



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM QUÍMICA EM
REDE NACIONAL**



**A ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS:
UMA PROPOSTA INCLUINDO AS REAÇÕES OSCILANTES
ATRAVÉS DO ENSINO INVESTIGATIVO**

JULIANA RAYSA SILVA DOS SANTOS

**RECIFE/PE
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM QUÍMICA EM
REDE NACIONAL



JULIANA RAYSA SILVA DOS SANTOS

**A ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS:
UMA PROPOSTA INCLUINDO AS REAÇÕES OSCILANTES
ATRAVÉS DO ENSINO INVESTIGATIVO**

Dissertação submetida à banca do Programa de Mestrado Profissional em Química para obtenção do título de mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luciano de Azevedo Soares Neto.

RECIFE/PE
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S237e Santos, Juliana Raysa Silva dos
A espontaneidade das reações químicas: uma proposta incluindo o caso das reações oscilantes através do ensino investigativo / Juliana Raysa Silva dos Santos. - 2021.
104 f. : il.
- Orientador: Luciano de Azevedo Soares Neto.
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Mestrado Profissional em Química (PROFQUI), Recife, 2021.
1. Espontaneidade. 2. Reações oscilantes. 3. Ensino por investigação. I. Neto, Luciano de Azevedo Soares, orient. II. Título

**A ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS:
UMA PROPOSTA INCLUINDO AS REAÇÕES OSCILANTES
ATRAVÉS DO ENSINO INVESTIGATIVO**

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luciano de Azevedo Soares Neto (DQ/UFRPE)
Orientador

**Prof. Dr. Joacy Vicente Ferreira (IFPE/Campus Afogados da
Ingazeira)**
Primeiro Examinador (Externo)

**Prof^a.Dr^a. Flávia Christiane Guinhos de Menezes Barreto Silva
(DQ/UFRPE)**
Segunda Examinadora (Interna)

Prof^a.Dr^a. Kátia Cristina Silva de Freitas (DQ/UFRPE)
Terceira Examinadora (Interna)

AGRADECIMENTOS

Externo aqui meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse concluído:

Aos meus pais Alba e Evaldo e a minha irmã Nayara, pelo carinho e contribuição para a minha formação ao longo dos anos.

Ao meu companheiro Paulo por me incentivar a me acompanhar e me incentivar por tantos anos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luciano por ter me ensinado tanto desde a graduação, pela paciência e por me apresentar este trabalho que com certeza irá incentivar e promover mais conhecimento a outros professores.

Aos professores, gestora e coordenadora do “grupo feliz” da Erem Monsenhor, não só por aceitarem trocar as aulas comigo para que eu pudesse estudar, mas também por sempre me incentivarem a terminar o mestrado.

Aos amigos que fiz durante o Mestrado PROFQUI pelas relevantes discussões e participação no meu projeto.

Aos demais amigos que não mediram esforços para participarem do meu projeto.

À CAPES por oportunizar programas de mestrados flexíveis para professores.

RESUMO

Buscando levar para o ensino médio um pouco mais de conhecimento sobre a espontaneidade das reações químicas e incluir o caso das reações oscilantes, elaboramos uma Sequência Didática (SD) baseada em demonstrações experimentais investigativas, em que o professor atua como mediador, realizando as demonstrações dos experimentos e outras atividades, buscando estimular a investigação do fenômeno e a atuação do aluno na construção do seu conhecimento. A sequência conta com cinco momentos nos quais são abordados os conceitos termoquímicos como entalpia, entropia e energia livre, explorando os níveis macroscópicos, submicroscópico e representacional do conhecimento químico. De acordo com a pesquisa realizada com treze professores de Química do Ensino Médio, a referida sequência didática foi aprovada como um recurso didático pedagógico para ser aplicada em suas aulas. O material elaborado nos proporcionou um Produto Educacional que será divulgado como um E-book para utilização de que professores de todos os níveis institucionais. É pertinente ressaltar que a SD foi desenvolvida pouco antes da Pandemia da COVID-19 precisando, desta forma, passar por ajustes e por este motivo não foi aplicada com alunos na sala de aula.

Palavras chaves: Espontaneidade; reações oscilantes; ensino por investigação.

ABSTRACT

Aiming to take some further knowledge regarding the spontaneity of chemical reactions to high school and include the case of the oscillating reactions, we elaborated a didactic sequence based on investigative experimental demonstrations, in which the teacher acts as a mediator, performing demonstrations of experiments and other activities, seeking to stimulate the investigation of the phenomenon and the role of the student in the construction of their knowledge. The sequence is composed by five moments and through that the professor is able to approach the thermochemical concepts as enthalpy, entropy and free energy exploring the macroscopic, submicroscopic and representational levels of chemical knowledge. According to the research carried out with thirteen high school chemistry teachers, the referred didactic sequence was approved as a pedagogical didactic resource to be applied in their classes. The material developed provided us with an Educational Product that will be disseminated as an E-book for teachers of all institutional levels to use. It is pertinent to emphasize that DS was developed shortly before the COVID-19 Pandemic, thus needing to undergo adjustments and for this reason it was not applied with students in the classroom.

Keywords: Spontaneity; oscillating reactions; teaching through investigation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - O Ciclo de Carnot.	20
Figura 2 - Ilya Prigogine.....	30
Figura 3 - Oscilador Briggs-Rauscher.	39
Figura 4 - Oscilador Belousov-Zhabotnsky (BZ).....	40
Figura 5 - Oscilador de ácido gálico.....	40
Figura 6: Oscilador espacial baseado no sistema Belousov-Zhabotnsky.	41
Figura 7: Dimensões do conhecimento químico de Johnstone.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos, a 298K.....	27
Tabela 2 - Condições para espontaneidade das reações.	28

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Variação da energia interna.	18
Equação 2 - Relação entre calor e temperatura do ciclo de Carnot.	20
Equação 3 - Eficiência de uma máquina térmica.	20
Equação 4 - Eficiência em termos das trocas térmicas.	21
Equação 5 - Eficiência da máquina de Carnot.	21
Equação 6 - Valor de equivalência de uma transformação.	22
Equação 7 - Variação da Entropia total do sistema.	23
Equação 8 - Variação de entropia.	24
Equação 9 - variação de entropia em processos químicos.	24
Equação 10 - Entropia probabilística.	25
Equação 11 - Variação da energia de Gibbs.	26
Equação 12 - Potencial químico.	28
Equação 13 - Energia de Gibbs para misturas binárias.	29

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Energia Livre de Gibbs e espontaneidade.....	28
--	----

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a formação da hematita.	27
Quadro 2 – Questão 1.	55
Quadro 3 - Questão 2.	56
Quadro 4 - Questão 3.	56
Quadro 5 - Questão 4.	57
Quadro 6 - Questão 5.	57
Quadro 7 - Questão 6.	58
Quadro 8 - Questões sobre a estratégia de ensino.	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Objetivos	16
2	TERMODINÂMICA: DOS FUNDAMENTOS ÀS REAÇÕES OSCILANTES	17
2.1	O princípio da conservação da energia.....	17
2.2	Carnot e as máquinas térmicas.....	18
2.3	A entropia	21
2.4	A entropia estatística de Boltzmann.....	24
2.5	A termodinâmica afastada do equilíbrio	29
2.5.1	<i>Prigogine</i>	30
2.5.2	<i>As estruturas dissipativas</i>	33
2.6	Sistemas químicos oscilantes.....	35
2.6.1	<i>Histórico</i>	35
2.6.2	<i>Tipos de Osciladores</i>	38
2.6.2.1	Oscilador Briggs-Rauscher (BR).....	38
2.6.2.2	Oscilador Belousov-Zhabotinsky (BZ)	39
2.6.2.3	Oscilador de Ácido Gálico	40
2.6.2.4	Oscilador com evolução de gás (GEO).....	41
2.6.2.5	Oscilador espacial	41
3	SEQUÊNCIA DIDÁTICA.....	42
3.1	Estratégias de ensino	43
3.1.1	<i>O ensino por investigação</i>	44
3.1.2	<i>Demonstrações Experimentais Investigativas</i>	46
4	METODOLOGIA	51
4.1	A pesquisa.....	51
4.1.1	<i>Caracterização dos participantes da pesquisa</i>	52
4.1.2	<i>Instrumentos para coleta de dados</i>	52
4.1.3	<i>Análise dos dados</i>	53
5	O PRODUTO EDUCACIONAL.....	54
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A – PRODUTO EDUCACIONAL	70
	APÊNDICE B – QUESTIONÁRIO ENVIADO AOS PROFESSORES	103

1 INTRODUÇÃO

Em um mundo em que tudo a nossa volta nos leva a uma descoberta e possibilita novos acontecimentos, não é coerente pensarmos em uma ciência dita como “acabada”. Acreditamos que a ciência seja uma porta aberta à descoberta e que precisa chegar à educação básica. Ela pode aproximar o homem e a natureza e não deve ser considerada como pronta e estagnada. Ao inserirmos a ciência no contexto escolar provocamos o senso crítico do aluno, fazendo-o questionar o que às vezes é colocado como verdade absoluta. Com isto, o aluno passa a ver a ciência como um sistema dinâmico e evolutivo do conhecimento.

Segundo Brasil (1999; 2002), a construção de uma visão de mundo menos fragmentada, onde aspectos sociais, políticos, ambientais e suas aplicações tecnológicas criem laços com os processos químicos, podem favorecer a construção de um conhecimento mais interligado, em constante transformação. Para isso, é necessário que os conhecimentos teóricos e metodológicos estejam sempre atualizados.

Uma das áreas da ciência que teve suas origens fundamentadas em leis deterministas e que conseguiu superar suas visões mecanicistas foi a Termodinâmica. De acordo com Santos (2010) foram os estudos sobre as máquinas térmicas durante a Revolução Industrial, principalmente por meio do trabalho do engenheiro francês Sadi Carnot, em 1824, que marcaram o seu início.

Na Termodinâmica dos processos irreversíveis, há uma troca de energia e de entropia. Existem na natureza diversos processos em que ocorre uma passagem da desordem para a ordem e que se dá espontaneamente. Muita coisa acontece assim, caoticamente, e de repente, acontece uma organização, uma transformação, como por exemplo um caso intrigante de reações químicas: as “reações oscilantes” (PRIGOGINE; KONDEPUDI, 1999).

Prigogine chegou à conclusão de que os seres vivos são sistemas abertos e longe do equilíbrio, mas mesmo assim, neles há uma auto-organização. Com isso ele demonstrou que pode haver construção em situações de não-equilíbrio, e que a entropia tem um duplo papel, correspondendo à criação simultânea da ordem e da desordem (SANTOS, 2010). Como ocorre nas Reações Oscilantes.

Segundo Epstein (2006), os primeiros relatos sobre os sistemas químicos oscilantes foram feitos por Fechner em 1828 para sistemas em fase gasosa e em 1899 por Ostwald para fase líquida. Foi só em 1910 que começaram a aparecer outros sistemas oscilatórios, como o de Lokta para sistemas homogêneos. As pesquisas só não foram mais divulgadas na época por

conta da comunidade científica acreditar que estes tipos de reações confrontavam a segunda lei da termodinâmica. Anos depois, ficou claro que não era isso que acontecia e então, várias outras reações surgiram como as de Belousov-Zhabotinsky (BZ), do Ácido Gálico, com evolução de gás e espacial (DE JESUS, 2018).

Entender a espontaneidade de um processo é um assunto fundamental para quem estuda Química, poucos são os professores que conseguem dominar e explorá-la em sala de aula. Quando se trata das reações oscilantes, que mesmo sendo relacionada com o Prêmio Nobel de Química ganho por Prigogine em 1977, ainda não são abordadas no ensino básico e muito pouco no ensino superior.

Em pesquisa realizada em sites de revistas, periódicos, anais científicos, teses e dissertações, tanto na área de Química como na de Ensino de Química, como Scielo (Scientific Eletronic Library Online), CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), QNEsq (Química Nova na Escola), ERIC (Institute of Education Sciencies), BDTD (Biblioteca Digital Brasileira de Teses e Dissertações), RVQ (Revista Virtual de Química) encontramos poucos materiais que abordavam o tema das reações oscilantes, mas não nos deparamos com algum material que trouxesse o tema relacionado a uma estratégia de Ensino de Química para o Ensino Médio, tampouco para o Ensino Superior, até o ano de 2019.

Desta forma, por acreditarmos que o estudo desse tipo de reação é uma excelente oportunidade para explorar em sala de aula a relação existente da entropia com a espontaneidade dos processos naturais e ainda discutir como podemos ter “organização” de forma espontânea sem violar as leis da Termodinâmica e sabendo que o conteúdo de Termoquímica é tido pelos alunos e professores como um dos mais desafiadores para ensinar e aprender, por conter um conjunto de fórmulas e por depender do conhecimento de outros conteúdos como ligações químicas, reações químicas, equilíbrio química, por exemplo, nos sentimos motivados a elaborar uma Sequência Didática (SD) que pudesse dar suporte às aulas dos professores de Química do Ensino Médio.

Tendo em vista que a curiosidade é uma característica natural do ser humano e que a podemos estimular de maneira significativa, acreditamos que uma Sequência Didática baseada no Ensino por Investigação (SDI), mais especificamente nas demonstrações experimentais investigativas, seja a estratégia que mais atenda aos nossos objetivos quanto ao conteúdo a ser abordado.

O ensino por investigação, segundo Freire (2009), tem sido a estratégia que mais se destaca atualmente no ensino das Ciências. Sá, Maués e Munford (2008), afirmam que esta

estratégia engloba atividades centradas no aluno, possibilitando o desenvolvimento da autonomia e da capacidade de tomar decisões, de avaliar e de resolver problemas.

Para Carvalho (2014), a demonstração investigativa pode criar oportunidade para a construção científica de um determinado conceito ligado a um dado fenômeno, ou seja, não deve apresentar só o fenômeno em si.

Sabe-se que a experimentação tem a capacidade de despertar o interesse dos alunos e é comum ouvir de professores que ela promove o aumento da capacidade de aprendizagem, pois a construção do conhecimento científico/formação do pensamento é dependente de uma abordagem experimental e se dá majoritariamente no desenvolvimento de atividades investigativas (GIORDAN, 1999 APUD DA SILVA, 2016, p.12).

A Química presente no cotidiano é de suma importância para fazer a ponte entre o conhecimento prévio do aluno e o conhecimento científico, lembrando-se que este último deve ser construído coletivamente, através de discussões, observações, dentre outros meios, possibilitando também uma maior interação entre os alunos, motivando-os a buscar razões e explicações para os fenômenos que acontecem à sua volta (SILVA, 2016, p.12).

Este trabalho se justifica pela necessidade de ampliar a discussão sobre a espontaneidade das reações químicas e ir um pouco além do que já é discutido em sala de aula, incluindo as reações oscilantes por meio de atividades investigativas, que estimulem a participação, interação, o conhecimento prévio dos alunos.

Desta forma, como consequência de nossa justificativa, nosso problema de pesquisa foi o seguinte: Como discutir a espontaneidade das reações químicas e incluir o caso das reações oscilantes no ensino médio?

Diante da pandemia do novo Coronavírus (COVID-19), que infelizmente ainda vem assolando o mundo, todos nós precisamos nos adaptar as novas regras de convivência e distanciamento social. Assim, muitos projetos que foram elaborados para serem aplicados nas escolas e laboratórios de ciências precisaram passar por adaptações para serem finalizados. E por este motivo, nossa pesquisa, que seria aplicada diretamente com os alunos, foi modificada para que professores do ensino médio pudessem avaliá-la.

E portanto, buscando solucionar nosso problema de pesquisa, elaboramos uma sequência didática para tratar do conteúdo envolvendo atividades investigativas e contamos com a colaboração de 13 professores de Química para analisá-la, por meio de um questionário elaborado e enviado através da plataforma do “GOOGLE forms”[®].

1.1 Objetivos

GERAL:

- Propor uma sequência didática baseada nas atividades experimentais investigativas sobre a espontaneidade das reações químicas incluindo o caso das reações oscilantes.

ESPECÍFICOS:

- Elaborar um instrumento de coleta de dados para verificar a viabilidade da proposta;
- Analisar as respostas e colaborações dos professores ao material desenvolvido.
- Preparar material de apoio (tipo e-book) para uso de professores do Ensino Médio;

2 TERMODINÂMICA: DOS FUNDAMENTOS ÀS REAÇÕES OSCILANTES

2.1 O princípio da conservação da energia

A relação do calor com a energia só começou a se desenvolver no séc. XIX por meio do médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878), que em 1842 fez suas primeiras considerações:

As energias são entidades conversíveis, mas indestrutíveis [...]. Em inúmeros casos vemos que um movimento cessa sem ter produzido quer outro movimento, quer o levantamento de um peso, mas a energia, uma vez que existe, não pode ser aniquilada; pode somente mudar de forma, e daí surge a questão: que outras formas ela pode assumir? Somente a experiência pode levar-nos a uma conclusão. (MAYER *apud* NUSSENZVEIG, 2002, p.168).

De acordo com Santos (2009), Mayer chegou à conclusão que o trabalho útil realizado por uma máquina seria resultante da diferença entre o calor absorvido pelo vapor e o calor liberado durante a sua condensação, sendo o absorvido sempre maior.

Foi em 1847, após uma década de pesquisas, que o físico britânico James Prescott Joule (1818-1898) conseguiu finalmente resolver de maneira satisfatória a questão do calor ao demonstrar a transformação de energia mecânica em calor.

Joule conseguiu estabelecer o princípio da conservação da energia e a equivalência mecânica do calor. Ele já utilizava as existentes teorias da conservação da quantidade de movimento e da conservação da massa e contribuiu decisivamente para o estabelecimento da lei da conservação da energia, conhecida como a Primeira Lei da Termodinâmica. Em 1848, o autor publicou uma pesquisa a respeito da teoria cinética dos gases, calculando a velocidade das moléculas que os constituem. Ele chegou à conclusão de que a energia térmica de um gás é a energia de movimento (energia cinética) de suas moléculas (SANTOS, 2009, p. 82).

No mesmo ano, o fisiologista e físico-matemático Hermann von Helmholtz apresentou uma primeira formulação para o primeiro princípio da termodinâmica, conhecido como o princípio da conservação da energia, que estabelece que haja a conservação da energia, através das transformações que os sistemas físicos, químicos e biológicos, podem sofrer:

[...] chegamos à conclusão de que a natureza como um todo possui um estoque de energia que não pode de forma alguma ser aumentado ou reduzido; e que, por conseguinte, a quantidade de energia da natureza é tão eterna e inalterável como a quantidade de matéria. Expressa desta forma, chamei esta lei geral de “Princípio de Conservação de Energia”. (HELMHOLTZ *apud* PRIGOGINE, 1991, p.88)

Segundo Santos (2009), faltava a Helmholtz o conceito de energia interna e sua relação com o calor e trabalho e, por este motivo, ele não conseguiu transcrever a primeira lei para a sua forma matemática.

A primeira lei da Termodinâmica traz uma função de estado denominada de Energia Interna (U), que segundo Atkins e Paula (2012), trata-se da energia cinética e potencial total das moléculas que compõem o sistema. Esta energia interna depende apenas do estado atual em que o sistema se encontra e só pode ser alterada de maneira equivalente pelo trabalho e o calor atuantes sobre o sistema.

A primeira lei pode ser expressa da seguinte forma: “a energia interna de um sistema isolado é constante”. (ATKINS E PAULA, 2012 p.40) Esta lei nos diz, segundo Atkins e Paula (2012) que não podemos esperar que um sistema isolado, realize trabalho, volte para seu estado original e esteja pronto para realizar o mesmo trabalho. Para que as transformações sejam possíveis, a energia interna precisa ser constante.

Desta forma, se tivermos um sistema e considerarmos o trabalho realizado sobre esse sistema como w, a energia transferida na forma de calor para o sistema como q, e a variação de energia interna como ΔU , obtemos a formulação matemática para a primeira lei da termodinâmica, como observado na equação 1.

Equação 1 - Variação da energia interna.

$$\Delta U = q - w$$

2.2 Carnot e as máquinas térmicas

O ano de 1824 foi considerado o ano do nascimento da termodinâmica, devido ao trabalho pioneiro de Sadi Carnot (1796-1832) sobre as máquinas térmicas em um livro com o título “*Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*”.

De acordo com Santos (2009) embora as máquinas térmicas tivessem sido criadas cem anos antes do lançamento do livro de Carnot e durante este período terem sido aprimoradas, ainda se buscavam respostas para as perguntas: “o que faria uma máquina dar um maior rendimento?”; “Por que há perdas?”; “Seria possível produzir uma máquina ideal?”. Vale ressaltar que neste período o calor ainda era concebido pelo conceito do calórico, ou seja, como um fluido para o qual Carnot procurava explicar o comportamento.

O grande problema que Carnot tentava responder era se *os possíveis melhoramentos nas máquinas a vapor têm um limite determinado pela natureza das coisas ou se poderão ser feitos indefinidamente.*

A questão que tem sido frequentemente levantada é se a potência motriz do calor é irrestrita, se os possíveis melhoramentos nas máquinas a vapor têm um limite determinável. Um limite o qual a natureza das coisas não permitirá que seja ultrapassado de qualquer que seja o modo, ou se ao contrário, esses melhoramentos podem ser continuados indefinidamente. Vimos procurando há tempos, e continuamos procurando até hoje saber se há agentes preferíveis ao vapor de água para produzir força motriz do calor; se o ar atmosférico, por exemplo, não apresentaria, a este respeito, maiores vantagens. (CARNOT, *apud* SANTOS, 2009, p.60).

Carnot detalhava a ação do calor em fenômenos que foram menos popularizados:

O calor também é responsável pelos grandes movimentos que acontecem na Terra. Causa agitação na atmosfera, ascensão das nuvens, queda da chuva e de meteoros, as correntes de água que cortam a superfície do globo, as quais o homem tem usado apenas uma pequena porção. Até os terremotos e as erupções vulcânicas são resultado do calor. (CARNOT, *apud* SANTOS, 2009 p.61).

Procurando entender o limite para o rendimento das máquinas a vapor, Carnot chegou à conclusão de que para haver movimentação nas máquinas, era necessário ter um restabelecimento de equilíbrio do calórico, isto significava que era necessária a passagem de calórico de um corpo com temperatura maior para um corpo com menor temperatura. Em qualquer máquina, a força motriz seria devido ao transporte de calórico de um corpo mais quente para um mais frio.

