente.....	90
Tabela 12	Entalpia de dissolução da uréia em água.....	97
Tabela 13	Entalpias padrão de formação, (H_f^θ) para as espécies envolvidas na reação entre permanganato de potássio e água oxigenada.....	102

Tabela 14	Entalpia da reação permanganato de potássio – água oxigenada com o sistema proposto.....	103
Tabela 15	Entalpia da reação entre permanganato de potássio e água oxigenada.....	103
Tabela 16	Tensões utilizadas e variações percentuais.....	115
Tabela 17	Capacidade calorífica da água em função da tensão elétrica e do isolamento por poliestireno expandido medidos com termômetro de divisão por °C.....	116
Tabela 18	Capacidade calorífica da água em função da tensão elétrica e do isolamento por poliestireno expandido medidos com termistor.....	117
Tabela 19	Influência de diferentes massas da garrafa PET.....	118

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Entalpia de excesso da mistura etanol-água.....	91
Gráfico 2	Entalpias de misturas, $\Delta_{int}H$, em função do volume de etanol, v	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Montagem experimental para determinação da energia envolvida na queima do amendoim.....	11
Figura 2	Montagem experimental para determinação da energia envolvida na vaporização do etanol.....	12
Figura 3	Aparato experimental para a determinação da entalpia da reação magnésio metálico – ácido clorídrico.....	17
Figura 4	Componente principal do sistema: termistor com encapsulamento em epóxi.....	28
Figura 5	Sistema completo (garrafa PET, aquecedor, cronômetro e multímetro).....	28
Figura 6	Calorímetro: agitador, funil, multímetro, termistor e vaso calorimétrico.....	29
Figura 7	Calorímetro de ensino.....	31
Figura 8	Calorímetro de solução-reação Thermometric 2225.....	31
Figura 9	Controlador de tensão.....	60
Figura 10	Sistema com termômetro de divisão por °C e termistor.....	62
Figura 11	Estrutura de uma molécula de triglicerídeo.....	73

1 INTRODUÇÃO

1.1 Alguns aspectos gerais do ensino de Termoquímica

A cena nas escolas da rede estadual de ensino de São Paulo é comum: de um lado temos salas superlotadas e alunos vindos de condições socioeconômicas precárias; do outro, professores de remuneração baixa e carga horária de trabalho elevada; some-se a isto a falta de infra-estrutura adequada, como laboratórios e equipamentos. Nesse quadro de pouca clareza e muita nebulosidade a Química se insere simplesmente como uma matéria no currículo.

Para a grande maioria dos alunos a Química é considerada uma “matéria difícil” e perguntas do tipo “Como você pode gostar de Química?” feitas pelos alunos aos professores são freqüentes. As razões que levam à dificuldade de se ensinar Química e, mais ainda, tornar isso algo prazeroso, são muitas. Mas, de fato, a forma de se tratar o conteúdo, a metodologia adotada pelo professor, parece ser um fator determinante para esse fracasso.

O ensino de Química nas escolas com ensino médio está, desde sempre, apoiado numa seqüência tradicional de conteúdos.

Essa visão impossibilita uma visão sistêmica do conhecimento e formação da cidadania, sendo necessária uma reorganização dos conteúdos químicos, é o que se afirma nos Parâmetros Curriculares Nacionais – PCN's.

Essa seqüência tradicional tem sido seguida pelos professores que adotam materiais “didáticos” como livros e apostilas ou neles se apóiam para prepararem suas aulas. Os referidos materiais sustentam um professorado que, por deficiência de formação, não desenvolvem seus próprios métodos de trabalho, enfatiza Lopes (1992).

Apesar de utilizada há muito tempo, acreditamos que o é mais por certa “inércia” do que propriamente fruto de uma reflexão madura.

Incoerência e anacronismo lhes são características comuns. Para ratificar, um exemplo: na quase totalidade desses materiais o capítulo que trata das relações entre as quantidades das substâncias participantes numa reação química, denominada de estequiometria, é abordada no final do livro do primeiro ano do ensino médio, após o modelo atômico de Dalton; assim a explicação na forma de teoria, freqüentemente baseada em experimentos que, nesse caso, serviu de explicação às observações de Lavoisier e Proust, vem antes. Começa-se a casa pelo telhado.

A LDB, Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional, lei 9394/96, promulgada no ano de 1996 e que entrou em vigor em 1997, privilegia um ensino com ênfase do aspecto qualitativo sobre o quantitativo. Uma via de efetivação da nova LDB foi por meio dos Parâmetros Curriculares Nacionais.

Baseados em princípios definidos pela LDB, uma mudança curricular foi proposta, abalizada em diretrizes curriculares, objetivando o desenvolvimento de competências básicas e a conseqüente inserção do jovem na vida adulta. Esse currículo deve contemplar aspectos como a contextualização do conhecimento, a interdisciplinaridade e pretende orientar o professor para novas abordagens e metodologias.

Nesse mesmo sentido, mas muito anteriormente, a Secretaria da Educação do Estado de São Paulo, através da CENP – Coordenadoria de Estudos e Normas Pedagógicas, publicou, em 1978, a primeira versão da proposta curricular de Química, para o ensino médio, ainda denominado 2^o grau e, nos anos seguintes, novas versões e também materiais impressos que possibilitassem a sua implementação: os Subsídios Para a Implementação da Proposta Curricular de Química, inclusive com ênfase no uso do laboratório, com a produção de uma série de materiais que traziam grande número de sugestões experimentais, além de textos de apoio abordando diversos assuntos relacionados à Química e desta com outras disciplinas.

Esses materiais abordam o conteúdo de uma forma diferenciada do denominado tradicional, relacionado-o com fatos cotidianos, processos industriais, contexto histórico e demais implicações que a Química, produto da mente humana, provoca na sociedade, como, por exemplo, sua influência no modo de vida das pessoas, nos meios de produção ou no meio – ambiente, além viabilizar a prática experimental. Dão, portanto, ao professor,

caminhos diferentes. Mas, lamentavelmente, quase sempre, acabam como entulho nas bibliotecas das escolas e nas diretorias regionais de ensino dos municípios.

Alguns materiais didáticos alternativos produzidos na década de 80 também traziam uma abordagem diferenciada do conteúdo químico, com um tratamento menos amarrado às convenções da época, dando maior ênfase à interpretação dos fenômenos e menor preocupação com sua quantificação, como o de Ambrogi et al. (1987). Infelizmente, projeto foi engolido pelas grandes editoras, com seu *marketing* agressivo e “facilidades metodológicas”. Projetos de ensino ligados à universidades, como, por exemplo, o do GEPEQ da USP, também não ecoam nas escolas.

Considerando o livro como autoridade absoluta que sustenta uma clientela, o professorado, já alertava Lopes:

[...] Os livros lhe oferecem pronto o que deveria por ele ser preparado: a ordem dos conteúdos, exercícios, as explicações dos mais variados assuntos.

[...] Os professores são condicionados pela propaganda das editoras, pela própria formação cultural e científica [...]

[...] Estrutura-se uma relação dialética consumidor-livro, onde não parece haver como definir determinante e determinado: as regras do mercado capitalista definem a norma de manter o jogo sem riscos. (LOPES, 1992, p. 254)

Por outro lado, espertamente e percebendo um movimento cada vez maior num sentido contrário, as editoras adotam estratégias de *marketing* exaltando uma suposta contemporaneidade com as novas tendências no ensino de Química, em que vários materiais disponíveis no mercado vêm se maquiando com anúncios do tipo: “de acordo com os PCN’s”, porém, de forma quase geral, são uma cópia do passado. Lopes enfatiza: “Há quase total inexistência de propostas inovadoras na esfera comercial; a mesmice de colocações, exemplos, estruturas de capítulos e exercícios se contrapõe a qualquer ousadia.” (LOPES, 1992, p. 254)

Ademais, que professor nunca recebeu um material das grandes editoras para análise? Apesar de qualquer interesse nos impingem todos os anos com exemplares “gratuitos”. Nem o governo parece destoar e indica em seu programa oficial, o PNLEM, somente livros editados por grandes editoras tradicionais.

Como dito anteriormente, fez parte da realização deste trabalho análise de uma série de livros didáticos e materiais apostilados de escolas tradicionais que têm grande significação no mercado livreiro, inclusive os livros indicados pelo PNLEM – Plano Nacional do Livro do Ensino Médio. O que se vê, quase sempre, é mais do mesmo.

Para essa análise foram adotados os seguintes critérios: a análise de livros didáticos nacionais de repercussão no mercado editorial, dentre eles àqueles escolhidos pelo governo federal para o PNLEM e os chamados alternativos. Esses dois critérios justificam-se pela representatividade desses materiais no ensino Química no estado de São Paulo e pela diferença nas abordagens dos conteúdos, tendo como parâmetros a presença de obstáculos à aprendizagem; a relação entre os fatos químicos e as generalizações, sob a ótica da aprendizagem significativa e não mecânica; da referência ao cotidiano e em situações experimentais (SCHNETZLER, 1981). Outro critério adotado foi a de delimitar o conhecimento químico, circunscrevendo-o ao capítulo dedicado à Termoquímica. As justificativas para a escolha desse tema residem na própria experiência do autor deste trabalho no magistério das redes pública e particular do estado de São Paulo pela constatação da dificuldade em se ensinar esse tema, dificuldade essa também reportada na literatura (BARROW, 1988; CÁRDENAS, 1996; CINDRA E TEIXEIRA, 2004; DOMÉNECH et al., 2006; KEMP, 1984; LÔBO, 2008; SILVA, 2005; SILVA e PITOMBO, 2006); na importância das reações de combustão na história da humanidade e na sociedade moderna (CHAGAS, 2006), com destaque especial à importância dos combustíveis fósseis como matriz energética, mas que são utilizadas simplesmente na introdução do conceito de transformação química ou na exemplificação de reações exotérmicas, conforme destacam Silva e Pitombo (2006).

Algumas observações gerais podem ser feitas:

- I. Na apresentação de suas obras exaltam grande preocupação de mudar o modo como a Química é vista, tentando abrandar a imagem de matéria complicada e difícil.
- II. Comumente tentam estreitar a relação do conteúdo com o cotidiano, ressaltando na apresentação das obras a explicação de fenômenos, processos industriais e

fatos históricos (BELTRAN et al., 2006; BENABOU e RAMANOSKI, 2003; BIANCHI et al., 2005; CARVALHO et al., 2004; COVRE, 2001; FELTRE, 1992, 2004; MORTIMER e MACHADO, 2003; PERUZZO e CANTO, 2003, 2004; REIS, 2003; SANTOS et al., 2006; SARDELLA, 2004; SILVA et al., 2007; USBERCO e SALVADOR, 2001), vez por outra esse destaque aparece na capas com alusão aos PCN's ou PNLEM.

- III. A grande maioria sequer faz qualquer relação com fatos do cotidiano, que representam a abordagem do fato químico relacionado como o cotidiano ou de aplicações da química à vida, processos industriais ou fatos históricos; pelo contrário, tratam os conteúdos de forma descontextualizada, recheadas de definições, equações (BENABOU e RAMANOSKI, 2003; CARVALHO et. al., 2004; FELTRE, 1992; REIS, 2003; SARDELLA, 2004; USBERCO e SALVADOR, 2001), e quadros chamativos (CARVALHO et al., 2004; COVRE, 2001; FELTRE, 1992; PERUZZO e CANTO, 2003, 2004; REIS, 2003; SANTOS et al, 2006;) que devem servir para a memorização de conceitos, não contribuindo para uma aprendizagem significativa. Quando aparecem, o fazem como destaques do texto ou de forma introdutória ao assunto (BIANCHI et al., 2005; FELTRE, 2004; PERUZZO e CANTO, 2003, 2004; REIS, 2003), com informações isoladas ou simplesmente citando fatos ou materiais do cotidiano do aluno, não contribuindo para a construção do conhecimento nem tampouco permitem a interação do aluno, que assume uma condição passiva como mero consumidor acríticos de informação.
- IV. Fatos históricos restringem-se às datas de nascimento e morte de cientistas e não fornecem informações sobre, por exemplo, o contexto em que aquele conhecimento foi produzido, com as implicações e conflitos existentes.
- V. Há autores que têm uma maior sincronia com o desejado pelos parâmetros curriculares ou propostas atuais de ensino de Química. Os assuntos são tratados de uma forma menos “bloqueada”, dando uma idéia da evolução do conceito de calor, passando por propriedades como calor específico e condutividade térmica para avaliar as sensações de frio e calor ou processos de

transferência de calor e fatos cotidianos em que se associa a Química ao explicá-los (MORTIMER e MACHADO, 2003).

- VI. Abordagens históricas, vez por outra, aparecem, às vezes, como referência a cientistas precursores (BELTRAN et al., 2006) ou ao uso da energia pelo homem como, por exemplo, funcionamento da máquina a vapor e em situações cotidianas (SANTOS et al., 2006).
- VII. Também há abordagem de temas através da leitura de textos simples, ressaltando as leis da termodinâmica e explicações de fenômenos como condução térmica num outro nível explicativo, o nível submicroscópico, pelo modelo cinético-molecular (MORTIMER e MACHADO, 2003).
- VIII. Em alguns dos materiais, partir da análise da energia envolvida na combustão de combustíveis (MORTIMER e MACHADO, 2003; SANTOS et al., 2006; SILVA et al., 2007) ou dos alimentos (BIANCHI et al., 2005) é a estratégia utilizada para desenvolver o assunto.

Considerando dois, fenomenológico e teórico, como sendo os aspectos do conhecimento químico, a abordagem vista nestes materiais referem-se pouco ao nível fenomenológico, privilegiando sobremaneira o aspecto teórico da representação: fórmulas, equações e classificações. Já o aspecto teórico, que nos remete ao invisível e imaginário, é freqüentemente ignorado, constatação feita por Mortimer et al. (2000, p. 2) : “A maioria dos currículos tradicionais e dos livros didáticos, enfatiza sobremaneira o aspecto representacional, em detrimento dos outros dois...”¹

Para Cárdenas há que se alcançar, no nível teórico: “a explicação *batígena*, do grego *bathus*, profunda” (CÁRDENAS, 1996, p. 343). Em termodinâmica ela pode se constituir em interessante recurso didático, dando outra dimensão às variáveis e suas relações.

Infelizmente, ao abordarem o nível teórico, sempre esbarram em incorreções conceituais, obsolescência de conceitos e idéias contraditórias que convivem em harmonia.

¹ Mortimer considera que o conhecimento químico apresenta três aspectos fundamentais: o fenomenológico, o representacional e o teórico. Porém, entendemos que o aspecto representacional está implícito no teórico.

Os exemplos seguintes reiteram essas observações.

Há expressões do tipo: “Cálculo de calor perdido: calcularemos o calor em calorias” ou “Cálculo do calor ganho...” (MORTIMER; MACHADO, 2003, p. 238).

Esses mesmos autores reforçam essa idéia quando utiliza a expressão matemática e de sua explicação: “... Esse conjunto de informações está, de certa forma, sintetizado na fórmula matemática que usamos para calcular a quantidade de calor transferida.” (MORTIMER; MACHADO, 2003, p. 240).

Dessa forma, Mortimer e Machado (2003) incorrem em erros que eles mesmos alertam:

[...] a grande diferença que existe entre nossas noções cotidianas e a noção científica de calor. Enquanto nas primeiras o calor e o frio são tratados como atributos dos materiais, a noção científica estabelece que o calor depende da relação entre dois sistemas. Por isso, não tem sentido, do ponto de vista da ciência, falar de calor de um corpo ou de um sistema. (MORTIMER; MACHADO, 2007, p. 240).

Observam Cindra e Teixeira: “Verifica-se que em muitos livros de Química e Física introdutória, são utilizadas expressões infelizes, referindo-se, por exemplo, ao ‘calor de um corpo’, como se calor fosse propriedade do corpo...” (CINDRA; TEIXEIRA, 2004, p. 180)

Desse modo, expressões do tipo “calor perdido” ou “quantidade de calor transferida” remetem à visão do calor como atributo do material, explicações que se relacionam muito mais com a teoria do calórico que com a atual e devem ser abolidas do vocabulário na termodinâmica, como justificaremos adiante.

Para explicar uma reação de combustão recorrendo a exemplos cotidianos, Covre (2001, p. 327) discorre sobre transformações da energia, ressaltando o princípio da conservação da energia, exemplificando a transformação da energia química em calorífica em uma combustão, como, por exemplo, no motor de um automóvel.

Há quem divirja desta explicação, fundamentando a explicação em termos de saldo energético. Segundo Oliveira e Santos (1998, p. 20):

[...] Na verdade, o que é convertido em calor (energia térmica) e em trabalho mecânico não é a energia química armazenada no combustível e sim o saldo energético do processo de queima. Na reação de combustão, dentre os diversos fatores que contribuem para a produção de energia, os mais significativos são os referentes à quebra e à formação de ligações químicas intra e intermoleculares: o processo de quebra das ligações da(s) substância(s) combustível(eis) e do comburente é endotérmico, enquanto o processo de formação de novas ligações nos produtos é exotérmico. A energia térmica resultante (a energia liberada é maior que a absorvida) da combustão — e não simplesmente a energia química contida no combustível — é que permite aquecer o ar, mover o pistão etc.

Por outro lado, o autor se contradiz quanto à conservação de energia, já que Covre (2001, p. 327) atesta que a energia não pode ser criada nem destruída, ao afirmar: “De modo geral os alimentos cumprem duas finalidades: produzem calor, mantendo o corpo quente...” (COVRE, 2001, p. 351). Portanto, admitindo o calor como forma de energia, ele não pode ser criado.

Outro exemplo de contradição e imprecisão aparece em materiais apostilados, adotados em escolas tradicionais.

Num desses, os autores explicam que a noção de calor do senso comum vem associada à temperatura. De acordo com Carvalho et al. (2004, p. 126): “Um corpo não possui calor.”

Os autores não se preocupam em diferenciar as idéias de temperatura e calor, mas só em defini-las. Um exemplo disso é um sistema de aquecimento montado em que, num béquer há uma certa quantidade de um líquido azul e no texto abaixo da figura, Carvalho et al. (2004, p. 126), explicam: “A água recebe calor da chama do bico de Bunsen. As moléculas de água passam a se agitar com maior intensidade, e isso faz a temperatura aumentar.”

Assim, o aluno já passa a ter a idéia de que a chama possui calor o que é, no mínimo, contraditório com a definição inicial.

Lôbo (2008, p. 4) enfatiza:

[...] Um exemplo de concepção inadequada presente no ensino de Química é a noção de calor e temperatura. A idéia de que a temperatura é uma medida da quantidade de calor é muito comum entre professores e alunos e, revelada, muitas vezes, pela expressão “a reação liberou calor”, numa referência a uma reação exotérmica, como significando que a reação contém calor e, por isso, ele será liberado durante o processo.

Esses exemplos sustentam a idéia de que um corpo possui calor, algo transferido entre corpos, com perda e ganho, numa visão substancialista. O objetivo, talvez, é o de associar à linguagem comum para facilitar a compreensão, todavia impedem que o aluno transponha o significado do senso comum e constituem obstáculos epistemológicos verbais, entravando o domínio do conhecimento científico além de perpetuarem conceitos errôneos.

A questão pertinente e objeto deste trabalho é a experimentação.

Em alguns dos materiais analisados, nos capítulos dedicados à Termoquímica, ela inexistente (BENABOU e RAMANOSKI, 2003; CARVALHO et. al., 2004; COVRE, 2001; REIS, 2003; SARDELLA, 2004) ou aparece num quadro à parte (SILVA et al., 2007), num caráter meramente ilustrativo um experimento, como “entalpia de dissolução ou calor de dissolução”, no qual a foto de um calorímetro feito com garrafa térmica é apresentada, um procedimento experimental é descrito e, por fim apresentam-se os valores de massa, temperatura “antes e após” a mistura e pede-se ao aluno que desenvolva cálculos e equações a respeito do fenômeno, sem que ao menos o fenômeno seja discutido.

A Termodinâmica, como um todo, é um modelo fortemente apoiado na experimentação, onde a energia é transformada e transferida de um lugar a outro, sendo, portanto, impossível iniciar seu estudo sem nenhum conceito fundamentado em experimentos.

Nos outros, quando aparece, apresenta uma série de problemas. Algumas observações podem ser relatadas.

Feltre (1992, p. 130) sugere um experimento:

[...] Coloque numa garrafa térmica 50 mL de HCl 0,1 N e 50 mL de NaOH 0,1 N; feche a garrafa com uma rolha, na qual está atravessado um termômetro, medindo a variação de temperatura e utilizando as fórmulas anteriores, você estará calculando o “calor de neutralização” do HCl pelo NaOH.

O experimento proposto por Feltre é bem comum na literatura e retrata a medida da entalpia de neutralização de um ácido forte por uma base forte. Os pontos mais críticos nesse tipo de roteiro são: a falta de informação relevante à forma de condução da avaliação da temperatura; que tipo de cuidados o experimentador deve ter em relação à medida de volumes, agitação e informações mais claras de que forma ele deve proceder à leitura de temperaturas. Além disso, um aspecto fundamental, principalmente para o professor, é o valor da grandeza experimental que deve ser esperado e sua incerteza, em vista das condições de trabalho. Aliás, esse é um dos maiores problemas da experimentação apresentada em livros didáticos de Química. Nesse caso específico, algumas ferramentas que certamente dificultam o aprendizado e que já estão fora de uso são: a unidade de concentração normalidade, segundo Rocha-Filho e Silva (2004) é obsoleta e que deve ser abandonada, assim como o termo “calor de neutralização”.

Felizmente, retira-o de sua obra mais recente (FELTRE, 2004), mas, infelizmente, nenhum outro experimento aparece em seu lugar.

Os autores Usberco e Salvador (2001, p. 181) propõe um outro experimento representado na Figura 1.

Neste experimento, também exaltado por Mortimer e Machado (2003, p. 255) e por Beltran et al. (2006, p. 20), uma reação de combustão visa determinar a energia proveniente da queima de alimentos, avaliando seu “poder energético”, como o amendoim (USBERCO e SALVADOR, 2001), até de uma batatinha frita e fatia de toucinho (BELTRAN et al., 2006), castanha-do-pará e castanha de caju (MORTIMER e MACHADO, 2003).

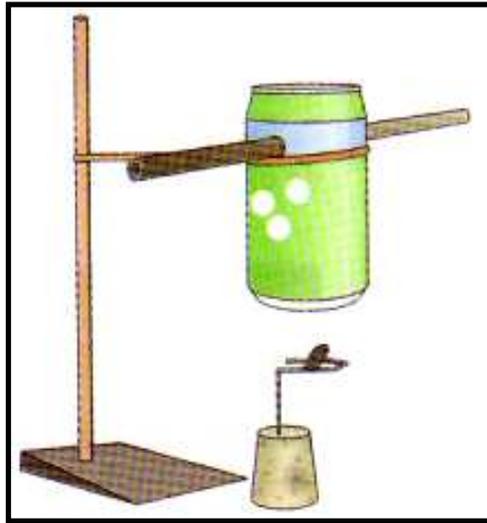


Figura 1 – Montagem experimental para determinação da energia envolvida na queima do amendoim.

O procedimento, segundo Usberco e Salvador (2001, p. 181) é bastante simples:

[...] Coloque 200 mL de água na lata vazia. Determine e anote a temperatura da água. Após, com o auxílio de uma balança digital, determine e anote a massa do amendoim. Em seguida coloque o amendoim no suporte feito com a rolha a aproximadamente 2 cm do fundo da lata e ateie fogo ao amendoim. Enquanto o amendoim queima, agite a água, com o auxílio do termômetro para que haja homogeneização do sistema. Quando a queima terminar anote a temperatura da água e determine também a massa final do amendoim e anote. Para conhecer a quantidade de energia liberada na queima do amendoim, basta relacionar a diminuição de sua massa com o aumento da temperatura da água. [...]

Muito freqüentemente, quem sugere esse experimento, propõe comparar a quantidade de energia liberada pela queima do amendoim com aquela liberada por outros alimentos como um grão de soja, um pedaço de gordura animal, de vela, de bife, de pão seco, etc.

Analisando a proposição experimental e o pretense objetivo de se conseguir determinar a quantidade de energia envolvida na queima do amendoim e de outros alimentos, há vários aspectos a se considerar: a vizinhança, onde se vai fazer a medição da temperatura não é isolada; a energia térmica envolvida na queima dos materiais é

absorvida por alguns “vizinhos” – ar, alumínio, etc e não levada em conta nos cálculos subseqüentes. Pretensamente pode-se pensar que eles seriam iguais em todos os casos, no entanto, quando essa contribuição é elevada, a correção não é, assim, “tão automática”. A determinação da massa do amendoim é problemática, visto que sua variação é pequena e seu valor tem que ser obtido em balança de alta sensibilidade. Outros problemas dizem respeito à combustão parcial das amostras, tanto quanto ao aspecto da queima total como da equação química pertinente.

Afinal, com todos esses problemas de ordem qualitativa e quantitativa, vale a pena insistir nesse tipo de experimentação?

Só faltou escrever a equação do processo, do tipo:

Amendoim + Oxigênio \rightarrow ...

As sugestões dos autores esbarram nos incoerências já citadas anteriormente e mais, deixam para que o aluno tire suas conclusões a respeito da diferença existente entre os valores determinados e àqueles contidos nas embalagens, como se tal comparação fosse possível.

Por último, uma coisa me intrigava: como queimar com um palito de fósforo uma fatia de batata frita ou uma castanha? Tentei e não consegui.