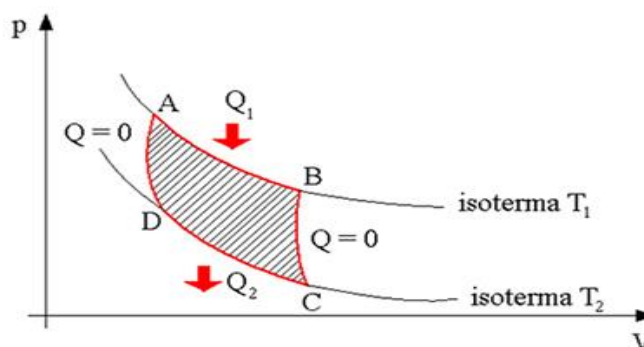
Após esta descoberta, Carnot começou a pensar em uma máquina que pudesse trabalhar em ciclo fechado e de maneira reversível. Segundo Santos (2009), ele estabeleceu como meta construir uma máquina que fosse capaz de transmitir movimento em ambos os sentidos com o mínimo de perdas nessa transmissão, ou seja, obter a máxima potência.

Toda variação de temperatura que não seja causada por uma variação de volume ou uma ação Química (o que não é o caso aqui) é necessariamente devido à passagem direta do calórico do corpo mais quente para o corpo mais frio. Esta passagem ocorre principalmente pelo contato dos corpos a diferentes temperaturas, portanto tal contato deve ser evitado o máximo possível.

A condição necessária para o máximo é então que em corpos utilizados para produzir potência motriz do calor não deva ocorrer qualquer variação de temperatura que não seja devida à variação de volume. (CARNOT, *apud* SANTOS, 2009, p. 66)

O autor chegou à conclusão de que a construção de um ciclo termodinâmico seria a forma mais eficiente de produzir trabalho em uma máquina térmica que funcione entre duas fontes térmicas a temperaturas específicas, como pode ser visto na figura 1.

Figura 1 - O Ciclo de Carnot.



Fonte: Prepara Enem, 2020.

O ciclo demonstrado na figura 1 foi elaborado no intuito de promover um maior rendimento para uma máquina térmica. Segundo Atkins e Paula (2012), o ciclo é esquematizado da seguinte forma: O gás recebe calor de Q_1 à temperatura T_1 e realiza uma expansão isotérmica AB. Em seguida ocorre uma expansão adiabática, onde não há troca de calor BC. No terceiro momento, ocorre uma compressão isotérmica CD e é liberado a quantidade de calor Q_2 à temperatura T_2 que não foi transformada em trabalho. Por fim, a compressão adiabática DA completa o ciclo também sem troca de calor.

Neste ciclo os calores trocados com as fontes possuem uma relação de reciprocidade com as temperaturas absolutas dessas fontes, como mostrado na equação 2.

Equação 2 - Relação entre calor e temperatura do ciclo de Carnot.

$$\frac{|Q_2|}{|Q_1|} = \frac{|T_2|}{|T_1|}$$

A eficiência de uma máquina térmica pode ser medida pela razão entre o trabalho útil realizado (W) e o calor absorvido da fonte quente (Q_1), de acordo com a equação 3.

Equação 3 - Eficiência de uma máquina térmica.

$$\eta = \frac{W}{|Q_1|}$$

Esta definição mostra que a eficiência da máquina será tanto maior quanto maior for a quantidade de trabalho obtida por uma quantidade de calor cedida pelo reservatório quente. A eficiência pode ser definida em termos exclusivos das trocas térmicas, pois o trabalho efetuado pela máquina é igual a diferença entre o calor fornecido pelo reservatório

quente e o calor devolvido ao reservatório frio, conforme equação 4. (ATKINS E PAULA, 2012, p. 84)

Equação 4 - Eficiência em termos das trocas térmicas.

$$\eta = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{|Q_1|} = 1 - \frac{|Q_2|}{|Q_1|}$$

De acordo com Santos (2009), na máquina de Carnot a quantidade de trabalho realizado não depende da substância que percorre o ciclo ou mecanismo utilizado e sim, unicamente da diferença de temperatura sob a qual a máquina opera, ou seja, da temperatura dos reservatórios. Logo, a máxima eficiência de uma máquina térmica de Carnot é representada pela equação 5.

Equação 5 - Eficiência da máquina de Carnot.

$$\eta_{m\acute{a}x} = 1 - \frac{|T_2|}{|T_1|}$$

2.3 A entropia

Rudolf Clausius (1822-1888), já em meados do século XIX e com o avanço nos estudos referentes ao calor realizados por Joule, chegou à conclusão de que

As investigações cuidadosas de Joule, nas quais o calor é produzido de várias maneiras diferentes pela aplicação de trabalho mecânico, provam quase certamente não apenas a possibilidade de aumento na quantidade de calor em qualquer circunstância, mas também a nova lei de que a quantidade de calor desenvolvido é proporcional ao trabalho realizado na operação. A isto deve ser adicionado que outros fatos recentemente se tornaram conhecidos e que dão suporte a visão de que calor não é uma substância, mas consiste no movimento das menores partes dos corpos. Se esta visão for correta, é admissível aplicar ao calor o princípio geral da mecânica de que um movimento pode ser transformado em trabalho, e de tal maneira que a perda de energia cinética é proporcional ao trabalho realizado. (CLAUSIUS, *apud* SANTOS, 2009 p.84).

Clausius percebeu que Carnot havia se enganado ao acreditar que o motor trabalharia apenas porque seu calórico diminuía de temperatura. Em 1850, Clausius abriu caminho para a formulação da segunda lei da termodinâmica ao chegar à conclusão de que

O calor não pode nunca passar de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem que ocorram ao mesmo tempo mudanças associadas. Tudo que sabemos em relação à troca de calor entre dois corpos de temperaturas diferentes confirma isso, pois o calor em toda parte manifesta uma tendência em igualar diferenças de temperatura, e consequentemente em passar numa direção contrária, isto é, do corpo mais quente para o mais frio. (CLAUSIUS, *apud* AURANI, 1986 p. 54-55).

No mesmo período, William Thomson (1824-1907), que passou a ser conhecido como Lord Kelvin, chegou a uma interpretação alternativa para os conceitos de Carnot. Para o autor não existia uma máquina com 100% de aproveitamento: *“é impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de calor”*. Kelvin, chegou a questionar a teoria de Joule, indagando: *quando o calor é conduzido de um corpo mais quente para um mais frio, sem realizar trabalho mecânico, qual será a denominação deste efeito?*

Como a natureza do calor ainda era motivo de discórdia entre os que acreditavam no calor como substância e outros como movimento, Clausius chegou então a propor que havia duas formas de transformação: na primeira o calor seria transformado em trabalho, enquanto que na segunda seria perdido para a fonte fria. Estas contribuições foram fundamentais na elaboração de uma fórmula matemática para a segunda lei da termodinâmica e também para a grandeza que ele chamou de “entropia”.

A palavra entropia é de origem grega **εντροπία** e significa mudança. Segundo Souza e Silva (2020), Clausius foi o primeiro a utilizar esta palavra em 1865. Antes de chegar à fórmula que utilizamos hoje sobre a variação da entropia, Clausius utilizava a fórmula do valor de equivalência de uma transformação N conforme equação 6 e, então, decidiu mudar o termo para entropia simbolizado pela letra S na equação 8.

Equação 6 - Valor de equivalência de uma transformação.

$$N = \sum X Q_X / T_X,$$

N correspondia ao valor de equivalência, Q_X à quantidade de calor da fonte X e T_X à temperatura da fonte X.

Pode-se demonstrar que as transformações realizadas em vários ciclos de Carnot acoplados são tais que $\sum Q_1/T_1 - Q_2/T_2 = 0$ ou, que é o mesmo, $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$. Esta demonstração está disponível tanto nos textos universitários como em alguns livros para o ensino médio. (SANTOS, 2009, p.87-88).

Feynman, segundo Santos (2010), chegou a questionar a dificuldade no entendimento da entropia, fazendo a seguinte análise:

[...] o resultado de toda a análise, o *grand finale*, é que Q_1 está para T_1 assim como Q_2 está para T_2 , quando a máquina absorve energia Q_1 à temperatura T_1 e entrega Q_2 a uma temperatura T_2 . Desde que a máquina seja reversível, esta relação entre os calores deve ser atendida. É tudo o que há: este é o centro do universo da termodinâmica. (FEYNMAN, 1977, apud SANTOS 2010, p.88)

Com essa afirmação, Feynman chamou a atenção para a importância de se compreender a entropia por se tratar do “centro do universo da termodinâmica”.

De acordo com Brush (1988 apud Santos 2009, p. 90-91), Fourier lançou as bases para a confrontação entre o princípio da reversibilidade nas leis mecânicas e da irreversibilidade na teoria do calor ao demonstrar matematicamente que o mesmo flui do corpo mais quente para o mais frio.

Em 1857, Willian Thomson (Lord Kelvin) segundo Santos (2009), elaborou um artigo cujo título era “*Sobre a tendência universal para a dissipação da energia*” em que ele respondia à questão do que se fazia com o calor que não era transformado em trabalho.

Há no presente, no mundo material, uma tendência universal à dissipação da energia mecânica.

Qualquer restauração de energia mecânica sem algum equivalente de dissipação é impossível e provavelmente nunca efetuada por meio de matéria organizada, seja provida de vida vegetal ou sujeita à vontade de uma criatura animada.

Dentro de um período finito de tempo [já] passado, a Terra deve ter sido e, dentro de um tempo finito a vir, a Terra voltará a ser, de novo, incapacitada para habitação do homem, como constituído no presente, a menos que operações tenham sido ou estejam para ser realizadas, as quais são impossíveis sob as leis as quais as operações conhecidas, acontecendo no presente, no mundo material, estão sujeitas. (THOMSON, apud SANTOS 2009 p.91).

Para Nussenzveig (1981), de acordo com Santos (2009, p. 92), Kelvin enuncia a segunda lei de maneira mais clara em relação à dissipação: “É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.”

O enunciado que relaciona a segunda lei com a entropia nos diz que: A entropia do universo nunca decresce: não é afetada por processos reversíveis e cresce em processos irreversíveis”. (NUSSENZVEIG, 1981, apud SANTOS 2009, p.92).

A entropia (S) se revela como uma função de estado segundo Atkins e Paula (2012), funcionando como um sinalizador da mudança espontânea. Desta forma, a variação da entropia de um sistema numa mudança espontânea aumenta conforme a equação 7.

Equação 7 - Variação da Entropia total do sistema.

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

S_{tot} é a entropia total (sistema mais vizinhança). Sendo assim: “os processos termodinamicamente irreversíveis são processos espontâneos e, portanto, são acompanhados por um aumento da entropia total”. (ATIKINS E PAULA, 2012, p. 80)

Para a termodinâmica, a definição da entropia está baseada na variação de entropia dS , que será ocasionada por alguma mudança física ou Química e é expressa de acordo com a equação 8.

Equação 8 - Variação de entropia.

$$dS = dq_{\text{rev}}/T$$

dq_{rev} representa a quantidade infinitesimal do calor trocado reversivelmente, dividido pela temperatura T do sistema.

Em um processo químico a variação da entropia pode ser calculada por meio da diferença entre a entropia dos produtos e a entropia dos reagentes, conforme a equação 9:

Equação 9 - variação de entropia em processos químicos.

$$\Delta S = S_{\text{produto}} - S_{\text{reagente}}$$

Uma variação de entropia positiva é um indicativo de que a reação será espontânea, enquanto que uma variação de entropia negativa é um indicativo de que o processo não ocorrerá espontaneamente.

Podemos citar como exemplo de reação que apresenta variação de entropia negativa a reação do óxido de nitrogênio com o oxigênio para formação do dióxido de nitrogênio:



Já a dissolução do cloreto de sódio, apresenta um exemplo de uma variação de entropia positiva, sendo considerada de alta entropia:



Pelo valor da variação de entropia na formação do dióxido de nitrogênio temos um indicativo de reação produto-desfavorecida, onde o produto não será formado espontaneamente. Enquanto que, na dissolução do cloreto de sódio, há um indicativo de que o processo será espontâneo, ou seja, produto-favorecida.

2.4 A entropia estatística de Boltzmann

Outro cientista que contribuiu para a evolução da termodinâmica foi Ludwig Boltzmann (1844-1906) ao propor uma interpretação microscópica da entropia. Segundo Dahmen (2006), Boltzmann, em seu trabalho de 1872, tenta fundamentar a segunda lei por meio da aplicação de princípios mecânicos ao movimento das moléculas de um gás perfeito. Ele analisou e explicou o motivo pelo qual os fenômenos naturais apresentam a intenção de se desenvolverem em um

único sentido, ou seja, havia um aumento da entropia em processos irreversíveis. Com a aplicação da estatística, Boltzmann conseguiu dar à entropia um caráter probabilístico.

Desta forma, o trabalho de Boltzmann permitiu que a termodinâmica tivesse não mais uma visão determinista, mas sim, probabilística. Diferentemente da mecânica Newtoniana, que afirmava que a matéria poderia retroceder em seu percurso, ou seja, retornar exatamente ao seu estado inicial, mas não explicava o fato de os sistemas irreversíveis irem para a máxima entropia e continuarem neste estado, a interpretação probabilística nos traz a ideia de que nada impede que essas reações invertam seus percursos, ou seja, irem da desordem para a ordem, tornando-se um evento raro, mas previsível.

Boltzmann partiu do princípio de que, segundo Atkins e Paula (2012), um átomo ou molécula só podem assumir determinados níveis de energia e que o aumento da temperatura garante que as moléculas estarão distribuídas nestes níveis. Isto permitiu que ele relacionasse a distribuição das moléculas nos níveis de energia com a entropia, propondo a equação 10.

Equação 10 - Entropia probabilística.

$$S = k \ln W$$

$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ e W é o número de microestados possíveis, as maneiras pelas quais as moléculas de um sistema podem ser distribuídas mantendo-se a energia total constante. (ATKINS E PAULA, 2012).

Se a quantidade de microestados W for igual a 1, a entropia S será 0, ou seja, o sistema é extremamente organizado, não tendo nenhuma outra possibilidade de arrumação. Contudo, se $W > 1$ e $S > 1$, a quantidade de microestados cresce, ocasionando o aumento das possibilidades de arrumação do sistema e consequentemente a desordem é maior, ou seja, a entropia é maior. Assim, os sistemas isolados evoluem espontaneamente dos estados menos prováveis para os mais prováveis, sempre aumentando a entropia.

Infere-se, então, que quanto mais microestados, maior será a desordem e, consequentemente, a entropia. Logo, um sistema ordenado tem entropia baixa, enquanto que no sistema desordenado, a entropia será alta.

O fato de a entropia mensurar a desordem da matéria durante os processos decorre de que quando há um movimento em um sistema inicialmente ordenado, as partículas sofrem agitação e isso vai se transformando em um movimento caótico, gerando a desordem de suas moléculas constituintes - esse é o “Princípio da Ordem de Boltzmann”. Essa transição é o que caracteriza todos os processos irreversíveis e os relacionam muito intimamente com o conceito de entropia. Assim, a essência natural da irreversibilidade é a desordem.

Com o *princípio da ordem de Boltzman*, proveniente do caráter probabilístico, foi possível “prever a formação de estruturas físicas ordenadas e descrever a coexistência de fases em equilíbrio” (SANTOS, 2010).

Desta forma, Boltzmann conseguiu também relacionar a entropia com a “seta do tempo”, quando diz que há um sentido preferencial do tempo para a maioria dos processos naturais: a seta do tempo apontaria no mesmo sentido da seta da entropia, sempre aumentando.

Ao formular sua teoria, Boltzmann não levou em consideração que as moléculas dos gases pudessem interagir entre si e, em consequência, alterar a entropia do sistema. Foi então que Gibbs, de forma independente segundo Atkins e Paula (2012), em 1875, formulou sua teoria para acrescentar aos sistemas as interações atômico-moleculares. Gibbs encontrou uma nova função de estado, que passou a se chamar “Energia de Gibbs” em sua homenagem. A variação da energia de Gibbs (ΔG) seria dada de acordo com a Equação 11.

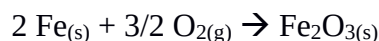
Equação 11 - Variação da energia de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔG é a variação da energia de Gibbs, ΔH a variação da entalpia, T a temperatura absoluta e ΔS a variação da entropia.

De acordo com Atkins e Paula (2012), a entalpia (H) é uma função de estado que nos diz a quantidade de calor a pressão constante. A variação da entalpia (ΔH) é caracterizada pela diferença entre a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes, numa reação. Assim, se a entalpia dos produtos for maior que a dos reagentes, tem-se uma reação endotérmica, ou seja, o calor é absorvido pelo sistema de reação. Caso a entalpia dos reagentes seja maior que a dos produtos, tem-se uma reação exotérmica, onde o calor é liberado pelo sistema de reação.

Para exemplificar a variação da energia de Gibbs e a espontaneidade dos processos, utilizaremos o exemplo da reação de formação da hematita:



Para realização dos cálculos presentes no quadro 1, retirou-se os valores de referência da tabela 1, que foram extraídos do livro do Atkins e Paula, 2012 para a temperatura de 298K.

Tabela 1 - Dados termodinâmicos de elementos e compostos inorgânicos, a 298K.

Elemento/Composto	Entalpia	Entropia
Fe ₂ O _{3(s)}	-824	87,40
O _{2(g)}	0	205,138
Fe _(s)	0	27,28

Fonte: Adaptada de Atkins e Paula, 2012.

Quadro 1 - Cálculo da Energia Livre de Gibbs para a formação da hematita.

Inicialmente calcula-se a variação da entalpia da reação, desta forma teremos:

$$\Delta_f H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) - [\Delta_f H^\circ (2 \text{ Fe}_{(s)}) + \Delta_f H^\circ 3/2 \text{ O}_{2(g)}]$$

$$\Delta_f H^\circ = - 824 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Como o $\Delta_f H^\circ < 0$, percebemos que se trata de uma reação exotérmica.

Em seguida, a variação de entropia será calculada:

$$\Delta S = S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}) - [S^\circ (2 \text{ Fe}_{(s)}) + S^\circ 3/2 \text{ O}_{2(g)}]$$

$$\Delta S = 87,40 - (2 \times 27,28 + 3/2 \times 205,14)$$

$$\Delta S = - 275,91 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = - 0, 27591 \text{ KJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

O resultado negativo da entropia, é um indicativo de reação produto-não favorecida, ou seja, não espontânea, mas apenas o resultado da energia de Gibbs confirmará a espontaneidade da reação. Então, para finalizar, calcula-se a energia livre:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G^\circ = - 824 - 298. (- 0, 27591)$$

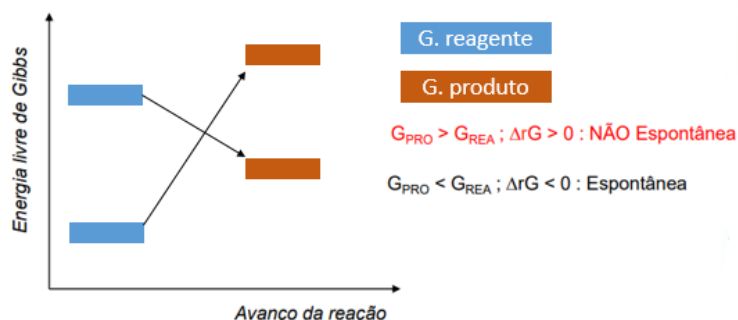
$$\Delta G^\circ = - 741,78 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Desta forma, com os dados obtidos no quadro 1, confirmamos que a reação é espontânea, mesmo com o resultado da entropia sendo negativo, pois o balanço energético entre a entalpia e a entropia, na temperatura de 298K, foi favorável para a entalpia, resultando em uma energia livre menor que zero.

No que diz respeito à Química, segundo Atkins e Paula (2012), as reações espontâneas serão caracterizadas por uma diminuição da energia de Gibbs ao final do processo.

Gráfico 1 - Energia Livre de Gibbs e espontaneidade.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

O gráfico 1 mostra que em condições de pressão e temperatura constantes, se a energia livre dos produtos for maior que a dos reagentes, a variação da energia de Gibbs será maior que zero e consequentemente a reação não será espontânea. Já se a energia dos produtos for menor que a dos reagentes, a reação será espontânea.

A tabela 2 mostra as condições de entalpia e entropia que favorecem a variação da energia de Gibbs de acordo com a Equação 11.

Tabela 2 - Condições para espontaneidade das reações.

Condições determinantes para a espontaneidade das reações			
ΔH	$T.\Delta S$	ΔG	ESPONTANEIDADE
+	-	> 0	NÃO
-	+	< 0	SIM
+	+	Se $\Delta H > T.\Delta S$, então: > 0	NÃO
		Se $\Delta H < T.\Delta S$, então: < 0	SIM
-	-	Se $\Delta H < T.\Delta S$, então: > 0	NÃO
		Se $\Delta H > T.\Delta S$, então: < 0	SIM

Fonte: Elaborada pela autora, 2020.

Como já exposto, Gibbs tinha o interesse de estudar as interações átomo-moleculares. Em suas pesquisas ele chegou à conclusão de que se fazia necessário conhecer a composição do meio reacional e com isso definiu o potencial químico (μ), que representa a energia parcial molar segundo a equação 12.

Equação 12 - Potencial químico.

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p,n}$$

A espontaneidade passa então a ser definida a partir da contribuição de cada componente reacional de uma mistura. Para um meio reacional com duas substâncias A e B, a relação da variação da energia de Gibbs em função da pressão, da temperatura e das quantidades de A e B é dada pela Equação Fundamental da Termodinâmica Química (equação 13).

Equação 13 - Energia de Gibbs para misturas binárias.

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$$

Na equação 13, n_A e n_B representam as quantidades dos componentes A e B em número de mol e também mostra algo muito importante: além de depender da entropia (em função da temperatura), a energia de Gibbs também varia com as quantidades dos componentes.

2.5 A termodinâmica afastada do equilíbrio

Após a formulação estatística de Boltzmann, estava claro que faltava uma peça no quebra-cabeça da entropia. Boltzmann demonstrou que a entropia estava associada com a desordem de um sistema e com a probabilidade dos estados, no entanto, faltava explicar como a auto-organização de diversos sistemas acontecia de forma espontânea. Vieram, então, as contribuições que levaram à Termodinâmica fora do equilíbrio.

As relações de Onsager, segundo Santos (2010), mostram que em uma mistura inicialmente homogênea existe um gradiente térmico, ou seja, uma variação de temperatura neste meio, determinando um processo de difusão da matéria e o aparecimento de uma variação de concentração, causando variações na energia de Gibbs em regiões do sistema. As relações de Onsager levam às equações não lineares, por isso a Termodinâmica fora do equilíbrio é também chamada de “Termodinâmica não linear”, ao contrário da Termodinâmica do equilíbrio que faz uso basicamente de equações lineares.

A termodinâmica linear trabalha com condições que inibem a evolução do sistema para estados complexos, evitando o paradoxo que só a termodinâmica não linear foi capaz de enfrentar: a compatibilidade entre sistemas desordenados e sistemas ordenados, ou seja, a ordem dentro da desordem (SANTOS, 2010).

Ainda conforme Santos (2010), foi a partir das relações de Onsager, que a termodinâmica expandiu sua visão para além do determinismo newtoniano, abrindo espaço para a não linearidade. Os sistemas não lineares são aqueles que conseguem escapar da ordem que rege o equilíbrio. Esta nova perspectiva passou a levar em conta a ordem e a desordem, o caráter probabilístico, a irreversibilidade, a flecha do tempo, entre outros aspectos. E foi neste contexto

que surgiu o trabalho de Ilya Prigogine sobre as estruturas dissipativas, que foram de grande importância para as ciências da natureza.

2.5.1 Prigogine

Ilya Prigogine (figura 2) foi um físico-químico russo naturalizado belga que nasceu em 25 de janeiro de 1917 e faleceu em 28 de maio de 2003. Ganhou o Prêmio Nobel de Química de 1977 pela descoberta das Estruturas Dissipativas e deixou uma obra extensa com diversos livros escritos, entre os quais podemos citar: *A Nova Aliança: metamorfose da Ciência* (1997); *Entre o tempo e a eternidade* (1992); *O fim das certezas – tempo, caos e as leis da natureza* (1996), todos em parceria com Isabelle Stenger; e *As Leis do Caos* (2002), *Termodinâmica: dos motores térmicos às estruturas dissipativas* (1999) em parceria com Dilip Kondepudi, entre outros.

Figura 2 - Ilya Prigogine.



Fonte: Editora Unesp, 2017.

Prigogine acreditava que a vida fugia do princípio de ordem de Boltzmann no sentido de que os dados estatísticos não consideram as diferenças existentes dentro de cada sistema e que estados ordenados poderiam surgir em meio à desordem. Segundo Prigogine, afastado do equilíbrio, o sistema poderia ganhar novas propriedades nas quais as flutuações na energia e as instabilidades são determinantes para a “escolha” de um novo regime de funcionamento e evolução no tempo (CARVALHO, 2012).

Para Carvalho (2012) a ideia de temporalidade instigava os pensamentos complexos de Prigogine e foi na Termodinâmica, considerada a ciência da complexidade, que ele encontrou a oportunidade de concentrar seus estudos. Prigogine questionava o determinismo das leis naturais e a correspondente simetria do tempo, que até o início do século XX não haviam sido abordados. Questões como: *“O futuro pode ser construído ou é premeditado?”*, *“Qual o papel*

do tempo?”, “*O universo é regido por leis deterministas?*”, serviram como alicerces para seu trabalho com sistemas irreversíveis.

Prigogine (2003) relata que passou grande parte de sua pesquisa procurando entender como, em condições complexas de caos e aleatoriedade, pode surgir um sistema com ordem e organização. E foi por meio da biologia, analisando a irreversibilidade temporal nos processos naturais, que ele pôde confrontar o determinismo vigente.

Segundo Prigogine (2003), dois professores foram essenciais para seu trabalho. O primeiro deles foi Théophile De Donder (1873-1957), doutor em ciências físicas e titular do curso de termodinâmica teórica da Escola de Termodinâmica de Bruxelas, que estudava os fenômenos irreversíveis, até então eram pouco compreendidos na época e tidos pelos engenheiros e físico-químicos como “fenômenos parasitários”. (PRIGOGINE 2003, p.224)

O segundo professor foi Jean Timmermans (1882-1971), que trabalhava experimentalmente aplicando a termodinâmica clássica a soluções líquidas e sistemas complexos. Sobre a importância entre o teórico e o experimental, Prigogine (2003), relata em sua autobiografia:

Sempre tive grande prazer em trabalhar no campo da Química física, porque a ligação direta com experimentação permite à pessoa testar a intuição do teórico. Os sucessos que obtivemos depois foram muito importantes em minha confrontação posterior com problemas mais abstratos e complexos. Entre todas essas perspectivas abertas pela termodinâmica, a que finalmente manteve meu interesse foi o estudo de fenômenos irreversíveis, o que tornou visível a flecha do tempo. Desde o início sempre atribuí a esses processos um papel construtivo, em oposição à abordagem corriqueira, que só via a degradação de fenômenos e a perda de trabalho útil. Isso se devia à influência do *L'évolution créatrice* de Bergson, ou à presença em Bruxelas de uma ativa escola de biologia teórica? Pareceu-me, então, que aquelas coisas vivas nos proporcionariam notáveis exemplos de sistemas, que eram altamente organizados, em que fenômenos irreversíveis desempenhavam papel essencial. (PRIGOGINE, 2003, p.224)

Como Prigogine tinha grande interesse no conceito de tempo, suas pesquisas se concentraram na Segunda Lei da Termodinâmica, que para ele trazia algo novo e inesperado para a evolução do mundo físico. Ele queria estender o conceito de entropia para novas situações e com a experimentação ele pôde confrontar a aplicação precisa de métodos termodinâmicos e entender sua utilidade.

Os resultados obtidos, após anos de pesquisa, foram importantes para confrontação de problemas mais complexos e abstratos. Prigogine percebeu que os seres vivos poderiam ser usados como exemplo de sistemas organizados em que os fenômenos irreversíveis tinham papel fundamental. Com isso, em 1945, ele elaborou um teorema de produção de entropia mínima, que seria aplicável a estados de não equilíbrio estacionário.

Prigogine, de acordo com Carvalho (2012), dedicou-se a esses estudos por 20 anos (de 1947 a 1967) e só então chegou ao conceito de “estruturas dissipativas”, que ocorreriam em sistemas abertos que criam formas organizadas ou evoluem de tal forma demonstrando auto-organização em meio à tendência de desordem. Em 1977, ganhou o Nobel de Química, por seu trabalho sobre a descoberta das estruturas dissipativas em sistemas termodinâmicos distantes do equilíbrio e a irreversibilidade destes.

Ele defendia a existência de um tempo assimétrico, que ia do passado para o futuro, sendo, portanto, na natureza, irreversível. Para ele, a ciência não deveria nem poderia ser tratada tendo o tempo como uma ilusão, como Einstein costumava falar. Prigogine (2009 apud Carvalho 2012) cita que o filósofo Karl Popper considerava que essa concepção de ciência sobre o tempo torna a unidirecionalidade uma aparência. Segundo Carvalho (2012), ao empregar a expressão *flecha do tempo* (ou seta do tempo) – usada inicialmente por Arthur Eddington (1882-1944) – ele caracteriza essa unidirecionalidade, ou seja, que é extremamente improvável que os acontecimentos sejam retroativos.

Na perspectiva de redefinir o tempo, Prigogine (2002) diz:

Na visão clássica, uma lei da natureza estava associada a uma descrição determinista e reversível do tempo, em que o futuro e o passado desempenhavam o mesmo papel. A introdução do caos obriga-nos a generalizar a noção de lei da natureza e nela introduzir os conceitos de probabilidade e de irreversibilidade. Trata-se, neste caso, de uma mudança radical, pois, se quisermos mesmo seguir esta abordagem, o caos nos obriga a reconsiderar nossa descrição fundamental da natureza [...] quer microscópico, que macroscópico, que cosmológico. (2002, p. 11).

O estudo das estruturas dissipativas foi acelerado quando Prigogine passou seus interesses para alguns processos químicos. Isto só foi favorecido, devido ao interesse no trabalho de Turing, de 1952, que estudava a morfogenia biológica, fazendo relações entre a formação de estruturas e instabilidades Químicas, na descoberta de reações químicas oscilantes experimentais, como a reação de Belusov-Zhabotinsky.

Prigogine percebeu que as reações oscilantes eram caso de estrutura dissipativa, diversas reações químicas que funcionam de formando um sistema organizado que funciona por determinado período de tempo consumindo energia de Gibbs, produzindo entropia e resultando em um processo de auto organização. As reações químicas oscilantes são exemplos clássicos da Termodinâmica fora do equilíbrio em que ocorrem as chamadas flutuações nos valores da energia de Gibbs e da entropia. O estudo das reações oscilantes baseado nas flutuações da energia de Gibbs e da entropia foram realizados com êxito por G. Nicolis e A. Babloyantz, em 1969, com orientação de Prigogine.

Em julho de 2001, Prigogine teve um encontro marcante com a Pesquisadora Maria da Conceição de Almeida, em Bruxelas. O encontro ocorreu na sala de Prigogine, no Instituto de Química da Universidade Livre de Bruxelas, e a pesquisadora demonstrou-se encantada por perceber o quanto que as obras escritas por Prigogine eram facilmente evidenciadas em seu ambiente de trabalho. Segundo Almeida (2008), o local trazia um ar de conexão do homem com a natureza e uma simetria entre várias representações do mundo.

Ao olhar uma foto de Prigogine com Isabelle Stengers, na entrada da sala, a pesquisadora percebeu a humildade do pesquisador ao enfatizar a importância de outros pesquisadores em suas obras e conquistas científicas. A autora diz: *“Cheguei à conclusão óbvia de que o gênio sozinho é uma ilusão”* e finaliza dizendo que a intensidade do encontro a fez perceber que a ciência pode *“ser exercitada com inteireza, simplicidade e generosidade.”* (ALMEIDA, 2008 p.11-12).

2.5.2 As estruturas dissipativas

O termo “estruturas” é usado por respeito à definição dada por Prigogine, mas na realidade são “sistemas”. As estruturas dissipativas, para Carvalho (2012), são formas de ação que surgem quando o sistema está fora do equilíbrio, consumindo energia de Gibbs e produzindo entropia e, mesmo assim, resulta em um processo que se sustenta por determinado período de tempo, gerando inclusive uma auto-organização. Estas estruturas são produzidas por conta da flutuação da energia total do sistema. Estas estruturas surgem a uma distância crítica do equilíbrio, formando novas organizações espaço-temporais - é o que chamamos de ordem dentro da desordem.

Se analisarmos os seres vivos, notamos que há uma auto-organização e que são sistemas abertos e longe do equilíbrio. A matéria, distante do equilíbrio, ganha novas propriedades “nas quais as flutuações e as instabilidades são marcantes para a escolha de um novo regime de funcionamento do sistema” (CARVALHO, 2012).

Prigogine (1996 apud Santos 2010), chama de pontos de bifurcações os pontos onde ocorrem as flutuações e significa que um sistema pode seguir um dos vários caminhos possíveis, fazendo surgir inovações na evolução do sistema. Desta maneira não pode ser regido por leis deterministas.

De acordo com Santos (2010), Prigogine já na década de 40, percebeu que o aumento da entropia não poderia necessariamente ser implemento da desordem, pois haviam determinados sistemas químicos que, sujeitos à agitação contínua, geravam novos padrões e

estados inesperados que denunciavam a irreversibilidade temporal com alguma organização. Existia, então, uma situação construtiva gerada a partir dos processos irreversíveis.

Prigogine, por meio dos estudos das estruturas dissipativas, demonstrou que pode haver construção em situações de não equilíbrio e que a entropia tem um duplo papel, correspondendo à criação simultânea da ordem e da desordem (SANTOS, 2010). Esse fato não é trivial de assimilar, mas entendemos que por se tratar de casos muito comuns é importante o esforço para levar esse assunto ao Ensino Médio, Graduação e também Pós Graduação.

Conforme Martins (2013), Prigogine considerou que a variação de entropia em sistemas abertos se devia por dois fatores baseado na produção de entropia por unidade de tempo dS/dT . Deveria existir uma produção de entropia dSi , que era devido a processos irreversíveis como difusão, reação Química, condução térmica. E como haveria trocas de energia e matéria com o ambiente, teria também um fluxo de entropia dSe . “A variação total de entropia seria a soma dos dois termos: $dS = dSi + dSe$. Para um sistema isolado, $dSe = 0$, de forma que vale a segunda lei da termodinâmica: $dSi \geq 0$ ” (MARTINS, 2013 p.15).

No estado de equilíbrio, $dSi = 0$. Para um sistema aberto no regime estacionário, não há variação de entropia, $dS = 0$. Ou seja, é possível contrabalancear o aumento interno de entropia de um sistema, mantendo-o em um estado ordenado, a partir de um fluxo suficientemente grande de “entropia negativa” $dSe \leq 0$. Provou então seu teorema de produção mínima de entropia: para sistemas lineares (próximo do equilíbrio), no estado de não-equilíbrio estacionário, a produção de entropia se torna mínima, compatível com as restrições impostas no sistema (MARTINS, 2013 p.15).

Para Carvalho (2012), nas estruturas dissipativas as instabilidades ocorrem tanto em nível macroscópico quanto em nível microscópico. Isto implica em uma nova visão de caos. Segundo Prigogine (2002), o caos concebido como fruto da instabilidade e as leis da natureza enfrentam, nas ciências naturais, a questão do determinismo, irreversibilidade e até mesmo fundamentos da mecânica quântica - que também teve contribuições de Prigogine.

Prigogine (1982 *apud* Martins 2013), aponta que as estruturas dissipativas possuem as características de serem sistemas distantes do equilíbrio, “que contêm grande número de elementos interagindo diretamente ou através de uma restrição do meio ambiente e cujas interações entre os elementos são de natureza não-linear” (MARTINS, 2013 p.16).

Prigogine destaca a importância das estruturas dissipativas para a natureza, ao falar que aquelas introduzem uma *criatividade*, ou seja, algo novo, espontâneo, não determinado. E isto nos diz que o caos não é meramente acaso. “Os sistemas dinâmicos instáveis caóticos não são sinônimos de desordem, visto que, na instabilidade, outros eventos possíveis podem acontecer, gerando a ordem” (CARVALHO, 2012, p.31).

Foi Prigogine que introduziu uma nova noção de caos na ciência, e isso desdobrou em uma reformulação e ampliação das leis da natureza. O caos implica “leis probabilísticas” e o abandono do determinismo e da reversibilidade, resultantes de uma legalidade que força a natureza a repetir cegamente padrões de comportamento. (CARVALHO, 2012 p.32).

Estudando a reação de Belousov-Zabotinsky, Prigogine descobriu que se tratava também de um caso de ocorrência de estrutura dissipativa:

Esse sistema aberto e muito afastado do equilíbrio, capaz de evoluir de modo a estruturar-se e organizar-se, sobrevive dissipando a energia ambiental no processo local, de modo que a queda que obtém na sua entropia interna é “paga” pela dissipação entrópica do seu ambiente (VIEIRA, 2003 p. 294).

As reações oscilantes eram casos intrigantes que não encontravam explicação. Inicialmente pensava-se tratar de casos especiais de equilíbrio químico, mas se viu tratar-se de um caso diferente, sendo esclarecidos com as estruturas dissipativas de Prigogine e a nova concepção de “ordem na desordem”.

Segundo Ghedin, Cunha e Costa (2009), Prigogine propõe uma ciência real, ou seja, oscilante, no sentido de que as teorias podem sofrer modificações, atualizações e transformações e que isto não deslegitima as teorias anteriores, pois elas podem servir de parâmetros para avaliação de novas explicações. Ressaltam também que o professor precisa fazer a ciência chegar aos alunos de forma que eles a compreendam como parte da sua realidade, buscando despertar o interesse, reflexão e a criatividade dos mesmos.

2.6 Sistemas químicos oscilantes

As estruturas dissipativas são aplicadas a uma grande quantidade de processos em várias áreas do conhecimento. Para este trabalho, escolhemos os sistemas químicos oscilantes e este item é dedicado ao histórico, os tipos de osciladores e tipos de reações químicas oscilantes existentes.

2.6.1 Histórico

Durante o século XIX, fenômenos oscilatórios já eram observados na física, biologia e astronomia, enquanto que os sistemas químicos oscilantes ainda eram pouco explorados. Segundo Epstein (2006), em 1828, Fechner (1801-1887) proporcionou os primeiros relatos sobre os sistemas químicos oscilantes para sistemas em fase gasosa e em 1899, Ostwald, em fase líquida.

De acordo com Martins (2013), em 1910, A. J. Lotka, durante seu trabalho teórico, percebeu que ocorriam oscilações em espécies intermediárias em sistemas homogêneos e que estas oscilações eram resultantes da cinética nestes sistemas. Em 1921, por meio de um trabalho experimental e reconhecendo a relação do seu trabalho com o de Lotka, W. C. Bray, fez surgir o primeiro exemplo de reações oscilantes em sistemas homogêneos, por meio do estudo sobre o papel catalítico do iodato na decomposição da água oxigenada. Após dez anos, em 1931, H. Liebhafsky estudou esse oscilador, que consistia, segundo De Jesus (2018), de duas reações autocatalíticas acopladas e uma decomposição unimolecular, que davam oscilações sustentáveis, ficando conhecido como oscilador Bray-Liebhafsky (BL).

A comunidade científica da época não deu muita atenção a estas descobertas. Epstein (2006) acredita que uma das razões é que na época acreditava-se que as oscilações violariam a segunda lei da termodinâmica. Os pesquisadores tinham uma visão errônea sobre os sistemas oscilantes, eles acreditavam se tratar de uma reação que passava por seu ponto de equilíbrio e a cada ciclo oscilatório pensavam que a energia livre de Gibbs aumentava. Contudo, não era isso que acontecia, pois em um sistema químico oscilante não ocorre oscilação entre os reagentes e os produtos. Quem pode sofrer oscilações são os intermediários (SHARKHASHIRI et al, 1992; EPSTEIN, 2006; POJMAN 1998; PELLITERO, LAMFUS; BORGE, 2013, apud MONTEIRO 2015).

Outro fator é o de que não existiam ainda métodos teóricos e experimentais que conseguissem explorar os mecanismos de reações complexas. Logo, os estudos publicados acabavam por cair no esquecimento. Em 1951 na Rússia, B. P. Belousov deu início à moderna era dos estudos oscilantes. Enquanto estudava o ciclo de Krebs, descobriu oscilações temporais na razão $[Ce(IV)]/[Ce(III)]$, em uma reação com bromato (BrO_3^-) para oxidação do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) em meio ácido e catalisada pelo íon cério. Ele esperava observar uma mudança na coloração da solução do amarelo (CeIV) para o incolor (CeIII) (DE JESUS, 2018). Porém, o que ocorreu foi que esta mudança foi notada repetida vezes - o que não era o esperado. Esta descoberta, segundo Winfree (1984 *apud* Martins, 2013), só foi publicada em 1958 tendo sido rejeitada em 1951 e mesmo assim, poucos cientistas tiveram conhecimento, visto que não se tinha muita divulgação.

Após alguns anos, A. M. Zhabotinsky deu continuidade ao trabalho de Belousov e substituiu o ácido cítrico por ácido malônico ($C_3H_4O_4$) e cério por ferroína. Zhabotinsky no início da década de 60 publicou diversos artigos sobre o mecanismo da reação estudada, conhecida hoje como oscilador BZ (Belousov- Zhabotinsky).

Segundo De Jesus (2018), um sistema, aberto ou fechado, pode oscilar se apresentar as seguintes características:

Primeiro, quando a oscilação ocorre, o sistema está longe do equilíbrio e o ciclo se repete conforme a energia livre diminui. Segundo, a queda de energia pode se dar por, pelo menos, dois caminhos diferentes, e a reação procede alternando periodicamente um caminho e outro. Terceiro, um desses caminhos produz um intermediário que o outro caminho consome. Quando a concentração desse intermediário é baixa, a reação segue o caminho que a produz. Se a concentração é alta, a reação segue outro caminho. Assim, a reação repetidamente muda de um caminho para o outro. (DE JESUS, 2018, p. 206)

Essas reações são também chamadas de autocatalíticas. Para um sistema homogêneo fechado, as oscilações seguiriam uma trajetória decrescente e tenderiam ao equilíbrio, ou seja, as oscilações seriam amortecidas. Para um sistema aberto, as oscilações poderiam ser mantidas indefinidamente. Um fator que pode contribuir para a autocatálise é a presença de elementos químicos como os halogênios, que possuem muitos estados de oxidação.

De acordo Faria (1995), as técnicas experimentais que permitem as observações das reações oscilantes podem ser realizadas de duas formas: batelada ou fluxo. O processo de batelada consiste em adicionar os reagentes de uma única vez em um sistema fechado e observa-se que as oscilações cessam após certo tempo. Já no processo de fluxo, os reagentes são adicionados continuamente em um sistema aberto sob agitação e temperatura controlada. Neste tipo de experimentação, as oscilações apresentam amplitude constante e podem se manter enquanto os reagentes forem bombeados.

O acompanhamento das reações oscilantes também pode ser realizado com o auxílio de um potenciômetro, uma vez que todas as reações oscilantes conhecidas envolvem processos de oxirredução. A técnica da espectroscopia UV-vis também pode ser empregada em reações que produzem variação periódica de cor, segundo Faria (1995).

No que diz respeito as principais interferências que podem alterar a dinâmica oscilatória das reações são: a natureza e a concentração dos reagentes, a temperatura do meio reacional, a velocidade de agitação e o efeito dos gases produzidos na própria reação.

Outros tipos de osciladores começaram a surgir a partir da década de 60, graças a grande divulgação do oscilador BZ. Em 1973, T. S. Briggs e W. R. Rauscher, descobriram um híbrido dos sistemas BZ e BL, que ficou conhecido como sistema BR. Este sistema é composto por iodato de potássio, peróxido de hidrogênio, ácido perclórico ou sulfúrico, ácido malônico, sulfato de manganês e amido e oscila entre o incolor, o amarelo e o azul.

Segundo De Jesus (2018), ao longo dos últimos anos muitos sistemas oscilantes foram descobertos tanto em sistemas fechados quanto em abertos. Ele acredita que muitos outros podem ser descobertos, tanto na área da Química orgânica, utilizando carbono, quanto na da inorgânica, utilizando metais de transição, enxofre e nitrogênio.

Mesmo a maioria dos osciladores químicos serem de fase líquida, estudos com reações em fase gasosa também são apontados, como os osciladores com evolução de gases (GEO – Gas Evolucion Ocillator). O primeiro oscilador deste tipo foi criado em 1916 por Morgan, porém o interesse por ele só aconteceu a partir dos anos 60. A reação consistia em uma desidratação de ácido fórmico por ácido sulfúrico concentrado e era observada a evolução oscilatória do monóxido de carbono.