O experimento, ilustrado na Figura 2 retirado do livro de Beltran et al. (2006, p. 30), objetiva a determinação do “calor de vaporização” do etanol.

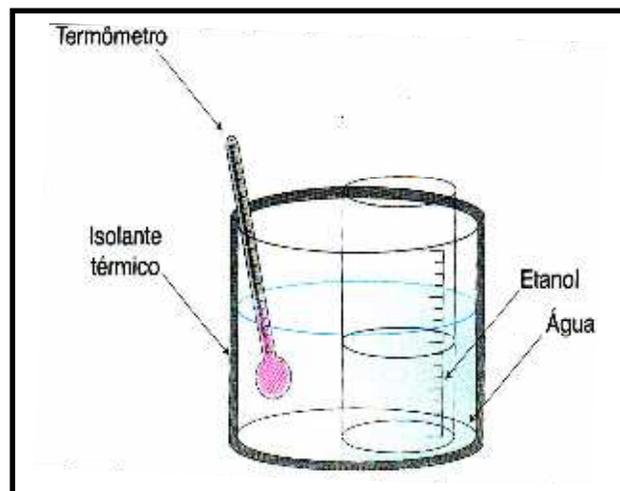


Figura 2 – Montagem experimental para determinação da energia envolvida na vaporização do etanol

Essencialmente o roteiro supõe que, ao evaporar, o álcool esfriará sua vizinhança: termômetro, água, béquer onde se encontra a água e o frasco onde se encontra o álcool e também o próprio álcool restante. Há muitos problemas associados a esse experimento e, se o autor tivesse como objetivo a discussão desses problemas, ao invés da determinação do “calor de vaporização”, talvez o experimento fosse bastante interessante. Um aspecto pouco evidente na maioria dos experimentos envolvendo a lei zero e a primeira lei, dizem respeito à ausência de um sistema de comparação confiável. Na calorimetria isso é preferencialmente feito pelo uso adequado de um sistema de calibração elétrica (Chagas, 1992). No caso desse experimento, o não uso desse comparador, assim como nos experimentos que proporemos no seio dessa dissertação, exige que se determine muito bem a vizinhança e sua contribuição, para que se possa obter a grandeza desejada. Isso significa que o experimentador precisa conhecer as contribuições: do isolante térmico, do termômetro, do frasco com etanol e também do próprio etanol. Repare que a massa de etanol varia conforme o experimento prossegue e isso é um problema a ser considerado, também observe que a vaporização do etanol deve ser acelerada por um sistema de borbulhamento gasoso, o que não ocorre na instrumentação sugerida e, se isso não for feito, a mudança de temperatura será muito lenta e a medida será pouco precisa. Há muitos outros aspectos relacionados a essas dificuldades, que não continuaremos a discutir, que devem levar a muito mais problemas que soluções na utilização desse experimento.

Uma outra proposição feita por Beltran et al. (2006, p. 29) é o estudo da reação entre o tiocianato de amônio $\text{NH}_4\text{SCN}(s)$ e hidróxido de bário octaidratado – $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(s)$, uma reação que, muitas vezes, tem sido utilizada em demonstrações onde efeitos altamente endotérmicos devem ser evidenciados. Algumas dificuldades nesse experimento dizem respeito à acessibilidade aos reagentes, à pureza dos mesmos, já que não é fácil obter-se um composto hidratado com estequiometria definida. Para se obter um resultado mais confiável é necessário usar um largo excesso de tiocianato de amônio para garantir um estado final mais bem definido.

Ainda, também, se propõe estudar a fusão e a solidificação da água pura. No caso da fusão, transfere-se um pouco de gelo para um béquer, e monitora-se a temperatura até que ela fique igual à ambiente. Na solidificação, um volume de água é colocado em um

béquer e esse béquer é colocado numa mistura de gelo e sal. Monitora-se a temperatura até a solidificação. Num outro experimento, certa quantidade de sulfato de cobre pentaidratado é aquecida e logo após reidratado. Em todos esses casos, nenhum problema é detectado, pois se tratam de experimentos onde o aspecto quantitativo não é objeto de investigação.

A montagem de duas compressas, uma fria e a outra quente, também é sugerida pelos autores Peruzzo e Canto (2004, p. 8) em materiais apostilados. Na primeira o aluno deve utilizar nitrato de amônio, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$, e água, na segunda deve-se misturar cloreto de cálcio, $\text{CaCl}_2(\text{s})$ à água. O procedimento pede ao aluno que, num saquinho plástico misture, aproximadamente, a 100 mL de água, 30 g de nitrato de amônio e, noutro, 40 g de cloreto de cálcio. No primeiro a temperatura variará de 20 °C a 0 °C e no segundo, de 20 °C para 90 °C.

Quando sugerem que se “transfira, aproximadamente, 5,0 gramas de cloreto de cálcio”, e que se determine o “calor de dissolução” dos sais, é preciso estar atento à higroscopicidade do cloreto de cálcio e ao fato de que o uso aproximado, não significa um valor medido de forma aproximada, mas sim que gire em torno desse valor, que deve ser conhecido com boa precisão.

O principal problema nesse experimento é o uso de nitrato de amônio, um sal sob controle da Polícia Federal. Os reagentes não apresentam periculosidade no manuseio e o descarte pode ser feito sem maiores complicações. Nesse tipo de experimento, a proposição é dar exemplos de processos endotérmicos e exotérmicos e uma possível aplicação na produção de compressas frias e quentes, em situações onde elas não possam ser feitas com gelo ou água quente, respectivamente.

A questão da variação prevista de temperatura, em cada um dos casos, deve ser “negociada” com o estudante. Acreditamos que o maior trunfo dessa demonstração experimental possa ser essa negociação e talvez uma possível previsão do que “poderia” acontecer com a temperatura em cada caso, levando-se em conta, valores tabelados de energia, a lei zero e primeira lei da termodinâmica.

Num outro experimento sugerido, Peruzzo e Canto (2004, p. 18) pedem ao aluno que envolva, separadamente, com algodão, o bulbo de dois termômetros, mergulhando um deles em álcool e o outro em éter para, em seguida, pendurá-los com um barbante,

observando as variações de temperatura ocorridas e tentar explicá-las. Novamente, cabem algumas observações.

Nesse caso, deve-se dar um alerta sobre toxicidade dos líquidos, e os cuidados na manipulação, aspectos que a referência não faz alusão.

Esse experimento deve levar o aluno a comparar vários aspectos das duas substâncias: a entalpia de vaporização, a pressão de vapor, a massa molar, o calor específico e as massas utilizadas. O experimento pode ser rico para se discutir esses vários aspectos, mas os mesmos podem contaminar a base da experimentação se somente um aspecto químico é de interesse do professor. Isso significa que esse experimento deve ser aplicado, preferencialmente a alunos que já tenham visto vários aspectos da termoquímica. Um aspecto muito importante é o uso de termômetros de mesmo modelo e procedência, para que o experimento não tenha mais um aspecto a ser levado em conta.

Em seu livro didático, Peruzzo e Canto (2003, p. 148) revivem as experiências, mas são mais cuidadosos e sugerem que se utilizem dois termômetros, um deles com o bulbo envolto em algodão molhado com água. Cabe salientar é que se pede ao aluno para observar e explicar, mas em nenhum momento discute-se o fenômeno. Todavia, não propor uma discussão acerca do fenômeno estudado impede que o aluno mude sua concepção e não promove nem aguça sua curiosidade por continuar a aprender ou desenvolver um pensamento científico.

Com propósito de desenvolver o tema da lei zero, Peruzzo e Canto (2003, p. 148), propõe imaginar dois blocos de ferro, um a 10 °C e outro a 50 °C que são colocados em contato. O contato faz com que suas temperaturas se alterem até que apresentem um mesmo valor. E explicam o fenômeno da seguinte forma:

[...] Os cientistas explicam esse acontecimento dizendo que há transferência de energia do corpo mais quente para o corpo mais frio. A energia transferida entre dois corpos (ou entre diferentes partes de um mesmo corpo) que têm temperaturas diferentes é denominada calor. O calor sempre flui espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio. (PERUZZO; CANTO, 2003, p. 148)

Nesse caso, os autores explicam a lei zero, mas não a enunciam. Um possível complicador nesse tipo de explicação é que o aprendiz, ainda em estágio inicial de formação, começa a associar o fenômeno de transferência de energia (calor) a uma transferência de matéria, já que o fluir, na linguagem comum, tem essa conotação, como um rio que flui da montanha para o mar. Isso faz com que a teoria do calórico, também reforçada pelo “conteúdo calórico dos alimentos”, mais tarde, dificulte o processo ensino-aprendizagem.

Pressupõe-se que o aluno já entenda o que é um sistema isolado termicamente, adiabático, ao dizer que a alteração de temperatura é provocada apenas pelo contato entre eles, ignorando o ambiente na transferência dessa energia.

Contradizem a própria definição, onde o calor é associado ao movimento; portanto, não pode sair de um corpo mais quente para um corpo mais frio, como conota a expressão utilizada por Peruzzo e Canto (2003, p. 148): “O calor sempre flui espontaneamente do corpo mais quente para o corpo mais frio”. Além disso, o uso do termo “espontaneamente”, tem conotação substancialista, pois a transferência não depende da temperatura do corpo mais quente, mas da diferença de temperatura.

Uma outra sugestão experimental desses mesmos autores objetiva evidenciar o calor envolvido na oxidação do ferro (PERUZZO e CANTO, 2003, p. 152). O procedimento é basicamente o mesmo discutido para a evaporação de etanol e éter, anteriormente citado, porém num dos termômetros coloca-se palha de aço embebida em vinagre. Também aí, novamente, não se discute o experimento e seus possíveis desdobramentos.

Carvalho et al. (2004), também autores de material apostilado, sequer mencionam qualquer atividade experimental.

A determinação da entalpia de uma reação química é proposta por Bianchi et al. (2005, p. 387), onde se usa a reação entre magnésio metálico e solução de ácido clorídrico. O curioso é que uma nota indica que o experimento deve ser realizado sob pressão constante.

A Figura 3 mostra um esquema da montagem experimental sugerida.

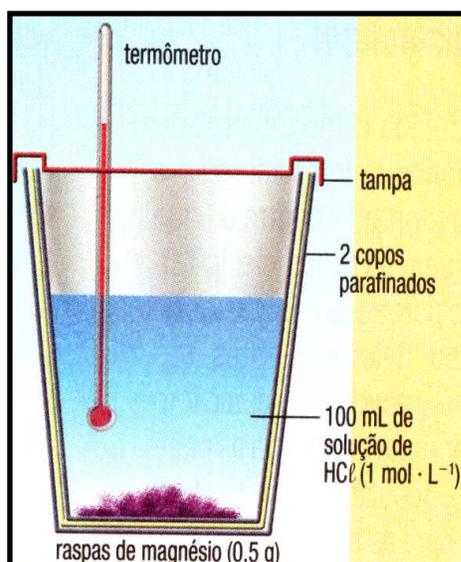
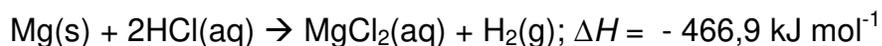


Figura 3 – Aparato experimental para a determinação da entalpia da reação magnésio metálico – ácido clorídrico.

O procedimento pede para que se adicione num copo parafinado, 100 mL de ácido clorídrico comercial (ácido muriático) e se registre sua temperatura. Logo após adicionam-se raspas de magnésio (0,5 g) e acompanha-se a variação de temperatura, anotando-se o valor máximo atingido. Pede-se, então, que o aluno escreva a equação da reação e calcule a variação de entalpia, em kJ mol^{-1} .

Independentemente das colorações adotadas na figura e não sinalizadas, o grande problema diz respeito às quantidades utilizadas. Inicialmente deve-se pensar na pesagem de uma massa de 0,5 g, um problema em balanças comuns. A questão da manipulação do ácido muriático não é enfocada, o cálculo não é explicado, assim como não se fornece o valor esperado e não se comenta sobre uma possível comparação.

No entanto, essa última observação é irrelevante se comparada a outras: há que se entender que a quantidade de reagentes poderia ser bem menor, visto que a entalpia da reação com 0,5 g de magnésio geraria, por cálculos aproximados, considerando as espécies envolvidas e suas entalpias-padrão de formação, listadas na Tabela 1 e a reação como sendo:



A variação de temperatura calculada seria, aproximadamente, de 22,8 °C.

Tabela 1: Entalpia padrão de formação de substâncias envolvidas na reação entre magnésio metálico e ácido clorídrico.

Substância	Massas molares (g mol ⁻¹)*	Entalpia padrão de formação (H_f^ϕ / kJ mol ⁻¹)*
Mg(s)	24,31	0
H ⁺ (aq)	1,0079	0
H ₂ (g)	2,0158	0
Cl ⁻ (aq)	35,45	- 167,16
Mg ²⁺ (aq)	24,31	- 466,85

* ATKINS, P. W; JONES L. Princípios de Química; 1 ed. Editora Bookman, 2001.

Desse modo, as quantidades de substâncias, tanto a concentração do ácido, como a massa de magnésio, poderiam ser reduzidas em até 10 vezes, com um efeito térmico apreciável, aumentando a segurança do experimento, diminuindo o uso de reagentes e a geração de resíduos. Outra vez, o problema da balança não seria contornado.

Santos et al. (2006, p. 364) propõe um único experimento em que sua realização possa responder à indagação: “Todos os materiais se aquecem do mesmo modo?” Para tanto, utilizam-se de blocos de metais como alumínio, cobre e ferro que provocarão alterações na temperatura da água. Dessa forma, analisando os resultados do experimento, definem-se propriedades como calor específico e capacidade calorífica. Cabe ressaltar o alerta do autor que, para se determinar tais propriedades, os cálculos só poderiam ser feitos com valores experimentais mais precisos.

Outros materiais trazem uma maior quantidade de experimentos, como observado em Mortimer e Machado (2003).

Partindo de experimento simples como a observação de um termômetro clínico e um termômetro de laboratório, objetivando a análise e comparação, além da explicação de seu funcionamento, a partir da lei zero da Termodinâmica (MORTIMER e MACHADO, 2003, p. 234). Um outro experimento mostrando que dois blocos de materiais diferentes possuem a mesma temperatura, mas diferentes sensações térmicas (MORTIMER e MACHADO, 2003, p. 236). Para desmistificar a idéia de que o calor está associado à

temperatura e não à diferença de temperatura, propõe uma atividade que visa calcular a quantidade de energia térmica envolvida na mistura de água a diferentes temperaturas; numa delas usa-se certo volume de água à temperatura ambiente e outro a uma temperatura 20 °C acima da anterior misturam-se os líquidos e determina-se a energia térmica envolvida (MORTIMER e MACHADO, 2003, p. 237). Os autores utilizam um sistema de isolamento feito com jornal, sendo que a parte de cima do béquer permanece aberta, permitindo a troca de energia com o ambiente por convecção; também utilizam volumes ao invés de massas no cálculo da energia térmica envolvida, aspectos experimentais que exigem uma observação do professor.

Os mesmos autores propõem, em outro experimento, a determinação do calor de combustão do álcool etílico e do querosene utilizando-se uma lamparina e o aquecimento de um erlenmeyer contendo água (MORTIMER e MACHADO, 2003, p. 253). Ateia-se fogo à lamparina e aquece-se a água por um determinado tempo. Mede-se a diferença de temperatura da água e a diferença de massa do conjunto álcool – lamparina após esfriar. Para o querosene, os autores sugerem o mesmo procedimento, mas alertam o aluno de que o querosene é uma mistura de hidrocarbonetos e isso deve ser levado em conta.

Esse experimento traz alguns inconvenientes como os anteriormente citados, sobre a composição do querosene; a combustão, mesmo do álcool, não é completa (chama amarela), além do fato de que o álcool é uma solução e os cálculos devem levar isso em conta. Além disso, e o principal, o cheiro do querosene é insuportável num ambiente fechado. Como comentado anteriormente, no caso da queima do amendoim, a transferência de energia da chama para a água é largamente afetada pelo meio e pela baixa condutividade térmica do vidro. Também não se pode esquecer de levar em conta a energia transferida para o vidro nesse tipo de determinação.

Um resumo de toda a experimentação analisada leva a perceber que os objetivos qualitativos propostos podem ser atingidos, mas a determinação da quantidade de energia associada aos eventos sob estudo carece de rigor e, em muitos casos, são impossíveis de se medir com a segurança adequada para se atingir os propósitos educacionais a que se destinam. Os principais problemas podem ser resumidos como: vizinhança pouco isolada ou mal definida; termômetro pouco sensível, dificuldade na determinação das massas reagentes; impureza dos reagentes e procedimentos experimentais pouco detalhados.

1.2 Alguns aspectos gerais da experimentação

Sugerir experimentos quantitativos que não obedeçam a um mínimo de rigor científico, só para que o material pareça moderno e atualizado com as novas tendências, pode ser muito prejudicial ao interferir de forma negativa na construção do conhecimento do iniciante, que pode ter uma idéia equivocada do que é fazer ciência e de como as observações de fenômenos controlados ou naturais, são interpretadas pelo observador.

O professor deve ter muito cuidado no momento de avaliar e utilizar um material com seus alunos, pois, do contrário, pode dar um remédio que ao invés de curar, mata.

No caso específico do presente trabalho, o que se pretende é oferecer uma abordagem alternativa, não vista na literatura disponível no mercado, voltada à termoquímica reacional, baseada na experimentação com materiais de fácil acesso e uso cotidiano, com o uso de experimentos quantitativos e oferecer ao professor uma informação teórica lógica para o ensino de conceitos relacionados à termoquímica no ensino médio.

A maioria dos professores concorda que a prática é essencial ao ensino de Química, mas muitos se apóiam em certos argumentos, muitos razoáveis, para não desenvolverem atividades práticas: não há equipamentos ou reagentes suficientes; não há laboratório; não há tempo suficiente, pois a carga horária de Química é reduzida; não há monitor ou técnico no laboratório; a prática é perigosa; os professores se sentem insuficientemente preparados ou lhes falta experiência. Apesar disso, também concordam que a prática traz benefícios, tais como: torna a Química mais real e interessante, tornam conceitos abstratos mais inteligíveis, ilustram o método científico e desenvolvem habilidades práticas, observam Bradley et al. (1998).

A experimentação é apontada como fator motivador pelos professores. Salienta Rosa (1998) que pode ser justificada pelo prazer de manipular materiais alternativamente à monotonia das aulas teóricas. Mas, esse prazer não constitui um demérito, porém tal associação pode ser perigosa, uma vez que pode ser um indicador da irregularidade da experimentação nas aulas, motivando-se pelo fato novo e não pelo aprendizado que este proporciona, advertem Gonçalves e Marques (2006).

Entendemos que a experimentação deve permear o conteúdo e sustentá-lo na observação e na construção do conhecimento científico, sendo uma alternativa à mesmice da lousa e giz. Deve aguçar os sentidos e provocar inquietação.

Entretanto, o simples desenvolvimento de atividades experimentais não facilita obrigatoriamente a aprendizagem conceitual, aliás, não obstante, pode dificultá-la, pondera Hodson (1994).

Afirmam Bradley et al. (1998), o trabalho prático deve ser apropriadamente desenvolvido e conduzido. Quando essa condição não é satisfeita, o entusiasmo de ambos, professores e estudantes, decai rapidamente, porque não vêem valor nele.

A experimentação é fundamental na aquisição do conhecimento científico. Para Giordan (1999, p. 44):

[...] não tanto pelos temas de seu objeto de estudo, os fenômenos naturais, mas fundamentalmente porque a organização desse conhecimento ocorre preferencialmente nos entremeios da investigação. Tomar a experimentação como parte de um processo pleno de investigação é uma necessidade [...]

Um desses entremeios pode ser, por exemplo, o erro, que, deve servir como um fator incômodo para permitir a construção e a reconstrução de explicações e confronto ao modelo estabelecido, rompendo com uma visão dogmática de ciência. Uma conseqüência disso é alteração do quadro dialógico do sujeito com a realidade. Da mesma forma que, mostrando suas concepções, os alunos, por meio da intersubjetividade, que, aprimorado, fundamenta o conhecimento objetivo.

Dessa forma, segundo Giordan (1999), a experimentação atua como um fórum de debates.

Apelos aos sentidos são comuns em experimentos de Química. Alteração de cor ou pequenas explosões provocadas num determinado experimento chamam e desviam a atenção do fenômeno a ser observado.

Isso poderia levar a uma valorização da “experiência primeira”, isto é, a observação colorida que geralmente desfavorece a interpretação dos fenômenos, segundo Bachelard (1996). Ele também defende que para a compreensão da natureza devemos

opor-lhe resistência, pois o primeiro conhecimento objetivo sempre se constitui no primeiro erro.

Em outras palavras, há que se transcender o caráter fenomenológico.

A seleção dos experimentos levou em consideração alguns aspectos: experimentos que fundamentem conceitos importantes em termoquímica, bem como expliquem propriedades da matéria; experimentos que dêem ao aluno e ao professor a possibilidade de tratar do assunto de uma forma diferente da tradicionalmente encontrada nos livros didáticos e sistemas apostilados nacionais adotados no ensino médio no Brasil, especialmente no estado de São Paulo.

Os experimentos, aqui apresentados, foram desenvolvidos nos laboratórios da UNICAMP. A seleção destes experimentos levou em consideração, ainda, alguns outros aspectos: materiais de fácil acesso, de uso cotidiano e de baixo custo que viabilizem sua prática dentro de escolas públicas. Obviamente, procuramos utilizar materiais que, de uma forma ou de outra, são de conhecimento do estudante. Isso, entretanto, não significa que os experimentos enfoquem, necessariamente, os mesmos usos que esses materiais têm no dia a dia.

A redução de custo pode ser feita, segundo Bradley (1998) com a redução de escala. Mas esta também pode ser atingida com o uso de materiais alternativos e reagentes de fácil acesso como os que propomos aqui: garrafas plásticas de refrigerantes, etanol (álcool comum), comprimidos de permanganato de potássio, água oxigenada, água, aquecedor elétrico, multímetro, óleo de soja, concentrado de tomate, uréia, metais.

Ainda segundo Bradley (1998), a facilidade de manipulação e a conveniência dos materiais e reagentes podem ser determinantes para que os objetivos propostos sejam alcançados. Cabe ao professor cuidar para que os equipamentos que não são muito familiares aos estudantes sejam usados de forma adequada.

Os experimentos devem ser desenvolvidos a partir da análise de fenômenos cotidianos, discutindo as pré-concepções dos alunos e propor-lhes suas explicações à luz da Química, imprimindo-lhe um caráter humano, inserindo-a num contexto social e histórico.

Do contrário, defendem Campos e Silva (1999, p. 21):

[...] o estudo torna-se apenas um jogo de regras que, arbitrárias e alienadas do universo do estudante, não contribuem para que ele possa, ultrapassando o senso comum, alcançar uma visão racional do mundo físico.

Sem dúvida, é preciso ressaltar o cotidiano, como afirma Lufti (1985), é preciso dar conotação de extraordinário àquilo que é ordinário.

A experimentação em Química, é um problema global, com variações regionais, observa Ware (1992). No Brasil, a experimentação no ensino de Química já passou por várias situações no âmbito legal. Em 1931 com a Reforma Francisco de Campos; em 1942, com a Reforma Capanema e até mesmo a lei 5692/71, preconizava que o método científico deveria ser vivenciado pelo aluno. Na década de 60 com a tradução dos projetos americanos, Chem Study e Química CBA – Sistemas Químicos.

A experimentação no ensino de Química pode ser conduzida de várias formas. Fundamentalmente, para Schnetzler (2000), existem dois tipos de experiências: experiências ilustrativas e experiências investigativas, sendo que o primeiro consolida a Química como uma “ciência de receitas” e o segundo ressalta-lhe o caráter investigativo da ciência.

O método da redescoberta deve ser o tão velho quanto ensinar ciências e, ao contrário do da verificação, os estudantes podem viver o método científico, salientam Ricci e Ditzler (1991). Tem natureza indutiva, porém considerar o indutivo como infalível, implica em aceitar que seguir certas normas, evitariam erros e garantiriam um resultado esperado.

Ressaltam ainda Ricci e Ditzler (1991) que o método da redescoberta tem componentes de tabulação de dados, análise de dados, formulação e teste de hipóteses, enfatizando a conexão entre a teoria e os dados empíricos.

Por outro lado, observa Rosa (1998) que na redescoberta, epistemologicamente, passa-se a idéia do caráter meramente empírico da ciência, considerando o aluno sem nenhum conhecimento prévio e enfatiza sobremaneira o método indutivo.

Ambos, o da redescoberta e o de verificação são estruturados, com roteiros experimentais e objetivos bem delineados.

Em experimentos do tipo livro de receitas ou verificação, muito freqüentemente os estudantes manipulam os dados, pois são premiados por obter a resposta certa.

Observa Hodson (1998) que em muitas escolas há uma dieta desse tipo em que os estudantes são escravizados pelas orientações do professor e só ocasionalmente pensam sobre o que e o porquê se está fazendo. A ciência é apresentada como imóvel, no qual o sucesso do resultado do processo algorítmico é virtualmente atingido se os sub-processos foram corretos. Implicitamente os cientistas são retratados como detentores de uma racionalidade superior e todos os seus propósitos levarão à verdade.