Como pode-se perceber, no passado as reações oscilantes não tinham espaço no meio científico, as leis às quais a comunidade se baseava eram deterministas e de certa forma, impediram que muitos trabalhos fossem aceitos. Contudo, a partir dos anos 60, conseguiram ganhar notoriedade quando pesquisas comprovaram que a termodinâmica precisava passar por um processo de metamorfose e inserir em seu contexto a organização da natureza em meio à desordem.

2.6.2 Tipos de Osciladores

Existem vários sistemas químicos oscilantes. Relataremos aqui os mais conhecidos e divulgados. A possibilidade de acesso ao material necessário para aulas experimentais sobre as reações oscilantes já é uma realidade no nosso país. O Prof. Dr. Honório de Jesus, da Universidade Federal do Espírito Santos (UFES) publicou o livro “Show de Química: aprendendo Química de forma lúdica e experimental”, que contém o roteiro de alguns experimentos com diferentes sistemas químicos oscilantes. Cabe ressaltar que através do site www.showdeQuímica.com.br é possível adquirir todo o material para aula experimental sobre as reações oscilantes.

2.6.2.1 Oscilador Briggs-Rauscher (BR)

Para realizar tal procedimento são utilizadas as seguintes soluções: A solução I consiste de água oxigenada 3%; a solução II trata-se de Iodato de potássio dissolvido em água destilada e misturado com ácido sulfúrico 6M; e por fim, a última solução consiste em uma mistura de ácido malônico com sulfato de manganês (II) monohidratado e amido.

Segundo Arroio et al (2006), ao serem misturadas as três soluções, o íon iodato reagirá com a água oxigenada produzindo HIO. Essa reação é catalisada pelo manganês e será parcialmente reduzido a I^- pela água oxigenada. O HIO reagirá com o I^- e formará o I_2 , que reagirá lentamente com o ácido malônico, formando o iodeto.

Quando o I_2 é produzido, a solução adquire a cor âmbar ao ser formada uma concentração de I^- superior à de HIO, a solução passa para cor azul. As oscilações só se encerram quando todo o ácido malônico é consumido. Como pode ser observado na figura 3. A oscilação dura aproximadamente 7 minutos à temperatura ambiente, gerando 35 oscilações e por fim, a coloração torna-se completamente azulada.

Um fato interessante, segundo De Jesus (2018), é que se a temperatura for de 0°C , a reação ocorre em 65min, enquanto que se a temperatura for de 61°C , a reação ocorre em 0,66min, mas isso não altera a quantidade de oscilações.

Figura 3 - Oscilador Briggs-Rauscher.



Fonte: 100cia, 2020.

2.6.2.2 Oscilador Belousov-Zhabotinsky (BZ)

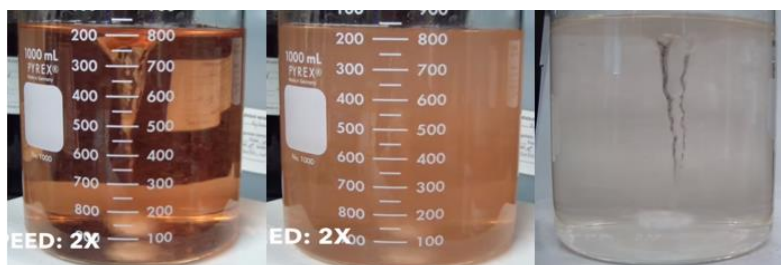
Existem vários sistemas químicos oscilatórios do tipo BZ fazendo uso de diversos catalisadores como: Ce(III)/Ce(IV) , Mn(II)/Mn(III) , Fe(II)/Fe(III) , Ru(II)/Ru(III) , Cr(II)/Cr(III) e Co(II)/Co(III) , os quatro últimos normalmente complexados (Farias 1995). Quando se utiliza no meio reacional o Ce(III)/Ce(IV) , observa-se que as oscilações só ocorrem com o H_2SO_4 , contudo, para os demais íons metálicos, pode-se observar em meio de H_3PO_4 , HNO_3 , HClO_4 ou ácido tricloroacético. Iremos detalhar aqui o oscilador com o uso do catalisador Ce(III)/Ce(IV) .

Para realizar esta reação são necessárias as seguintes soluções: a primeira de NaBrO_3 ; a segunda, uma mistura de ácido malônico e brometo de sódio; e a última, de H_2SO_4 com $\text{Ce(NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$. Será adicionado ao final, o indicador ferroína.

Segundo De Jesus (2018), o mecanismo do oscilador BZ ocorrerá em dois momentos. No primeiro, os íons bromatos serão reduzidos pelos íons brometos por meio de uma série de transferência de oxigênio, a solução ficará na coloração âmbar. À medida que o bromo reage com o ácido malônico a coloração desaparece. Na etapa seguinte, o Ce (IV) é produzido junto com Bromo e ambos oxidam o material orgânico, gerando íon brometo e fazendo com que o primeiro processo volte a dominar, ocorrendo a oscilação.

Ainda segundo De Jesus (2018), o processo dura cerca de duas horas e dependendo da quantidade de ferroína pode variar em vários tons de cor. A figura 4 mostra as variações de cores.

Figura 4 - Oscilador Belousov-Zhabotinsky (BZ).



Fonte: LOPEZ, 2015.

2.6.2.3 Oscilador de Ácido Gálico

Esta reação pertence à classe de osciladores com bromato não catalisado e foi investigado por M. Orbán em 1978. Apresenta um conjunto de 8 oscilações e seu sistema contém bromato, ácido gálico e ácido sulfúrico.

De Jesus, em 1992, resolveu acrescentar ferroína como catalisador e indicador redox, isto possibilitou a observação de mais de 30 oscilações durante aproximadamente 12 minutos. Suas cores variam entre o vermelho e o verde, conforme figura 5.

Figura 5 - Oscilador de ácido gálico.



Fonte: Show de Química, 2018.

2.6.2.4 Oscilador com evolução de gás (GEO)

Por meio da decomposição de ácido fórmico (CH_2O_2) em ácido sulfúrico, a evolução oscilatória do gás monóxido de carbono (CO), foi observada pela primeira vez por Morgan, em 1916 e desde então, muitos outros foram descobertos.

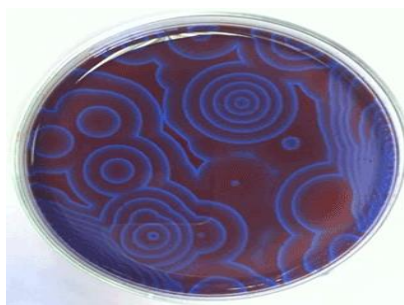
Segundo De Jesus (2018), o mecanismo de evolução oscilatório do CO é acompanhado da catálise do ácido fórmico pelo ácido sulfúrico. Quando se adiciona ácido nítrico (HNO_3), além do CO , formam-se outros gases como o gás carbônico (CO_2) e outros de nitrogênio.

Nestes tipos de osciladores o gás liberado pela espuma é monitorado por medidores de pressão e é possível perceber visivelmente essas variações de pressão pela formação e destruição de espuma. (DE JESUS, 2018).

2.6.2.5 Oscilador espacial

O primeiro relato sobre esse tipo de oscilador foi realizado por Zaikin e Zhanitinsky, em 1970 ao notarem o surgimento de ondas Químicas em um sistema composto por bromato, ácido malônico, ácido bromomalônico, ácido sulfúrico e ferroína, quando uma fina camada de solução era espalhada numa placa de Petri.

Figura 6 - Oscilador espacial baseado no sistema Belousov-Zhabotnsky.



Fonte: KENCH, 2011.

Este tipo de oscilação ocorre quando mistura é bem agitada. Existem diversos osciladores espaciais baseados em compostos orgânicos, contudo o mais conhecido é baseado na reação oscilante Belousov-Zhabotnsky. Na figura 6, percebemos que há uma solução vermelha com pontos azuis, formando anéis. Esses anéis viajam pela solução, formando mosaicos e são assim consideradas ondas viajantes.

Para apresentar e discutir o conteúdo “Reações Oscilantes” com os alunos, elaboramos uma sequência didática baseada no ensino por investigação. Desta forma, o próximo capítulo é dedicado aos pressupostos teóricos e metodológicos do ensino por investigação.

3 SEQUÊNCIA DIDÁTICA

Uma Sequência Didática é definida, segundo Zabala (1998), como “um conjunto de atividades ordenadas, estruturadas e articuladas para a realização de certos objetivos educacionais, que têm um princípio e um fim conhecidos tanto pelos professores como pelos alunos.” (ZABALA, 1998, p.18).

Para Mehéut (2005), as Sequências Didáticas buscam possibilitar a aprendizagem do conhecimento científico escolar por meio de atividades interligadas. Através da utilização de recursos didáticos, os alunos executam ações e atividades que visam promover a interação com outros estudantes, com ajuda da mediação do professor.

Estas séries de atividades, elaboradas pelo professor, são conectadas para favorecerem o questionamento, procedimentos, ações que serão executadas pelos alunos. Inseridos neste contexto, os alunos têm a oportunidade de se aprofundarem do conteúdo que está sendo estudado.

De acordo com Brasil (2012), as sequências são uma ferramenta muito importante para a construção do conhecimento:

Ao organizar a sequência didática, o professor poderá incluir atividades diversas como leitura, pesquisa individual ou coletiva, aula dialogada, produções textuais, aulas práticas, etc., pois a sequência de atividades visa trabalhar um conteúdo específico, um tema ou um gênero textual da exploração inicial até a formação de um conceito, uma ideia, uma elaboração prática, uma produção escrita. (BRASIL, 2012, p.21)

Para Simão (2014, apud Fagundes, 2015), sequência didática implica em “uma prática educativa, a ser elaborada pelo professor, que considere também a organização social da classe, a organização dos conteúdos, os materiais curriculares e outros recursos didáticos e a avaliação no planejamento da mesma”.

De acordo com Mehéut (2005) quatro componentes se apresentam nas sequências: mundo real, professor, alunos e conhecimento científico que associados contemplam duas dimensões: a dimensão epistêmica (que estabelece uma relação entre o conhecimento científico e o mundo material) e a dimensão pedagógica (que são as interrelações entre aluno-professores e aluno-aluno).

Ainda segundo o autor, a dimensão epistêmica pode ser comprovada quando o aluno justifica alguma transformação com base nas evidências observadas durante a execução desta

transformação. Já a pedagógica estará atrelada ao desenvolvimento das discussões, uma vez que o aluno de maneira individual percebeu alguma evidência para um fenômeno, ele pode externá-la e compartilhar com os demais da turma e provocar interações entre os envolvidos na aula.

Para Mahéut (2005) o conhecimento advindo do mundo concreto deve ser o ponto de início para que o desenvolvimento intelectual do aluno ocorra no sentido da construção do conhecimento científico. Em outras palavras, a vivência e observações do aluno sobre o mundo real servirá como base para que ele compreenda cientificamente um determinado fenômeno, contanto claro, com a mediação do professor.

De maneira geral, as atividades devem estruturar-se de modo a atender ao(s) objetivo(s) a que se propõe(m) nos processos de ensino e de aprendizagem e produzir sentido para o aluno. É importante observar como o discente se apropria do conhecimento e o contextualiza, assim, tornando o desejo de aprender um fator motivacional para o desenvolvimento significativo da aprendizagem. (SIMÃO, 2014 apud FAGUNDES, 2015).

3.1 Estratégias de ensino

Tornar o ensino de ciências atrativo e significativo aos alunos tem sido um desafio para os professores da área, uma vez que requer que os conhecimentos teóricos e metodológicos estejam sempre atualizados. Segundo Brasil (1999), para que o indivíduo tenha uma visão de um mundo em constante transformação é necessário que a construção desta visão seja menos fragmentada.

No que diz respeito ao ensino de Química, Brasil (2002) ressalta que os impactos ambientais, sociais, políticos e econômicos e as aplicações tecnológicas precisam criar laços com os processos químicos e suas compreensões.

Conhecer diferentes estratégias de ensino, ou seja, meios de articular o processo de ensino de acordo com as atividades e resultados esperados, pode favorecer a superação do ensino tradicionalista (ANASTASIOU, 2007).

Uma das estratégias de ensino de ciências é a da investigação e de acordo com Ash e Klein (2000), o ensino por meio de atividades investigativas envolve processos de exploração dos materiais e do mundo natural. Estes processos são conduzidos pelos indivíduos através da curiosidade, do interesse e da perseverança para compreender e resolver um problema.

3.1.1 O ensino por investigação

O ensino por investigação começou a afirmar-se como uma abordagem em meados do século XIX, período no qual os componentes curriculares de ciências passaram a fazer parte do currículo escolar de diversos países (DeBOER, 2006).

Nessa época, os alunos observavam determinado fenômeno natural e tiravam suas conclusões a partir disto. No início do século XX, ainda não se havia um consenso sobre como a ciência deveria ser ensinada. Para Bybee (2000), o filósofo Dewey ponderava que a ciência era apresentada como algo pronto e acabado e que era necessário que fossem proporcionadas mais atividades laborais, nas quais o questionamento e a participação fossem mais explorados.

Atualmente, um quantitativo significativo de especialistas em ensino das ciências propõe a substituição do verbalismo das aulas expositivas e da grande maioria dos livros didáticos por atividades investigativas questionadoras. Para Carvalho et al (2004), Delizoicov, Angotti e Pernambuco (2011), o ensino e a aprendizagem são vistos como "convites" à exploração e à descoberta e o "aprender a pensar" assume maior importância que o simples "aprender informações".

Segundo Freire (2009), o ensino por investigação é a estratégia de ensino que mais se destaca no ensino das Ciências. Para ele, o ensino por investigação

“constitui uma orientação didática para o planejamento das aprendizagens científicas dos alunos, reflete o modo como os cientistas trabalham e fazem ciência, dá ênfase ao questionamento, à resolução de problemas, à comunicação e usa processos da investigação científica como metodologia de ensino (...) Incide naquilo que os alunos fazem e não somente naquilo que o professor faz ou diz, o que exige uma mudança de um ensino mais tradicional para um ensino que promova uma compreensão abrangente dos conceitos, o raciocínio crítico e o desenvolvimento de competências de resolução de problemas. Os alunos são envolvidos em tópicos científicos, colocando uma prioridade na evidência e na avaliação de explicações alternativas (...) O uso de atividades de investigação pode ajudar os alunos a aprender ciência, a fazer ciência e sobre ciência”. (Freire, 2009, p.105).

Para Sá, Maués e Munford (2008), o ensino por investigação é uma estratégia que engloba atividades centradas no aluno, possibilitando o desenvolvimento da autonomia e da capacidade de tomar decisões, de avaliar e de resolver problemas.

O ensino investigativo permite que o aluno busque evidências para responder aos problemas propostos, tendo por base o conhecimento científico. Para Lederman (2006), embora o ensino investigativo inclua processos tradicionais da ciência, ele necessita que haja uma relação desses processos com o raciocínio, o pensamento crítico e o conhecimento científico.

Para Carlson, Humphrey e Reinhardt (2003), as atividades investigativas potencializam a compreensão dos fenômenos e possibilitam a descoberta de explicações e métodos

alternativos para encontrar a solução de determinado problema. Assim, os alunos se sentem mais confiantes para responderem as questões do mundo atual. Carlson, Humpley e Reinhardt (2003), relatam que:

“para que os alunos se mobilizem e tenham seus conhecimentos aumentados faz-se necessário saber as concepções prévias deles, ou seja, descobrir o que eles sabem sobre o mundo natural, e a partir disso dar partida para as investigações; estimular a participação, crítica, levantamento de hipóteses deles; ajuda-los a refletir sobre suas aprendizagens.”

Baratieri et al. (2008), afirmam que o levantamento dos conhecimentos prévios dos alunos propicia ao professor estabelecer relações com o conteúdo sobre o qual se concentrará o processo de ensino e a valorização de novos saberes e do próprio processo que será vivenciado.

Nessa perspectiva, o professor tem o papel fundamental de orientar a aprendizagem, em todo o momento, devendo desenvolver habilidades para facilitar essa aprendizagem, orientando os alunos por meio da resolução do problema estudado.

Para Azevedo (2004), a investigação precisa ser bem fundamentada para que faça sentido para o aluno. Ele precisa entender o porquê de estar investigando determinado fenômeno, pois para esta proposta de ensino o aluno deve ser mais participativo no processo de aprendizagem. Sá (2009), relata que uma atividade investigativa só tem sentido se os alunos forem envolvidos na tarefa a ser desempenhada, ou seja, a finalidade e o sentido dela devem estar claros para eles.

O ensino investigativo fomenta o questionamento, o planejamento, elaboração de hipóteses, as explicações com bases nas evidências e a comunicação, enfatizando o papel fundamental do professor em uma dimensão na qual ele costumeiramente não se vê envolvido. Segundo Gil Pérez (1993), os alunos podem alcançar as diversas finalidades que o ensino investigativo apresenta. Para tanto é fundamental que o professor crie um ambiente estimulante e com recursos acessíveis, previstos tanto possíveis para dentro quanto para fora da escola.

Assim, as atividades investigativas propiciam aos alunos o desenvolvimento de conceitos envolvidos na compreensão de fenômenos naturais, selecionar e organizar informações para enfrentar situações-problemas, organizar informações e conhecimentos disponíveis em situações concretas resultando na construção de argumentos consistentes (CARVALHO *et al.*, 2004).

Quanto a isso, os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs) de Ciências ressaltam:

“[...] É fundamental que as atividades práticas tenham garantido o espaço de reflexão, desenvolvimento e construção de ideias, ao lado de conhecimentos de procedimentos e atitudes. Como nos demais modos de busca de informações, sua interpretação e proposição são dependentes do referencial teórico previamente

conhecido pelo professor e que está em processo de construção pelo aluno. Portanto, também durante a experimentação, a problematização é essencial para que os alunos sejam guiados em suas observações”. (BRASIL, 1998, p. 122).

De acordo com Carvalho *et al* (1999) para que consigamos atingir os objetivos através do ensino investigativo é preciso que as atividades envolvidas devam estar acompanhadas de situações problematizadoras, questionadoras e de diálogo, envolvendo a resolução de problemas e levando à introdução de conceitos para que os alunos possam construir seu conhecimento. A participação do aluno é fundamental para esse tipo de estratégia.

Desta forma, deve-se proporcionar um ensino de ciências investigativo questionador, de modo que os alunos discutam os fenômenos que os cercam, levando-os a estruturar esses conhecimentos e a construir seus significados, no sentido de discutir e propor soluções compatíveis que os levará mais tarde, ao conhecimento científico. Segundo Sá (2009), diante das novas situações, o aluno não deve se limitar apenas à observação ou manipulação, deve refletir, discutir, explicar e relatar acerca de seus conhecimentos.

A promoção de um ensino mais interativo, dialógico e baseados em atividades capazes de persuadir os alunos a admitirem as explicações científicas para além dos discursos autoritários, prescritivos e dogmáticos torna o ensino por investigação uma importante estratégia para os professores utilizarem na sala de aula (MUNFORD E LIMA, 2007).

As atividades investigativas podem ser apresentadas e discutidas de diversas formas com os alunos. A atividade escolhida foi a de experiências investigativas, direcionada para as demonstrações experimentais investigativas.

3.1.2 Demonstrações Experimentais Investigativas

A experimentação é apontada pelos PCNs como um dos procedimentos que permitem aos alunos não só obterem informações para elaboração de suas ideias e atitudes, como também para o desenvolvimento de autonomia com relação à obtenção do conhecimento (BRASIL, 1998).

A utilização de experimentos é fundamental no ensino de ciência, pois proporciona a interação entre a teoria e a prática. Contudo, geralmente, as demonstrações experimentais em ciências são feitas com o objetivo de ilustrar uma teoria, ou seja, o fenômeno é demonstrado a fim de provar uma teoria já estudada ou em estudo (CARVALHO, 2014). Desta forma, a autora acredita que “demonstrações experimentais podem trazer uma contribuição ainda maior para o

ensino de ciências, desde que envolvam uma investigação acerca dos fenômenos demonstrados” (CARVALHO, 2014, p. 45).

Guimarães (2009) acredita que a realização de um procedimento experimental deve estar relacionada a uma estratégia eficiente para a criação de problemas reais que permitam a contextualização e estimulem questionamentos.

Para Bizzo (2002, p. 75),

“[...] o experimento, por si só, não garante a aprendizagem, pois não é suficiente para modificar a forma de pensar dos alunos, o que exige acompanhamento constante do professor, que devem pesquisar quais são as explicações apresentadas pelos alunos para os resultados encontrados e propor se necessário, uma nova situação de desafio.”

Os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCNs) propõem que os alunos sejam guiados em suas observações através de atividades práticas problematizadas (BRASIL, 1998, p. 122).

Para Carvalho (2014), demonstrações experimentais investigativas são demonstrações que partem “da apresentação de um problema ou de um fenômeno a ser estudado e levam à investigação a respeito desse fenômeno” (CARVALHO, 2014, p. 26).

As demonstrações são realizadas pelo professor e observadas pelos alunos. Mesmo sendo feitas pelo professor se trata de investigação, pois, procuram fazer com que o aluno reflita sobre o assunto que está estudando e busquem a explicação no modelo teórico, pois nesse caso, tudo deve ser bem planejado para ir de encontro a um problema levantado.

De acordo com Carvalho (2014), na idealização das demonstrações investigativas, um cuidado precisa ser tomado no que diz respeito à elaboração de uma questão problematizadora, pois a mesma precisa despertar a curiosidade dos alunos e orientá-los quanto as “variáveis relevantes do fenômeno a ser estudado, fazendo com que eles levantem suas próprias hipóteses e propunham possíveis soluções” (CARVALHO, 2014).

Ainda segundo Carvalho (2014), a demonstração investigativa precisa criar oportunidade para a construção científica de um determinado conceito ligado a um dado fenômeno, ou seja, não necessita apresentar só o fenômeno em si. A autora relata ainda que

“um fenômeno pode ser mostrado, pois é um acontecimento da natureza; entretanto, o conceito não está diretamente visível, é uma abstração, quase sempre uma explicação para o fenômeno, e precisa ser construído logicamente. Essa construção pode ser feita, primeiramente, em uma interação fenômeno/discurso entre professor e alunos, e, depois, esse discurso, já sistematizado, precisa ser trazido em linguagem matemática (quase sempre em outra aula, quando o material experimental já não é mais necessário). (CARVALHO, 2014).”

A experimentação, através da observação de fenômenos em um curso de ciências, pode ainda ser um instrumento na criação de conflitos cognitivos (CARVALHO, 2014). Carvalho, (1995) define o conflito cognitivo como uma estratégia:

“(...)segundo o qual o aluno aprende se suas ideias espontâneas sobre determinados fenômenos são colocadas em conflito com as observáveis, ou seja, se suas previsões ou antecipações elaboradas dentro de um esquema conceptual espontâneo são contrariadas por resultados experimentais.”