Sugerem Carlo et al. (2006) que, para diminuir a manipulação de dados, seria substituir laboratórios de verificação por aqueles baseados em inquérito. Essa sugestão, mais moderna em termos de experimentação no ensino de química é usada para diminuir a simples manipulação de dados. Como num inquérito policial, original em inglês como “Inquiry” ou Enquiry”, em que não há perguntas iniciais e nem perguntas a serem respondidas mais à frente. Neste formato, o aluno cria toda a situação da investigação, estabelece o que vai ser experimentado, escolhe equipamentos, estratégias e material. O professor apenas faz pequenas intervenções.

As atividades baseadas em inquérito deveriam ter práticas inventadas, fundamentadas numa visão de ciência que soe filosoficamente e as oportunidades deveriam prover aos estudantes empreenderem investigação científica autêntica para eles e por eles mesmos. Tristemente, na maioria das escolas essas exigências são raramente satisfeitas (HODSON, 1998).

Porém, o mesmo Hodson (1998) alerta que há um mito enganoso de pensar que o tratamento matemático nos inquéritos é simples.

Outra forma de experimentação está na resolução de um problema, do inglês “base-problem”. Nesse estilo, há um problema a ser resolvido e ele é definido *à priori*. No entanto, a forma de resolvê-lo é de livre escolha do estudante. Esse modelo é um meio caminho entre os experimentos de verificação e os de investigação.

As críticas sobre os tradicionais laboratórios de verificação recaem sobre a falta de objetivos, a não ser o de ensinar técnicas, onde os estudantes não são capazes de desenvolver habilidades como pensamento para resolver um problema, avaliar dados e

interpretá-los ou apresentar pensamento crítico no laboratório onde só lhe exigem pequenas habilidades manuais (COOPER e KERNS, 2006).

A forma de condução de experimentos em muitas escolas é destacada por Hodson (1998, p. 93):

[...] Uma das suposições fundamentais de muitos trabalhos práticos nas escolas é de que as observações e experimentos podem prover conhecimento certo e seguro sobre o universo. Porque as observações são consideradas como independentes da teoria e das experiências de vida particular do observador [...] O conhecimento é assumido derivar diretamente da observação, concentrando a ênfase no fazendo em lugar do pensando e pouco ou nenhum tempo é fixado à parte para discussão, argumentação e negociação do significado. Aumentado a ênfase nos sub-processos e procedimentos da ciência e a “própria” e cuidadosa coleta de dados desvia a atenção para longe dos significados desses dados. A evidência não é considerada problemática e a possibilidade de interpretações alternativas merece pouca atenção. [...]

Não há impedimentos para que outros aspectos possam e devam ser contemplados na condução do experimento e, para o professor, sem embargo, para que possa adaptá-los às formas de inquérito ou problema-base.

Entendemos que na ciência, a indução e a dedução caminham juntas e a utilização de ambas é desejável. Na escolha de uma ou de outra muitos fatores podem influir. No entanto, quaisquer que sejam as condições que se apresentam no processo ensino-aprendizagem, qualquer estilo de experimentação é válido e pode ser bem aproveitado. Para professores menos habilidosos, menos preparados, com pouco tempo disponível, com muitos alunos e outras condições menos favoráveis, os experimentos estruturados acabam por dar melhores resultados. Mesmo que todas as condições do processo ensino-aprendizagem sejam as mais favoráveis, ainda assim, é muito difícil trabalhar o tempo todo só com os da forma de investigação ou de problemas, já que operações básicas de instrumentos, manipulações etc, só podem ser corretamente avaliadas, se o professor consegue acompanhar os alunos durante todo o tempo ou se tem resultados que permitam que ele “infira” sobre o aprendizado.

Por outro lado, se as condições do processo de ensino-aprendizagem forem as mais desfavoráveis, o processo pode ser um “desastre” se o professor se propõe a usar a investigação, pois ele perderá, por completo, o domínio do processo.

A idéia principal é a de que ele entre em contato com o fenômeno físico ou químico, interprete-o e avalie-o por outras formas, que não somente a do senso comum essas manifestações; relacione e interfira no seu cotidiano; possa se posicionar diante de novas situações ou novos fenômenos, além de reconhecer as medidas que aparecem nos livros como um número sem nenhum significado para ele, possam ser reproduzidos, analisados criticamente e carregam certo significado.

1.3 Alguns aspectos gerais sobre este trabalho

Os experimentos sugeridos neste trabalho podem ser classificados de estruturados, se, nesse conceito, visam à quantificação de um fenômeno. Todavia, destaca Giordan (1999, p. 45): “O empírico avança para a compreensão do fenômeno à medida que abstrai os sentidos e se apóia em medidas instrumentais mais precisas, passíveis de reprodução extemporânea.”

Os experimentos contemplam os temas abordados em documentos oficiais, como na Proposta Curricular Oficial do Estado de São Paulo: calor de reação, entalpia, equações termoquímicas, lei de Hess e energia de ligação e também os PCN's +, no qual se abordam temas como geração de energia térmica e entalpia, energia em alimentos, metabolismo, etc, bem como nos materiais didáticos analisados.

A base desse trabalho está na construção de um detector sensível de temperatura (SIMONI, 1989), muito mais preciso e barato que um termômetro com sensibilidade equivalente. Esse detector é um termistor, artefato fabricado a partir de um semicondutor cerâmico, obtido através da mistura de vários óxidos metálicos (OLIVEIRA, 1978), de 10 k Ω de resistência nominal a 25 °C, tipo NTC (*Negative Temperature Coefficient*) acoplado a um multímetro digital. A leitura da resistência permite, por meio de uma escala, sua conversão em temperatura.

Explica Oliveira (1978) que os termistores são usados como sensores de temperatura em diversas técnicas e métodos, por possuírem características como: pequena dimensão e massa, facilitando seu posicionamento no meio em que se deseja efetuar a medida, além de razoável resistência mecânica; resposta rápida a mudanças de temperatura e do tipo elétrica, que confere vantagem por diminuir a troca de energia térmica entre o termistor e o meio em que se efetua a medida; além de pequena capacidade calorífica, boa estabilidade, baixo custo e elevada sensibilidade. Pode ser usado em sala de aula na determinação de propriedades termodinâmicas como calor específico, energias de processos de mistura de líquidos e sólidos ou de processos químicos (GUADAGNINI e BARLETTE, 2005). O detector aqui usado está representado na Figura 4. É usual colocar o termistor dentro de um tubo de vidro com a ponta imersa

em óleo mineral ou mercúrio e este arranjo é colocado em contato com o líquido (OLIVEIRA, 1978).



Figura 4 – Componente principal do sistema: termistor com encapsulamento em epóxi.

O sistema completo representado na Figura 5, custa em torno de R\$ 15,00 e pode ser usado na determinação de propriedades como a capacidade calorífica específica de líquidos e misturas.



Figura 5 - Sistema completo (cronômetro, garrafa PET, aquecedor e multímetro).

Para as medidas das energias envolvidas nos processos químicos ou processos físicos que envolvam mistura de substâncias, como por exemplo, dissolução, utilizou-se um vaso calorimétrico constituído por um recipiente de poliestireno expandido (ISOPOR®), representado na Figura 6.

Um calorímetro de poliestireno consiste num meio econômico pelo qual é possível demonstrar aos estudantes do ensino médio os princípios fundamentais do fluxo de calor e calorimetria (NGEH, 1994). O uso de calorímetro de poliestireno também pode ser observado em experimentos em níveis de ensino mais avançados (SIMONI, 1989).

O vaso calorimétrico é feito a partir de um recipiente do tipo usado para conservar garrafas de cerveja geladas por maior tempo, que foi cortado e adaptado para receber um copo também de poliestireno expandido, onde se processa a reação ou a mistura. O copo serve para facilitar a transferência de líquidos e a manipulação de materiais, mas não é impedimento para que se use somente o invólucro de poliestireno expandido. Na tampa desse recipiente foram feitos dois orifícios que dão acesso ao interior do vaso, adaptando-se dois pedaços de mangueira de PVC utilizadas em chuveiros, permiti-se o acesso do sensor de temperatura, o termistor, e das substâncias utilizadas nos processos; o acesso das substâncias pode ser feito através de um funil ou de um canudo de papel.

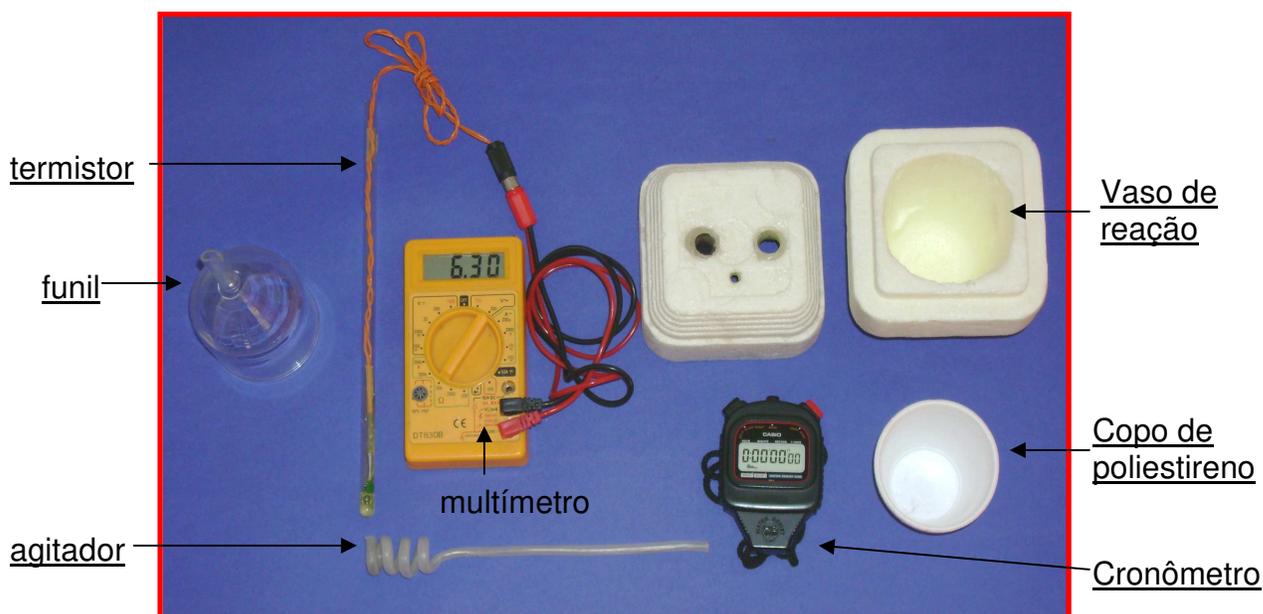


Figura 6 – Calorímetro: agitador, funil, multímetro, termistor, copo e vaso calorimétrico.

O recipiente de poliestireno previne, por exemplo, que a energia térmica envolvida numa reação de escapar para o ambiente. O termistor é usado para medir qualquer mudança de temperatura e o agitador é usado para assegurar que aquela energia seja distribuída uniformemente. Esse recipiente (vaso calorimétrico) tem custo abaixo de R\$ 3,00 (três reais) e os materiais são fáceis de serem encontrados.

No caso desse projeto, foram feitas medidas do equilíbrio térmico entre duas amostras de água, destacando o princípio zero da termodinâmica; determinação de propriedades termodinâmicas como as capacidades caloríficas específicas da água, do óleo de soja, de concentrado de tomate e de metais; de processos físicos como a entalpia de fusão do gelo, a entalpia da mistura de água e etanol – entalpia de excesso, a entalpia de dissolução em água da uréia comercial, substância usada em jardinagem; foi avaliada a reação de oxidação e redução em meio ácido entre permanganato de potássio e água oxigenada e também a oxidação do permanganato de potássio pelo etanol. Todos os produtos foram adquiridos no comércio local, utilizados tal qual e checados por técnicas analíticas consagradas.

Algumas dessas medidas também foram determinadas em calorímetros científicos: a entalpia da decomposição do permanganato de potássio pela água oxigenada e da dissolução da uréia, nos laboratórios do Instituto de Química (IQ) da UNICAMP.

O calorímetro de ensino é mostrado na Figura 7, sendo constituído de um vaso calorimétrico e seu envoltório onde se processa a reação, um circuito de calibração elétrica e um sistema de detecção térmica, além de um registrador.

O calorímetro usado em pesquisa, marca Thermometric, modelo 2225, é mostrado na Figura 8. Em destaque o vaso calorimétrico e o suporte, em ouro, para as ampolas de vidro onde se colocam as amostras para análise.



Figura 7 – Calorímetro de Ensino



Figura 8 – Calorímetro de Pesquisa Solução-Reação: Thermometric, modelo 2225.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Algumas considerações sobre Energia e a Termodinâmica – lei zero e primeira lei.

Vamos considerar a lei zero e a primeira lei da termodinâmica tratando quantitativamente algumas manifestações de energia em processos diversos, onde a temperatura tem papel preponderante. Nesse tratamento, é primordial delimitar as fronteiras onde o processo ocorre. Ao redor do sistema, que é o nosso foco de estudo, encontra-se o ambiente, que denominaremos “vizinhança”. É nessa vizinhança, que normalmente fazemos as observações quanto à quantidade de energia envolvida no processo que sofre nosso sistema (ATKINS e JONES, 2001). Cada grandeza pode ser medida independentemente (JONES, 1997). Muitas vezes, a separação entre o sistema e a vizinhança é tão “sutil” que pode levar a erros conceituais muito graves, mas que devido às características particulares da primeira lei, não leva a erros na quantificação dessa energia. O caso mais comum e importante que passa despercebido pela maioria dos envolvidos com a Termoquímica, é a confusão generalizada que se estabelece entre “calor de reação” e entalpia de reação.

A energia é o conceito fundamental da Termodinâmica. Apesar disso, apresenta sérias dificuldades de aprendizado (DOMÉNECH et al., 2007).

Doménech et al. (2007) indica que a abordagem primeira pode ser de várias formas. A abordagem qualitativa deve ser ponto de partida, como ocorre com os cientistas, que recorrem a construções qualitativas como essenciais na construção do conhecimento, os cálculos e as fórmulas constituem a etapa seguinte.

Suprimir a abordagem qualitativa como abordagem primeira por aspectos quantitativos pode se constituir a razão de inibições e desinteresse. Isto não significa que o ponto de partida deva ser uma concepção correta, mas aceitar que os

conhecimentos são construídos em tentativas que visam sua evolução (DOMÉNECH et al., 2007).

Tradicionalmente, a energia é definida como sendo a capacidade de um sistema realizar trabalho. Porém, adverte Doménech et al (2007, p. 49), "... quando a segunda lei da termodinâmica foi estabelecida, ficou claro que nem toda energia pode executar trabalho."

O desenvolvimento de conceitos termodinâmicos podem ser feitos em termos mais concretos, como ΔU (mecânico) e ΔU (térmico), ao invés de calor, q , e trabalho, w , defende Barrow (1988).

Primeiramente é preciso entender que as transformações que o sistema sofre são devidas às interações com outro sistema ou entre as partes do sistema.

A energia pode ser tratada qualitativamente de acordo com a configuração dos sistemas e as interações que eles permitem. Exemplo disto é dizer o vento possui energia porque as partículas do ar podem, ao se chocarem, fazer as velas de um moinho de vento girarem contra o atrito. Portanto, a energia não pode ser entendida como um fluido material, mas como uma propriedade deste fluido.

Energia pode ser considerada numa abordagem primeira, qualitativa, como a capacidade de promover transformações. Em consequência, transformações nas configurações dos sistemas podem ser associadas com mudanças energéticas nesses sistemas. Comprimir o ar contido numa seringa altera seu volume, mudando as configurações e interações desse sistema, provocando um aumento da pressão e temperatura originadas na maior quantidade de choque das moléculas contra a parede do recipiente e entre si.

É grande a diversidade de qualificações atribuídas á palavra energia: energia cinética, energia potencial, energia mecânica, energia elétrica, etc, indicando a propriedade ou propriedades de um sistema que agirão ou poderão agir num certo processo, ou mesmo o tipo de processo no qual o sistema participa. Por exemplo, dizemos que a bateria tem energia elétrica porque a separação de cargas de sinais opostos entre os pólos dá ao sistema a capacidade de produzir transformações quando a circulação de cargas é permitida, ao fechar o circuito, acendendo uma lâmpada.

Não se trata de algo material que muda de formas. Em outras palavras, a energia recebe várias classificações formais, que evidenciam e particularizam a forma com que ela age sobre a matéria, provocando transformações.

A energia é uma propriedade do sistema e falar de energia de um objeto isolado carece de significado científico. No exemplo pedra-Terra, fala-se sobre a energia potencial gravitacional da pedra, quando, na verdade, essa energia é devida à interação da pedra com a Terra. Só faz sentido essa referência quando um sistema está longe o bastante de outros para desconsiderar a interação gravitacional, como num sistema isolado no espaço (DOMÉNECH et al., 2007).

Para superar essa noção de energia como fluido que o objeto possui, devemos analisar que os processos que ocorrem durante as transformações sofridas por um sistema e superar, também a noção de valores absolutos de energia.

É sem significado falar em energia de sistemas em valores absolutos, quando o que podemos é só determinar as variações de energia quando um determinado processo está ocorrendo. Devemos insistir na característica relativa de valores tomados arbitrariamente em relação a outros admitidos como zero numa configuração determinada, para evitar que os estudantes os assumam como absolutos e reforcem a idéia de energia como propriedade do objeto ou substância. É o que ocorre, por exemplo, quando nos referimos à entalpia de formação de uma substância, quando assumimos determinadas características dos reagentes e lhe atribuímos, arbitrariamente, valor nulo de entalpia. A medida da variação é, pois, relativa à convenção estabelecida.

Tradicionalmente, segundo Barrow (1998), os conceitos termodinâmicos foram construídos em cima da noção de calor e trabalho.

Adverte Barrow (1998), que ao utilizar tais termos nos unimos aos fundadores do assunto, homens como Carnot, Joule, Thomson, Clausius e outros, defendendo a abolição desses termos da cena termodinâmica.

Os livros de termodinâmica trazem o conceito de calor definido em termos de energia em trânsito, forma de energia, processo ou sistema pelo qual a energia é transferida. Ao definir trabalho como produto da força pela distância, observa Doménech et al (2007) ressalta-se um caráter operativista que nada tem a ver com a

vida cotidiana. Aceitar essas definições implica em aceitar o calor e o trabalho como propriedades da matéria, quando não o são, só se manifestam em determinadas condições. É freqüente a confusão dos termos calor e trabalho com propriedades como energia e capacidade calorífica (BARROW, 1998).

A definição de calor como algo que se transfere de um corpo a outro o associa, quase que instintivamente, ao calórico, que se acreditava, no século 18 e início do século 19, ser um fluido transferido de um corpo a outro quando suas temperaturas eram diferentes.

Destaca Barrow (1998, p. 122): “O período do calórico acabou, mas ao usarmos o termo calor, permanecemos era do calórico modificado.”

Uma prova de que o calor é concebido como substância, está na forma de escrever uma equação termoquímica, freqüentemente representada com o calor como produto ou reagente no processo, como na decomposição da água: $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{calor} \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$.

Para Doménech et al (2007), deve-se definir qualitativamente trabalho em função das transformações produzidas na matéria mediante força, como uma forma de troca de energia entre os sistemas ou partes de um sistema. Da mesma forma que o calor deve ser definido como uma grandeza que engloba um conjunto de (micro) trabalhos que ocorrem em nível submicroscópico, em consequência das (micro) forças exteriores que atuam sobre as partículas do sistema, a energia dessas partículas pode ser denominada de energia interna térmica.

Em função disto, o uso dos termos calor e trabalho ocorrem muito mais por força do hábito e tradição do que por seu real significado científico. Esses termos foram muito importantes na concepção da Termodinâmica, mas devem ceder espaço no ensino da Termodinâmica.

O termo energia apresenta-se como o mais adequado para substituí-los.

Energia é, sim, uma propriedade. Foi originada na idéia de energia cinética e potencial de sistemas mecânicos simples, como o experimento de Joule do equivalente mecânico de calor, dando possibilidade da definição de energia térmica; isto e o princípio de conservação de energia podem ser usados para explicar mudanças na energia de sistemas químicos de qualquer natureza.

A construção dos conceitos termodinâmicos fundamentados em energia constitui uma mudança de paradigma.

Salienta Kemp (1984) que o termo calor deve, devido a dificuldades semânticas, ser evitado e propõe nomear a energia interna em função da temperatura de energia térmica. A energia térmica representa as mudanças na energia interna em função da temperatura, quando outras variáveis como volume, composição e quantidade de cada fase são constantes.

O uso de energia ao invés de calor e trabalho nos leva a desconsiderar o sistema como centro do processo, assumindo, agora, calor e trabalho como mudanças nos ambientes. Assim, devemos considerar, para a maioria dos sistemas químicos, três componentes do *universo* do sistema: *reservatórios* (ambiente mecânico, ambiente térmico) e o *sistema* (BARROW, 1988).

Com isso, devemos considerar ao invés de calor, mudança nos ambientes térmicos, ΔU (térmico); a energia dos ambientes térmicos dependem da temperatura e, ao contrário da idéia de calor, essa energia pertence ao corpo; é uma de suas propriedades.

Da mesma forma, devemos considerar ao invés de trabalho, mudanças nos ambientes mecânicos, ΔU (mecânico). A energia de um sistema mecânico pode ser aumentada ou diminuída, por exemplo, se um peso é elevado ou abaixado.

Destacam Gislason e Craig (2005) que os valores de calor e trabalho determinados em relação ao sistema ou ambiente podem diferir.

Excluída a condição especial em que não há atrito de um pistão num aparato experimental em que um gás está contido num cilindro abaixo do pistão, sobre o gás é feito vácuo, circunvizinhado por um calorímetro. O sistema é somente o gás confinado, todo o resto constitui os ambientes. Para todos os outros tipos de processos que ocorram à pressão constante, incluindo as reações químicas ocorrendo no sistema, o valor do calor, q (baseado no sistema), não pode ser obtido diretamente pela variação da temperatura no calorímetro, em contraste, o valor de q (baseado nos ambientes) pode ser determinado pela variação de temperatura nos ambientes e facilmente aplicado às reações no sistema (GISLASON e CRAIG, 2005).

Focando o sistema e seus ambientes, podemos tratar das quantidades ou propriedades dos três componentes do universo termodinâmico.

A noção de estado termodinâmico é fundamental para compreender o conceito de energia, as quantidades mais importantes que definem um determinado estado são: a temperatura, a pressão, o volume, a massa e a composição química de cada fase.

As funções de estado são parte da cena termodinâmica. Assim, por exemplo, se 1 kg de água é aquecido de 25°C a 80°C terá a mesma temperatura que outro estando a 90°C, foi resfriado a 40°C e novamente aquecido a 80°C. A energia interna também é uma função de estado. Uma função de estado é uma propriedade que independe de como esse estado foi atingido, importando somente os estados inicial e final.

As funções de estado podem depender do tamanho da amostra ou não, isto é, assim como a temperatura é uma função de estado intensiva, pois independe do tamanho da amostra, um volume de 1 L ou 100 L de água apresentam-se numa mesma temperatura inicial, 20 °C, podem ser aquecidas até atingir uma temperatura maior, por exemplo, 80°C. Por outro lado, a energia interna é uma propriedade extensiva, assim como a pressão e, no exemplo anterior, a amostra maior possui maiores energia interna e pressão.

Contrariamente o que denominamos *calor* não é uma função de estado, pois, se desejamos, por exemplo, aquecer a água, podemos fazê-lo com agitação vigorosa por meio de pás, convertendo parte da energia mecânica em energia térmica ou por meio de um aquecedor elétrico ou chama de gás, convertendo parte da energia potencial elétrica ou parte da energia química da reação de combustão. Na primeira situação não há *calor* ou energia térmica sendo transferida, nos outros, sim. Então, *calor* não é uma função de estado, pois depende do modo como foi obtido.

A primeira lei da Termodinâmica admite a conservação de energia num sistema isolado, isto é, em processos em que o sistema retorna ao estado original. É o caso de, por exemplo, uma amostra de água inicialmente a 20 °C que foi aquecida a 100 °C e novamente resfriada a 20 °C. Admitimos, assim, que as variações de energia nos ambientes (térmico e mecânico) é zero. A expressão que a resume, segundo Barrow (1988, p. 123), pode ser escrita:

$$\Delta U(\text{universo}) = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta U(\text{mecânico}) + \Delta U(\text{térmico}) = 0 \quad (1)$$

Por outro lado, se o sistema não volta ao seu estado original, devemos considerar uma mudança de energia no sistema, considerando que ΔU represente essa mudança:

$$\Delta U(\text{universo}) = 0 \quad \text{ou} \quad \Delta U(\text{sistema}) + \Delta U(\text{mecânico}) + \Delta U(\text{térmico}) = 0 \quad (2)$$

e

$$\Delta U(\text{sistema}) = - \Delta U(\text{mecânico}) - \Delta U(\text{térmico}) \quad (3)$$

Dessa forma, a mudança energética pode ser entendida como a mudança ocorrida no sistema. A energia é, portanto, propriedade do sistema.

Para a grande maioria das reações químicas a pressão é considerada constante e, a nosso propósito, 1 bar. Nessa situação a mudança nos ambientes térmicos pode provocar mudanças nos ambientes mecânicos, como, por exemplo, numa reação de combustão do etanol num recipiente aberto. Os gases formados têm maiores energias potencial e cinética e, ao expandirem, empurram a atmosfera; dessa forma, não podemos igualar a diminuição da energia interna dos ambientes térmicos à diminuição da energia interna do sistema, pois parte alterou a energia interna dos ambientes mecânicos, suas energias potencial e cinética aumentaram devido à expansão.

Convenciona-se relacionar entalpia aos processos ocorrendo à pressão constante. Podemos considerar que as mudanças energéticas à pressão constante nos ambientes mecânicos como resultado da expansão ou compressão do sistema por $\Delta U_1(\text{mecânico})$, diferentemente das produzidas por outros modos, $\Delta U_2(\text{mecânico})$. Dessa forma, podemos escrever:

$$\Delta U_1(\text{mecânico}) + \Delta U_2(\text{mecânico}) + \Delta U(\text{sistema}) + \Delta U(\text{térmico}) = 0 \quad (4)$$

Num sistema aberto em que ocorra, por exemplo, uma expansão, ΔV , por aquecimento, produzirá uma mudança na energia potencial do sistema, igual a $P\Delta V$, no ambiente mecânico, ΔU_1 . Assim, podemos escrever:

$$P\Delta V + \Delta U_2(\text{mecânico}) + \Delta U(\text{sistema}) + \Delta U(\text{térmico}) = 0$$

ou,

$$\Delta U(\text{sistema}) + P\Delta V = -\Delta U_2(\text{mecânico}) - \Delta U(\text{térmico}) = 0 \quad (5)$$

Defini-se, agora, entalpia como uma propriedade do sistema, $H = U + PV$. Para pressão constante: $\Delta H = \Delta U(\text{sistema}) + P\Delta V$. Assim, temos:

$$\Delta H = -\Delta U_2(\text{mecânico}) - \Delta U(\text{térmico}) \quad (6)$$

Se, $\Delta U_2(\text{mecânico}) = 0$, desconsideramos as mudanças nas energias cinética e potencial, muito pequenas se comparadas às mudanças nas variações de entalpia, ΔH , que corresponde à variação da energia interna, ΔU , para a maioria dos processos, que ocorrem à pressão constante:

$$\Delta H = -\Delta U(\text{térmico}) \quad (7)$$

Isto quer dizer que variações de entalpia são mudanças nos ambientes térmicos para processos que ocorram à pressão constante em que a variação de energia, $P\Delta V$, é adquirida somente pelos ambientes mecânicos. Outrossim, entalpia, H , é definida, de forma que variações de entalpia, ΔH , incluem a mudança de energia do sistema junto com a mudança de energia da parte dos ambientes mecânicos denominado $\Delta U_1(\text{mecânico})$.

A magnitude da energia no S. I. é expressa em joule (J).

$$1\text{J} = 1\text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \quad (8)$$

A quantidade de energia envolvida num processo físico ou numa reação química pode ser medida num calorímetro, um aparelho que permite monitorar as transferências de energia por meio da variação de temperatura em função do tempo. Para Chagas (1992, p. 94), um calorímetro é “um instrumento para medir as variações de energia num sistema onde a temperatura desempenha um papel relevante.”

Um calorímetro simples, porém não menos eficiente, consiste de um vaso, que pode ser um recipiente isolado termicamente, ou próximo disso, como um copo de poliestireno expandido com tampa, um termômetro e um agitador. Se as paredes desse calorímetro impedem a troca de energia térmica com a vizinhança, tem-se um calorímetro adiabático, mas se essa troca for conveniente, monitorando-se a máxima quantidade possível, tem-se um calorímetro isotérmico ou de fluxo contínuo (CHAGAS, 1992).

Dessa forma, se a reação está ocorrendo num calorímetro, considerando-o adiabático, podemos escrever, pelo princípio da conservação de energia, para uma reação em que no sistema ocorra mudança em seus ambientes térmicos, pela absorção de energia, processo endotérmico:

$$\Delta U(\text{térmico}) = - \Delta U(\text{térmico})_{cal} \quad (9)$$

Todos os materiais têm alguma capacidade para absorver energia térmica e esta energia é relacionada à temperatura do material por uma constante. A constante de proporcionalidade, entre a energia térmica transferida e o aumento de temperatura sofrido pelo sistema é denominada capacidade calorífica, C . Então:

$$C_{\Delta T \rightarrow 0} = \frac{\Delta U(\text{térmico})_{cal}}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad \Delta U(\text{térmico})_{cal} = C_{cal} \Delta T \quad (10)$$

A capacidade calorífica revela qual será a energia por aumento gradual de temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K). Porém a capacidade calorífica varia com a temperatura, então, avaliá-la em uma certa temperatura é uma indicação aproximada do aumento de temperatura frente ao aquecimento.

A capacidade calorífica é igual à energia é absorvida por unidade de variação de temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K). Seu valor varia com a temperatura, mas essa variação nunca é significativa na avaliação térmica dos processos em calorimetria convencional. Essa variação é importante, por exemplo, na combustão de gases, onde o cálculo da temperatura adiabática da chama é importante.

A capacidade calorífica é uma propriedade extensiva e, portanto depende do tamanho da amostra. Infere-se, portanto, que a mesma quantidade de energia térmica absorvida por duas amostras de uma mesma substância de massas diferentes numa mesma temperatura inicial, provocará maior aumento de temperatura naquela de menor massa, desde que essas amostras não estejam sofrendo uma transição de fase, como uma fusão, por exemplo.

A capacidade calorífica de um calorímetro pode ser medida por meio de uma reação química ou por calibração elétrica (DANIELS, 1970; SHOEMAKER, 1981). Porém, para o ensino médio, embora apresente erros, desprezam-se as contribuições do sensor de temperatura, do próprio vaso e outros componentes internos ao vaso. É interessante observar que, nesses casos, como dito anteriormente, não podendo computar essas interferências, deve-se fazê-las o menor possível frente ao evento que se deseja avaliar.

Genericamente, podemos escrever para a energia envolvida num processo ocorrendo num calorímetro:

$$\Delta U(\text{térmico})_{cal} = m C_{cal} \Delta T \quad (11)$$

Dependendo da situação que a reação ocorra, a volume ou pressão constante, a energia, ΔU , definições próprias.

Podemos expressar a capacidade calorífica em função da massa, propriedade denominada capacidade calorífica específica, freqüentemente chamada de calor específico (c).

$$c = \frac{C}{m} \quad (12)$$

Outrossim, a capacidade calorífica molar pode ser obtida dividindo-se a capacidade calorífica (C) pela quantidade de matéria (n) da amostra:

$$C(M) = \frac{C}{n} \quad (13)$$

A capacidade calorífica molar aumenta com a complexidade molecular porque mais modos de armazenamento de energia são possíveis com o aumento do número de átomos (ATKINS e JONES, 2001).

A magnitude dessa grandeza é dada em $\text{J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ podendo ser expressa também em $\text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Uma substância, de massa m , aquecida por um certo tempo, variando em ΔT sua temperatura, sob pressão constante, pode ter sua capacidade calorífica específica determinada por meio da expressão:

$$C_{p_{\Delta T \rightarrow 0}} = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad \text{ou} \quad \Delta H = m c \Delta T \quad (14)$$

onde a capacidade calorífica à pressão constante, C_p , está sendo considerada invariável no intervalo de temperatura e a variação de energia correspondendo à variação de entalpia, ΔH , do sistema.

Se o processo de aquecimento (ou resfriamento) ocorre à volume constante, a energia varia somente em função da energia térmica ou alterações nos ambientes térmicos, $\Delta U(\text{térmico})$, de modo que temos:

$$C_{v_{\Delta T \rightarrow 0}} = \frac{\Delta U(\text{térmico})}{\Delta T} \quad (15)$$

na qual C_v é a sua capacidade calorífica em volume constante.

Rigorosamente, as capacidades caloríficas são reportadas para uma dada temperatura específica e correspondem ao coeficiente angular da tangente à curva que relaciona a energia transferida em função da temperatura (ATKINS e PAULA, 2002), conforme equação 16. Essas capacidades caloríficas variam de acordo com a temperatura. Porém, em muitos casos, para pequenas variações de temperatura pode-se desprezar essa variação se o intervalo de temperatura for muito pequeno.

$$C_{p_{\Delta T \rightarrow 0}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad e \quad C_{v_{\Delta T \rightarrow 0}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (16)$$

2.2 EXPERIMENTAL

Os experimentos foram desenvolvidos nos laboratórios do Instituto de Química da UNICAMP.

A seleção destes experimentos levou em consideração alguns aspectos: materiais de fácil acesso e de baixo custo que viabilizem sua prática dentro de escolas públicas; experimentos que fundamentem conceitos importantes em termoquímica, bem como expliquem propriedades da matéria; experimentos que dêem ao aluno e ao professor a possibilidade de tratar do assunto de uma forma diferente daquela tradicionalmente encontrada nos livros-texto nacionais, adotados no ensino médio do Brasil.

A seqüência adotada contribui para que se compreenda e construa significativamente conceitos relacionados à Termodinâmica:

- a. Inicia-se com a calibração do sensor de temperatura e a construção da curva que representa seu comportamento de resistência elétrica em função de uma determinada faixa de temperatura, sua curva-padrão ou curva de calibração.
- b. Logo após, evidenciando o princípio zero da Termodinâmica, um experimento que determina o equilíbrio térmico de amostras de água em diferentes temperaturas.
- c. Uma série de experimentos envolvendo água, óleo de soja e concentrado de tomate resalta uma propriedade: a capacidade calorífica específica que também é determinada para amostras de três metais.
- d. Para ilustrar um processo de transição de fase, é estudada a entalpia de fusão do gelo comum.
- e. A energia térmica associada a processos de dissoluções é abordada em processos endotérmicos, como no caso da uréia em água e exotérmicos, como a mistura etanol-água.
- f. Por fim, estuda-se o comportamento térmico de uma reação química utilizando-se comprimidos de permanganato de potássio e água oxigenada. Esta determinação e a anterior fornecem subsídios para a compreensão do conceito da grandeza termodinâmica entalpia de reação.

2.2.1 Construção do sensor de temperatura e obtenção de sua curva de calibração

2.2.1.1 Introdução

Trata-se da primeira atividade experimental para se ter um termistor como sensor de temperatura. Esse sistema de detecção é, essencialmente, um termistor usado em circuitos eletrônicos de televisores, acoplado a um multímetro digital.

Em termodinâmica medidas quantitativas dependem de equipamentos sensíveis, de boa precisão. Mas, no ensino escolar, o custo acaba sendo um impedimento para que sejam adquiridos esses materiais. Uma alternativa a este problema é o uso de um sensor de temperatura que tenha um custo baixo e boa sensibilidade para ser usado no ensino. Um termistor pode ser usado com tal finalidade.

O uso de materiais semicondutores como sensores de temperatura remonta a trabalhos como o de Faraday. Para o uso adequado de um termistor devem-se conhecer suas características, potencialidades e aplicações. Dentre as características e parâmetros mais importantes, destacam-se: grande variação da resistência com a temperatura, o coeficiente de temperatura, a variação da tensão com a corrente, a estabilidade e o tempo de resposta (OLIVEIRA, 1978).

Quanto ao coeficiente de temperatura, os termistores podem ser classificados em: NTC, do inglês, *Negative Temperature Coefficient*, ou coeficiente negativo de temperatura, em outras palavras, diminui a resistência com o aumento da temperatura. Destaca Oliveira (1978) que os do tipo NTC são a grande maioria dos utilizados na instrumentação química. Há também o PTC, de significado contrário. O termistor deve ser calibrado na faixa de temperatura desejada e, por conveniência, aqui se adotou uma faixa de temperatura comum nas salas de aula, com variação de 15 °C a 40°C.

Segundo Oliveira (1978), já foram propostas algumas equações para expressar analiticamente o comportamento dos termistores. O comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para um termistor NTC típico não é linear e a

linearização de sua curva, segundo Barlette e Guadagnini (2003) pode ser descrita como aproximadamente na equação 17:

$$R = A \exp^{(B/T)} \quad (17)$$

na qual R é a resistência elétrica do termistor à temperatura absoluta T , A e B são constantes características do termistor.

No ensino médio, uma curva do tipo polinômio de 2º grau, na faixa de temperatura desejada, pode representar bem o comportamento da resistência frente à variação de temperatura. Nada impede, porém, que o professor e os alunos utilizando um programa de planilha eletrônica obtenham a curva exponencial desse comportamento e a utilizem na determinação das temperaturas.

2.2.1.2 Procedimento Experimental

A curva de calibração, que relaciona a temperatura com a resistência elétrica do termistor, foi obtida pelo seguinte procedimento: em uma garrafa do tipo PET (politereftalato de etila) colocou-se uma massa conhecida de água. Variou-se a temperatura por meio de um aquecedor cuja potência nominal de 1000 W em uma tensão de 220 V. O aquecedor foi usado em uma tensão de 127 V para se ter uma menor potência de aquecimento e conseqüentemente fazer o tempo de aquecimento tornar-se maior, evitando, por exemplo, erros de leitura.

A faixa de temperatura monitorada foi de 15 °C a 40 °C, situação comum nas escolas. A temperatura inicial de 15,0 °C foi medida por um termômetro comum de mercúrio líquido, com sensibilidade de 0,2 °C, e a resistência do termistor avaliada por um multímetro CE, modelo DT-830B, sensibilidade 0,01k Ω . Com o auxílio do aquecedor elétrico (ebulidor), aqueceu-se a água para a temperatura de 16,0 °C. Essa temperatura se manteve por cerca de 5 minutos, e a resistência do termistor foi medida. Obteve-se, assim, uma série de dados em relação à temperatura e à resistência elétrica do termistor. A curva de resistência versus temperatura permite converter medidas de resistência em temperaturas em experimentos futuros. A conversão, da resistência em temperatura, pode ser feita a partir de uma equação matemática exponencial, obtida a partir da curva anteriormente descrita, usando-se uma planilha eletrônica de cálculos.

2.2.1.3 Resultados e discussão

Para o termistor utilizado, com resistência nominal de 10 kΩ, a 25 °C, obteve-se uma curva polinomial de segundo grau, na forma:

$$y = a + b_1x + b_2x^2, \quad (18)$$

na qual: $a = 64,98212$; $b_1 = -10,46171$; $b_2 = 0,54858$; $x =$ resistência lida; $y =$ temperatura determinada.

A curva exponencial para esta faixa de temperatura apresenta a seguinte forma:

$$y = 64,958 e^{-0,1767x} \quad (19)$$

em que: $x =$ resistência lida; $y =$ temperatura determinada.

A resolução do multímetro na escala utilizada é de 10 Ω, o que significa uma sensibilidade de 10/1000, ou seja, 10 ‰. Dessa forma, como a variação de resistência com a temperatura é de 4 %, as variações de temperatura podem ser lidas com uma precisão de 10/400 °C, ou seja, 0,03 °C, embora a construção da curva fosse baseada no uso de um termômetro de sensibilidade igual a 0,2 °C.

Como todo dispositivo de leitura, o termistor também apresenta algumas características que podem interferir no seu desempenho. Em relação a um termômetro comum de mercúrio, devido ao seu reduzido tamanho, o termistor apresenta uma capacidade calorífica muito pequena, o que lhe dá vantagens em relação ao termômetro.

Por outro lado, como se trata de um pequeno sólido cristalino, com o tempo seus cristais vão “envelhecendo” (rearranjando) e sua resistência vai se alterando. Assim, de tempos em tempos é necessário fazer nova curva de calibração. Uma vez por ano é suficiente para se garantir resultados reprodutíveis. No caso de calorimetria esse fato não é importante, pois o que se faz são medidas de variação de temperatura

e essas não são muito afetadas com o envelhecimento. Destaca Oliveira (1978) que um processo de pré-envelhecimento é utilizado pelos fabricantes de termistores para se ter boa estabilidade a longo prazo.

Um outro aspecto interessante é que o termistor é um elemento ativo, ou seja, a medida de sua resistência exige uma passagem de corrente. Assim, para sistemas muito pequenos, o uso contínuo de um termistor no monitoramento da temperatura, leva a um aumento “artificial” dessa. Também nesse aspecto, o termistor é apropriado para se medir temperaturas de sistemas sob agitação. Se a agitação não é eficiente, o termistor passa a medir a temperatura em seu entorno e essa está sendo muito influenciada por ele próprio.

Entretanto, para os propósitos dos experimentos aqui desenvolvidos e sugeridos, os problemas que acabam de ser apontados não são relevantes.

2.2.2 Equilíbrio Térmico: princípio zero da Termodinâmica

2.2.2.1 Introdução

Reza esse princípio que, se dois corpos forem colocados em contato através de uma fronteira diatérmica, isto é, segundo Chagas (1992) que maximizem q , permite a mudança de energia térmica em ambos os corpos, atingirão um estado de equilíbrio dado pela propriedade temperatura, que indica o fluxo de energia térmica por uma parede rígida e termicamente condutora (ATKINS e PAULA, 2002). Isso significa que, quando um corpo A em contato com um corpo B, não houver mudança de estado, temperatura, implica, portanto que se B estava em equilíbrio térmico com outro corpo, C, A e C também têm a mesma temperatura.

É por este princípio que podemos entender o funcionamento de um termômetro: quando colocamos um termômetro debaixo do braço, após certo tempo, entramos em equilíbrio térmico com ele, então o valor de sua propriedade, dependente da temperatura, adquire um determinado valor. O conhecimento do valor dessa propriedade, finalmente, permite avaliar a temperatura de qualquer sistema, inclusive a do nosso corpo. Nesse caso, a temperatura é avaliada por meio de uma escala baseada na dilatação do mercúrio líquido contido no bulbo do termômetro. Num termômetro clínico comum há um estrangulamento na coluna de mercúrio para que a leitura possa ser feita antes que ele retorne ao bulbo, motivo pelo qual, também, o agitamos vigorosamente antes da medida da temperatura.

A transferência de energia térmica entre dois corpos que são colocados em contato independe da temperatura em que se encontram, mas somente da diferença entre elas. Isto significa que pode haver maior energia envolvida no contato entre dois corpos a temperaturas mais baixas, por exemplo, 20°C e 30°C, comparada àquela transferida entre corpos com a mesma massa, mas a 75°C e 80°C.

2.2.2 Procedimento experimental - Equilíbrio térmico entre dois corpos idênticos: aplicação do princípio zero e da primeira lei da termodinâmica

O experimento desenvolvido permite calcular a energia térmica transferida entre as massas de água a diferentes temperaturas, tanto àquela absorvida pela água de menor temperatura quanto àquela liberada pela água de maior temperatura. Por conveniência e maior clareza, o experimento pode se feito por medida de volume, mas o professor não pode esquecer de reafirmar que nesse caso as densidades da água estão sendo consideradas iguais. Levando-se em conta a primeira lei da termodinâmica, o experimento permite calcular as energias trocadas entre os dois corpos.

Este experimento foi realizado misturando-se volumes iguais de água a diferentes temperaturas. Por meio do monitoramento da variação da temperatura até se atingir o equilíbrio térmico, foi possível determinar a energia térmica transferida pela água mais quente à água mais fria, considerando-se que essa troca ocorreu em um sistema envolvido por parede adiabática.

Este experimento foi realizado misturando-se volumes iguais de água destilada, mas pode ser usada água de torneira.

O volume de água utilizado foi de 100 mL de água a diferentes temperaturas, entre 20 °C e 40 °C.

No calorímetro de poliestireno construído representado na Figura 6, foi adicionada água em temperatura mais baixa. Num outro recipiente também de poliestireno, que poderia também ter sido uma garrafa térmica, foi adicionado o mesmo volume de água a uma temperatura mais alta. Monitora-se as temperaturas das duas amostras. Rapidamente, mistura-se a água fria à quente. Monitora-se a variação da resistência, inicialmente a cada 10 segundos e após 3 minutos a cada 30 segundos, até o equilíbrio térmico. Os dados são tabulados numa planilha eletrônica e calculam-se as temperaturas equivalentes às resistências lidas, temperaturas de equilíbrio e as energias envolvidas, considerando-se a densidade da água e sua capacidade calorífica específica.

2.2.2.1 Resultados e discussão

Por meio do monitoramento da variação da temperatura até o equilíbrio térmico foi possível determinar a energia térmica transferida à amostra de menor temperatura, pela de maior temperatura, considerando-se o sistema adiabático.

Considerou-se, ainda, para os cálculos, a densidade da água na condição experimental como sendo 1 g cm^{-3} e os volumes misturados de 100 mL, conseqüentemente, equivalentes a uma massa de 100 g.

As temperaturas de equilíbrio e as energias determinadas experimentalmente podem ser comparadas com àquelas previstas teoricamente pelas equações:

$$T = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad (20)$$

Nela, m_1 e m_2 , correspondem às massas das amostras, T_1 e T_2 , suas temperaturas equivalentes, T , a temperatura de equilíbrio calculada e observada,

Até esse momento o aluno não tem conhecimento das equações envolvidas e muito menos do calor específico. Dessa forma, a melhor abordagem para esse experimento diz respeito ao equacionamento da massa e da variação de temperatura das duas amostras. Num funcionamento ideal, mesmo utilizando-se massas diferentes, o equacionamento das variáveis deveria mostrar o seguinte comportamento:

$$m_1 \Delta T_1 = m_2 \Delta T_2 \quad (21)$$

Isso, no entanto, não será observado na prática, a não ser em condições onde se usam grandes massas de água, quando as contribuições do recipiente e do termistor sejam insignificantes na troca de energia entre as duas amostras de água.

A energia térmica transferida por ou para uma amostra pode ser calculada pela equação 22:

$$U = \int_{T_1}^T m c dT \quad (22)$$

em que c é a capacidade calorífica específica da água ($4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Essa expressão não deve ser usada no ensino médio.

Os cálculos das temperaturas de equilíbrio podem ser feitos sem o conhecimento prévio dos dados referentes às capacidades caloríficas específicas, constituindo-se na principal vantagem dessa abordagem.

Os resultados das temperaturas de equilíbrio e das energias envolvidas obtidos experimentalmente e os previstos teoricamente pelas eq. 20 e 22 são apresentados na Tabela 2. No caso da energia, utilizaram-se os dados referentes à amostra de água mais fria.

Os resultados revelam que o experimento pode ser realizado com boa reprodutibilidade, com erros percentuais abaixo de 5% em relação às previsões teóricas.

A equação 22 é uma forma matemática mais rigorosa para o que é utilizado mais rotineiramente como: $q = m c \Delta T$. A equação 22 é a fundamental de onde tudo se origina, e diz respeito à aplicação da primeira lei para um processo ocorrendo dentro de paredes adiabáticas. Nesse caso, para processos a volume constante, a energia interna permanece constante e para pressão constante a entalpia permanece constante. Disso depreende que o aumento de energia (entalpia) do corpo inicialmente mais frio (água fria) é igual à diminuição de energia (entalpia) experimentada pelo corpo mais quente (água quente). Devido a essa igualdade matemática é possível calcular a energia (entalpia) trocada, utilizando-se qualquer um dos corpos.

O parágrafo anterior leva a uma simplificação matemática largamente utilizada e perpetuada em termoquímica (termologia, em Física) onde “**o calor cedido é igual ao calor recebido**”. Repare que, já aqui, a questão da fronteira entre o sistema e a vizinhança começa a desempenhar papel crucial: embora o uso de qualquer fronteira leve aos mesmos resultados, o fato de colocarmos a fronteira do lado de fora das duas amostras de água, nos permite usar uma definição mais abrangente da primeira lei.

Tabela 2: Resultados de medidas de equilíbrio térmico entre duas amostras de água, de volume de 100 mL, misturadas adiabaticamente, estando inicialmente a temperaturas, aproximadas, entre 20 °C e 40 °C.

Experimento	Temperatura de equilíbrio / °C ⁽¹⁾		Energia / kJ ⁽²⁾	
	prevista		prevista	
1	prevista	31,23	prevista	2,36
	experimental	31,31	experimental	2,25
2	prevista	31,30	prevista	2,18
	experimental	31,61	experimental	2,05
3	prevista	32,69	prevista	2,30
	experimental	32,64	experimental	2,28
4	prevista	34,30	prevista	2,08
	experimental	34,09	experimental	2,17
5	prevista	31,8	prevista	2,25
	experimental	32,2	experimental	2,23
6	prevista	33,53	prevista	2,37
	experimental	33,38	experimental	2,30
7	prevista	32,96	prevista	2,39
	experimental	32,88	experimental	2,36
8	prevista	32,29	prevista	2,26
	experimental	32,09	experimental	2,17
9	prevista	33,32	prevista	2,21
	experimental	33,10	experimental	2,12
10	prevista	33,28	prevista	2,78
	experimental	33,08	experimental	2,70

⁽¹⁾ Valores obtidos teoricamente e experimentalmente.

⁽²⁾ Valores obtidos teoricamente e experimentalmente.

Os resultados revelam que o experimento pode ser realizado com boa reprodutibilidade, com erros percentuais abaixo de 5% em relação às previsões teóricas.

Um outro fato interessante na facilitação do aprendizado desse conteúdo, também relacionado ao estabelecimento da fronteira entre o sistema e a vizinhança, diz respeito ao equilíbrio térmico, quando se tem, por exemplo, um maior número de corpos em contato térmico. A generalização: **“o calor cedido é igual ao calor recebido”**, carrega consigo um complicador, na medida em que se torna difícil estabelecer quem recebe e quem doa energia, o que é facilitado ao se considerar uma parede adiabática envolvendo todos os subsistemas.