Segundo a autora, apenas por meio da observação e da ação, que são pressupostos básicos para uma atividade de demonstração investigativa, esses conflitos podem ser gerados.

Como contribuições da demonstração investigativa, Azevedo (2012, p. 27) menciona: valorização da interação do aluno com o objeto de estudo; possibilidade da criação de conflitos cognitivos em sala de aula; percepção de concepções espontâneas por meio da participação do aluno nas diversas etapas da resolução de problemas; e valorização da aprendizagem de atitudes e não apenas de conteúdo.

As atividades investigativas podem explorar aspectos importantes da atividade científica. Dentre esses aspectos, relatados por Gil e Castro (1996), as demonstrações investigativas:

- 1- favorecem a reflexão dos alunos sobre a relevância e o possível interesse das situações propostas;
- 2- potencializam análises qualitativas, significativas, que ajudem a compreender e acatar as situações planejadas e a formular perguntas operativas sobre o que se busca;
- 3- consideram a elaboração de hipóteses como atividades central de investigação científica, sente este processo capaz de orientar o tratamento das situações e de fazer explicitas as pré-concepções dos alunos;
- 4- consideram as análises, com atenção nos resultados a partir dos conhecimentos disponíveis, das hipóteses manejadas e dos resultados das demais equipes de alunos;
- 5- concedem uma importância especial às memórias científicas que reflitam o trabalho realizado e possam ressaltar o papel da comunicação e do debate na atividade científica;
- 6- ressaltam a dimensão coletiva do trabalho científico, pois as explicações são construídas no conjunto dos alunos.

Pelo exposto, percebe-se que as demonstrações investigativas podem proporcionar um conhecimento mais completo do tema proposto, pois envolvem questões problematizadoras,

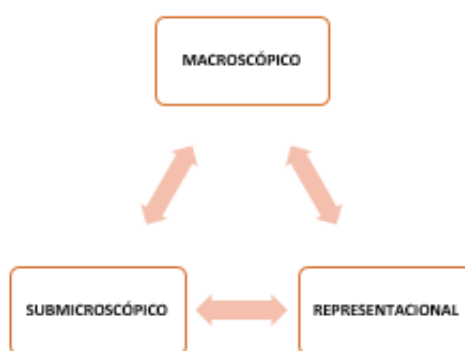
experimentação e concepções prévias dos alunos, podendo contribuir para uma aprendizagem significativa, objetivo fundamental de toda atividade educadora.

O maior desafio, então, é tornar o ensino de Ciências expressivo e instigante, capaz de levar o aluno a construir seu conhecimento científico, pois, como afirma Bondia (2002, p. 21), “[...] pensar [...] é, sobretudo, dar sentido ao que somos e ao que nos acontece”. Para que o pensamento científico faça parte do aluno como uma prática cotidiana é necessário que a Ciência esteja ao seu alcance e que o conhecimento tenha sentido, ou seja, que possa ser utilizado na compreensão da realidade.

Para que o conhecimento químico seja alcançado em sua totalidade, as atividades precisam promover a compreensão de três dimensões, que segundo Johnstone (2000, 2010), são: macroscópica, submicroscópica e representacional. Tais dimensões podem ser representadas por um triângulo, onde cada componente está em um dos vértices, figura 07.

Ainda de acordo com Johnstone (2000), a dimensão macroscópica (também denominada de tangível ou fenomenológica), compreende o que é facilmente observável, ou seja, ao fenômeno em si. Por meio das observações de determinado fenômeno, os alunos podem trazer uma interpretação a partir de suas vivências.

Figura 7 - Dimensões do conhecimento químico de Johnstone.



Fonte: Adaptado de Johnstone, (1993, 2000).

Para o autor, a introdução de conceitos abstratos com uma linguagem mais específica da área do conhecimento, incluindo aspectos como átomos, moléculas, íons, elétrons, é o que caracteriza a dimensão submicroscópica (ou ainda microscópica ou teórica). Já a dimensão representacional (conhecida também como simbólica) é representada pelas explicações do fenômeno a partir de fórmulas, equações, gráficos, com a linguagem científica pertinente.

Estes níveis não precisam estar juntos em todas as atividades, mas todos precisam ser explorados pelo professor. Desta forma, faz-se necessário criar estratégias que favorecem a transição entre esses níveis para melhor compreensão do conteúdo por parte do aluno.

4 METODOLOGIA

Para atingirmos aos objetivos propostos, elaboramos uma sequência didática sobre a espontaneidade das reações químicas, incluindo o caso das reações oscilantes, baseado em uma estratégia de ensino por investigação. A Sequência Didática proposta foi enviada à professores de Química para ser avaliada. Em seguida, analisamos as contribuições dos professores e obtivemos os resultados da pesquisa.

4.1 A pesquisa

A pesquisa desenvolvida, mediante os propósitos a serem alcançados, baseou-se no método qualitativo. Este método costuma apresentar variáveis que normalmente são direcionadas no decorrer das atividades. Minayo (2010) aponta que esse método procura “desvelar” processos sociais que provavelmente ainda não são conhecidos e busca proporcionar o desenvolvimento de novas abordagens, conceitos e categorias do fenômeno estudado.

A escolha pelo método qualitativo se torna coerente com o caminho da pesquisa, pois os professores participantes tiveram a oportunidade de expressar suas opiniões, desta forma, este tipo de pesquisa “[...] realiza uma aproximação fundamental e de intimidade entre sujeito e objeto, uma vez que ambos são da mesma natureza: ela se desenvolve com empatia aos motivos, às intenções, aos projetos dos atores, a partir dos quais as ações, as estruturas e as relações tornam-se significativas” (MINAYO; SANCHES, 1993, p. 244 apud DURVAL, 2016, p. 99).

Embora durante o processo de recolhimento e análise de dados também façamos uso da quantificação, optamos por não explorar o método quantitativo, uma vez que nosso foco maior eram as opiniões e contribuições dos professores e, respaldando-se no fato de que:

[...] a relação entre quantitativo e qualitativo, entre objetividade e subjetividade [...] não pode ser pensada como oposição contraditória. Pelo contrário, é de se desejar que as relações sociais possam ser analisadas em seus aspectos mais “ecológicos” e “concretos” e aprofundadas em seus significados mais essenciais. Assim, o estudo quantitativo pode gerar questões para serem aprofundadas qualitativamente, e vice-versa (MINAYO; SANCHES, 1993, p. 247 apud DURVAL, 2016, p. 99).

Como um dos objetivos do projeto é a análise das opiniões dos professores para a avaliação da sequência didática, optamos por uma pesquisa qualitativa descritiva, que de acordo com Trivínos (1987 apud Souza e Silva 2020): “[...] exige do investigador uma série de

informações sobre o que deseja pesquisar. Esse tipo de estudo pretende descrever os fatos e fenômenos de determinada realidade”.

4.1.1 Caracterização dos participantes da pesquisa

A pesquisa contou com a colaboração de treze professores e para traçar um perfil dos participantes, foi realizado um questionário (Apêndice B). Com base nas respostas, chegamos a um quantitativo de 4 professores com o ensino superior completo e 9 com pós graduação, em Química. Todos ensinam a disciplina de Química, destes, 2 deles atuam, exclusivamente, em instituições federais, 6 na rede estadual, 3 na rede privada e 1 professor, atua nas redes estadual e municipal e outro, na rede estadual e privada. A experiência em sala de aula dos participantes, no ensino médio, varia entre 2 e 44 anos.

Com a finalidade de evitar exposição e preservar a identidade dos participantes, a cada professor foi atribuído um código de acordo com a ordem que enviaram as respostas. Desta forma, os códigos foram: (P1) - professor 1; (P2) - professor 2; (P3) - professor 3; até o último professor (P13) – Professor 13.

4.1.2 Instrumentos para coleta de dados

Para a coleta de dados foi elaborado um questionário na plataforma do “GOOGLE forms”[®] e enviado para os professores participantes da pesquisa. A plataforma permite criar formulários personalizados e coletar as respostas de maneira rápida, possibilitando, inclusive, a elaboração automática de gráficos para respostas fechadas.

O questionário, segundo Gil (1999, p.128), pode ser definido “como a técnica de investigação composta por um número mais ou menos elevado de questões apresentadas por escrito às pessoas, tendo por objetivo o conhecimento de opiniões, crenças, sentimentos, interesses, expectativas, situações vivenciadas etc.”.

O questionário contou com perguntas abertas e fechadas. As perguntas abertas podem ser entendidas como aquelas em que o participante possui total liberdade de resposta, utilizando-se de uma linguagem própria. Já as perguntas fechadas são caracterizadas por possuírem alternativas específicas para aquele que for responder escolher entre uma delas.

As perguntas abertas apresentadas no questionário serviram como complementaridade às fechadas com o objetivo de fazer com que os professores assumissem uma postura, mediante seus conhecimentos e vivências, de forma subjetiva, para a pesquisa.

4.1.3 *Análise dos dados*

Para tratamento dos dados foi realizada uma transcrição das respostas dos formulários, pois de acordo com Mól (2017), na pesquisa qualitativa descritiva, a transcrição é uma das formas que o pesquisador pode utilizar para interpretar os dados. Desta forma, as contribuições dos professores, através de suas respostas ao questionário, foram transcritas pela autora, respeitando as falas dos colaboradores.

5 O PRODUTO EDUCACIONAL

Convém explicar aqui: como consequência desse nosso trabalho foi obtido um Produto Educacional (PE). Com esse material o professor de Química terá um guia seguindo uma sequência lógica que permitirá apresentar e discutir sobre a espontaneidade dos processos químicos e sua relação com algumas propriedades termodinâmicas dos sistemas como a Entalpia, a Entropia e a Energia de Gibbs.

A simples apresentação e discussão de um caso diferenciado relacionado com a espontaneidade dos processos, que são as reações oscilantes e que está diretamente relacionado com uma nova abordagem da Termodinâmica por si só já demonstra a importância da abordagem desse tema. A reação oscilante tem como fundamento principal as “Estruturas Dissipativas”. É claro que não temos como realizar um estudo com o mínimo de aprofundamento sobre as estruturas dissipativas no Ensino Médio.

O produto apresenta os fundamentos da Termodinâmica, os mesmos apresentados aqui no capítulo 2. Essa fundamentação se faz oportuna para o docente poder adquirir mais conhecimentos sobre o assunto, principalmente por apresentar um pouco da obra de Prigogine e a Termodinâmica fora do equilíbrio. Apresenta uma sequência de experimentos que terminam com um exemplo de uma reação oscilante, fazendo com que o aluno perceba que mesmo com a entropia sempre indicando a lógica da espontaneidade de um processo, existem casos em que a espontaneidade não é um caso trivial e que discutir a “ordem dentro da desordem” não é um caso tão inatingível. Com certeza o aluno passará a ver os processos químicos com outros olhos e com a curiosidade mais aguçada.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já relatado, a sequência didática (apêndice A) foi enviada para os professores e após a leitura, os mesmos responderam ao questionário (apêndice B) que foi dividido em dois blocos de questões, o primeiro estava relacionado ao conteúdo e a forma como a sequência foi elaborada para atender a este conteúdo e o segundo, relacionado a estratégia de ensino utilizada para abordar o tema. Desta forma, mediante análise dos questionários, relataremos aqui os resultados e discussões obtidos.

Quadros foram colocados nas seis primeiras questões para detalhar as perguntas e as respostas dos participantes, seguido dos resultados e as discussões apresentados pelos professores. O quadro 2, apresenta as respostas dos professores à questão 1.

Quadro 2 – Questão 1.

O que você achou da inclusão das reações oscilantes, no estudo da espontaneidade das reações, no ensino médio?	
P13	“Apresentar para os alunos do ensino médio um caso atípico como o de uma reação oscilante possui uma tendência de estimular a curiosidade dos mesmos. E este é um ponto primordial para estimular a aptidão para um estudo científico utilizando uma propriedade termodinâmica fundamental para o entendimento dos processos químicos, isto, é a entropia.”
P2	“interessante, mas desafiador, por envolver muitas equações e interpretações que podem aguçar a curiosidade de alguns estudantes como também tornar-se de difícil interpretação de outros.”
P8	“um pouco mais complexo, mas que com bom planejamento e estudos, será bem desenvolvido pelos alunos.”
P6	“Interessante e inovador, pode aguçar a curiosidade dos alunos para explicação de diversos fenômenos.”
P10	“Um tema interessante que pode atrair a atenção dos alunos.”

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Em relação a questão 1 e sabendo que as reações oscilantes ainda são pouco exploradas em sala de aulas, tivemos um quantitativo de respostas bem satisfatório quanto à inclusão do tema no estudo da espontaneidade das reações, como os professores 6 e 10 e 13.

Os professores, P2 e P6, tocaram em um ponto bastante pertinente que é o da dificuldade de ensinar e aprender equações.

Quanto à essas dificuldades que alguns alunos possuem de aprender equações e de interpretá-las, apresentadas pelos professores 2 e 6, acreditamos que as atividades propostas buscam facilitar a compreensão do conteúdo e minimizar possíveis dificuldades nas interpretações dos fenômenos.

Nas duas perguntas seguintes (Quadro 3 e Quadro 4), buscamos identificar se o conteúdo apresentado estava de acordo com o programático para o 2º ano do ensino médio e se atendia às expectativas de aprendizagens propostas na sequência didática.

Quadro 3 - Questão 2.

O conteúdo “espontaneidade das reações” está de acordo com o programático para a série/nível de ensino, ou seja, 2º ano do ensino médio?		
Sim	Não	Talvez
13	0	0

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Em relação a questão 2 (quadro 3) nota-se que todos os participantes responderam “sim”. Já na pergunta correspondente aos objetivos e expectativas de aprendizagem estarem coerentes com o conteúdo (quadro 4), um dos participantes respondeu “não”, contudo, não justificou sua resposta.

Quadro 4 - Questão 3.

Os objetivos e expectativas de aprendizagens estão coerentes com o conteúdo abordado?		
Sim	Não	Talvez
12	1	0

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Sendo assim, pelo quantitativo de respostas positivas, acreditamos que o material está adequado para atender as turmas de 2º (segundo) ano do ensino médio, bem como aos objetivos propostos, carecendo, é claro de consulta a um número maior de professores para podermos afirmar com mais convicção.

Quadro 5 - Questão 4.

O quantitativo de aulas e atividades, bem como o tempo destinado a cada atividade, são suficientes para a exploração do conteúdo?		
Sim	Não	Parcialmente
9	1	3

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Nenhum dos professores que responderam “sim” ou “não” em relação a questão 4 (quadro 5) comentou sobre sua resposta. Dos que responderam “parcialmente” apenas o professor 3 comentou “[...] *O maior problema é o tempo necessário para concluir todas as atividades. Acredito que 7 aulas dependendo do nível da turma pode não ser suficiente.*”

Em relação ao tempo para conclusão das atividades e ao quantitativo de aulas, concordamos que depende de diversos fatores, organização do professor, do quantitativo de aulas semanais que o professor tem em cada turma, dos questionamentos dos alunos e inclusive do nível da turma. Sabemos que imprevistos podem ocorrer. Desta forma, sugerimos que o professor que for utilizar o material consiga adaptá-lo a sua realidade escolar, podendo acrescentar mais aulas para melhor compreensão do conteúdo.

Quadro 6 - Questão 5.

Você já ministrou aulas sobre a espontaneidade das reações? Se sim, já conhecia e ministrou aulas sobre o caso das reações oscilantes?	
P4	Sim, mas nunca com reações oscilantes.
P6	Sim, ministrei aulas sobre espontaneidade das reações, mas ainda não tinha trabalhado com reações oscilantes.
P13	Já, envolvendo energia livre de Gibbs. quanto ao caso das reações oscilantes apenas citei como uma peculiaridade inclusa na energia livre de Gibbs.

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Sobre o conteúdo de espontaneidade das reações (quadro 6), 9 afirmaram já terem ministrado aulas sobre o tema e 4 responderam “não”. Tanto o professor 4 quanto o professor 6 afirmaram não terem trabalhado com as reações oscilantes. Em relação a ministrar aulas incluindo o caso das reações oscilantes, apenas o professor 13 afirmou tê-las citado em sala de aula, os demais, afirmaram que nunca ou ainda não trabalharam com as reações oscilantes na escola.

O fato de muitos ainda não terem abordado em suas aulas o caso das reações oscilantes e mesmo alguns tendo mais de 20 anos de experiência como professor nos faz refletir sobre a necessidade deste conteúdo estar mais presente nos livros, artigos, cursos de formação, de forma que chegue aos professores e os mesmos possam levar para suas aulas.

Quadro 7 - Questão 6.

Você considera o estudo das reações oscilantes um tema relevante para ser discutido no ensino médio?		
Sim	Não	Talvez
8	0	5

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Quando questionados sobre a relevância das reações oscilantes (quadro 7) a maioria concordou que o conteúdo era relevante, enquanto que 5 responderam “talvez”. Contudo, nenhum dos participantes comentou sobre suas escolhas.

Diante do quantitativo de professores que responderam positivamente, acreditamos que as reações oscilantes sejam de grande importância para serem abordadas no ensino médio. Estas reações nos dão a certeza de que a ciência não pode ser vista como acabada, regida por leis deterministas e que o que existe na natureza pode se auto-organizar, passar por processos oscilatórios, bifurcações, escolher caminhos alternativos que antes não podiam ser explicados e que graças aos trabalhos de Prigogine sobre as estruturas dissipativas, ganharam notoriedade e mais pesquisas em diversas áreas do conhecimento.

Sabe-se que é fundamental ter o domínio do conteúdo que se quer ensinar e que nada garante que o aprendizado será totalmente efetivo ou significativo para todos os alunos e por este motivo e como uma forma de se buscar melhorar os processos de ensino-aprendizagem, existem as estratégias de ensino.

Quadro 8 - Questões sobre a estratégia de ensino.

Questões relacionadas à avaliação da estratégia de ensino utilizada			
Questão 7 - Você considera que a estratégia de ensino por investigação, por meio de demonstrações experimentais, foi adequada para elaboração do material e consequentemente para abordar o conteúdo?	sim	não	parcialmente
	13	0	0
Questão 8 - Os problemas apresentados buscam oportunizar o conhecimento prévio do aluno e o interesse pelo conteúdo?	sim	não	parcialmente
	13	0	0
Questão 9 - Os procedimentos investigativos são direcionados para a solução dos problemas?	sim	não	parcialmente
	12	0	1
Questão 10 - O conjunto de atividades investigativas buscam estimular o levantamento de hipóteses e a justificativa das mesmas?	sim	não	parcialmente
	12	0	1
Questão 11 - As atividades buscam estimular a participação dos alunos e podem permitir que os mesmos se sintam inseridos na construção do seu conhecimento?	sim	não	parcialmente
	12	0	1
Questão 12 - As atividades buscam envolver os alunos na coleta de dados?	sim	não	parcialmente
	13	0	0
Questão 13 - As formas de avaliar o aluno estão coerentes com a estratégia de ensino por investigação?	sim	não	parcialmente
	12	1	0
Questão 14 - As atividades buscam contemplar todas as dimensões do conhecimento químico?	sim	não	parcialmente
	10	0	3

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Para elaboração da sequência didática, utilizamos a estratégia de ensino por investigação e questionamos aos professores se a mesma estava de acordo com os fundamentos teórico-metodológicos apresentados neste trabalho. Desta forma, colocamos as questões e o quantitativo de respostas dos professores no quadro 8 e em seguida fizemos a comparação com a literatura.

Os participantes foram questionados sobre a escolha da estratégia de ensino utilizada na proposta, e todos responderam que a decisão por demonstrações experimentais foi adequada (questão 7). Esta estratégia, de acordo com Carvalho (2014), pode contribuir para um ensino de ciências quando se envolve uma investigação acerca do fenômeno a ser estudado. Embora saibamos que os alunos acham mais interessante quando eles próprios realizam os experimentos, a realização destes pelo professor podem além de focar mais a atenção dos alunos proporcionar uma redução de desperdício de reagentes e um controle maior da turma.

Todos também afirmaram que os problemas desenvolvidos buscaram oportunizar o conhecimento prévio e interesse dos alunos pelo conteúdo (questão 8). Este ponto é muito importante para a introdução do conteúdo, pois respaldados por Baratieri (2008) e Almeida (2002), quando o professor dá voz ao que o aluno tem de bagagem sobre determinado fenômeno, este aluno pode se sentir mais interessado em participar. E quando este conhecimento prévio é confrontado pelo científico, a compreensão do conteúdo se torna mais significativa, pois eles podem assumir as atividades como um projeto pessoal.

Ao serem questionados sobre os procedimentos investigativos serem direcionados para solução dos problemas (questão 9), apenas 1 professor respondeu “parcialmente” e os demais, concordaram. Acreditamos que os procedimentos investigativos fornecem evidências para que os alunos consigam responder os problemas propostos e segundo Lerdeman (2006), é necessário que esses procedimentos tenham relação com o conhecimento científico.

Quanto ao fato de as atividades buscarem estimular o levantamento de hipóteses e a justificativa das mesmas (questão 10), a maioria respondeu “sim”, mas também tivemos uma resposta “parcialmente”. Gil e Castro (1996) evidenciam que nas atividades investigativas a elaboração de hipóteses é fundamental para a orientação do tratamento das situações, enquanto Carvalho (2014) afirma que a explicação do fenômeno precisa ser construída logicamente. Assim, evidenciamos que a nossa proposta pode trazer esses estímulos aos alunos.

Um quantitativo de 12 professores concordou que a sequência busca estimular a participação dos alunos e inserção dos mesmos na construção de seus conhecimentos (questão 11). Sabe-se que a participação do aluno é de fundamental importância para a construção do seu conhecimento e quando o professor estimula a criticidade, opiniões, questionamentos dos alunos, estes tendem a se sentirem mais estimulados a participarem de todo o processo de aprendizagem. Carvalho (2014) deixa claro que as demonstrações investigativas precisam oportunizar a construção do conhecimento científico. Já Brasil (1998) esclarece que as atividades práticas devem favorecer a construção de ideias.

No que diz respeito as atividades buscarem envolver os alunos na coleta de dados (questão 12), novamente 12 professores responderam de forma positiva. A coleta de dados é importante para que o aluno possa organizar os resultados obtidos e a partir disto, esclarecer suas teorias.