Em relação ao experimento propriamente dito, deve-se dar preferência para se verter a água à temperatura inicial mais próxima da temperatura ambiente, do que o contrário. Isso ocorre porque, uma maior diferença de temperatura entre o corpo e o ambiente, faz com que a troca indesejável de energia entre esse corpo e o ambiente, seja mais efetiva, o que levará a um erro maior no resultado final.

Um outro fato relevante na obtenção de melhores resultados diz respeito, como afirmado anteriormente, ao que se “esquece” nos cálculos envolvendo esse tipo de experimento: quando se põem em contato térmico dois ou mais corpos sempre haverá troca de energia térmica entre eles, assim, no caso desse experimento e de todos do mesmo gênero, não podemos nos esquecer que há fronteiras materiais separando nossos subsistemas e essas fronteiras são, verdadeiramente, outros corpos. Dessa forma, o termômetro e as paredes do recipiente, são partes ativas desse processo, mas por simplificação ou impossibilidade prática, esquecemo-nos deles. Por isso, é conveniente torná-los pequenos, frente ao nosso sistema. Isso se consegue, aumentando-se o tamanho do sistema ou diminuindo-se o tamanho da fronteira. Assim usamos fronteiras (paredes) muito finas, de material de baixo calor específico etc.

Uma fronteira ou parede adiabática tem um significado muito especial em termodinâmica. Ela, por definição, só existe quando o ambiente se encontra à mesma temperatura que o sistema, isso é uma aplicação da lei zero da termodinâmica. Como isso é muito difícil de se obter na prática, usamos o artifício de um material isolante, como o poliestireno expandido (ISOPOR[®]). No entanto, devemos ter em mente que essa é uma fronteira quase-adiabática, pois se ela fosse perfeitamente adiabática, a cerveja não esquentaria dentro da caixa de isopor.

Para finalizar, melhores resultados são obtidos usando-se maiores quantidades de água, com as duas temperaturas afastadas igualmente do ambiente (uma acima e outra abaixo) e com o uso de isolantes térmicos como fronteira física para a mistura dos líquidos.

2.2.3 Determinação da capacidade calorífica da água

2.2.3.1 Introdução

Essa propriedade se destaca pela importância que tem na explicação de fenômenos naturais, fatos do cotidiano, além de processos industriais.

Na nossa vida a água desempenha papéis fundamentais devido às propriedades peculiares que permitem nossa existência e de outras espécies no planeta. Uma dessas propriedades que a diferencia da maioria das substâncias é sua capacidade calorífica.

Por vezes, algumas perguntas nos intrigam: Por que quando estamos em uma piscina e começa a chover a água parece ficar quente? A água utilizada num processo de refrigeração de uma indústria ou de uma usina nuclear, ao voltar aquecida ao leito do rio, é prejudicial? No deserto a amplitude térmica é muito grande. Isto tem a ver com a ausência de água? Por que em regiões litorâneas ocorrem ventos característicos denominados brisa marítima e continental, a primeira durante o dia e a segunda, à noite? Por que, num dia de inverno, observamos “sair fumaça” da água de um rio ou lago? O que é o sistema de calefação usado em países de clima frio?

Essas e outras questões envolvem uma propriedade peculiar da água: seu alto valor de capacidade calorífica (específica), $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Em regiões circunvizinhas a lagos e mares são menos afetadas pelas variações de temperatura durante as estações inverno e verão, pois o alto valor da capacidade calorífica da água permite que ela absorva a energia térmica, a radiação infravermelha, emanada pelo sol e a armazena, dissipando-a lentamente. Assim, as chegadas do inverno ou do verão são mais brandas, assim como as suas partidas. Em outras palavras, a mudança na temperatura ambiente é atenuada nessas regiões. Essa propriedade também torna a água um potencial veículo de transporte energético, sendo largamente utilizada para tal, em sistemas de aquecimento residenciais ou em processos industriais, assim como líquido refrigerante. Também por essa capacidade ela é a responsável pela formação das brisas marítima e continental: de dia absorve a

radiação infravermelha vinda do Sol e varia pouco sua temperatura se comparada ao continente, que se aquece muito mais e, por isso, quando o sol está à pino, queimamos o pé se pisarmos descalços na areia. Quando o continente se aquece o ar que está sobre ele também se aquece e sobe, formando uma zona de baixa pressão, e o ar que está sobre o oceano movimenta-se para essa região, criando um vento característico, a brisa marítima; à noite o processo se inverte, pois a água restitui parte dessa energia térmica ao ambiente e em processo semelhante o ar sobre o oceano se aquece e sobe, conseqüentemente, o ar sobre o continente ocupa esse espaço, gerando a brisa continental. Em ambos os casos formam-se correntes de convecção, como numa geladeira, mantendo as brisas.

Animais como o jacaré, que não possuem um sistema eficiente de controle de temperatura, também se aproveitam dessa característica da água de variar pouco a temperatura. Durante o dia aquecem-se à beira de rios e lagos e à noite mantêm seu corpo aquecido dentro da água.

As plantas terrestres dependem dessa notável capacidade da água absorver grandes quantidades de energia térmica, elevando pouco sua temperatura; do contrário, essas plantas não poderiam existir, pois a variação abrupta de temperatura as destruiria.

As pessoas, geralmente, quando estão numa piscina e começa a chover dizem que tem a impressão de que a água ficou quente. Na verdade, o ambiente externo esfria muito mais, enquanto que a água, de alta capacidade calorífica, sofre pouca variação de temperatura, dando essa impressão.

A instalação de usinas nucleares se dá próximo a regiões com grande volume de água, como é o caso da usina de Angra dos Reis, isso se deve ao fato de que a água é usada para refrigerar o reator nuclear, além de gerar vapor e movimentar a turbina, convertendo em eletricidade. Essa água volta ao oceano aquecida e polui o ambiente, efeito denominado poluição térmica, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido e disponível aos seres aquáticos, causando desequilíbrio ecológico.

No dias de inverno, pela manhã, a fumaça que se forma sobre as águas dos rios é devido ao vapor liberado pelo rio, pois a água dissipa pouco a pouco a energia térmica e o vapor se condensa em minúsculas gotas de água na atmosfera mais fria.

Também é importante destacar que o vapor d'água na atmosfera tem papel fundamental na absorção da radiação infravermelha refletida pela Terra, atuando como o principal gás estufa, mantendo a temperatura, em média, em torno de 15 °C. Do contrário, a Terra seria muito mais fria, exibindo temperatura média ao redor de -18 °C (MANAHAN, 2001), o que poderia comprometer ou inviabilizar diversas formas de vida no planeta. As capacidades caloríficas específicas e molares da água são apresentadas na Tabela 3.

Em comparação com as fases sólida e gasosa da água, a fase líquida difere muito, cerca de $39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Isto se deve ao fato de que num líquido as moléculas de água interagem fortemente por ligações de hidrogênio e podem movimentar-se por translação, rotação e vibração. No sólido, apesar de mais interações, o grau de liberdade das moléculas diminui e as moléculas não podem rotar, dessa forma, as possibilidades de armazenar energia também diminui. Na fase gasosa praticamente não existe interação por ligação de hidrogênio e, a baixas temperaturas, a contribuição rotacional para moléculas não-lineares como a água inexistente, sendo que passa a interferir e absorver energia a altas temperaturas, quando a rotação se inicia. A contribuição vibracional ocorre somente a temperaturas muito elevadas. Assim, sua capacidade calorífica na fase gasosa a temperaturas ordinárias é bem menor que a da água líquida.

Tabela 3 – Capacidades caloríficas específica, c , e molar, $C(M)$, da água; 25 °C e 1 atm

Substância	Fase de agregação	$c / \text{J g}^{-1} \text{ K}^{-1} *$	$C(M) / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} *$
H ₂ O	sólida	2,01	34,0
H ₂ O	líquida	4,18	75,3
H ₂ O	vapor	2,03	37,0

* ATKINS, P; JONES, L. Princípios de Química; 1ª ed. Editora Bookman, 2001.

2.2.3.2 Procedimento Experimental

Foram feitas medidas do calor específico da água líquida utilizando-se o dispositivo anteriormente citado na Figura 5: um aquecedor elétrico, um cronômetro e uma garrafa PET, além do sistema detector de temperatura.

Diferentes condições de medida foram testadas, para se determinar, qual ou quais delas levam a melhores resultados. Foram testadas diferentes massas de água; diferentes taxas de aquecimento, as quais foram obtidas com o auxílio de um aparelho representado na Figura 9, que variava a voltagem da rede; diferentes sensores de temperatura, utilizando-se um termômetro comum (divisão de 1 °C), um termômetro mais sensível (divisão de 0,2 °C) e o conjunto construído (termistor e multímetro). Também foram testadas duas diferentes condições de isolamento térmico do sistema sob aquecimento: sistema isolado por poliestireno expandido e não-isolado.

Avaliaram-se as contribuições do recipiente plástico, do aquecedor elétrico e do sensor nas medidas no valor do calor específico.

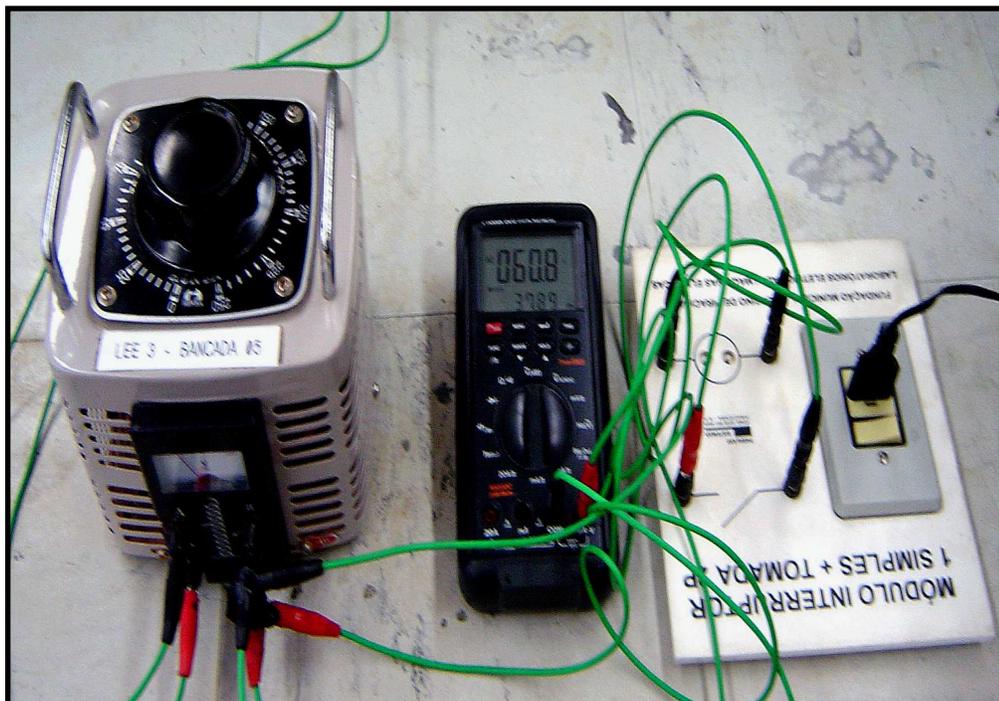


Figura 9 – Controlador de tensão, multímetro e interruptor.

Simplificadamente, o procedimento que pode ser adotado (e o foi) é o seguinte: cortou-se a parte superior de uma garrafa do tipo PET comum de capacidade igual a 2 litros para originar um “copo” e mediu-se uma certa massa de água. Para o professor que porventura não disponha de uma balança em sala de aula para medir a massa, pode fazê-la em uma balança encontrada num mercado, açougue ou outro local ou então por volume, não se esquecendo de comentar com os alunos as questões pertinentes na adoção dessa última estratégia.

Um aquecedor elétrico (mergulhão) é colocado no interior do líquido, assim como o medidor de temperatura, aqui, um termômetro comum (variação 1°C) e um termistor acoplado a um multímetro, representado na Figura 10. Com movimentos ascendentes e descendentes do aquecedor, movimenta-se a água por certo tempo, até que o valor de temperatura seja constante. Isso feito anota-se a temperatura e começa-se o aquecimento. O movimento do aquecedor no seio do líquido deve continuar durante o aquecimento. O aquecimento deve continuar até que a temperatura tenha sofrido uma elevação de cerca de 8 °C. Quando isso ocorrer, o aquecedor deve ser desligado, mas a sua movimentação deve continuar, até que a leitura da temperatura atinja um valor máximo. Esse novo valor de temperatura deve ser anotado.

É fundamental que se marque o tempo que o aquecedor se manter contatado à rede elétrica, pois ele será usado no cálculo da energia térmica transferida à água.

A quantidade de energia fornecida para o aquecimento é calculada a partir do conhecimento do tempo e da potência elétrica aplicada. A variação de temperatura sofrida pelo sistema é avaliada pelo sensor. O conhecimento dessas duas quantidades e da massa de água permite a determinação da capacidade calorífica específica da água.



Figura 10 – Sistema com termômetro de divisão por °C e termistor

2.2.3.3 Resultados e discussão

Para a determinação capacidade calorífica específica da água, representado na equação 23, consideramos as medidas da resistência elétrica do aquecedor, R_m , a quantidade de água utilizada, m , as temperaturas inicial (T_1) e final (T_2), a tensão da rede elétrica, V , e a intensidade da corrente, I , eliminada da equação pela lei de Ohm. Quando a tensão é pequena, a circulação de corrente é baixa e não gera calor suficiente para aumentar a temperatura do termistor em valores consideráveis acima da temperatura ambiente. Em todas as aplicações termométricas os termistores operam nessas condições; a lei de Ohm é seguida e a corrente é proporcional à tensão aplicada (OLIVEIRA, 1978).

$$c = \frac{\Delta H}{m \Delta T} = \frac{V I t}{m \Delta T} = \frac{V^2 t}{R_m m (T_2 - T_1)} \quad (23)$$

A quantidade de energia térmica, ΔH , necessária para aquecer a água, é assumida como sendo igual à quantidade de energia elétrica envolvida e a capacidade calorífica específica da água, c , considerada constante durante a variação de temperatura. A energia térmica é transferida à água na forma de variação de entalpia (ΔH), pois o processo é à pressão constante, então:

$$\Delta H = m c \Delta T \quad (24)$$

Como variação, aquecendo a água até a ebulição, e conhecendo-se o preço da energia por kW h^{-1} na localidade, pode-se calcular o custo para se ferver um volume de 1 litro de água (NGEH, 1994, p. 795).

Os resultados aqui apresentados nas Tabelas 4 e 5 referem-se à situação encontrada em salas de aula de escolas de ensino médio. Foi utilizada uma tensão elétrica de 127 volts, alternada, num aquecedor elétrico para 230 volts e potência

nominal de 1000 watts. No caso aqui presente, essa potência foi de 331,87 W, pois a resistência elétrica do aquecedor era de 48,6 ohms. As massas de água variaram entre 800 e 2000 g.

Tabela 4: Capacidade calorífica específica da água - termômetro 1 °C

Massa de água / g	$c \text{ exp.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(1)}$	$c \text{ lit.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$
800	$3,9 \pm 0,1$	4,184
1100	$3,9 \pm 0,1$	4,184
1400	$4,1 \pm 0,2$	4,184
1700	$4,1 \pm 0,1$	4,184
2000	$4,1 \pm 0,1$	4,184

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão.

⁽²⁾ WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Tabela 5: Capacidade calorífica específica da água determinada com termistor

Massa de água / g	$c \text{ exp.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(1)}$	$c \text{ lit.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$
800	$4,08 \pm 0,07$	4,184
1100	$4,16 \pm 0,05$	4,184
1400	$4,16 \pm 0,20$	4,184
1700	$4,17 \pm 0,03$	4,184
2000	$4,18 \pm 0,06$	4,184

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão.

⁽²⁾ WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os resultados obtidos com o uso do termistor na rede comum (não controlada) são coincidentes com os da literatura, dentro do erro experimental, na faixa de temperatura utilizada.

Também se observa que, quanto maior a massa de água utilizada, mais o resultado se aproxima do esperado, já que as outras contribuições para a capacidade

calorífica, discutidas anteriormente, não computadas nesses cálculos, passam a ser menores, relativamente, para maiores massas de água.

Há que se acrescentar que o uso do termistor leva a valores de calor específico mais precisos, já que se conhecem os valores de temperatura com maior precisão.

Quando da realização do experimento, será observado que a temperatura final de equilíbrio se estabelece após cerca de 60 segundos após o término do aquecimento elétrico. Também é importante lembrar que a temperatura atinge esse valor mais elevado e depois começa a decair, como um reflexo da troca de energia térmica entre a água mais quente e o ambiente. Observam Simoni e Jorge (1990) que, numa determinação mais rigorosa, o que se recomenda é a construção de uma curva de temperatura versus tempo e a partir dessa curva, obter-se o valor correto de variação de temperatura.

Vale relembrar que a capacidade calorífica é dependente da temperatura e é corretamente obtido pela curva de energia em função da temperatura, mais precisamente, pela inclinação dessa curva. Isso significa que na literatura serão encontrados valores dessa grandeza a 25 °C ou então na forma de uma equação matemática.

Outro aspecto relevante é o fato das medidas serem realizadas à pressão constante, o que origina valores de C_p , enquanto que a volume constante se obteriam valores de C_v . No entanto, exceto para gases, esses valores não diferem muito entre si e, na prática, os valores de C_p são os mais freqüentemente utilizados e tabelados.

A determinação de valores de C_p , geralmente é feita pela técnica de DSC e são muito importantes no estudo de diversos sistemas químicos, bioquímicos, biológicos e também industriais.

Outras medidas efetuadas levaram em consideração outras variáveis do processo, como a tensão utilizada, influência da massa da garrafa, influência do aquecedor e o isolamento por poliestireno expandido e os resultados obtidos são apresentados em apêndice.

2.2.4 Determinação da capacidade calorífica específica de metais

2.2.4.1 Introdução

Que diferença haveria em se construir um motor de combustão interna em alumínio ou em aço, do ponto de vista térmico? Por que, em alguns momentos de lutas de boxe, o “segundo” aplica uma compressa fria e metálica sobre pontos de inchaço no rosto do lutador? Que diferença existe em se cozinhar com uma panela de ferro, de cobre ou de barro?

Ao colocarmos uma panela de alumínio sobre a chama de gás, em pouco tempo ela irá se aquecer e ao toque podemos queimar nossa mão. Por outro lado, retirando-a do fogo ela logo se resfria, ao contrário de uma panela de barro.

Essa mesma experiência pode ser feita colocando-se água para ferver dentro dessas panelas. Mas, diferentemente de quando estão vazias, ambas levam mais tempo a esfriar.

Estas observações geralmente levam o iniciante em Termodinâmica a desenvolver uma pré-concepção do assunto, na maioria das vezes, incorreta. O fato de algo se aquecer ou resfriar rapidamente (repare que aqui se está falando em velocidade, trânsito) só significa que a condutibilidade térmica desse material é elevada. A capacidade de “armazenar energia térmica”, que para nós é a capacidade calorífica, é um outro conceito, mas muitas vezes é confundido com o anterior e representa uma grande dificuldade a ser transposta no ensino de termodinâmica e também da termoquímica.

Continuando a construção de nossa estratégia para o ensino de Termoquímica, deparamo-nos, agora, com a necessidade de se entender o conceito de capacidade calorífica para outras substâncias. Nesse caso, os metais.

E por que isso se justifica? No caso de nossa estratégia, o seu ponto forte é a experimentação. Mas qual experimentação? Aquela que nos permite obter informações sobre a energia envolvida nos diversos processos químicos ou físicos, que constitui, a nosso ver: “A ESSÊNCIA DA TERMOQUÍMICA”. Se essa é a essência desse conteúdo,

e se todos os procedimentos experimentais levam em conta o conceito de capacidade calorífica, afinal ele é a conexão entre a variação energia térmica e a temperatura, então, nada mais justo que conhecê-lo bem profundamente.

Os metais, assim como o vidro, são os constituintes principais na construção de calorímetros, de forma que conhecer sua capacidade calorífica específica (calor específico) é de suma importância, já que o calorímetro é a ferramenta principal na Termoquímica.

Os metais, em geral, apresentam baixos valores de capacidades caloríficas. A Tabela 6 compara as capacidades caloríficas específicas e molares dos metais com as de sólidos moleculares.

Tabela 6 – Capacidades caloríficas específicas (c) e molares (C(M)) para metais e sólidos moleculares a 298,15 K e 0,1 MPa (1bar).

Substância	$c / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1*}$	$C(M) / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1*}$
Cobre(s)	0,38	24,44
Sódio(s)	1,23	28,24
Alumínio (s)	0,91	24,35
Ferro (s)	0,45	25,10
Carbono(s); grafite	0,71	8,53
Uréia(s)	1,55	93,14
Sílica (s, α)	0,74	44,43

* WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os sólidos moleculares têm maiores capacidades caloríficas molares que os metais, pois ao contrário dos metais, que são sólidos atômicos, as moléculas têm maior capacidade de armazenar energia na forma vibracional. Por outro lado, esta propriedade difere pouco para metais sólidos ou líquidos, uma vez que são formados de átomos que só podem rotar.

Por essa propriedade também podemos avaliar qual o metal de uma panela é mais eficiente no cozimento, uma panela de alumínio ou de aço inoxidável, considerando tempo e energia consumidos, além da rapidez na transferência de

energia, uma outra propriedade, a condutividade térmica. Para o exemplo citado, se considerarmos duas panelas de mesma massa, 1 kg, sendo uma de alumínio puro e outra sendo 25% em massa de cobre e 75% em massa de aço inoxidável; as capacidades caloríficas molares do alumínio (Al) = $24,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, do cobre (Cu) = $24,44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, a capacidade calorífica específica do aço inoxidável = $0,46 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$ e as condutividades térmicas obedecendo à relação, Al:Cu:Aço inoxidável, em $\text{J s}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ = 200:333:1, segundo Selco (1994, p. 1046), podemos calcular a energia requerida para o alumínio para elevar em 1 K sua temperatura:

$$\frac{1.000 \text{ g Al } 24,35 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{26,98 \text{ g mol}^{-1}} = 902,5 \text{ J K}^{-1}$$

E, analogamente para a panela de aço inoxidável, temos para o cobre:

$$\frac{250 \text{ g Cu } 24,44 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{63,55 \text{ g mol}^{-1}} = 96,15 \text{ J K}^{-1} ,$$

Para o aço:

$$750 \text{ g aço } 0,46 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} = 345 \text{ J K}^{-1}$$

Relacionando as duas quantidades, obtemos:

$$\frac{\text{Al}}{\text{Cu} + \text{Aço inoxidável}} = \frac{902,5 \text{ J K}^{-1}}{441,15 \text{ J K}^{-1}} = 2,05 .$$

Então, a panela de alumínio requer duas vezes mais energia que a de aço.

Em relação às condutividades térmicas, o cobre transfere energia mais eficientemente, razão pela qual é colocado no fundo da panela, onde ocorre o contato com a chama. Por outro lado o aço transfere energia menos rapidamente que o alumínio, e também a transfere menos rapidamente à atmosfera enquanto estiver sendo aquecido. A questão do cozimento de alimentos em diferentes panelas é, então, um assunto deveras interessante para ser discutido. Recomendamos que o professor permita essa discussão somente após ter comentado algo sobre cinética e que os conceitos termodinâmicos já estejam bem materializados.

2.2.4.2 Procedimento Experimental

Como no caso da água, a capacidade calorífica dos metais poderia ser determinada por procedimento de aquecimento, um pouco diferente, pois se tratam de sólidos. No entanto, aqui optamos por outro procedimento.

Para dar continuidade no processo ensino-aprendizagem, acreditando que a seqüência de conteúdo e estratégia adotada podem ser de grande valor, aproveitamos o conhecimento prévio do estudante, com os experimentos que antecederam a esse, para elaborar a próxima etapa de trabalho.

O procedimento adotado foi o de mergulhar um pedaço de metal (cobre, ferro e alumínio) em água em ebulição; atingido o equilíbrio térmico, o metal foi rapidamente transferido para dispositivo construído, Figura 6, contendo uma quantidade conhecida de água, a uma temperatura conhecida. Sob agitação produzida pelo próprio metal suspenso por uma fita plástica, acompanhou-se a variação de temperatura do conjunto, até atingir o equilíbrio térmico. Tendo em conta o princípio zero, a primeira lei da termodinâmica, conhecidas as massas de água e do metal e a capacidade calorífica específica da água, determina-se a capacidade calorífica específica do metal estudado.

Nessas determinações foram utilizadas amostras de três metais: cobre, alumínio e ferro.

2.2.4.3 Resultados e discussão

Outra vez, considerando-se o sistema metal-água, isolado termicamente por paredes adiabáticas e aplicando a primeira da termodinâmica (a entalpia total é constante), e já fazendo as aproximações para a forma de apresentação, considerando a temperatura de equilíbrio atingida, T_{eq} , podemos escrever, obedecendo ao princípio zero e à 1ª. Lei da Termodinâmica:

$$c_{\text{água}} m_{\text{água}} (T_{eq} - T_{e\text{água}}) = c_{\text{metal}} m_{\text{metal}} (T_{e\text{água}} - T_{eq}) \quad (25)$$

Na qual m e c representam, respectivamente, as massas de metal e água utilizadas, e suas capacidades caloríficas específicas, para a água, considerada $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

Rearranjando-a, temos:

$$c_{\text{metal}} = \frac{c_{\text{água}} m_{\text{água}} (T_{eq} - T_{\text{água}})}{m_{\text{metal}} (T_{e\text{água}} - T_{eq})} \quad (26)$$

Onde a temperatura de equilíbrio é dada por:

$$T_{eq} = \frac{(c_{\text{água}} m_{\text{água}} T_{\text{água}}) + (c_{\text{metal}} m_{\text{metal}} T_{e\text{água}})}{(c_{\text{metal}} m_{\text{metal}}) + (c_{\text{água}} m_{\text{água}})} \quad (27)$$

O cálculo da capacidade calorífica específica desses metais, c_{metal} , é feito considerando-se as massas de água, $m_{\text{água}}$, do metal, m_{metal} , a capacidade calorífica específica da água, $c_{\text{água}}$, a temperatura inicial da água, $T_{\text{água}}$, a temperatura do metal, que é a mesma da água em ebulição, $T_{e\text{água}}$.

Os resultados obtidos estão representados na Tabela 7, lembrando que cada valor representa uma média de 10 determinações.

Tabela 7: Resultados experimentais de capacidade calorífica específica de metais

Substância	$c \text{ exp.} / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ⁽¹⁾	$c \text{ lit.} / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ ⁽²⁾
Cobre(s)	$0,40 \pm 0,02$	0,38
Alumínio (s)	$0,92 \pm 0,05$	0,91
Ferro (s)	$0,46 \pm 0,03$	0,45

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão.

⁽²⁾ WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os resultados são concordantes com os da literatura, dentro do desvio experimental. Para o alumínio o desvio entre as medidas foi de 5 %; para o cobre, o desvio foi abaixo de 5 % e o ferro apresentou desvio médio em torno de 6,5 %. Para as três medidas determinadas o erro relativo ficou menor que 2,5 %.

Geralmente esses metais são encontrados em oficinas mecânicas comuns com um grau de pureza elevada e podem ser usados na experimentação. As amostras que usamos pesavam em torno de 50 gramas, no entanto, quanto maior a massa, dentro de certos limites operacionais, melhores serão os resultados. De qualquer forma, os cuidados principais nessas determinações se resumem em: fazer com que a amostra metálica mergulhe completamente na água, no aquecimento e na medida em si; fazer uma boa agitação e evitar que o bulbo do termômetro fique colado ao metal durante a medida; usar água à ebulição no aquecimento do metal, pois ela é bem controlável; fazer a transferência do metal da água em ebulição para o sistema de medida, o mais rápido possível.

Em princípio, essa técnica pode ser utilizada para se determinar a capacidade calorífica específica de qualquer sólido, apenas não se aplicando aos casos de sólidos que sofrem reações com o líquido. Uma outra opção e que dá bons resultados é usar óleo comestível no lugar da água no sistema de medidas. O óleo, de menor capacidade calorífica específica, sofre uma maior variação de temperatura que a água, melhorando os resultados.

2.2.5 Determinação da capacidade calorífica específica do óleo de soja

2.2.5.1 Introdução

O feijão de soja (*Glycine Max*) constitui-se em uma das mais importantes fontes de óleos comestíveis e proteína do mundo e domina o cenário mundial de produção de sementes de legumes. Tem dupla vantagem em ter 40% de proteína de boa qualidade e 20% de óleo livre de colesterol (BAL e DESHPANDE, 1999).

Os óleos se concentram muito mais nas sementes que nas folhas ou caule, uma vez que é necessária uma reserva compacta e eficiente de energia para que o embrião da planta se desenvolva.

Os óleos de plantas, como o de soja, de milho, de canola, de girassol, de oliva, são largamente utilizados na alimentação.

São compostos de uma mistura de moléculas de triglicerídeos, quimicamente, pertencem a uma classe de compostos denominados ésteres. Um éster é formado numa reação de condensação, na qual duas moléculas se combinam para formar uma maior e outra menor, a água, que é eliminada na esterificação. A formação de um éster envolve a reação entre um ácido carboxílico e um álcool, formando ligações de hidrogênio, pelos seus grupamentos hidroxila.

O conhecimento das propriedades físicas e químicas dos óleos vegetais, como suas capacidades caloríficas específicas, são muito importantes nos processos de engenharia envolvidos em sua produção (WANG e BRIGGS, 2002).

Óleos de saladas são em geral, “invernizados”, isto é, resfriados e filtrados, para remover gorduras que endurecem e produzem turvamento nas temperaturas da geladeira (ATKINS e JONES, 1997). Indicação que aparece nas embalagens de óleo, ressaltando seu refino.

A Figura 11 representa uma molécula de triglicerídeo (ATKINS e JONES, 1997). É interessante ressaltar, nesse caso, que os hidrogênios não ligados a oxigênios

indicam a impossibilidade de interações do tipo ligações de hidrogênio, razão pela qual os óleos não se solubilizam em água.

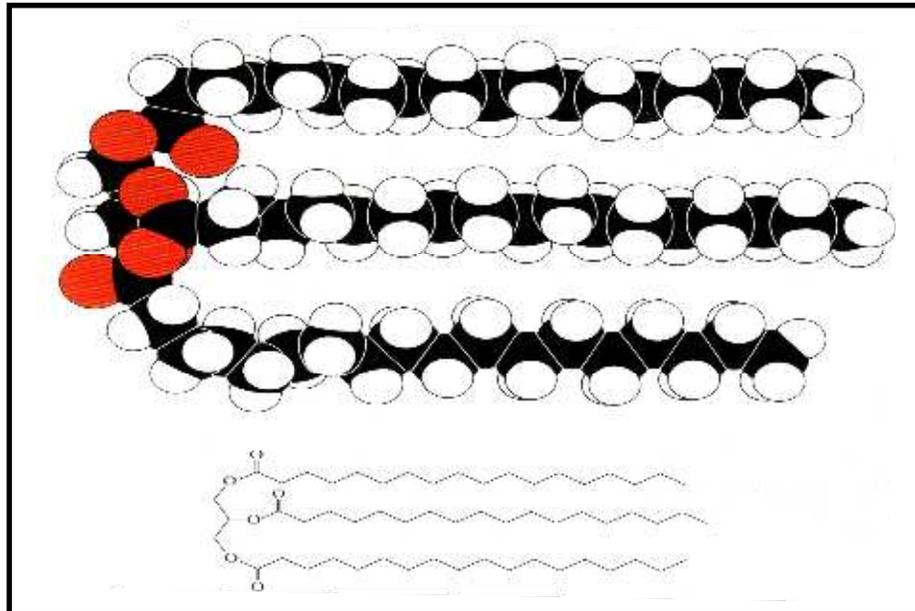


Figura 11 – Estrutura de uma molécula de triglicerídeo ($C_{57}H_{110}O_6$)

2.2.5.2 Procedimento Experimental

Nesse experimento determinou-se a capacidade calorífica do óleo de soja comum. Por essa propriedade podemos comparar, por exemplo, o tempo de aquecimento de duas amostras de mesma massa de água e óleo, aquecidas de forma idêntica.

O procedimento experimental aqui adotado é basicamente o mesmo daquele utilizado na determinação da capacidade calorífica específica da água; a massa de óleo de soja utilizada foi de, aproximadamente, 1500 g. Com o auxílio de um aquecedor elétrico aqueceu-se o óleo até se obter uma variação total de aproximadamente 10 °C.

Conhecendo-se a quantidade de energia fornecida para o aquecimento, a variação de temperatura sofrida pelo sistema, avaliada pelo sensor e a massa de óleo utilizada, sendo que o professor pode pesar a embalagem com o conteúdo e depois, por diferença de massa, determinar a massa de óleo, procedimento que pode ser realizado em balança comum, como as de supermercados. Determina-se, então, a capacidade calorífica específica da amostra.

2.2.5.3 Resultados e discussão

O resultado é o valor médio de 10 determinações.

O resultado obtido para a amostra da marca “Carrefour” de óleo de soja analisada e o valor de referência constam na Tabela 8 e são relativos a uma massa de 1601,87 g de óleo utilizada.

Tabela 8: Resultado da capacidade calorífica específica do óleo de soja

Sistema	$c \text{ exp. / J g}^{-1} \text{ K}^{-1(1)}$	$c \text{ lit. / J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$
Óleo de soja(l)	$1,93 \pm 0,02$	1,93

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão.

⁽²⁾ HARWOOD, H. J; GEYER, R. P. Biology Data Book. Federation of American Societies for Experimental Biology. Washington, DC, 1964.

Os resultados têm boa reprodutibilidade, com variação das medidas em torno de 1% e dentro do esperado pela literatura.

É importante lembrar que o óleo é uma mistura de várias substâncias com diferentes propriedades, de modo que somente faz sentido determinar-se um valor de calor específico e não molar, pois se assim fosse, teríamos que determinar a composição da amostra. Um outro detalhe importante é a maior viscosidade do óleo, o que dificulta a homogeneização da temperatura, de forma que a agitação tem que ser mais vigorosa e o tempo de equilíbrio tem que ser maior. Embora diferentes óleos possam ter diferentes valores de calor específico, não vale a pena pensar nesse aspecto quando, por exemplo, a amostra for de um óleo de soja. Os valores de calor específico serão iguais para essas amostras, pois sua diferença seria superada pelo desvio experimental.

O valor obtido para a capacidade calorífica do óleo de soja é praticamente à metade do valor dessa propriedade da água e isto significa que se uma amostra de mesma massa desses dois líquidos forem aquecidos igualmente, a água levará o dobro do tempo para atingir uma mesma temperatura.

Submicroscopicamente, essa diferença pode ser explicada pelo modo com que as moléculas interagem. Apesar de ambos os compostos serem moleculares, devido à

polaridade acentuada de suas moléculas, na água predominam as interações de hidrogênio, bem mais intensas que àquelas presentes no óleo, que possuem moléculas apolares, onde os átomos de hidrogênio aparecem ligados a átomos de carbono, predominando, em consequência deste fato, interações de van der Waals. As intensidades da maioria das ligações de hidrogênio situam-se entre 10 e 40 kJ mol⁻¹, bem mais intensas do que uma típica ligação de van der Waals (~ 1 kJ mol⁻¹) (ISRAELACHVILI, 1985). Assim, a energia térmica do aquecimento, utilizada para vencer tais interações, é absorvida pela água em maior quantidade, armazenando-a, em sua maior parte, sob a forma de energia potencial, com pequena variação de temperatura, isto é, provocando menor agitação molecular, significando que a energia cinética de suas moléculas, comparativamente, varia pouco.

2.2.6 Determinação da capacidade calorífica específica de concentrado de tomate

2.2.6.1 Introdução

Quando estamos saboreando um lanche, onde vários ingredientes são usados entre duas fatias de pães, um dos ingredientes que pode estar presente é o tomate. Se o lanche for quente e estivermos famintos, podemos, pela gula e pressa, queimar a boca quando abocanharmos o pedaço de tomate. Esse fato é muito comum e retrata a característica do tomate em armazenar energia térmica e a sua transferência à nossa boca. Isso faz bastante sentido quando lembramos que o tomate é preponderantemente formado por água. A queimadura, no entanto, é um misto de capacidade calorífica do tomate, de sua condutividade térmica e do isolamento proporcionado pelas fatias de pão.

Esse experimento se justifica, na medida em que esse é um fato comum na vida da maioria dos jovens estudantes e, se não resolve o problema da queimadura, pelo menos pode, em parte, explicá-la.

2.2.6.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental assemelha-se ao utilizado na determinação da capacidade calorífica da água e do óleo

Neste experimento, uma massa de aproximadamente 1500 g de concentrado de tomate foi utilizada. A maior diferença no procedimento, diz respeito à agitação mecânica do conjunto, que deve ser muito vigorosa. Esse é um processo bem penoso e não se pode esperar uma curva de aquecimento em função do tempo com um aspecto muito bem definido

O cálculo da capacidade calorífica específica da amostra é feito de modo análogo aos da água e do óleo.

2.2.6.3 Resultados e discussão

Nessa determinação utilizou-se concentrado de tomate marca “Carrefour”, com massa de 1499,31 g. A determinação dessa massa pelo professor pode ser feita de modo semelhante ao utilizado para o óleo de soja. Os resultados aparecem na Tabela 9 e foram comparados com o da literatura (SIMONI, 1984).

Tabela 9: Resultado da capacidade calorífica específica do concentrado de tomate

Sistema	$c \text{ exp. / J g}^{-1} \text{ K}^{-1(1)}$ “Carrefour”	$c \text{ lit. / J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$ “Genérico”	$c \text{ lit. / J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$ “Purê Cica”	$c \text{ lit. / J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$ “Cajamar”
Concentrado de tomate	$3,54 \pm 0,17$	$3,49 \pm 0,05$	$3,66 \pm 0,04$	$3,58 \pm 0,04$

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão.

⁽²⁾ SIMONI, J. A. Projeto, construção e utilização de um calorímetro isotérmico de labirinto. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

Os resultados demonstram desvio médio entre as medidas de 5% e comparados ao obtido na literatura também para a marca genérica e apresenta erro percentual de 1%. O valor de calor específico abaixo do valor para a água se justifica pela presença de muitos outros compostos orgânicos de capacidades caloríficas específicas menores que a água. Na literatura citada (SIMONI, 1984), a medida de calor específico foi feita em um calorímetro de condução, pela técnica do gotejamento, algo parecido com a determinação de calor específico para as amostras metálicas. Naquele caso, entretanto, a amostra de concentrado ficava confinada em um pequeno recipiente (porta amostra), dentro de um ambiente termostatizado e era mergulhada no vaso calorimétrico que se encontrava em outra temperatura.

Podemos associar a explicação submicroscópica para o valor determinado com o fato de que o tomate e, conseqüentemente, seu concentrado, apresentam grande quantidade de água. Esse valor é ligeiramente menor que o valor observado para a água, pois a presença de moléculas orgânicas diminui a absorção da energia térmica.

Por outro lado, para explicar o fato das queimaduras provocadas na boca, recorreremos à outra propriedade: a condutividade térmica. O fato de transferir energia térmica rapidamente à nossa boca, afetando a pele, indica que o tomate possui uma alta taxa de transferência térmica.

2.2.7 Determinação da entalpia de fusão do gelo

2.2.7.1 Introdução

A água é a única substância que ocorre naturalmente nas três fases de agregação fundamentais. As formas sólida e líquida, fases condensadas, só são possíveis no planeta devido a um tipo de interações especial existente entre elas, as ligações de hidrogênio. Destaca Atkins (1997):

[...] É uma das ligações químicas mais importantes do mundo, pois seus efeitos abrangem desde a operação do código genético (as fitas da dupla hélice do DNA são unidas por pontes de hidrogênio) até a celulose (unindo as fibras numa estrutura rígida) e – o que nos interessa – as propriedades da água. Pois as moléculas de água são tão leves que, se não fosse pelas pontes de hidrogênio formadas entre elas, a água seria um gás. Ao invés de poças, lagos e oceanos de um líquido precioso, haveria um céu úmido e cheio de água gasosa e, embaixo dele, uma terra árida.²

A água, quando congela, apresenta certa peculiaridade em relação às demais substâncias: a forma sólida é menos densa que a líquida. Este fato pode parecer simples, mas é um fator determinante na preservação da vida em certos locais. Quando a temperatura sobre a água diminui, as moléculas de água são balançadas e abalroadas com menos vigor, e pontes de hidrogênio podem se formar em maior quantidade e podem durar mais tempo. Agora, as moléculas deixam de fluir livremente como num líquido e forma-se um sólido estável. A forma das moléculas é determinante, em forma em “V” aberto, em que os átomos de oxigênio podem acomodar duas pontes de hidrogênio com as moléculas vizinhas e participam agora de quatro ligações: duas intramoleculares e duas intermoleculares que apontam para os vértices de um tetraedro; essa estrutura mantida de vizinho para vizinho provoca expansão de volume,

² Cabe ressaltar que o termo mais adequado para “terra árida” seria rocha vítrea, segundo o professor Aécio Pereira Chagas, membro da banca examinadora.

numa espécie de andaime de átomos e moléculas. Assim, o gelo flutua na água líquida e a vida subjacente é preservada. Quando o gelo derrete essa estrutura se desmorona.

As substâncias podem sofrer mudanças de estado físico, transições da fase, por variação da temperatura ou pela variação da pressão. No ponto de fusão, o volume molar da água líquida é menor que o do gelo, assim, a água sólida se funde em menores temperaturas e se transforma em líquida pela ação da pressão das lâminas dos patins do patinador, provocando uma ação lubrificante e volta a se congelar quando a pressão é aliviada. Nos picos das montanhas, baixas temperaturas congelam a água, assim como em superfícies de rios e mares. A dificuldade no congelamento de rios e mares pode ser explicada pela diferença existente entre as capacidades caloríficas do gelo e da água líquida, constantes da Tabela 1 e essa diferença indica que muita energia tem que ser retirada da água para que baixe a temperatura e atinja o ponto de congelamento.

Este também é um experimento que pode ser executado sem maiores complicações, inclusive, sem a necessidade de uso de balança.

Para se determinar a entalpia de fusão do gelo pode-se utilizar água destilada encontrada à venda em farmácias, e preparar, em formas, cubos de gelo, ou então colocar água para congelar e quando formar uma grande quantidade de gelo, descartar a água ainda líquida que conterá impurezas dissolvidas ou, ainda, água potável comum. Os resultados independem da fonte de água utilizada.

2.2.7.2 Procedimento Experimental

Com o auxílio de uma proveta mede-se um volume conhecido de água, aqui esse volume foi de 80 mL de água destilada, previamente aquecida para diminuir o tempo do experimento (em dias quentes pode-se usar água à temperatura ambiente). A água é colocada em um copo de poliestireno expandido e sua temperatura é medida até valor constante.

Após esse tempo, um cubo de gelo imerso em água gelada, em equilíbrio com o líquido a 0 °C, é retirado e seco rapidamente com um papel, sendo inserido na água contida no copo plástico. A temperatura do conjunto deve ser medida a cada 15 segundos. Após a sua estabilização, transfere-se todo o volume do copo para uma proveta e determina-se o novo volume. A massa de gelo fundida é obtida pela diferença entre os dois volumes medidos, levando-se em conta a densidade da água.

2.2.7.3 Resultados e discussão

A entalpia de fusão da água é determinada considerando-se a diferença de temperatura, a massa de água e a massa de gelo adicionada que pode ser calculada admitindo-se a densidade da água igual a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$.

Determina-se a variação de temperatura (ΔT), por massa de gelo e, conseqüentemente, a entalpia de fusão em kJ mol^{-1} . Pela primeira lei da termodinâmica, num sistema adiabático a variação total de entalpia é igual a zero:

$$\Delta_{\text{fusão}} H + \Delta_{\text{resf}} H + \Delta_{\text{aq}} H = 0 \quad (28)$$

onde $\Delta_{\text{fusão}} H$ é a entalpia de fusão do gelo, $\Delta_{\text{resf}} H$ é a entalpia de resfriamento da água presente inicialmente e $\Delta_{\text{aq}} H$ é a energia no aquecimento da massa de gelo adicionada, entre a temperatura de fusão e a temperatura final medida.

$$\Delta_{\text{fusão}} H = (-\Delta_{\text{resf}} H) + (-\Delta_{\text{aq}} H) = -(m_{\text{água}} c_{\text{água}} \Delta t_{\text{água}}) - (m_{\text{gelo}} c_{\text{gelo}} \Delta t_{\text{gelo}}) \quad (29)$$

lembrando que os sinais de ΔT e seus módulos são diferentes.

Nesse caso específico, o valor da Tabela 10 é uma média de 8 determinações experimentais e comparado com o valor aceito na literatura.

Tabela 10: Entalpia molar de fusão da água

Aceito / $\text{kJ mol}^{-1(1)}$	Experimental / $\text{kJ mol}^{-1(2)}$
$\Delta_{\text{fusão}} H = 6,01$	$\Delta_{\text{fusão}} H = 6,2 \pm 0,2$

⁽¹⁾ ATKINS, P. W; PAULA, J. Físico-Química; 7 ed. LTC Editora: Rio de Janeiro, 2002.

⁽²⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão.

O valor determinado apresenta um erro percentual de cerca de 3 % em relação ao valor aceito e um desvio médio percentual de cerca de 4%, o que mostra que esse experimento pode ser conduzido experimentalmente sem muitos problemas. O

procedimento é simples, dá bons resultados e pode ser realizado sem a geração de qualquer resíduo e não envolve qualquer situação de periculosidade.

É importante deixar os cubos de gelo em contato com água a 0 °C para se conhecer corretamente a temperatura do sólido. A colocação do copo de poliestireno expandido no interior de um outro reservatório de ISOPOR® melhora o isolamento. A agitação mecânica pode e deve ser feita com um pequeno arame de metal revestido com plástico, como mostra a Figura 6.

Outra vez não podemos nos esquecer de que em nossos cálculos não foram consideradas as contribuições do copo, do sensor de temperatura e do agitador nos cálculos. Assim, o uso de uma maior massa de água e de gelo é recomendável, se melhores resultados são desejados.

Entender a entalpia de fusão da água implica em entendê-la submicroscopicamente: a energia absorvida pelas moléculas de água durante a transição da fase sólida à líquida, indica que a maior agitação das moléculas, isto é, o aumento da energia cinética, provoca o rompimento de muitas das ligações de hidrogênio estabelecidas durante a formação do sólido, desestruturando todo o cristal de gelo, conferindo-lhes maior mobilidade para formar um líquido fluido.

Da mesma forma, o valor positivo da entalpia de fusão pode ser entendido como o processo inverso do ocorrido no congelamento, apresentando o mesmo valor, mas com sinal contrário, indicando, liberação de energia, fato corriqueiro quando colocamos a água no congelador para produzirmos gelo.

2.2.8 Determinação da Entalpia de Mistura: etanol – água

2.2.8.1 Introdução

O etanol é conhecido desde a Antigüidade na fabricação de bebidas. As pessoas ingerem bebidas alcoólicas aceitas socialmente, às vezes, como um agente estimulante, mas, na verdade, elas atuam no córtex cerebral sobre controles inibidores. Fisiologicamente, como um anestésico geral, age como depressivo. Outro efeito fisiológico é o de interferir na produção de hormônios antidiuréticos, aumentando muito a excreção de água. Também age como vasodilatador, deixando a pele avermelhada e provocando sensação de calor.

O etanol é obtido por fermentação de carboidratos e, no Brasil, a partir da sacarose da cana-de-açúcar. Industrialmente pode ser obtido através do etileno.

O etanol mistura-se com a água em qualquer proporção, pois seu grupo – OH interage com a água, principalmente, por ligações de hidrogênio. As quantidades de álcool numa mistura com a água são geralmente expressas em porcentagem em volume, essa indicação de porcentagem se refere à quantidade de etanol presente na mistura. Em rótulos de álcool comum ou de bebidas alcoólicas, aparecem as concentrações de etanol na mistura em forma de °GL (Gay-Lussac), que se refere à porcentagem em volume de etanol na mistura e °NPM, que se refere à porcentagem em massa de etanol na mistura.

O sistema etanol – água consiste numa mistura de líquidos que pode ser considerada como uma solução real. As propriedades termodinâmicas das soluções reais podem ser expressas como grandezas em excesso, X^E , que corresponde à grandeza observada para a solução compara à idealidade (ATKINS e PAULA, 2002). Aqui, particularmente, será abordada a entalpia em excesso, H^E . Cabe ressaltar que este assunto não será abordado no ensino médio, mas somente a energia envolvida na mistura de etanol e água.

Nas soluções ideais, as interações intermoleculares, A-A e B-B, dos líquidos puros são praticamente iguais à dos líquidos, A-B, em solução. A mistura de etanol à água provoca um aumento de temperatura do sistema, uma diminuição da entalpia, constituindo-se num processo exotérmico, como o aumento de temperatura pode ser atribuído às interações intermoleculares, infere-se que as interações entre as moléculas em solução (soluto-solvente) são mais favorecidas que àquelas que envolvem os líquidos puros.

As interações entre as moléculas deste álcool, podem ser consideradas, majoritariamente, como ligações de hidrogênio e as interações presentes na água, são, também, predominantemente, ligações de hidrogênio. Quando as moléculas entram em contato, formam-se ligações de hidrogênio entre a parte fortemente polar da molécula de etanol, devido ao grupo, hidroxila, – OH, e as moléculas polares da água. A efetivação dessas interações, provoca o aquecimento que sentimos quando passamos álcool comum nas mãos e depois às lavamos com água ou no recipiente em que se efetuou a mistura.

Para álcoois com maior cadeia carbônica, a interação e, conseqüentemente, a solubilidade em água ficam diminuídas, pois a parte apolar da molécula de álcool começa a se sobrepor sobre a parte polar e, conseqüente, as interações por ligação de hidrogênio com a água ficam reduzidas. De modo geral, quando as moléculas de uma espécie têm a tendência de aglomerarem-se em lugar de dispersarem-se nas da outra espécie, os líquidos podem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis.

A escolha deste experimento deveu-se a algumas vantagens: o efeito térmico é notável, mesmo em temperatura ambiente; à temperatura ambiente as pressões de vapor da água e do etanol são pequenas; os componentes não são tóxicos; o equilíbrio térmico é rapidamente atingido (DELLACHERIE et. al., 1988); os reagentes são de fácil acesso e baixo custo.

A determinação foi realizada utilizando-se álcool etílico (etanol) comum comprado no comércio local, cuja porcentagem indicada era de 92,8 % (m/m). Utilizou-se água destilada que também pode ser facilmente encontrada em locais como postos de combustíveis e farmácias.