Já sobre as formas de avaliar o aluno, apenas 1 professor respondeu “não” e os demais concordaram com as formas avaliativas contidas na sequência didática. Todas as atividades buscam, de alguma forma, colher informações sobre o desenvolvimento do aluno. A resolução dos problemas, a superação do conhecimento sem caráter científico, as respostas aos questionários, a análise dos experimentos, podem ser avaliadas e analisadas pelos professores.

No ensino por investigação, as atividades propostas buscam fazer com que o aluno ultrapasse seu conhecimento empírico. Diante das respostas dos professores, acreditamos que as atividades desenvolvidas estimulam a participação do aluno, o levantamento de hipóteses, a coleta de dados e os envolvem na construção do seu próprio conhecimento, podendo fazê-lo atingir o conhecimento científico.

Sobre a contemplação das dimensões do conhecimento químico nas atividades, 10 professores responderam “sim” e 3 deles “parcialmente”. Em relação a este questionamento, podemos dizer que as atividades buscaram contemplar as dimensões macroscópica, por meio das imagens e demonstrações experimentais, submicroscópica, através das explicações dos conceitos e representacional, com as fórmulas, equações e simbologias pertinentes e estão de acordo com as perspectivas de Johnstone (1993, 2010).

A última pergunta deixamos em aberto para que o professor pudesse dar sua contribuição. Pelos comentários, percebemos que os participantes gostaram bastante da preparação do material, da forma como o tema foi abordado e demonstraram interesse em querer utilizar em suas aulas. Para o professor 3 trata-se de um “Material muito bom, vou tentar usar nas minhas aulas.”. O professor 6 ressaltou “Excelente material, boa abordagem de tema e inovador. Parabéns!” e o professor 12 complementou “O material em foco foi muito bem preparado, usando um parâmetro ao qual nunca tinha visualizado fazendo pensar fora da caixa e procurar uma forma diferenciada na abordagem do conteúdo, sem mais a crescer. Parabéns.”

Alguns professores deixaram também suas dicas e contribuições, o professor 13 se expressou da seguinte forma: “Indiscutivelmente esta pesquisa foi bastante relevante pela utilização de diversos exemplos do cotidiano para o ensino médio. Sugiro apenas que faça parte também alguns diagramas de energia, envolvendo a entropia, a entalpia e a energia livre de Gibbs.” É bem verdade que não colocamos um quantitativo de diagramas de energia, contudo, o professor pode em suas aulas apresentar para seus alunos.

O professor 5, além de elogiar o trabalho, deixou sua sugestão “Achei o material bastante rico e interessante, com um texto bem fluido. Como sugestão, seria interessante colocar materiais e reagentes alternativos e de fácil acesso, pois a maioria das escolas públicas não tem instalação de laboratórios ou reagentes.”

Sobre a sugestão do professor 5, relacionado a utilização de materiais e reagentes alternativos e de fácil acesso, podemos dizer que durante a elaboração do material e escolha das reações, buscamos as que os reagentes fossem além de fácil acesso, alguns inclusive, encontrados em farmácias e de forma geral, de baixo custo. Em relação as reações oscilantes, como uma forma da escola não precisar gastar muito, comprando os reagentes separadamente e em quantidades maiores, sugerimos a compra do kit do professor Honório Coutinho de Jesus do show da Química, pois conta reagentes para diversos experimentos e os professores podem utilizá-lo em outras aulas experimentais.

Uma outra sugestão foi apresentada pelo professor 7:

“Parabéns pela proposta, muito relevante para o ensino de Química. Como sugestão eu deixaria a ideia de encontrar materiais mais simples para realizar o experimento ou disponibilizar um vídeo com a realização dos experimentos para aquelas escolas que não possuem laboratório.” (P7)

Achamos muito pertinentes as falas dos professores 5 e 7 pois, citaram o fato de que há escolas públicas que ainda não possuem laboratórios. Durante a elaboração do material também pensamos neste fato e desta forma, encontramos as reações que os professores também pudessem realizar dentro da sala de aula, sem está necessariamente em um laboratório. Uma das vantagens de se trabalhar com demonstrações é a de que o professor tem um domínio maior em relação aos reagentes e produtos, evitando que algum acidente ocorra com o aluno.

Em relação a utilização de vídeos, também comentado pelo professor 7, como alternativa para as escolas que não possuem laboratório, acreditamos que foi uma ótima colocação e tendo em vista que muito têm-se falado do ensino híbrido, onde professores e alunos participam de aulas presenciais e remotas, a utilização de vídeos pode ser muito vantajosa e interessante. Todos os experimentos que sugerimos na sequência possuem vídeos na internet e os professores podem fazer uso deles. Vale ressaltar que existem inúmeros experimentos que podem ser utilizados para abordagem da espontaneidade das reações e que o professor pode substituir os experimentos sugeridos na sequência.

Diante dos os resultados alcançados, entendemos que a estratégia escolhida bem com as atividades elaboradas, podem ser utilizadas pelos professores para compreensão do conteúdo de espontaneidade das reações e que é possível inserir o caso das reações oscilantes nas aulas de ensino médio.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espontaneidade das reações é um assunto que ainda é discutido na sala de aula na sua forma mais clássica, somente relacionando com o aumento da entropia e a diminuição da energia de Gibbs. Quando trazemos o caso das reações oscilantes, percebemos que a explicação para o fenômeno foge à explicação comum fornecida pela Termodinâmica clássica, segundo a qual a entropia sempre aumenta nos processos espontâneos. Na natureza, a vida evoluiu através de processos onde existiu “ordem na desordem”, mas essa concepção da Termodinâmica ainda esteja bem longe das salas de aula. Por isso buscamos avançar no sentido de trazer esse conteúdo para o Ensino Médio, aproximando mais os alunos da realidade que nos cerca.

Para não tornar o tema de difícil compreensão, buscamos tornar o assunto o mais atraente possível, fazendo uso da estratégia do Ensino Investigativo dentro de uma sequência didática baseada em experimentos. As contribuições dos docentes que participaram de nossa pesquisa, embora não simbolizem uma generalização, nos indicaram a boa receptividade do nosso material e nos encorajam a melhorá-lo ainda mais para torná-lo o material mais atraente e de melhor compreensão.

Esperamos que com a inclusão das reações oscilantes na abordagem do tema espontaneidade das reações químicas, o aluno seja conduzido a um outro patamar na compreensão da vida na forma como a conhecemos no nosso planeta. Principalmente porque conhecendo as reações oscilantes nas aulas de Química do Ensino Médio, não será tão estranho para o aluno perceber que a ordem pode também surgir dentro da desordem.

Com a transformação do nosso Produto Educacional em um livro em formato digital, ebook, pretendemos fazer com que ele atinja um quantitativo maior de professores, uma vez que materiais neste formato podem ser lidos por meio de equipamento eletrônicos como computadores, celulares, leitores de livros digitais, em diversos momentos da rotina do professor, sem que o mesmo precise andar com diversos papéis.

Acreditamos que a experimentação é uma das formas mais atrativas para exploração de um conteúdo no Ensino de Química e desta forma, uma outra aspiração nossa é a gravação vídeos com os experimentos propostos, divulga-los em plataformas, com a intenção de fazer com que professores que não possuem laboratórios nas escolas possam apresentar os experimentos aos alunos em aulas virtuais, ou em televisões e Datashow na própria escola.

Confiamos que a sequência didática desenvolvida busca superar o ensino tradicionalista e traz conteúdos de fácil compreensão da Termodinâmica, principalmente no que se refere as reações oscilantes e que será muito útil para dar suporte aos professores.

Ansiamos, por fim, que o nosso Produto Educacional percorra um caminho para além do Ensino Médio e que professores possam utilizá-lo nas aulas dos cursos de Graduação e Pós-graduação em Química. Acreditamos que embora tenha sido desenvolvido para o ensino médio, professores de nível superior podem utilizá-lo e explorá-lo de maneira mais profunda em suas aulas de química.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, M. da C. de., **A ciência como bifurcação**: uma homenagem à Ilya Prigogine. *Revista FAMECOS*, 11(23), 77-84, 2008.
- ANASTASIOU, L. das C. Ensinar, aprender, apreender e processos de ensinagem. In: ANASTASIOU L. C, Alvez LP, (Orgs). **Processos de ensinagem na universidade**: pressupostos para as estratégias de trabalho em aula. Joinville: UNIVILLE; 2007. p.15-43.
- ARROIO et al. **O Show Da Química**: Motivando O Interesse Científico. - Quím. Nova, Vol. 29, No. 1, 173-178, 2006.
- ASH, D.; KLEIN, C. Inquiry in the informal learning environment. In Minstrell, J.; van ZEE, E. H. (Eds.), **Inquiry into Inquiry Learning and Teaching in Science**. Washington, CA: Corwin. 2000.
- ATKINS, P. e DE PAULA, J. **Físico-Química** – Vol. 1, 9ª edição – Editora LTC, São Paulo, 2012.
- AURANI, K. M. **Ensino de conceitos**: estudo das origens da 2ª lei da termodinâmica e do conceito de entropia a partir do século XVIII. 1986. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- AZEVEDO, M. C. P. S. (2012). Ensino por investigação: problematizando as atividades em sala de aula. In: CARVAHO, A.M.P. (Org.). **Ensino de ciências**: unindo a pesquisa e a prática (pp. 19-33). São Paulo: Cengage Learning.
- BARATIERI, S. M. et al. **Opinião dos estudantes sobre a experimentação em Química no Ensino Médio**. *Experiências em Ensino de Ciências*, v. 3, p. 19-31, 2008.
- BIZZO, N. **Ciências**: fácil ou difícil. São Paulo: Ática, 2002. p. 74-75.
- BONDIA, J. L. **Notas sobre a experiência e o saber de experiência**. *Rev. Bras. Educ.* [online]. 2002, n.19, pp.20-28.
- BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Média e Tecnológica. **Parâmetros Curriculares Nacionais**: ensino médio. Brasília: MEC/SEMTEC, 1999.
- BRASIL. **Parâmetros curriculares nacionais**: ensino médio. Brasília (DF), Secretaria de Educação Média e Tecnológica: MEC, 2002.
- BRASIL. Secretaria de Educação Básica. Diretoria de Apoio à Gestão Educacional. **Pacto nacional pela alfabetização na idade certa**: alfabetização em foco: projetos didáticos e sequências didáticas em diálogo com os diferentes componentes curriculares: ano 03, unidade 06 / Ministério da Educação, Secretaria de Educação Básica, Diretoria de Apoio à Gestão Educacional. - Brasília: MEC, SEB, 2012. 47 p.
- BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais**: Ciências Naturais. Secretaria de Educação Fundamental. Brasília: MEC / SEF, 1998. 138 p.

BYBEE, R. W.; **Teaching Science as Inquiry**. Inquiring into Inquiry Learning and Teaching in Science. (J. Minstrell & Emily H. van Zee, eds.) p. 20-46. AAAS, Washington, DC, 2000.

CARLSON, L.; HUMPHREY, G.; REINHARDT, K. **Weaving science inquiry and continuous assessment**. Thousand Oaks, CA: Corwin. 2003.

CARVALHO, A. M. P. (Org.). **Calor e Temperatura: um ensino por investigação**. 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2014.

CARVALHO, A. M. P. ; Santos, E. I. ; Azevedo M. C. P. S. ; Date, M. P. S. ; Fujii, S.R.S.; Nascimento, V. B. (1999). **Termodinâmica: Um ensino por investigação**. 1. ed. São Paulo: Universidade de São Paulo - Faculdade de Educação, 1999.

CARVALHO, A. M. P. et al. **Ensino de Ciências: unindo a pesquisa e a prática**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

CARVALHO, R. F., **Temporalidade e historicidade em Ilya Prigogine**. 2012, 160p. Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal de Goiás, Faculdade de História, 2012.

COSTA, M., CUNHA, L., GHEDIN, E. **As Estruturas Dissipativas: possíveis contribuições para o ensino de ciências a partir do pensamento de Ilya Prigogine**. VII Enpec, 2009.

CUNHA, J. V. S. **Aplicação de Monte Carlo para a geração de ensembles e análise termodinâmica da interação biomolecular**. 2016. 112 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós Graduação em Física Molecular) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2016.

DAHMEN, S. R. **A obra de Boltzmann em Física**. Rev. Bras. Ensino Fís. [online]. 2006, vol.28, n.3, pp.281-295.

DE JESUS C. H., **Show de Química: aprendendo Química de forma lúdica e experimental** - 3ª edição; São Paulo, Editora livraria da física, 2018.

DEBOER, G. E. Historical Perspectives on Inquiry Teaching in Schools In Flick, L. D. and Lederman, N. G. (Ed.), **Scientific Inquiry and Nature of Science**, Netherland, NED, Springer, p.17-35, 2006.

DELIZOICOV, D.; ANGOTTI, J. A.; PERNAMBUCO, M. M. **Ensino de ciências: fundamentos e métodos**. São Paulo: Cortez, 2011.

DURVAL, Ana Clara R. M. L., **Sentidos da formação continuada: uma construção sob o olhar de professores do ensino médio** – 2016. 174f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Programa de Pós-Graduação em Educação Contemporânea, 2016.

EPSTEIN, I. R.; POJMANS, A.; STEINBOCK, O. **Introduction: Self-organization in nonequilibrium Chemical systems**. Chaos, v. 16, n. 3, 2006.

FAGUNDES, D. S. **Criação, aplicação e avaliação de uma sequência didática para o curso de cuidadores de idosos apoiada na metodologia da problematização**. Belo Horizonte,

2015. 136 p. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Ensino de Ciências e Matemática, 2015.

FARIA, R. B., **Introdução aos Sistemas Químicos Oscilantes**. Química Nova, v.18(3), p.281-294, 1995.

FREIRE, P. **Pedagogia da Esperança: um reencontro com a Pedagogia do Oprimido**. Rio de Janeiro: Paz e Terra. 16 ed. 2009.

FREITAS, D.; ZANON, D. A. **Volante: A aula de ciências nas séries iniciais do ensino fundamental: ações que favorecem a sua aprendizagem**. 2007. Disponível em: <http://www.cienciasecognicao.org/revista/index.php/cec/article/view/622>. Acesso em: 10 nov. 2019.

GIL PÉREZ, D. **Contribución de La Historia y de La Filosofía de Las Ciencias Al Desarrollo de un Modelo de Enseñanza/Aprendizaje Como Investigación**. Enseñanza de Las Ciencias, 11(2), p. 197-212, 1993.

GIL PÉREZ, D. VALDES CASTRO, P. **La orientación de las practices de laboratorio como invetigación: un ejemplo ilustrativo**. Enseñanza de las ciencias, 1996.

GIL, A. C.. **Métodos e técnicas de pesquisa social**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 1999.

GUIMARÃES, C. C. **Experimentação no ensino de Química: caminhos e descaminhos rumo à aprendizagem significativa**. Química Nova na Escola, cidade, v. 31, n. 3, p. 198-202, ago. 2009.

JOHNSTONE, A. H. **You can't get there from here**. Journal of Chemical Education, v. 87 n. 1, p. 22 - 29, 2010.

JOHNSTONE, A.H. **The Development of Chemistry Teaching**, The Forum, v. 70, n 9, 1993.

LEDERMAN, N. G. Syntax of Nature of Science within Inquiry and Science Instruction. In: FLICK, L. B. e LEDERMAN, N. G. (Ed.). **Scientific Inquiry and Nature of Science**. Dordrecht: Springer, 2006. p.301-317.

MARTINS, A. L. **Estudo e Aplicação do Referencial Bachelardiano de Obstáculos Epistemológicos no Ensino de Sistemas Químicos Oscilantes**. 2013, 66p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

MÉHEUT, M. Teaching-learning sequences tools for learning and/or research. In: BORESMA, K; et al (eds.) **Research and Quality of Science Education**. Holanda: Spring, 2005, p. 195-207.

MINAYO, M. C. S. Introdução. In: MINAYO, M. C. S.; ASSIS, S. G.; SOUZA, E. R. (Org.). **Avaliação por triangulação de métodos: Abordagem de Programas Sociais**. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2010. p. 19-51.

MINAYO, M. C. S. **O desafio do conhecimento: pesquisa qualitativa em saúde**. São Paulo: Hucitec/ABRAS-CO, 1992.

MONTEIRO, E. V. **Efeito da temperatura na dinâmica oscilatória da reação bromato-ácido oxálico-acetona catalisada por Mn(II) ou Ce(III)**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

MUNFORD, D e LIMA, M.E.C.C. **Ensinar ciências por investigação: em que estamos de acordo?** Ensaio. v.9, n.1, 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S198321172007000100089&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em Jan/2020.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica Vol.2** (Fluidos, Oscilações e Ondas, Calor); Editora Edgard Blucher; 4a. Edição; 2002.

PRIGOGINE I., **Autobiografia**- Texto publicado originalmente em PRIGOGINE, I. (1987), MARGEM, SÃO PAULO, No 17, P. 221-233, JUN. 2003.

PRIGOGINE, I., KONDEPUDI, D.; **TERMODINÂMICA: Dos Motores Térmicos às Estruturas Dissipativas**. Instituto Piaget, Lisboa, Portugal, 1999.

PRIGOGINE, Ilya & STENGERS, Isabela. **A nova aliança: metamorfose da ciência**. Tradução de Miguel Faria e Maria Joaquina Machado Trinchiera. Brasília: Editora UnB, 1991.

PRIGOGINE, Ilya. **As leis do caos**. Tradução: Roberto Leal Ferreira. São Paulo: Unesp, 2002

SÁ, E. F. **Discursos de professores sobre o ensino de Ciências por investigação**. 2009. Nº fl. 203 Tese (Doutorado em Educação) - Faculdade de Educação da UFMG, Belo Horizonte, 2009,

SÁ, E. F.; MAUÉS, E. R. C.; MUNFORD, D. Ensino de Ciências com caráter investigativo I. In: CASTRO, Emília Caixeta de; MARTINS, Carmen Maria de Caro; MUNFORD, Danusa (orgs.). **Ensino de Ciências por Investigação – ENCI: Módulo I**. Belo Horizonte: UFMG/FAE/CECIMIG, 2008.

SANTOS R. C. M, **Ilya Prigogine: Estabilidade afastada do equilíbrio e irreversibilidade temporal**. 2010. 79f. – Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Faculdade de Filosofia. Programa de pós-Graduação em Filosofia. Goiânia, 2010.

SANTOS, Z. T. S., **Ensino de entropia: um enfoque histórico e epistemológico**. 2009. 169f. Tese (Doutorado em Educação) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Sociais Aplicadas. Programa de Pós-Graduação em Educação. Rio Grande do Norte, 2009.

VIEIRA A. J., **Entre o tempo e a eternidade** - Texto extraído da Revista Galáxia da PUC SP, nº 6. outubro de 2003, p. 291 a 299.

ZABALA, A. **A Prática Educativa**. Como ensinar. Tradução: Ernani F. da F. Rosa. Porto Alegre: ARTMED, 1998.

APÊNDICE A – PRODUTO EDUCACIONAL

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM QUÍMICA EM REDE
NACIONAL

**SEQUÊNCIA DIDÁTICA INVESTIGATIVA SOBRE A
ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS
INCLUINDO AS REAÇÕES OSCILANTES.**

MATERIAL DE APOIO PARA PROFESSORES DO ENSINO MÉDIO

JULIANA RAYSA SILVA DOS SANTOS

Material associado à dissertação de
mestrado de Juliana Raysa Silva dos
Santos.

RECIFE, 2021.

APRESENTAÇÃO

Estimados Professores,

Como colega de profissão sei que ensinar traz consigo muitos desafios e que estamos sempre buscando superá-los. Um dos maiores desafios está no fato de que precisarmos estar sempre nos atualizando, seja em nossos currículos, conteúdos ou nossas estratégias de ensino. Desta forma, acredito que se você chegou até este material é por que está buscando mais conhecimento para sua área de ensino.

Quando ingressei no Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional, PROFQUI, tive oportunidade de atualizar meus conhecimentos quanto às estratégias de ensino e quanto aos conteúdos químicos. Com a ajuda do meu orientador, Professor Dr. Luciano de Azevedo, percebi que havia conteúdos físico-químicos que ainda não chegam ao ensino médio. Então, decidimos criar um material com um desses conteúdos, baseado em uma estratégia de ensino e compartilhar isso com os demais professores da área.

As pesquisas do professor Luciano sobre a espontaneidade das reações o levaram a perceber que havia um caso específico, “as reações oscilantes”, que ainda não é muito divulgado/ explorado em sala de aula, embora já existam livros e pesquisas publicadas sobre o assunto. Fui apresentada ao conteúdo e achei muito interessante, pois até então não o conhecia e decidimos desenvolver o material voltado para a espontaneidade das reações, incluindo o caso das reações oscilantes, através da estratégia do ensino por investigação por meio de demonstrações experimentais, a fim de elaborar este material de apoio para professores do ensino médio.

Mesmo entendendo que a realidade escolar de cada professor é muito particular, buscamos desenvolver um material que não fosse extremamente complexo, com a maioria dos materiais utilizados sendo de fácil acesso e de baixo custo e que, de alguma forma, não sobrecarregasse as aulas do professor.

Portanto, sintam-se convidados a explorar este material e dele fazer uso não só como aquisição ou atualização de conhecimento e sim como forma de levar algo novo aos seus alunos.

Grata, Juliana.

1. PRESSUPOSTOS TEÓRICOS

1.1 DOS FUNDAMENTOS DA TERMODINÂMICA ÀS REAÇÕES OSCILANTES.

1.1.1 O início da Termodinâmica

O trabalho sobre as máquinas térmicas, publicado por Sadi Carnot no ano de 1824, deu início à termodinâmica, segundo Santos (2009). Em seus estudos, Carnot procurava melhoramentos para o rendimento das máquinas à vapor e para entender os limites dos rendimentos chegou à conclusão de que seria necessário o reestabelecimento do calórico, isto significava que era necessário a passagem de um corpo de maior temperatura para um corpo com menor temperatura.

Após esta descoberta, Carnot começou a pensar em uma máquina que pudesse trabalhar em um ciclo fechado e de maneira reversível. Segundo Santos (2009), ele estabeleceu como meta construir uma máquina que fosse capaz de ter o mínimo de perdas de calor, ou seja, obter a máxima eficiência.

O ciclo de Carnot, como ficou conhecido, foi idealizado para a máxima eficiência das máquinas e sua operação consistia em um sistema, com um gás perfeito, dividido em quatro etapas: duas isotérmicas, onde não haveria perda de potência motriz e duas adiabáticas, onde não haveria perda de calórico (que ele considerava como sendo um fluido), produzindo assim, trabalho.

1.1.2 A primeira lei da termodinâmica

De acordo com Santos (2009), a relação do calor com a energia só começou a se desenvolver no séc. XIX, por meio do médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878) que, em 1842, chegou à conclusão de que o trabalho útil realizado por uma máquina, seria resultante da diferença entre o calor absorvido pelo vapor e o calor liberado durante a sua condensação, sendo o absorvido sempre maior.

Em 1847, o físico britânico James Prescott Joule (1818-1898) conseguiu finalmente resolver de maneira satisfatória a questão do calor ao demonstrar a transformação de energia mecânica em calor. Em 1848, estabeleceu que a energia térmica de um gás é a energia de movimento (energia cinética) de suas moléculas (SANTOS, 2009, p. 82).

De acordo com Atkins e Paula (2012), a primeira lei pode ser expressa da seguinte forma: “a energia interna de um sistema isolado é constante”. (ATKINS E PAULA, 2012)

Esta lei nos traz uma função de estado denominada energia interna, U , a qual vai nos permitir identificar se uma transformação será permitida ou não. Isto significa que não podemos esperar que um sistema isolado, realize trabalho, volte para seu estado original e esteja pronto para realizar o mesmo trabalho. Para que as transformações sejam possíveis, a energia interna precisa ser constante.

$$\Delta U = q - w$$

Equação 01: variação da energia interna.

Desta forma, se tivermos um sistema e considerarmos o trabalho realizado sobre esse sistema, como w ; a energia transferida na forma de calor para o sistema, como q ; e a variação de energia interna, como ΔU , obteremos a formulação matemática para a primeira lei da termodinâmica, como mostrado na equação 01. A primeira lei mostra de forma lógica o “balanço energético” sofrido pelo sistema, mas não diz nada sobre a possibilidade do processo acontecer ou não, ou seja, não nos diz nada sobre a espontaneidade do processo. Uma indicação a esse respeito só surge com a segunda lei.

1.1.3 A segunda lei da termodinâmica

Em 1850 Clausius, abriu caminho para a formulação da segunda lei da termodinâmica ao afirmar que:

O calor não pode nunca passar de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem que ocorram ao mesmo tempo mudanças associadas. Tudo que sabemos em relação à troca de calor entre dois corpos de temperaturas diferentes confirma isso, pois o calor em toda parte manifesta uma tendência em igualar diferenças de temperatura, e consequentemente em passar numa direção contrária, isto é, do corpo mais quente para o mais frio. (CLAUSIUS, apud. AURANI, 1986).

Clausius chegou a inferir que a entropia é uma grandeza que se conserva em uma transformação reversível, como no caso da máquina de Carnot. Esta grandeza pode nos dizer, matematicamente, se um processo será reversível ou não. (SANTOS, 2009). Dessa forma, Clausius foi o primeiro a relacionar a entropia com a espontaneidade dos processos.

A entropia (S) é uma função de estado e segundo Atkins e De Paula (2012), funciona como um sinalizador da mudança espontânea. Desta forma, a entropia de um sistema em uma mudança espontânea aumenta conforme a equação 02.

$$\Delta S_{\text{tot}} > 0$$

Equação 02: Entropia total de um sistema.

Onde S_{tot} é a entropia total (sistema mais vizinhança). Assim: “os processos termodinamicamente irreversíveis são processos espontâneos e, portanto, são acompanhados por um aumento da entropia total.” (ATIKINS E DE PAULA, 2012, p. 80)

Para a termodinâmica, a definição de entropia está baseada na variação de entropia dS , que será ocasionada por alguma mudança física ou Química e é expressa de acordo com a equação 03:

$$dS = dq_{\text{rev}}/T$$

Equação 03: variação de entropia.

Em que dq_{rev} representa a quantidade infinitesimal de calor trocado reversivelmente, na a temperatura T do sistema.

Em um processo químico a variação da entropia pode ser calculada por meio da diferença entre a entropia dos produtos e a entropia dos reagentes, conforme equação 04.

$$\Delta S = S_{\text{produto}} - S_{\text{reagente}}$$

Equação 04: variação de entropia em processos químicos.

Uma variação de entropia positiva é um indicativo de que a reação será espontânea, enquanto que uma variação de entropia negativa é um indicativo de que o processo não ocorrerá espontaneamente.

A reação do óxido de nitrogênio com o oxigênio para formação do dióxido de nitrogênio é um exemplo de reação em que a variação da entropia é negativa, ou seja, possui uma baixa entropia, conforme reação:



Já a dissolução do cloreto de sódio, apresenta um exemplo de uma variação de entropia positiva, sendo considerada de alta entropia:



Pelo valor da variação de entropia na formação do dióxido de nitrogênio temos um indicativo de reação produto-desfavorecida, onde o produto não será formado

espontaneamente. Enquanto que, na dissolução do cloreto de sódio, há um indicativo de que o processo será espontâneo.

1.1.4 A interpretação estatística da entropia

Para Dahmen (2006), os estudos de Ludwig Boltzmann (1844-1906) possibilitaram a interpretação microscópica da entropia. Em seu trabalho de 1872, Boltzmann fundamentou a segunda lei por meio da aplicação de princípios mecânicos ao movimento das partículas de um gás. Ele analisou e explicou o motivo pelo qual os fenômenos naturais apresentam a intenção de se desenvolverem em um único sentido, ou seja, havia um aumento da entropia em sistemas irreversíveis e conseguiu com isso relacionar a entropia a um caráter probabilístico e com isso, introduziu a entropia estatística, calculando a probabilidade de um determinado sistema gasoso existir em um determinado estado caracterizado pela distribuição de energia nas suas partículas.

Ele partiu do princípio de que, segundo Atkins e De Paula (2012), um átomo ou molécula só podem assumir determinados níveis de energia e que o aumento da temperatura garante que as moléculas estarão distribuídas nestes níveis. Isto permitiu que ele relacionasse a distribuição das moléculas nos diversos estados energéticos com a entropia, propondo a equação 05:

$$S = k \ln W$$

Equação 05: entropia probabilística.

A equação 05 é um marco na Termodinâmica e inclusive foi colocada na lápide do túmulo de Boltzmann no cemitério em Viena (Áustria) onde ele foi sepultado.

$k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ e W é o número de *microestados*, as maneiras pelas quais as moléculas de um sistema podem ser distribuídas mantendo-se a energia total constante. (ATKINS E DE PAULA, 2012).

Se a quantidade de microestado, W , for igual a 1, a entropia, S , será 0, caracterizando os processos ditos reversíveis. Contudo, se $W > 1$ e $S > 0$, a quantidade de microestados aumenta, ocasionando o aumento da entropia, caracterizando os processos irreversíveis. Boltzmann relacionou a entropia com a probabilidade de cada estado e mostrou que a ordem natural é aquela em que os sistemas evoluem de estados menos prováveis para os mais prováveis.

O fato de a entropia mensurar a desordem da matéria durante os processos, decorre do fato de que quando há um movimento em um sistema, inicialmente ordenado, as partículas sofrem agitação e isso vai se transformando em um movimento caótico, gerando a desordem de suas moléculas constituintes. Essa transição é o que caracteriza todos os processos irreversíveis

e os relacionam muito intimamente com o conceito de entropia. Assim, a essência natural da irreversibilidade é a desordem. Foi a partir daí que a entropia passou a ser chamada, como conhecemos hoje, como uma medida do grau de desordem (SANTOS, 2010).

Desta forma, Boltzmann conseguiu também fazer uma relação com a flecha do tempo onde diz que há um sentido preferencial do tempo para a maioria dos processos naturais, ou seja, é muito pouco provável que os acontecimentos sejam retroativos, porém não é impossível.

1.1.5 Gibbs e a Energia Livre

Boltzmann em sua proposta, não levou em consideração que as moléculas dos gases pudessem interagir entre si e, em consequência, alterar a entropia do sistema. Foi então que Gibbs, segundo Atkins e De Paula (2012), em 1875, formulou sua teoria para acrescentar ao sistema mecânico, as interações atômico-moleculares. A equação 06 mostra a variação da energia de Gibbs.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Equação 06: variação da energia de Gibbs.

onde ΔG é a variação da energia de Gibbs, ΔH a variação da entalpia, T a temperatura e ΔS a variação da entropia.

No que diz respeito à Química, segundo Atkins e De Paula (2012), as reações espontâneas serão caracterizadas por uma diminuição da energia de Gibbs, mantendo-se pressão e temperatura constantes.

Em condições de pressão e temperatura constantes, se a energia livre de formação dos produtos for maior que a dos reagentes, a variação da energia de Gibbs da reação será maior que zero e consequentemente a reação não será espontânea. Enquanto que se a energia de Gibbs de formação dos produtos for menor que a dos reagentes, a reação será espontânea.

A tabela 01 mostra a relação da variação da energia de Gibbs de uma reação Química com a espontaneidade do processo.

Condições determinantes para a espontaneidade das reações			
ΔH	$T \cdot \Delta S$	ΔG	ESPONTANEIDADE
+	-	> 0	NÃO
-	+	< 0	SIM
+	+	Se $\Delta H > T \cdot \Delta S$, então: > 0	NÃO
		Se $\Delta H < T \cdot \Delta S$, então: < 0	SIM
-	-	Se $\Delta H < T \cdot \Delta S$, então: > 0	NÃO
		Se $\Delta H > T \cdot \Delta S$, então: < 0	SIM

Tabela 01: condições para espontaneidade das reações. Fonte: Elaborado pela Autora, 2020.

Após a formulação estatística de Boltzmann e a contribuição de Gibbs sobre a espontaneidade das reações, um aspecto intrigante na natureza desafiava os cientistas: como a desordem aumenta em processos espontâneos e, no entanto, a natureza é repleta de exemplos de complexidade e de auto-organização? Vieram, então, as contribuições que levaram à Termodinâmica fora do equilíbrio ou do não-equilíbrio.

Esse importante aspecto no estudo da espontaneidade dos processos é a principal motivação de nosso trabalho. Atualmente os livros de Química são todos baseados nos fundamentos da Termodinâmica clássica que é baseada nas condições do equilíbrio térmico, é a chamada “Termodinâmica do equilíbrio”, que apenas mostra a relação da entropia com a desordem e deixa o aluno em um verdadeiro dilema. Enquanto estuda Química no ensino médio, o aluno também estuda Biologia, estuda os seres vivos, a célula e toda sua complexidade e nunca fará ideia de como a entropia se relaciona com tudo isso, inclusive porque ele apenas associa a entropia com a desordem. Ora, como pode a natureza ser tão “organizada” se a Química me diz que nos processos espontâneos a “desordem” sempre aumenta? É disso que trataremos a partir de agora.

1.1.6 A termodinâmica afastada do equilíbrio

Segundo Capra, em seu livro *A teia da vida*,

na linguagem de Boltzmann, a segunda lei da termodinâmica significa que qualquer sistema fechado tenderá para o estado de probabilidade máxima, que é um estado de desordem máxima. Matematicamente, esse estado pode ser definido como o estado atrator do equilíbrio térmico. Uma vez que o equilíbrio tenha sido atingido, é provável que o sistema não se afaste dele. Às vezes, o movimento aleatório das moléculas resultará em diferentes estados, mas estes estarão próximos do equilíbrio, e existirão somente durante curtos períodos de tempo. Em outras palavras, o sistema

simplesmente flutuará ao redor do estado de equilíbrio térmico. (CAPRA, 1996, p.155).

Como podemos verificar na afirmação de Capra acima, outro aspecto importante dos sistemas e que é parte fundamental quando se trata da energia, é a flutuação. Em um sistema, a energia na verdade se trata de uma média em torno da qual os valores se distribuem e desta forma, o valor real da energia do sistema oscila em torno dessa média. Não é difícil verificar a distribuição da energia das partículas na natureza, basta analisar a vaporização da água. O ponto de ebulição da água, na pressão atmosférica de 1 atm, é 100°C mas, quando aquecemos uma determinada quantidade de água líquida, muito antes dos 100°C percebemos que uma fração das moléculas de água já vaporizam.

A Termodinâmica clássica, guiada pela estatística de Boltzmann, serve para descrever os sistemas em que a energia se situa próxima da média, sem levar em conta as flutuações dos valores, é chamada “Termodinâmica do equilíbrio”. O estudo dos sistemas que se afastam do equilíbrio, a “Termodinâmica fora do equilíbrio”, ganhou um grande impulso a partir dos estudos do físico-químico belga naturalizado russo Ilya Prigogine (Figura 01) entre 1947 e 1967 chegando à descoberta das “estruturas dissipativas” que lhe renderam o Prêmio Nobel de Química de 1977.

Figura 01: Ilya Prigogine.



Fonte: Nobel Prize.

Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1977/prigogine/facts/>> Acesso em: jan/2021.

Prigogine acreditava que a estatística de Boltzmann não considerava as diferenças existentes dentro de cada sistema, em que sistemas longe do equilíbrio podem ser capazes de se tornarem fonte de uma ordem, em meio à evolução da desordem. Afastada do equilíbrio, a

matéria ganha novas propriedades, nas quais as flutuações e as instabilidades, segundo Carvalho (2012), são determinantes para a “escolha” de um novo regime de funcionamento do sistema.

Prigogine passou grande parte de sua pesquisa, procurando entender como em condições complexas, de caos, aleatoriedade, pode surgir um sistema com ordem e organização. E foi por meio da biologia, analisando a irreversibilidade temporal nos processos naturais, ou seja, sistemas abertos, que ele pôde confrontar o determinismo newtoniano. Afinal, uma pergunta fundamental ainda não tinha resposta: se a desordem sempre aumenta nos processos espontâneos, como os seres vivos conseguem ser tão organizados?

De acordo com Carvalho (2012), durante suas pesquisas, Prigogine percebeu que próximo às estruturas denominadas clássicas de equilíbrio, aparecem também o que chamou de “estruturas dissipativas”. O termo “estruturas” é usado por respeito à definição dada por Prigogine, mas na realidade, são “sistemas”.

De acordo com Santos (2010), Prigogine já na década de 40, percebeu que o aumento da entropia não poderia necessariamente ser implemento da desordem, pois haviam determinados sistemas químicos, sujeitos a agitação contínua, que geravam novos padrões e estados inesperados que contrariava o simples aumento da desordem (da entropia). Dessa forma, em alguns sistemas poderia existir uma função construtiva gerada a partir dos processos irreversíveis, esse é o campo de estudo da Termodinâmica fora do equilíbrio.

1.1.7 As reações Oscilantes

Um tipo de processo químico que sempre intrigou os cientistas era aquele em que o sistema apresentava oscilações. A reação Química acontecia de forma espontânea, mas retornava ao ponto inicial e iniciava outro ciclo. Inicialmente se pensava que talvez fosse algum tipo de equilíbrio químico, mas não era.

Segundo De Jesus (2018), os primeiros relatos sobre sistemas químicos oscilantes são datados de 1828, feitos por Fechner e em 1899, por Ostwald. Em 1910, A. J. Lotka observou oscilações, em espécies intermediárias, de sistemas homogêneos. Em 1931, H. A. Liebhafsky, estudando o oscilador de W. C. Bray de 1921, criou o oscilador BL.

A comunidade científica da época não deu muita atenção à estas descobertas. Acreditavam que as oscilações violariam a segunda lei da termodinâmica. Outro fator era o de que não existiam ainda métodos teóricos e experimentais que conseguissem explorar os mecanismos de reações complexas. Logo, os estudos publicados acabavam por cair no esquecimento.

Ainda de acordo com De Jesus (2018), em 1951, na Rússia, B. P. Belousov deu início à moderna era dos estudos dos processos oscilantes. Enquanto estudava o ciclo de Krebs, descobriu alguns processos químicos que apresentavam oscilações temporais. Esta descoberta só foi publicada em 1958 e mesmo assim, poucos cientistas tiveram acesso, visto que não se tinha muita divulgação.

Após alguns anos, A. M. Zhabotinsky deu continuidade ao trabalho de Belousov, e no início da década de 60, publicou diversos artigos sobre o mecanismo da reação estudada, conhecida hoje, como oscilador BZ. Outros tipos de osciladores começaram a surgir a partir da década de 60, graças a grande divulgação do oscilador BZ. Em 1973, T. S. Briggs e W. R. Rauscher, descobriram um híbrido dos sistemas BZ e BL, que ficou conhecido como sistema BR (DE JESUS, 2018).

Comentando sobre o fato de um processo apresentar oscilação, De Jesus (2018) afirma que:

Primeiro, quando a oscilação ocorre, o sistema está longe do equilíbrio e o ciclo se repete conforme a energia livre diminui. Segundo, a queda de energia pode se dar por, pelo menos, dois caminhos diferentes, e a reação procede alternando periodicamente um caminho e outro. Terceiro, um desses caminhos produz um intermediário que o outro caminho consome. Quando a concentração desse intermediário é baixa, a reação segue o caminho que a produz. Se a concentração é alta, a reação segue outro caminho. Assim, a reação repetidamente muda de um caminho para o outro. (DE JESUS, 2018, p. 206).

Essas reações são também chamadas de autocatalíticas e não violam a segunda lei da termodinâmica pois ocorrem por meio das concentrações dos intermediários e no final, chegam ao equilíbrio. Para um sistema homogêneo fechado, as oscilações seguiriam uma trajetória decrescente e tenderiam ao equilíbrio, ou seja, as oscilações seriam amortecidas. Contudo, para um sistema aberto, as oscilações poderiam ser mantidas indefinidamente. Um fator que pode contribuir para a autocatálise é a presença de elementos químicos como os halogênios, que possuem muitos estados de oxidação.

As reações oscilantes representam um caso clássico do que são as estruturas dissipativas de Prigogine. Através das reações oscilantes, se entende como surgem alguns casos clássicos de “auto-organização”. As estruturas dissipativas de Prigogine são hoje usadas pelo físico teórico Fritjof Capra como parte fundamental na busca por uma teoria que explique o surgimento da vida como a conhecemos e pela forma como ela se mantém e se relaciona com o nosso planeta. Nos livros “A teia da vida” (Capra, 1996), “A visão sistêmica da vida” (Capra e Luisi, 2014) e “A emergência da vida” (Luisi, 2013) é destacada a auto-organização baseada

nas estruturas dissipativas como parte importante nos processos de biogênese e da evolução da vida no nosso planeta.

1.2 O ENSINO POR INVESTIGAÇÃO

No presente trabalho fizemos uso da metodologia do ensino investigativo. Para aqueles que não conhecem as características dessa estratégia de ensino, destacaremos a seguir alguns dos seus principais fundamentos.

Para Sá, Maués e Munford (2008), o ensino por investigação é uma estratégia que engloba atividades centradas no aluno, possibilitando o desenvolvimento da autonomia e da capacidade de tomar decisões, de avaliar e de resolver problemas.

Para Carlson, Humphrey e Reinhardt (2003), as atividades investigativas, potencializam a compreensão dos fenômenos e possibilitam a descoberta de explicações e métodos alternativos para encontrar a solução de determinado problema dos alunos envolvidos. Assim, os alunos se sentem mais confiantes para responderem as questões do mundo atual e para formularem novas concepções a partir dos conhecimentos prévios.

Para que consigamos atingir os objetivos através do ensino investigativo é preciso que as atividades envolvidas devam estar acompanhadas de situações problematizadoras, questionadoras e de diálogo, envolvendo a resolução de problemas e levando à introdução de conceitos para que os alunos possam construir seu conhecimento (CARVALHO et al, 1999). A participação do aluno é fundamental para esse tipo de estratégia.

Dentre os diversos tipos de atividades considerados investigativos, optamos pelas demonstrações experimentais investigativas.

1.2.1 Demonstrações experimentais investigativas

A experimentação é apontada pelos PCNs como um dos procedimentos que permitem aos estudantes não só obterem informações para elaboração de suas ideias e atitudes, como também para o desenvolvimento de autonomia com relação à obtenção do conhecimento (BRASIL, 1998).

Para Carvalho (2014), demonstrações experimentais investigativas são demonstrações que partem “da apresentação de um problema ou de um fenômeno a ser estudado e levam à investigação a respeito desse fenômeno” (CARVALHO, 2014, p. 26).

De acordo com Carvalho (2014), na idealização das demonstrações investigativas, um cuidado precisa ser tomado no que diz respeito à elaboração de uma questão problematizadora, pois a mesma deve despertar a curiosidade dos alunos e orientá-los quanto as “variáveis

relevantes do fenômeno a ser estudado, fazendo com que eles levantem suas próprias hipóteses e proponham possíveis soluções” (CARVALHO, 2014).

A experimentação, através da observação de fenômenos em um curso de ciências, pode ainda ser um instrumento para a criação de conflitos cognitivos (CARVALHO, 2014). Laburú e Carvalho (1995), definem o conflito cognitivo como uma estratégia:

“... segundo o qual o aluno aprende se suas ideias espontâneas sobre determinados fenômenos são colocadas em conflito com as observáveis, ou seja, se suas previsões ou antecipações elaboradas dentro de um esquema conceptual espontâneo são contrariadas por resultados experimentais.”

Segundo os autores, apenas por meio da observação e da ação, que são pressupostos básicos para uma atividade de demonstração investigativa, esses conflitos podem ser gerados.

Tendo em vista que o domínio do conhecimento químico, segundo Johnstone (1993, 2010), implica na compreensão das dimensões macroscópica (fenomenológica), submicroscópica (teórica) e representacional (simbólica), incluímos atividades, além das demonstrações, que favorecem a transição entre esses níveis para melhor compreensão do conteúdo.

2. SEQUÊNCIA DIDÁTICA PARA O CONTEÚDO DE ESPONTANEIDADE DAS REAÇÕES QUÍMICAS

Este trabalho apresenta uma sequência didática e foi desenvolvido para atender ao conteúdo “espontaneidade das reações químicas”, incluindo o caso das reações oscilantes e fazendo uso do ensino por investigação envolvendo demonstrações experimentais.

A sequência foi planejada para turmas do 2º ano do ensino médio, sendo dividida em cinco momentos, subdivididos em sete aulas e totalizando trezentos e cinquenta minutos.

PRIMEIRO MOMENTO

AULA 01 – ESPONTANEIDADE NO COTIDIANO

Expectativas de aprendizagem: Identificar processos que ocorrem de forma espontânea, no sentido em que são apresentados, em escala macroscópica, através de imagens de situações do cotidiano.

Duração total: 50 minutos.

Atividade 01: Apresentação do problema 01 e imagens de processos físicos e químicos.

Objetivo: Levantar os conhecimentos prévios dos alunos

Tempo de duração da atividade: 25 minutos.

Recursos: Datashow, slides, notebook, ofício com a tabela 01.