2.2.8.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental adotado foi o seguinte: a um certo volume conhecido de líquido, o de maior volume, contido no vaso calorimétrico de poliestireno, tem sua temperatura monitorada; um outro volume conhecido do outro líquido também de temperatura monitorada foi adicionado ao vaso calorimétrico representado na Figura 6, avaliando-se, então, a variação de temperatura, inicialmente medidas a cada 10 segundos e, após 2 minutos, a cada 30 segundos, até que se o equilíbrio térmico seja alcançado.

Os volumes dos líquidos foram variados entre 10 e 90 mL para cada líquido utilizados, sempre se considerando o volume calculado em 100 mL. Idealmente o que se faz é usar massas conhecidas, entretanto, como o objetivo do projeto é oferecer situações experimentais adequadas ao professor de química do ensino médio, optou-se por essa estratégia experimental.

As medidas da resistência elétrica do termistor foram realizadas em intervalos de 1 minuto. Para a solução inicialmente dentro do copo, cinco medidas de resistência foram realizadas. Em seguida o outro líquido foi adicionado e a resistência do termistor anotada a cada 30 s, por cerca de 10 min. Determinou-se a variação de temperatura por meio da escala de conversão numa planilha eletrônica para cada medida e o resultado na forma de entalpia de excesso (que não será sequer citada para o ensino médio).

2.2.8.3 Resultados e discussão

As determinações das energias envolvidas na mistura de diferentes volumes de etanol e água, apresentadas na Tabela 11, conjuntamente com valores de entalpia de excesso na mistura.

Para se calcular a variação de energia na mistura de água e etanol considerou-se o sistema de medida como adiabático o que, verdadeiramente, ele não o é e também a nossa velha conhecida, a primeira lei da termodinâmica. A entalpia total do processo de dissolução é, portanto, nula, de modo que:

$$\Delta_{total}H = \Delta_{aq}H + \Delta_{int}H = 0 \quad (30)$$

Na qual, *aq*, significa aquecimento e *int* significa interação. Dessa forma:

$$\Delta_{aq}H = - \Delta_{int}H \quad (31)$$

mas como:

$$\Delta_{aq}H = C_{total} \times \Delta T \quad (32)$$

na qual, ΔT , é a variação de temperatura e, C_{total} , é a capacidade calorífica do sistema. Neste caso, consideraram-se apenas as capacidades caloríficas da água e do álcool, separadamente e a da mistura como sendo:

$$C_{total} = m_{EtOH} c_{EtOH} + m_{\text{água}} c_{\text{água}} \quad (33)$$

na qual, c , é a capacidade calorífica específica de cada uma das substâncias (na temperatura ambiente, estes valores são: 4,184 e 2,42 J g⁻¹ K⁻¹ para água e etanol, respectivamente); m é a massa de cada componente, considerando as densidades da água e do etanol, respectivamente, como sendo 1,0 g cm⁻³ e 0,80 g cm⁻³.

A entalpia de excesso, H^E , expressa em kJ mol^{-1} , é calculada dividindo-se a variação de entalpia na mistura, $\Delta_{int}H$, obtida pela quantidade de matéria total da mistura.

Os valores obtidos para as variações de temperatura, Δt , entalpias de misturas, $\Delta_{int}H$, e entalpias de excesso, H^E , são apresentados na Tabela 11. Os valores de H^E são expressos no gráfico 1 em função da fração em mol de etanol, considerando-se a indicação no frasco de 92,8% em massa de etanol e no gráfico 2 os valores de entalpias de misturas em função do volume de etanol.

Tabela 11: Entalpia de excesso na formação da mistura etanol-água para várias composições, em temperatura e pressão-ambiente.

Volume etanol / volume de água (mL)	ΔT	$\Delta_{int}H / \text{kJ}$	X_{EtOH}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	$H^E / \text{kJ mol}^{-1}$
10/90	2,85	1,22	0,03126	0,96874	- 0,24 ± 0,02
20/80	5,21	1,92	0,06770	0,93230	- 0,40 ± 0,02
30/70	7,80	2,66	0,11717	0,88283	- 0,61 ± 0,02
40/60	7,93	2,55	0,16224	0,83776	- 0,64 ± 0,01
50/50	7,01	2,11	0,22510	0,77490	- 0,59 ± 0,01
60/40	6,42	1,77	0,30350	0,69650	- 0,56 ± 0,02
70/30	4,85	1,22	0,40399	0,59601	- 0,44 ± 0,01
80/20	3,15	0,71	0,53746	0,46254	- 0,30 ± 0,01
90/10	1,5	0,30	0,72333	0,27667	- 0,15 ± 0,01

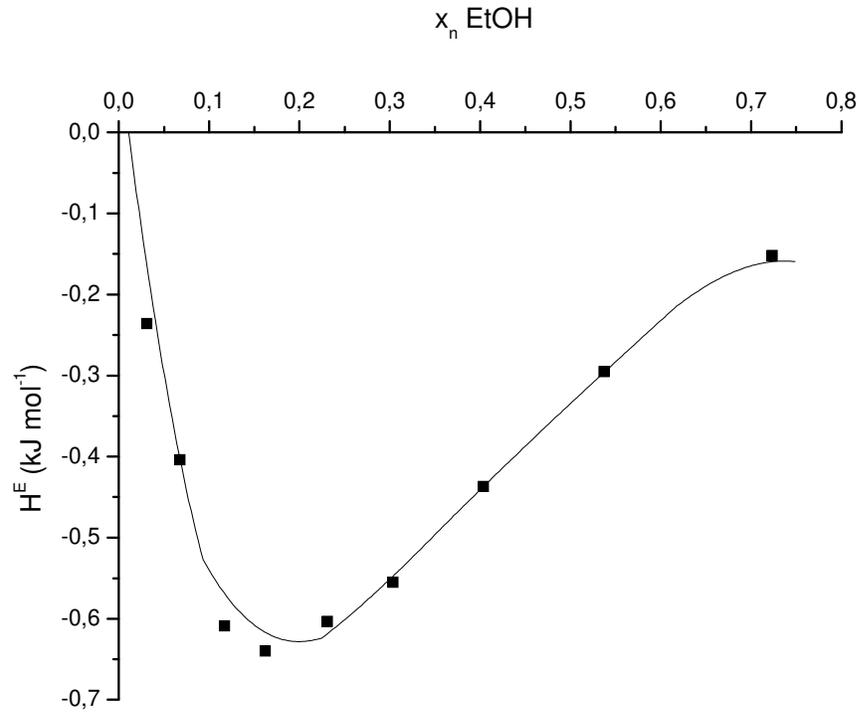


Gráfico 1 – Entalpia de excesso, H^E , em função da quantidade de matéria de etanol, x_n .

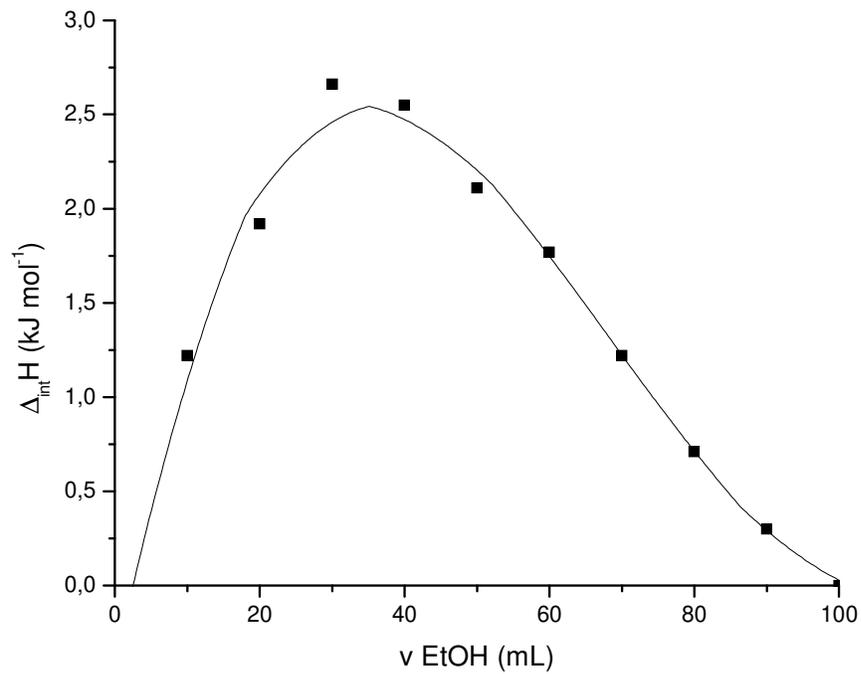


Gráfico 2 – Entalpias de misturas, $\Delta_{int}H$, em função do volume de etanol, v .

Somente na dissertação é que estão sendo mostrados os valores de entalpia em excesso na mistura de etanol e água. Para o ensino médio o importante são os valores de energia na interação e as variações de temperatura a serem observadas.

É importante deixar claro que não foi usado álcool puro nas medidas, o que é difícil de se ter em condições ordinárias de sala de aula e que deixa uma certa preocupação em relação ao que se está estudando. Nesse aspecto é importante a intervenção do professor, esclarecendo esse ponto ou abrindo à discussão, mas o professor deve enfatizar que o aspecto mais importante é a avaliação da interação que ocorre entre essas duas substâncias. De uma forma resumida, os resultados de entalpia em excesso devem se encontrar ligeiramente deslocados para a direita e para valores mais baixos.

Um aspecto que pode e também ser explorado nesse experimento é a contração de volume da solução final em relação à soma dos volumes dos líquidos separados. No entanto, o professor deve evitar falar em grandezas de excesso, quer seja a entalpia quer seja o volume, mas deve ressaltar a diferença de energia entre as ligações intermoleculares que se rompem e que se estabelecem no sistema.

Esse experimento caracteriza e quantifica um processo exotérmico e permite novo entendimento sobre uma mistura de líquidos comuns ou de fatos a eles associados, como molhar a mão com álcool comum e depois lavá-la, sentindo a temperatura aumentar.

Salienta-se que a explicação num nível submicroscópico demanda recorrer ao entendimento de que interações estabelecidas entre as moléculas envolvidas, em especial, às novas interações de hidrogênio estabelecidas entre as moléculas polares de água e o grupamento hidroxila da molécula de álcool, ocasionam a liberação de energia e superam em intensidade àquelas estabelecidas anteriormente entre as moléculas de água (água-água) e entre as moléculas de álcool (álcool-álcool), razão pela qual provocam contração do volume final, que não corresponde à soma dos volumes dos líquidos separadamente.

2.2.9 Determinação da entalpia de dissolução da uréia na água

2.2.9.1 Introdução

As soluções constituem importantes misturas presentes em nossas vidas. As soluções líquidas, em especial as soluções aquosas como a água do mar ou outras como o plasma sanguíneo são partes desse grupo.

A uréia é o principal componente orgânico da urina humana, o produto final da quebra de cadeias de aminoácidos que constituem as proteínas. Um ser humano adulto excreta cerca de 25 miligramas de uréia por dia. O cheiro característico em banheiros públicos mal lavados é devido à decomposição da uréia por bactérias que a converte em amônia.

Para compreender a formação de uma solução temos que investigar o nível submicroscópico e é lá que a Química se embrenha, imaginando um mundo sem paralelo no nosso mundo visível. Imagine que um cristal de uréia é jogado na água. Imediatamente, na superfície do cristal, moléculas de água colidem contra as moléculas de uréia e a atração mútua faz com que interajam, predominantemente, por meio de ligações de hidrogênio. Essa interação supera àquela existente entre as moléculas de uréia no cristal, mas ocorre à custa de energia térmica, isto é, absorve energia térmica do ambiente para que essa separação possa ocorrer. Assim, o saldo energético em relação ao sistema é positivo, visto que a energia associada à ruptura das ligações entre as moléculas de uréia e de água é maior que a liberada na formação dessas novas interações água-uréia. Agitar a solução faz com que mais moléculas de água livres atinjam a superfície do cristal, favorecendo a formação de novas interações e acelera o processo de dissolução.³

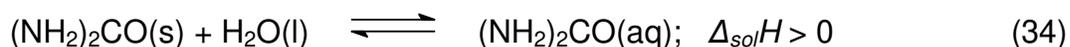
Este experimento demonstra o efeito energético da dissolução em água de uma substância largamente utilizada em adubação, em um processo menos comum quando

³ Aqui não se considera a contribuição entrópica.

se além à energia térmica envolvida, sendo um processo que absorve energia, endotérmico.

A dissolução de uma substância sempre é acompanhada por uma variação energética, com diminuição da energia livre (ATKINS e PAULA, 2002), ΔG , mas a quantificação dessa dissolução só é possível se analisarmos termodinamicamente, as contribuições entálpicas e entrópicas; porém, aqui, será somente analisado o efeito entálpico da dissolução. Energia livre é um assunto que passa longe do ensino médio.

A entalpia associada à dissolução da uréia, um composto molecular e, portanto, não formado por íons, pode ser entendida como um processo que ocorre solvatação das moléculas de uréia pela água, que interage com a uréia por ligações de hidrogênio. Como a soma das energias requeridas para a ruptura das ligações do cristal molecular da uréia e para a separação das moléculas de água é maior que a energia liberada na formação das interações entre as moléculas do soluto e do solvente, o processo, como um todo, ocorre com absorção de energia, retirando-a da vizinhança, resfriando todo o conjunto. Outra vez vale aqui lembrar que o resfriamento a que se refere a frase anterior, ocorre com tudo que permeia o sistema, principalmente as substâncias envolvidas no processo. Dessa forma a solução se resfria como um reflexo dessa absorção de energia. A equação 34 representa tal dissolução:



O sinal positivo da variação de entalpia indica absorção de energia.

A entalpia de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$, refere-se à entalpia associada à dissolução de um mol de uma dada substância em determinado solvente. Admitindo-se a pressão constante, a energia térmica transferida pelo sistema à vizinhança, processo exotérmico, ou do contrário, processo endotérmico, pode ser medida.

A variação da temperatura é proporcional à energia transferida e à constante de proporcionalidade, chamada de capacidade calorífica do calorímetro.

Assume-se para o ensino médio que a constante, C , pode ser substituída pelo produto da massa das substâncias envolvidas, aqui, água e uréia, m , pela capacidade

calorífica específica da água somente, c . Os valores assim determinados resultam numa aproximação do esperado. Essa transposição tem caráter didático.

A energia associada ao processo que ocorre à pressão constante pode ser entendida como variação de entalpia, ΔH . Considerando essa variação por mol de soluto, determina-se a entalpia molar de dissolução da uréia em água, conforme equação 35.

$$\Delta_{sol}H = \frac{\Delta H}{n} \quad (35)$$

na qual: n é a quantidade de matéria, em mols, de uréia utilizada e, ΔH , a variação de entalpia.

É importante ressaltar que a quantidade de energia térmica absorvida depende da concentração final da solução. Nesse caso, indica que essa energia determinada para concentração final da solução em 1 mol L^{-1} (LIBERKO e TERRY, 2001).

No sistema proposto aqui, outra vez usa-se a primeira lei da termodinâmica e o método de cálculo é o mesmo utilizado no experimento de mistura água-etanol. Nesse caso específico, é preciso conhecer a capacidade calorífica específica da solução uréia-água, o que foi determinado utilizando-se o sistema calorimétrico Thermometric - 2225. Trata-se de um procedimento padrão, onde uma massa conhecida de solução, na concentração desejada recebe certa quantidade de energia e sua variação de temperatura é avaliada. O processo é similar ao realizado para a determinação do calor específico da água, e pode ser realizado daquela maneira se o professor assim o desejar.

2.2.9.2 Procedimento Experimental

Nessa determinação foi utilizada uma amostra de uréia adquirida no comércio local usada em adubação. Uma massa conhecida de uréia foi adicionada à água até a completa dissolução, em quantidade suficiente para formar uma solução de concentração igual a 1 mol L^{-1} .

As determinações foram feitas no sistema proposto representado na Figura 6 e também em dois calorímetros, no de ensino utilizado nas aulas no Instituto de Química dessa universidade e no calorímetro científico de solução – reação (Thermometric – 2225).

2.2.9.3 Resultados e discussão

Nessa determinação foi comprada a uréia no comércio local e utilizada tal qual. Uma massa conhecida de uréia foi adicionada à água observando-se a dissolução completa. Os resultados obtidos dessas determinações (média de 10) e o valor de referência Keller (apud PICKERING, 1987, p. 723) são apresentados na Tabela 12, sendo que foram realizadas no sistema proposto e também nos dois calorímetros.

Tabela 12: Entalpia de dissolução da uréia em água

	$\Delta_{sol}H / \text{kJ mol}^{-1(1)}$	$\Delta_{sol}H / \text{kJ mol}^{-1(2)}$
Sistema proposto	$14,7 \pm 0,4$	14,0
Calorímetro (ensino)	$16,5 \pm 0,4$	14,0
Calorímetro (LKB 2225)	$14,70 \pm 0,29$	14,0

⁽¹⁾ Valor médio calculado com desvio padrão.

⁽²⁾ Keller, R. Basic Tables in Chemistry; New York: Mac-Graw Hill; 1967.

Os resultados obtidos no sistema proposto são muito próximos aos da literatura e são coincidentes aos obtidos no calorímetro de pesquisa (Thermometric – 2225). Outra vez, o calorímetro utilizado na graduação do IQ mostrou um resultado superior aos outros dois experimentais e também acima do esperado, reafirmando a possibilidade de algum erro sistemático associado.

Os desvios médios percentuais, assim como os erros percentuais, apresentados pelo sistema proposto encorajam enormemente seu uso.

O experimento não gera qualquer resíduo problemático, podendo ser dispensado junto à árvores ou jardim ou, se for desejável, pode se recuperar a uréia deixando a água evaporar por exposição da solução ao sol.

O experimento simples permite que se tenha contato com um fenômeno de dissolução com um efeito térmico apreciável e como teste anterior, os alunos podem colocar um pouco de uréia dentro de um copo contendo água, sentindo que o recipiente se resfria, observando, com o tempo, que o copo fica embaçado pela condensação do vapor d'água da atmosfera. Esse experimento se contrasta ao anterior em relação à transferência de energia térmica envolvida.

2.2.10 Determinação da entalpia da reação entre permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio.

2.2.10.1 Introdução

Reações de oxidação e redução estão presentes em nosso cotidiano e a mais representativa delas é, sem dúvida, a oxidação do ferro pelo oxigênio em presença de água, cujo produto é denominado ferrugem.

Em reações de oxidação e redução se admite a transferência de elétrons entre as espécies químicas, mesmo que haja outros eventos como transferência de átomos ou íons. Oxidação é a remoção de elétrons de uma espécie, enquanto que a redução é a adição de elétrons a uma espécie química (ATKINS e PAULA, 2002).

A decomposição da água oxigenada pelo permanganato de potássio representa uma dessas reações.

A água oxigenada é, quimicamente, uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$, de concentrações variadas e é muito utilizada pelas pessoas que a usam como cosmético na descoloração dos cabelos ou de pêlos, processo pelo qual as ligações duplas no monômero de tirosina que polimeriza-se em melanina, são destruídas, depositando um átomo de oxigênio num anel de três membros com outros dois carbonos, denominado *epóxido*, rompendo essa seqüência de duplas, a cor desaparece.

O átomo adicional de oxigênio pouco altera as propriedades físicas em relação à água, mas altera profundamente suas propriedades químicas. É um poderoso oxidante de compostos orgânicos e participa da poluição atmosférica no *smog* fotoquímico, pois seus fragmentos como HO_2 e HO , convertem moléculas combustíveis não-queimados em agentes lacrimogênicos como o PAN: nitrato de peroxiacetila. O PAN também é responsável pelos danos que o *smog* causa à vegetação, que devido ao seu alto teor de oxigênio produz a oxidação de toda matéria orgânica com a qual entre em contato.

As soluções de permanganato de potássio são muito utilizadas como anti-sépticos, constituindo-se num poderoso oxidante, pela ação do íon permanganato,

MnO_4^- (aq); como agente oxidante em soluções ácidas, são usadas para oxidar compostos orgânicos e como desinfetante leve. A origem de sua ampla utilização não está somente na sua tendência termodinâmica para oxidar outras espécies, mas também por sua habilidade em reagir por mecanismos variados; dessa forma, encontra caminhos de energia de ativação mais baixa e age rapidamente. O contato de uma solução ácida de permanganato de potássio com uma solução de peróxido de hidrogênio produz uma reação vigorosa, com a formação de bolhas de oxigênio molecular, pela oxidação do peróxido.

Cabe ressaltar que a ação oxidante, como qualquer outra propriedade química, é relativa, pois depende sempre do contato entre as espécies e há processos em que a água oxigenada pode atuar como redutora, por exemplo, na reação aqui estudada, de sua decomposição pelo permanganato de potássio.

No estudo da reação de decomposição da água oxigenada pelo permanganato de potássio levaram-se em consideração alguns aspectos, como a pureza dos reagentes e suas disponibilidades. A entalpia, assim determinada, assume um alto grau de confiança dado pela pureza, fator determinante na escolha de uma reação quantitativa.

A entalpia de reação, $\Delta_r H$, é expressa em termos da variação de entalpia por mol de substância. Adotadas as condições-padrão, exprime-se a entalpia padrão de reação, $\Delta_r H^\theta$.

É comum particulariza-se as entalpias de reação como, por exemplo, entalpia padrão de combustão, $\Delta_c H^\theta$, como sendo a variação de entalpia associada à queima de 1 mol do combustível em condições-padrão. Na combustão de um composto orgânico, o carbono forma dióxido de carbono, o hidrogênio forma água líquida, e qualquer nitrogênio presente é liberado como $\text{N}_2(\text{g})$, a menos que se especifiquem os óxidos (ATKINS e JONES, 2001).

2.2.10.2 Procedimento Experimental

No estudo da reação de óxido-redução entre permanganato de potássio e água oxigenada, utilizaram-se ambos os reagentes adquiridos no comércio local. O peróxido de hidrogênio apresentava-se em concentração de 3 % em volume e o permanganato de potássio, apresentava-se em pequenos comprimidos de 100 mg. Esses reagentes foram utilizados tal qual, mas foram checados por técnicas analíticas e calorimétricas adequadas.

A quantidade de permanganato por comprimido foi determinada através da reação de sua solução aquosa com oxalato de sódio – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ (BACCAN, 1995). A água oxigenada foi usada tal qual, pois esteve sempre presente em excesso.

Relacionando-se no ponto de equivalência as quantidades de matéria do oxalato de sódio com a de permanganato de potássio, determina-se a massa desse último, pela relação com sua massa molar.

Este experimento também foi realizado no calorímetro de ensino do IQ, além do dispositivo aqui desenvolvido. Pelo fato de desprender muito gás, a reação não pode ser estudada no calorímetro de pesquisa, já que o mesmo é pouco aberto ao ambiente. Entretanto, nesse calorímetro foi determinada a capacidade calorífica específica da solução acidificada de água oxigenada, para que no cálculo da entalpia da reação não fosse utilizada simplesmente a capacidade calorífica específica da água. Também foi determinada a densidade da solução de água oxigenada acidificada, com o uso de um picnômetro.

Em ambos os instrumentos o procedimento experimental foi basicamente o mesmo: a 50 mL de solução de peróxido de hidrogênio (água oxigenada) acidificada com 2 mL de solução de ácido sulfúrico (2 mol L^{-1}) foram adicionadas massas conhecidas de permanganato de potássio, medindo-se a variação de entalpia provocada pela reação. Para a reação realizada no sistema proposto, as massas de permanganato variaram entre 400 (4 comprimidos) e 1000 mg (10 comprimidos). No calorímetro de ensino a massa utilizada foi a de um comprimido, aproximadamente 100

mg (massa média = (106 ± 2) mg) e uma solução de água oxigenada (reagente analítico).

Houve também a tentativa do estudo da reação entre o permanganato de potássio e o etanol. O método consistiu em dissolver numa certa quantidade de água acidificada com ácido sulfúrico 1 (um) comprimido de permanganato de potássio. Registrou-se a variação de temperatura até a completa dissolução. Após adicionou-se certo volume de etanol e novamente monitorou-se a variação de temperatura. A reação foi catalisada com molibdato de amônio sólido – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.

2.2.10.3 Resultados e discussão

A quantidade de permanganato de potássio em cada comprimido foi determinada por titulação com oxalato de potássio. A reação pode ser escrita sob a forma:



e, considerando-se a relação em quantidade de matéria (n):

$$n \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{5}{2} n \text{MnO}_4^-, \quad (37)$$

Obteve-se a porcentagem média em massa de permanganato de potássio por comprimido de: $98,67 \pm 0,29\%$.

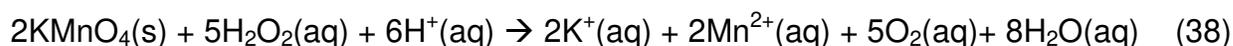
As entalpias padrão de formação (H_f^θ) das espécies químicas envolvidas são apresentadas na Tabela 13 e foram utilizadas, sem correções para a idealidade, para se calcular a variação de entalpia da reação.

Tabela 13: Entalpias-padrão de formação, (H_f^θ) para as espécies envolvidas na reação entre permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio

Substância	Estado físico	$H_f^\theta / \text{kJ mol}^{-1} *$
KMnO ₄	Sólido	- 813
H ₂ O ₂	Aquoso	-191
H ⁺	Aquoso	0
K ⁺	Aquoso	- 251
Mn ²⁺	Aquoso	- 221
O ₂	Gasoso	0
H ₂ O	Aquoso	- 286

* WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

O procedimento de cálculo da variação de entalpia da reação, $\Delta_r H$,



é feito da mesma forma que para a mistura água-etanol ou dissolução da uréia.

Os resultados obtidos com o sistema proposto (média de 10 determinações) estão na Tabela 14.

Tabela 14: Entalpia da reação permanganato de potássio – água oxigenada com o sistema proposto

Massa KMnO_4 /g	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1} \text{KMnO}_4^{(1)}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1} \text{KMnO}_4^{(2)}$
0,8	329 ± 23	– 325
1,0	325 ± 25	– 325

⁽¹⁾ Valor médio calculado ± desvio padrão.

⁽²⁾ Valor calculado a partir dos valores constantes em: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Já os resultados obtidos com o calorímetro de ensino são representados na Tabela 15.

Tabela 15: Entalpia da reação entre permanganato de potássio e água oxigenada obtida no calorímetro do ensino

Origem	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1} \text{KMnO}_4^{(1)}$	$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1} \text{KMnO}_4^{(2)}$
Analítico	390 ± 15	– 325
Comercial	369 ± 18	– 325

⁽¹⁾ Valor médio calculado ± desvio padrão.

⁽²⁾ Valor calculado a partir dos valores constantes em: The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os resultados obtidos estão de acordo com o calculado, no entanto, são necessários 8 comprimidos de permanganato e 50 mL de água oxigenada acidificada

para se ter um resultado confiável. Na reação, os comprimidos devem ser usados tal qual se apresentam, e não devem ser triturados. A trituração pode levar a perdas na transferência do sólido para o copo de reação e o processo pode ser muito rápido, levando à formação de larga quantidade de oxigênio e formação de bolhas que podem levar reagentes para fora do copo de reação.

Para o cálculo experimental da entalpia da reação foram consideradas, por determinação experimental, a densidade da mistura (água oxigenada acidificada) de valor igual a $1,075 \text{ g cm}^{-3}$ e o de sua capacidade calorífica específica, determinada no calorímetro de solução reação (Thermometric – 2225) igual a $3,78 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

O valor dessa entalpia pode ser calculado com o auxílio da equação 35, ressalvadas as observações anteriores.

Os resultados obtidos no calorímetro da graduação estão bem acima do esperado, o que pode indicar que algum dado do calorímetro de ensino, relativo à calibração elétrica não esteja bom.

Para a reação entre uma solução acidificada de permanganato de potássio e etanol, catalisada com molibdato de amônio, em concentrações acima de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de etanol, a reação não é estequiométrica, aparentemente porque ocorrem reações laterais competindo (SHARP, 1961).

A determinação experimental proposta possibilita uma novidade ao quantificar um fenômeno químico, fato raro, senão ausente, nos livros dedicados ao ensino de Termoquímica no ensino médio. E mais, os valores que sejam associados a uma reação química em meio aquoso, devem ser considerados como muito cuidadosamente, pois, nem sempre, podemos considerar os valores de propriedades, nesse caso, a capacidade calorífica somente como sendo somente a da água, sob pena dessa quantificação não corresponder à realidade da solução.

3 CONCLUSÕES GERAIS

A grande vantagem do dispositivo desenvolvido é a melhoria na sensibilidade da leitura de temperatura, oferecendo, ainda, a vantagem de leitura à distância em relação aos termômetros.

É uma instrumentação simples, de fácil utilização e o baixo custo, além de sua robustez.

Os diversos resultados apresentam-se dentro do esperado pela literatura e conferem bastante confiabilidade ao dispositivo desenvolvido e permitem ao professor uma análise crítica dos possíveis valores a serem obtidos pelos alunos, assim como os erros, incertezas e aproximações necessárias.

Os experimentos abordam todos os aspectos fundamentais que envolvem a lei zero e a primeira lei da termodinâmica, embora esses princípios não sejam citados explicitamente, além de permitirem uma nova forma de abordagem para a Termoquímica no ensino médio que, tradicionalmente é apresentada com abordagens que enfatizam o cálculo matemático, o uso de definições, fórmulas, e equações, sem evidenciar o caráter experimental dessa área do conhecimento. Isso leva o aluno a não perceber a importância dessa área do conhecimento, nas situações do cotidiano e nos fenômenos naturais, como o controle da temperatura terrestre, os mecanismos de obtenção e controle de energia envolvida na manutenção da vida. A apresentação da lei zero da termodinâmica (troca de energia entre corpos) ensinada na disciplina de física, associada à apresentação da primeira lei da termodinâmica, em um mesmo “pacote”, pensamos, deverá permitir uma conexão melhor entre o cotidiano do aluno e essa área da ciência Química.

Também a utilização da experimentação no texto apropriado pode ser uma boa forma de mostrar que a Química não é uma ciência hermética e dissociada do cotidiano, baseada em códigos intransponíveis para os iniciantes no seu aprendizado, e que também exige curiosidade e habilidades, por vezes, encobertas na forma tradicional como é apresentada.

Os diversos resultados obtidos comprovam que o objetivo principal do trabalho foi plenamente atingido, possibilitando ao aluno e ao professor tratar das quantidades que se referem à energia térmica dos processos apresentados em materiais didáticos, quase sempre de forma abrupta e sem precedente experimental, de uma outra forma, tendo por base o trabalho experimental conferindo um sentido menos vazio, promovendo o desenvolvimento de novas habilidades e, talvez, ainda, novas explicações para os fenômenos e fatos à sua volta, bem como outra postura diante de novas situações, movendo-os de curiosidade ingênua em direção a uma curiosidade crítica.

Fica aqui o desejo de que esse trabalho possa servir de estímulo aos professores do ensino médio das redes oficial e particular de ensino de todo o país, conduzindo suas aulas de uma forma menos tradicional, mais alternativa com o uso de atividades experimentais que podem despertar a curiosidade nos alunos e que possam, quem sabe, levá-los a uma nova concepção da Química como algo reprodutível, parte da Ciência, construção da mente humana, com todos os seus condicionantes, num esforço do homem para compreender e mudar a realidade, mudando nosso modo de vida.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBROGI, Angélica et al. **Unidades Modulares de Química**. São Paulo: Hamburg-CECISP, 1987.

ATKINS, Peter Willian. O Fascínio da água. In: BROCKMAN, J. & MATSON, K. (Orgs.) **As coisas são assim – pequeno repertório científico do mundo que nos cerca**. São Paulo: Cia. das Letras, 1997.

ATKINS, Peter Willian; JONES, Loretta. **Chemistry: Molecules, Matter and Changes**. New York: W.H. Freeman and Co, 1997.

_____. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 2. ed. Tradução Ignez Caracelli et al. Porto Alegre: Editora Bookman, 2001. 914 p. Título Original: Chemical principles: the quest for insight.

ATKINS, Peter Willian; PAULA, Julio de. **Físico-Química**. 7. ed. LTC Editora: Rio de Janeiro, 2002.

BACCAN, N. et al. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. 2. ed. Campinas: Editora da Unicamp. 1995.

BAL, Satish; DESHPANDE, S. D. Specific heat of soybean. **Journal of Food Process Engineering**, v. 22, p. 469-477, 1999.

BACHELARD, G. **A formação do espírito científico: contribuição para uma psicanálise do conhecimento**. Trad. Estela dos Santos Abreu. Rio de Janeiro: Contraponto, 1996.

BARROW, Gordon M. Thermodynamics Should Be Built on Energy – Not on Heat and Work. **Journal of Chemical Education**, v 65, n. 2, p. 122-125, 1988.

BELTRAN, Nelson et al. **Química: Ensino Médio**. 3ª Série. Brasília: CIB – Cisbrasil, 2006.

BENABOU, Joseph Elias; RAMANOSKI, Marcelo. 1. ed. **Química**. São Paulo: Editora atual, 2003.

BIANCHI, José Carlos de Azambuja et al. **Universo da Química**. 1. ed. São Paulo: FTD, 2005.

BRADLEY, J. D, et al. Hands-On Practical Chemistry for All – Why and How? **Journal of Chemical Education**, v. 75, n. 11, p. 1406-1409, 1998.

BRASIL. 1996. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as Diretrizes e Bases da Educação Nacional. **Diário Oficial da União**. Brasília, nº 248, 23/12/1996.

BRASIL. Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e Tecnológica. **Parâmetros curriculares nacionais: ensino médio**. Brasília: MEC, 1999.

BRASIL. Ministério da Educação, Secretaria de Educação Média e Tecnológica. **PCN+ Ensino Médio: Orientações Educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais**. Brasília: MEC, 2002.

BRASIL. Portaria 366, 31 de janeiro 2006. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, DF. Disponível em: <http://portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/port366_pnlem.pdf>. Acesso em: 11 dez. 2007.

CÁRDENAS, Marta; RAGOUT DE LOZANO, Silvia, S. Explicaciones de Procesos Termodinámicos a Partir del Modelo Corpuscular: Una Propuesta Didáctica. **Enseñanza de las ciencias**, v.14, n. 3, p. 343-349, 1996.

CARLO, Dawn Del et al. High School Students' Perceptions of Their Laboratory Classroom and the Copying of Laboratory Work. **Journal of Chemical Education**, v. 83, n. 9, p. 1362-1367, 2006.

CAMPOS, Reinaldo Calixto de; SILVA Reinaldo Carvalho. Funções da Química Inorgânica... Funcionam? **Química Nova na Escola**, n. 9, p. 18-22, 1999.

CARVALHO, Geraldo Camargo et al. **Química: ensino médio (livro-texto)**. Sistema Anglo de Ensino. Gráfica e Editora Anglo: São Paulo, 2004.

CHAGAS, Aécio Pereira. **A história e a química do fogo**. Campinas: Editora Átomo e Alínea, 2006.

CHAGAS, Aécio Pereira. O Que se Mede Num Calorímetro? (Um Exercício da Primeira Lei da Termodinâmica). **Química Nova**, v. 15, n. 1, p. 90-94, 1992.

CINDRA, José Lourenço; TEIXEIRA, Odete Pacubi Baiarl. Discussão Conceitual Para o Equilíbrio Térmico. **Revista Brasileira do Ensino de Física**, v. 21, p. 176-183, 2004.

COOPER, Melanie M; KERNS, Timothy S. Changing the Laboratory: Effects of a Laboratory Course on Students' Attitudes and Perceptions. **Journal of Chemical Education**. v. 83, n. 9, p. 1356-1360, 2006.

COVRE, Geraldo José. **Química Total**. São Paulo: FTD Editora, 2001.

DANIELS, F. **Experimental Physical Chemistry**. 7th Ed. NY: Mc Graw-Hill, 1970.

DELLACHERIE, J. et. al. Enthalpy of Mixing of Water and Ethanol. **Education in Chemistry**, july, p. 121-124, 1988.

DOMÉNECH, Josep Lluís et al. Teaching of Energy Issues: A Debate Proposal for a Global Reorientation. **Science and Education**, v.16, p. 43-64, 2007.

FELTRE, Ricardo. **Química**. São Paulo: Editora Moderna, v. 2, 1992.

_____. **Química**. 6. ed. São Paulo: Editora Moderna, v.2, 2004.

GEPEQ. **Interações e Transformações**: Química para o 2º Grau. São Paulo: Edusp, 1993.

GIORDAN, Marcelo. O Papel da Experimentação no Ensino de Ciências. **Química Nova da Escola**, n. 10, p. 43-49, 1999.

GISLASON, Eric A.; CRAIG, Norman C. Cementing the Foundations of Thermodynamics: Comparison of System-Based and Surroundings-Based Definitions of Work and Heat. **Journal of Chemical Thermodynamics**. v. 37, p. 954-966, 2005.

GONÇALVES, Fábio Peres; MARQUES, Carlos Alberto. Contribuições Pedagógicas e Epistemológicas em Textos de Experimentação no Ensino de Química. **Investigação em Ensino de Ciências**, v. 11, n. 2, p. 5, 2006.

LOPES, Alice R. C. Livros didáticos: Obstáculos ao Aprendizado da Ciência Química. **Química Nova**, v. 15, n. 3, p. 254-261, 1992.

HODSON, Derek. Hacia un Enfoque Más Crítico del Trabajo de Laboratorio. **Enseñanza de las Ciencias**, v. 12, n. 3, p. 299-313, 1994.

_____. Is This Really What Scientists Do? Seeking a More Authentic Science in and Beyond The School Laboratory. In: Wellington, J. (Ed.). **Practical Work in School Science: Which Way Now?** Londres: Routledge, p. 93-108, 1998.

GUADAGNINI, Paulo H; BARLETTE, Vânia E. Um termômetro eletrônico de leitura direta com termistor. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 27, p. 369-375, 2005.

HARWOOD, H. J; GEYER, R. P. **Biology Data Book**. Federation of American Societies for Experimental Biology. Washington, DC, 1964.

ISRAELACHVILI, J. N. **Intermolecular and surface forces**. San Diego: Academic Press Inc, 1985.

JONES, R. T. Thermodynamics and its applications: an overview. **Proceedings of Colloquium on Ferrous Pyrometallurgy, SAIMM**. Mintek, Randburg, 1997.

KEMP, H. R. The Concept of Energy without Heat and Work. Northern Ireland: **Physics Education**. v. 19, n.5, p. 234-240, 1984.

LIBERKO, Charles A; TERRY, Stephanie. A Simplified Method for Measuring The Entropy Change of Urea Dissolution. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 8, 2001.

LÔBO, Soraia Freaza. O ensino de química e a formação do educador químico, sob o olhar bachelardiano. **Ciência & Educação**, Bauru, v. 14, n. 1, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-73132008000100006&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em: 19 Mar 2008.

LUFTI, Mansur. Consumo e Educação em Química. **Educação e Sociedade**: São Paulo, n. 2, 1985.

MANAHAN, S.E. **Environmental Chemistry**. 2nd Ed. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, p. 461-493, 2001.

MORTIMER, E. F; MACHADO, A. H. **Química**. 1. ed. São Paulo: Editora Scipione, 2003.

MORTIMER, Eduardo Fleury et al. A proposta curricular de química do Estado de Minas Gerais: fundamentos e pressupostos. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 2, 2000 . Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422000000200022&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 19 Jun 2007.

NGEH L, Lawrence N. et al. Simple Heat Flow Measurements. **Journal of Chemical Education**. v. 71, n. 9, p. 793-795, 1994.

OLIVEIRA, Wallace A. de. O Uso de Termistores na Instrumentação Química. **Química Nova**, out., p. 5-8, 1978.

OLIVEIRA, Renato José de; SANTOS, Joana Mara. A Energia e a Química. **Química Nova na Escola**, n. 8, p. 19-22, 1998.

PERUZZO, Francisco Miragaia; CANTO, Eduardo Leite do. **Química na abordagem do cotidiano**. 3. ed. São Paulo: Editora Moderna, v. 2, 2003.

_____. **Química**. Série Uno Modular. São Paulo: Editora Moderna, 2004.

PICKERING, Miles. The Entropy of Dissolution of Urea. **Journal of Chemical Education**, v. 64, n. 8, 1987.

REIS, Martha. **Interatividade Química**: cidadania, participação e transformação. São Paulo: FTD Editora, 2003.

RICCI, Robert W; DITZLER, Mauri A. A Laboratory-Centered Approach to Teaching General Chemistry. **Journal of Chemical Education**, v.68, n.3, p. 228-231, 1991.

ROCHA-FILHO, Romeu C; SILVA, Roberto Ribeiro da. Mol – Uma Nova Terminologia. **Química Nova na Escola**, n. 1, p.12-14,1995.

ROSA, M. I. P. O papel da experimentação química numa abordagem interacionista. In: IX ENCONTRO NACIONAL DE ENSINO DE QUÍMICA, 1998, Aracaju. **Caderno de Resumos e Anais do IX Eneq**, 1998.

SANTOS, W. L. P. et al. **Química & Sociedade**. São Paulo: Editora Nova Geração, 2006.

SARDELLA, Antonio. **Química**: Série Novo Ensino Médio. São Paulo: Editora Ática, 2004.

SCHNETZLER, R. P. Um Estudo Sobre o Tratamento do Conhecimento Químico em Livros Didáticos Brasileiros Dirigidos ao Ensino Secundário de Química de 1875 a 1978. **Química Nova na Escola**, p. 6-15, 1981.

SECRETARIA DE ESTADO DA EDUCAÇÃO. **Proposta curricular para o ensino de Química**. São Paulo: CENP, 1985.

_____. **Subsídios para implementação da proposta pedagógica de Química para o 2º grau**. São Paulo: SE/CENP/FUNBEC, v. 3, 1979.

_____. **Química**: 2º grau. São Paulo: SE/CENP, 1994.

_____. **Química e Biologia**: série prática pedagógica. São Paulo: SE/CENP, 1994.

SILVA, Eduardo Roberto da et al. **Química: transformações e energia**. São Paulo: Editora Ática, 2007.

SILVA, José Luis de Paula Barros. Por que Não Estudar Entalpia no Ensino Médio. **Química Nova na Escola**, n. 22, p. 22-25, 2005.

SILVA, Marcolina Aparecida Eugênio da; PITOMBO, Luiz Roberto de Moraes. Como os Alunos Entendem Queima e Combustão: Contribuições a Partir das Representações Sociais. **Química Nova na Escola**, v. 23, p. 23-26, 2006.

SELCO, Jodye I. Cooking Efficiencies of Pots and Pans. **Journal of Chemical Education**, v. 71, p. 1046, 1994.

SHARP, J. Quantitative aspects of the oxidation of aliphatic alcohols by potassium permanganate. **Analytica Chimica Acta**, v. 25, p. 139-145, 1961.

SHOEMAKER, D.P. et al. **Experiments in Physical Chemistry**. 7th Ed. NY: Mc Graw-Hill, 1981.

SIMONI, José de Alencar. **Projeto, construção e utilização de um calorímetro isotérmico de labirinto**. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

SIMONI, José de Alencar. A Entalpia de Sublimação do Dióxido de Carbono (Um Experimento Simples envolvendo Gelo-Seco). **Química Nova**, v.12, n. 4, 1989.

SIMONI, José de Alencar; JORGE, Renato A. Um Calorímetro Versátil e de Fácil Construção. **Química Nova**, v. 13, n. 2, p. 108, 1990.

USBERCO, João; SALVADOR, Edgard. **Química Essencial**. 1. ed. Editora Saraiva: São Paulo, 2001.

WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 11, 1982. supplement 2.

WANG, Tong; BRIGGS, Jenni L. Rheological and thermal properties of soybean oils with modified FA compositions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 8, p. 831-836, 2000.

WARE, S. A. **Secondary School Science in Developing Countries: Status and Issues**. Washington, DC: World Bank, 1992. PHREE/92/53.

5 APÊNDICE

5.1 Controle das variáveis envolvidas na determinação da capacidade calorífica específica da água

5.1.1 Introdução

Na determinação da capacidade calorífica da água, considerar o valor da capacidade calorífica do sistema, C , como sendo a capacidade calorífica específica, c , da água implica em delimitar as limitações dessas determinações, considerando todos os materiais presentes no ambiente e também o isolamento térmico desse ambiente em relação ao meio ambiente em que o processo se desenrola.

O valor da capacidade calorífica total do sistema é a soma das capacidades caloríficas dos componentes: água, aquecedor, garrafa plástica, termistor e seu invólucro, representados na equação 39:

$$C_{\text{total}} = C_{\text{água}} + C_{\text{aquecedor}} + C_{\text{garrafa}} + C_{\text{termistor}} \quad (39)$$

5.1.2 Procedimento Experimental

Para se avaliar a contribuição do recipiente plástico, utilizou-se o procedimento experimental descrito anteriormente nas medidas da capacidade calorífica específica da água, mas, agora, foram adicionados pedaços da garrafa plástica, inicialmente 25%, depois 50%, 75%, até que a massa toda da garrafa fosse considerada.

A contribuição do aquecedor foi obtida pela determinação de sua capacidade calorífica, mergulhando-o num recipiente contendo água em ebulição e, após, mergulhando-o em um recipiente com água à temperatura ambiente. A variação na temperatura da água em temperatura ambiente permite calcular a capacidade calorífica específica do aquecedor.

Também se avaliou a influência do ambiente, mantendo-se o sistema sem isolamento por poliestireno expandido e com esse isolamento.

5.1.3 Resultados e discussão

Os valores de tensão utilizados e os desvios percentuais monitorados são os seguintes, apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: tensões utilizadas e variações percentuais.

Tensão \pm desvio padrão / V	60,2 \pm 0,2	73,1 \pm 0,4	87,4 \pm 0,2	108,0 \pm 0,3	127,3 \pm 0,4
Variação percentual / %	1,3	1,5	1,0	0,9	1,2

Os resultados mostram que o desvio médio entre as medidas fica abaixo de 0,5% e as variações das tensões ficam abaixo de 1,5%, podendo ser desconsideradas nos cálculos da capacidade calorífica da água.

Para as diversas tensões utilizadas, com o sistema isolado por poliestireno expandido e não-isolado os resultados estão representados na Tabela 17.

Tabela 17: Capacidade calorífica da água em função da tensão elétrica e do isolamento por poliestireno expandido medidos com termômetro de divisão/°C.

Sistema	Tensão/V	Potência/W	$c \text{ exp.}/ \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(1)}$	$c \text{ lit.}/ \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$
Não-Isolado	60	74	$4,18 \pm 0,2$	4,184
	73	108	$4,25 \pm 0,2$	
	87	156	$4,25 \pm 0,1$	
	108	240	$4,26 \pm 0,1$	
	127	332	$4,31 \pm 0,2$	
Isolado	60	74	$4,22 \pm 0,2$	
	73	108	$4,24 \pm 0,2$	
	87	156	$4,29 \pm 0,1$	
	108	240	$4,31 \pm 0,2$	
	127	332	$4,37 \pm 0,1$	

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão

⁽²⁾ WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os valores de potência foram calculados em relação a uma resistência elétrica do aquecedor de 48,6 ohms.

Os resultados referem-se a uma massa de 1500 gramas de água e indicam que a variação da tensão promove uma pequena interferência no valor obtido para a capacidade calorífica da água, que aumentam em relação ao aceito com o aumento da tensão, provavelmente porque, cedendo-se mais energia, maior é a quantidade dissipada, provocando menor variação na temperatura da água. Por outro lado, o efeito de isolamento do poliestireno expandido também é pequeno e, em ambos, os resultados obtidos não ultrapassam um desvio percentual de 5 % em relação ao aceito na literatura.

Também foram efetuadas essas mesmas medidas com o uso do termistor e os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Capacidade calorífica da água em função da tensão elétrica e do isolamento por poliestireno expandido medidos com termistor.

Sistema	Tensão/V	Potência/W	$c \text{ exp.}/ \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1(1)}$	$c \text{ lit.}/ \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1(2)}$
Não-Isolado	60	74,1	$4,19 \pm 0,1$	4,184
	73	107,7	$4,20 \pm 0,2$	
	87	155,7	$4,26 \pm 0,2$	
	108	240	$4,27 \pm 0,2$	
	127	331,9	$4,28 \pm 0,1$	
Isolado	60	74,1	$4,21 \pm 0,2$	
	73	107,7	$4,21 \pm 0,2$	
	87	155,7	$4,22 \pm 0,1$	
	108	240	$4,22 \pm 0,1$	
	127	331,9	$4,24 \pm 0,2$	

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão

⁽²⁾ WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os resultados confirmam a maior sensibilidade do dispositivo desenvolvido em relação ao termômetro comum, com desvio percentual das medidas em relação ao aceito de menos de 2,5 % para o sistema não-isolado e de menos de 1,5 % para o sistema isolado, revelando que o uso de isolamento por poliestireno expandido pouco distorce os resultados.

Considerando-se a massa da garrafa plástica e sua influência na capacidade calorífica da água, os resultados obtidos com o uso do termômetro e do termistor para uma massa de 1500 gramas de água aparecem na Tabela 19.

Tabela 19: Influência de diferentes massas da garrafa PET

Massa de PET / g	$c \text{ exp.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(1)}$	$c \text{ exp.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(2)}$	$c \text{ lit.} / \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1(3)}$
8,20	$4,3 \pm 0,1$	$4,26 \pm 0,06$	4,184
16,42	$4,3 \pm 0,1$	$4,27 \pm 0,05$	4,184
24,70	$4,4 \pm 0,2$	$4,28 \pm 0,06$	4,184
33,02	$4,4 \pm 0,1$	$4,33 \pm 0,07$	4,184

⁽¹⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão obtido com termômetro de escala /°C
⁽²⁾ Valor médio calculado \pm desvio padrão obtido com termistor.
⁽³⁾ WAGMAN, D. B. et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, v. 11, 1982. supplement 2.

Os resultados demonstram que quanto maior a massa da PET adicionada, maior o valor obtido para a capacidade calorífica da água, pois a variação de temperatura observada foi menor, em função da absorção de parte da energia térmica pelo plástico adicionado. Também demonstram que o erro porcentual máximo para experimento foi de, respectivamente, 5% com o uso do termômetro e 3,5% com o uso do termistor, revelando pequena influência no resultado contra o esperado.

A influência do aquecedor determinada pela medida de sua capacidade calorífica pode ser expressa em função das capacidades caloríficas da água e do aquecedor relacionadas.

Essa relação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{C_{\text{água}}}{C_{\text{aquecedor}}} \quad (40)$$

O resultado obtido revela uma relação de 98:2, indicando pequeníssima influência na determinação. Quanto maior a massa de água utilizada na determinação, menor será influência do aquecedor, assim como as dos outros componentes do sistema.