Espaço: Sala de aula

Organização dos alunos: Individualmente em suas carteiras.

Nesta atividade, o professor irá lançar o problema inicial e em seguida, mostrar por meio de slides, as imagens apresentadas na figura 02 e solicitar que os alunos preencham a tabela 01. Ao final da aula o professor deverá recolher as respostas dos alunos ao problema 01.

Problema 01

No nosso dia a dia, nos deparamos com diversas situações que podem apresentar processos reversíveis e irreversíveis e que ocorrem de forma espontânea ou não, porém, na maioria das vezes não nos damos conta ou não procuramos explicações para aquilo que estamos vendo. Neste caso, você acredita que já viu algum desses processos? Se sim, cite. Você saberia explicar porque esses processos são espontâneos?

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Figura 02: Imagens de processos reversíveis e irreversíveis no cotidiano.



Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Tabela 01: Análise das imagens apresentadas nos slides.

Imagem	O processo é reversível ou irreversível?	Ocorre espontaneamente?	Caso seja reversível, o processo inverso é espontâneo? Em que condições?
01			
02			
03			
04			
05			

(Fonte: Elaborado pela autora, 2020).

Atividade 02: Socialização das respostas dos alunos.

Objetivo: Promover uma discussão a partir das observações dos alunos aos fenômenos apresentados.

Tempo de duração da atividade: 25 minutos.

Recursos: Datashow, slides, notebook, ofício com a tabela 01.

Espaço: Sala de aula

Organização dos alunos: Individualmente em suas carteiras.

Neste momento, o professor irá proporcionar uma interação entre os alunos, solicitando que os mesmos comparem e defendam suas respostas com os demais alunos.

COMENTÁRIOS

Baratieri et al. (2008), afirmam que o levantamento dos conhecimentos prévios dos estudantes propicia ao professor estabelecer relações com o conteúdo sobre o qual se concentrará o processo de ensino e a valorização de novos saberes e do próprio processo que será vivenciado. A utilização de imagens, compreende a dimensão macroscópica do conhecimento químico e proporcionam a observação dos fenômenos.

Segundo Duschl (1995), quando há oportunidade de conversação e argumentação durante as aulas, também se incrementam os procedimentos de raciocínios e as habilidades dos alunos para compreender os temas propostos.

DISCUSSÃO

O problema inicial busca estimular o que o aluno traz de concepção de espontaneidade e se ele consegue identificar algo espontâneo, no cotidiano. As imagens apresentadas posteriormente, os fazem refletir o que poderia ou não ser espontâneo e a reversibilidade dos processos físicos ou químicos. Enquanto que a socialização inicial, permitirá uma discussão, que embora ainda não seja científica, pode proporcionar uma reflexão dos conhecimentos prévios dos alunos.

As imagens 1, 2 e 4 são considerados processos irreversíveis e espontâneos, onde uma vez iniciado, não conseguem retornar ao seu estado inicial. Na imagem 3, a formação de gás carbônico, será decorrente de um deslocamento de equilíbrio, causado pelo aumento da pressão, ao agitar a garrafa. O reestabelecimento do equilíbrio, se dará de forma espontânea, quando a pressão interna for igual a externa. A imagem 5, nos

mostra que o sentido de derretimento do gelo é espontâneo para uma temperatura acima de 0°C, contudo o processo inverso só será espontâneo se $T < 0^\circ\text{C}$.

SEGUNDO MOMENTO

AULAS 02 E 03 – ESPONTANEIDADE NA PRÁTICA

Expectativa de aprendizagem: Compreender termos como entalpia, entropia e energia livre; identificar a nível macroscópico uma reação exotérmica e uma reação endotérmica, e como se dá a espontaneidade dessas reações a nível submicroscópico.

Duração total: 100 minutos

Atividade 03 – Demonstrações Experimentais I

Objetivo: Promover o levantamento de hipóteses para os experimentos demonstrados.

Tempo de duração da atividade: 50 minutos.

Recursos: Materiais e reagentes, Fichas de experimentos I e II e questionário I.

Espaço: Laboratório de ciências.

Organização dos alunos: Grupos de 5 alunos.

Neste momento, o professor irá demonstrar dois experimentos, sendo um endotérmico e o outro exotérmico. Cada grupo deverá anotar suas observações nas fichas I e II contendo os procedimentos de cada experimento e ao final, responder ao questionário I.

Ficha de experimento I

EXPERIMENTO I: O comprimido que pega fogo

Materiais e reagentes

- Comprimidos de Permanganato de Potássio
- Glicerina
- Folha de papel

Procedimento: Amasse três comprimidos de permanganato de potássio em uma folha de papel. Em seguida, adicione algumas gotas de glicerina. Observe e anote o que ocorreu.

Fonte: Manual do mundo, 2012.

Anotações:

(Fonte: Elaborado pela autora, 2020).

Ficha de experimento II

EXPERIMENTO II: Entrando numa fria	
Materiais e reagentes - Hidróxido de bário octahidratado - Cloreto de amônio - Pedaco de Madeira - Álcool em gel - Béquer - Bastão de vidro - Termômetro	Procedimento: Em um béquer coloque 10g de hidróxido de bário octahidratado e em outro béquer adicione 10g de cloreto de amônio, com um termômetro, meça a temperatura dos 2. Em seguida, adicione partes iguais de hidróxido de bário octahidratado e cloreto de amônio, no béquer e mexa com o auxílio de um bastão de vidro. Coloque um pouco de álcool em gel em cima de um pedaco de madeira e em seguida coloque o béquer em cima. Meça agora a temperatura da mistura. Fonte: Souza e Silva, 2020 (adaptado).
Anotações:	

(Fonte: Elaborado pela autora, 2020).

Questionário I

Responda:

Q1: Observando a reação I, você acredita que ela ocorreu de forma espontânea ou não espontânea? E a II?

Q2: A reação I pode ser considerada como reversível ou irreversível? E a II? Explique.

Q3: Houve formação de novas substâncias na reação I? e na II? Se sim, evidencie.

Q4: Você acredita que houve liberação ou absorção de calor na reação I? e na II? Explique.

Q5: O que aconteceu com a “desordem” nos processos I e II?

(Fonte: Elaborado pela autora, 2020).

Atividade 04 (parte 01): conceituação dos termos termodinâmicos

Objetivo: introduzir conceitos termoquímicos como entalpia, entropia e energia livre.

Tempo de duração da atividade: 50 minutos.

Recursos: Ficha de experimentos I e II, slides, Datashow.

Espaço: Sala de aula.

Organização dos alunos: Grupos de 5 alunos.

Após a demonstração de cada experimento, o professor irá conceituar os termos termodinâmicos como entalpia, entropia, energia livre e espontaneidade das reações. Esta fundamentação dos conceitos, pode ser abordada a partir dos questionamentos, levantamento de hipóteses e observações dos alunos, com uma aula expositiva dialogada, de maneira que o professor atue como mediador, oportunizando a fala e discussões dos estudantes.

COMENTÁRIO

A experimentação é apontada pelos PCNs como um dos procedimentos que permitem aos estudantes não só obterem informações para elaboração de suas ideias e atitudes, como também para o desenvolvimento de autonomia com relação à obtenção do conhecimento (BRASIL, 1998).

Com a demonstração destes experimentos, buscamos chamar a atenção do aluno para o fenômeno e estimular a participação por meio de suas observações, com perguntas direcionadas que podem gerar conflitos cognitivos e com isso promover maior interação entre os alunos, numa dimensão macroscópica, ou seja de observação dos fenômenos, mas objetivando atingir a compreensão da dimensão microscópica e representacional, por meio da conceituação e a simbologia pertinente, como fórmulas e equações.

A ideia não é realizar um experimento apenas para provar uma teoria, mas, a partir do experimento, criar situações que o aluno comece a pensar, a questionar e se sinta incluído no seu processo de aprendizagem e a partir disso, o professor inserir a teoria.

DISCUSSÃO SOBRE OS EXPERIMENTOS

Experimento I: O comprido que pega fogo

O contato da glicerina com o comprimido de permanganato faz com que uma chama seja formada (figura 03). A liberação de energia dada pela reação, permite evidenciar que se trata de uma reação que libera calor, ou seja, exotérmica, logo, a variação da entalpia da reação será negativa. Outra evidência facilmente perceptível, é

que a reação se dá em um único sentido, caracterizando sua irreversibilidade. Nota-se ainda, que a reação se processa, apenas pela interação dos reagentes, de maneira que pode ser dita como espontânea.



Figura 03: formação da chama após a reação. Fonte: Thenório, 2012.

Disponível em: <<https://manualdomundo.uol.com.br/experiencias-e-experimentos/como-fazer-fogo-com-um-comprimido-e-glicerina/>>. Acesso em 10 de nov. de 2020.

A equação para a reação:



A explicação científica para o fenômeno ocorrido na reação, está baseada no caráter probabilístico da entropia de Boltzmann, dado pela equação $S = k \ln W$, que estabelece que os sistemas que se desenvolvem em um único sentido, ditos irreversíveis, tendem a um aumento na desordem e consequentemente da entropia.

Quando a reação se processa, ocorre a formação de um número de substâncias como produtos bem maior do que existia nos reagentes, ou seja, com certeza teremos um aumento no número de estados (micro estados) possíveis para mais substâncias, aumentando a entropia (S), ou seja, aumentando a “desordem”.

A espontaneidade da reação pode ser esclarecida a partir da equação de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Para que esta reação seja considerada espontânea devemos ter o ΔG negativo, e é o que ocorre. Pela produção de calor sabemos que a variação da entalpia é negativa. O termo $T\Delta S$ é positivo já que a variação da entropia (ΔS) é positiva e T também. Com o sinal negativo o termo $- T\Delta S$ é negativo resultando em um ΔG negativo, que é o esperado para confirmar a espontaneidade da reação.

Se a temperatura for medida antes e após o experimento, notaremos que a reação é extremamente endotérmica, ou seja, precisa de calor para ocorrer.

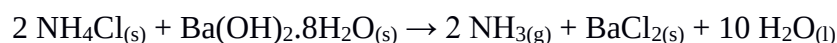
Ao misturar os reagentes, e colocar o béquer em cima da madeira, contendo o álcool em gel, observa-se que o béquer gruda, como se ficasse praticamente colado à madeira (figura 04). Além disso, outro ponto que vale destacar, é que a reação se dá pela mistura de dois sólidos, o que não é muito comum, tendo em vista que a mobilidade entre moléculas em compostos sólidos é muito inferior quando comparadas com um estado líquido ou gasoso.

Figura 04: béquer “grudado” na madeira após reação endotérmica.



Fonte: Souza e Silva, 2020.

A equação para a reação:



Como já abordado no experimento anterior, a espontaneidade de uma reação será dada pela equação de Gibbs. De acordo com Souza e Silva, podemos calcular a espontaneidade desta reação a partir dos valores extraídos da tabela 02.

Tabela 02: Valores de Entalpia e Entropia em (KJ/mol) e (J/mol. K) das substâncias a 298K.

Substâncias	Entalpia padrão de formação (KJ/mol)	Entropia padrão (J/mol.K)
BaCl _{2(s)}	-858,60	123,68
NH _{3(g)}	-46,11	192,45
H ₂ O _(l)	-285,83	69,91
NH ₄ Cl _(s)	-314,43	94,60
Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O _(s)	-3347,00	302,01

Fonte: Seção de dados termodinâmicos do livro Físico-Química, Peter Atkins e Júlio de Paula, 8ªed, LTC (apud Souza e Silva, 2020).

De acordo com os cálculos realizados por Sousa e Silva (2020), a entalpia da reação seria 166 KJ/mol, enquanto a entropia seria 0,989 KJ/mol, vide cálculos a seguir.

Cálculo da entalpia:

$$\Delta H^{\circ}\text{reação} = \sum n_p \Delta H^{\circ}_f (\text{produtos}) - \sum n_r \Delta H^{\circ}_f (\text{reagentes})$$

$$\Delta H^{\circ}\text{reação} = (\Delta H^{\circ}_f \text{BaCl}_2(\text{s}) + 10\Delta H^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\Delta H^{\circ}_f \text{NH}_3(\text{g})) - (\Delta H^{\circ}_f \text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\Delta H^{\circ}_f \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}))$$

$$\Delta H^{\circ}\text{reação} = (-858,60 + 10 \cdot -285,83 + 2 \cdot -46,11) - (-3347 + 2 \cdot -314,43)$$

$$\Delta H^{\circ}\text{reação} = 166 \text{ KJ/mol}$$

Cálculo da entropia:

$$\Delta S^{\circ}\text{reação} = \sum n_p S^{\circ}(\text{produtos}) - \sum n_r S^{\circ} (\text{reagentes})$$

$$\Delta S^{\circ}\text{reação} = (S^{\circ}\text{BaCl}_2(\text{s}) + 10S^{\circ}\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2S^{\circ}\text{NH}_3(\text{g})) - (S^{\circ}\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + S^{\circ}\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}))$$

$$\Delta S^{\circ}\text{reação} = (123,68 + 10 \cdot 69,91 + 2 \cdot 192,45) - (123,68 + 94,60)$$

$$\Delta S^{\circ}\text{reação} = 989,68 \text{ J/mol.K} = 0,989 \text{ KJ/mol}$$

Considerando que a temperatura e a pressão do sistema são constantes, na ordem de 298K e 1 atm, respectivamente, e realizando o cálculo da energia livre de Gibbs, chega-se ao valor de -128 KJ, ainda segundo Souza e Silva (2020).

Cálculo da energia livre:

$$\Delta G^{\circ}\text{reação} = \Delta H^{\circ}\text{reação} - T \cdot \Delta S^{\circ}\text{reação}$$

$$\Delta G^{\circ}\text{reação} = 166 - 298 \cdot 0,989$$

$$\Delta G^{\circ}\text{reação} = 166 - 294 = -128 \text{ KJ}$$

Como a variação da energia livre da reação é negativa, podemos concluir que a reação é espontânea, porém como o termo $T \cdot \Delta S^{\circ}\text{reação}$ é maior do que o termo $\Delta H^{\circ}\text{reação}$, concluímos que essa reação é entropicamente conduzida, ou seja, a desordem do sistema contribui mais para a espontaneidade da reação do que o fluxo de energia térmica do sistema. (Souza e Silva, 2020. p. 71)

TERCEIRO MOMENTO

AULA 04 – APROFUNDANDO OS CONCEITOS TERMOQUÍMICOS

Expectativa de aprendizagem: Compreender termos como entalpia, entropia e energia livre; identificar reações espontâneas por meio de fórmulas e equações.

Duração total: 50 minutos

■ **Atividade 04 parte 02:** conceituação dos termos termodinâmicos.

Objetivos: Revisar e aprofundar os conceitos termoquímicos estudados na aula anterior.

Tempo de duração da atividade: 50 minutos.

Recursos: Slides, Datashow, cadernos, quadro branco.

Espaço: Sala de aula.

Organização dos alunos: Individualmente em suas carteiras.

Neste momento, o professor deverá retomar os conceitos introduzidos na aula anterior, podendo fazer uso de exercícios utilizando as fórmulas de entalpia, entropia e energia livre, visando uma melhor compreensão do que foi discutido anteriormente.

COMENTÁRIO

A explicação, descrição e utilização de modelos teóricos, foram desenvolvidas para dar sentido ao que é observável experimentalmente e a utilização de fórmulas e equações podem ser utilizados para facilitar o pensamento e a comunicação sobre as experiências. Estes fatores compreendem os níveis de conhecimento submicroscópico e simbólico e devem estar claros para os estudantes.

QUARTO MOMENTO

AULAS 05 E 06 – PROBLEMATIZANDO A DESORDEM

Expectativa de aprendizagem: Identificar a nível macroscópico uma reação oscilante, e como se dá a espontaneidade dessas reações a nível microscópico.

Duração total: 100 minutos.

Atividade 05: Apresentação do problema 02.

Objetivo: Promover o levantamento de hipóteses para os experimentos demonstrados.

Tempo de duração da atividade: 10 minutos.

Recursos: Ficha com o problema 02.

Espaço: Sala de aula.

Organização dos alunos: Individualmente em suas carteiras.

O Professor, deverá apresentar o problema 02 à turma, aguardar que os alunos respondam a partir de seus conhecimentos e no final, recolher as respostas.

Problema 02

Quando estudamos, anteriormente, os processos que são espontâneos, percebemos que nesses processos há um aumento da entropia e consequentemente do grau de desordem e ao pensarmos na natureza, notamos que há uma tendência natural à desordem. Contudo, se observarmos mais atentamente o crescimento das plantas, a formação de folhas, ou até mesmo o desenvolvimento dos seres humanos e dos animais, por exemplo, podemos chegar à conclusão de que são sistemas desordenados ou organizados? É possível haver ordem em meio a desordem? Você poderia explicar como isso é possível?

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Atividade 06: Demonstrações experimentais II e explicação dos fenômenos observados.

Objetivo: conceituar os aspectos termoquímicos para reações oscilantes.

Tempo de duração da atividade: 90 minutos.

Recursos: Fichas dos experimentos III e IV e Questionário II.

Espaço: Laboratório de ciências.

Organização dos alunos: Grupos de 5 pessoas.

Após a problematização, o professor irá demonstrar dois experimentos de reações oscilantes. Os alunos deverão anotar suas observações nas fichas de experimentos III IV e responder ao questionário II. Em seguida, o professor deverá discutir com os alunos e fornecer as explicações científicas para os fenômenos demonstrados. Por fim, os alunos levarão suas fichas para casa e em grupo, farão um relatório para ser entregue na aula posterior.

Ficha de experimento III.

Experimento III: Oscilador Espacial Belousov- Zhabotinsky

Materiais e reagentes:

- Solução I: 5g de bromato de sódio (NaBrO_3) + 2ml de ácido Sulfúrico (6M) + 65ml de água destilada.
- Solução II: 1g de Ácido Malônico ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$) dissolvido em 10ml de água destilada.
- Solução III: 1g de Brometo de Sódio (NaBr) dissolvido em 10ml de água destilada.
- Ferroína ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{FeN}_6^{+2}$) como indicador.
- Placa de Petri

Procedimento:

Misturar 6ml da solução I com 1ml da solução II e após 1minuto adicionar 0,5ml da solução C e colocar uma fina camada da solução em uma placa de petri. Observar, analisar e escrever o que está ocorrendo.

Fonte: Kench, 2018.

Disponível em:
<<https://www.youtube.com/watch?v=LL3kVtc-4vY>>. Acesso em: 5 fev. 2020.

Anotações:

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

Ficha de experimento IV

Experimento IV: Oscilador de Briggs-Rauscher (BR)

Materiais e reagentes:

- Solução I: água oxigenada 3%.
- Solução II: Iodato de potássio dissolvido em água destilada + ácido sulfúrico 6M.
- Solução III: Ácido Malônico + sulfato de manganês (II) monohidratado + amido.
- Béquer
- Bastão de vidro

Procedimento:

- Em um béquer, adiciona-se as soluções I e II, sob agitação contínua e após 1 minuto, adiciona-se a solução III e continua agitando com auxílio de um bastão de vidro. Observar, analisar e escrever o que está ocorrendo.

Anotações:

Fonte: De Jesus, 2018.

Questionário II

Responda:

Q1: Observando a reação III, você acredita que ela ocorreu de forma espontânea ou não espontânea? E a IV?

Q2: A reação III pode ser considerada reversível ou irreversível? E a IV. Explique.

Q3: Você acredita que houve liberação ou absorção de calor, na reação III? E na IV? Explique.

Q4: O que você acha que aconteceu com a entropia do processo oscilante?

Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

COMENTÁRIOS

Com os experimentos III e IV, que demonstram as reações oscilantes espacial de Belousov-Zhabotinsky (BZ) e a oscilante de Briggs-Rauscher (BR), respectivamente, busca-se além de despertar a curiosidade, estimular o levantamento de hipóteses dos alunos. Almeja-se ainda, que eles pelo menos tentem de alguma forma explicar se o que eles estão visualizando, são sistemas ordenados e o motivo para estes fenômenos acontecerem.

Só a partir das contribuições dos alunos, o professor deverá, de maneira mediadora, dar a explicação científica para os fenômenos demonstrados.

Este tipo de reação é uma excelente ferramenta a ser utilizada quando se deseja atrair a atenção dos alunos, pois cria uma expectativa pela aparição de uma nova cor, despertando o interesse em descobrir o que ocorre durante estes experimentos (Arroio et al, 2006).

Para De Jesus (2018), nas reações oscilantes, os íons intermediários, irão reagir provocando o que chamamos de oscilações, geralmente, caracterizadas por cores diferentes. Estas oscilações podem demorar alguns segundos, minutos e até mesmo dias e meses, mas em algum momento elas irão parar. É como se pegassem caminhos alternativos para chegarem à um determinado ponto, que seria o fim da reação, ou seja, a ação ocorre enquanto a energia flui e por este motivo, estas reações não confrontam a segunda lei da termodinâmica, pois a energia vai se dissipar, mas no tempo dela.

Podemos perceber que estas oscilações são extremamente organizadas, tanto na sequência das cores do experimento III, quanto nas estruturas do experimento IV, mesmo tendo a tendência natural à desordem.

Quando pensamos em tudo que é vivo, percebemos que há uma tendência natural para o estado de entropia máximo, ou como costumamos chamar, estado de desordem. Porém, quando passamos a analisar, de forma mais detalhada, notamos que há uma organização. As plantas, as células, o corpo humano, enquanto vivos, são organizados.

DISCUSSÃO SOBRE OS EXPERIMENTOS

EXPERIMENTO III: Oscilador Espacial Belousov- Zhabotinsky

Ao adicionar as soluções I e II na placa de Petri, a solução resultante permanece incolor. No momento que a solução III é adicionada, a solução apresenta uma cor laranja. Ao adicionar a ferroína, a solução apresenta uma coloração marrom avermelhada. A reação não se processa de maneira “rápida”, é necessário um período de 35min para que as primeiras oscilações apareçam. Desta forma, sugerimos, que o professor inicie esta reação, coloque um cronômetro de 30min e enquanto isso, realize o experimento IV.

No início da reação a concentração de íon brometo é muito alta. Os íons brometos reagem rapidamente com os íons bromatos para formar o bromo, de coloração laranja:

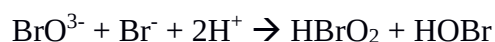


O bromo reage com o ácido malônico (MA) para produzir o ácido bromo malônico, e regenerar um íon brometo.



Em outra reação o íon brometo reage com os bromatos de uma forma diferente, produzindo, o ácido bromoso e o hipobromoso. Esta reação ocorre, devido ao

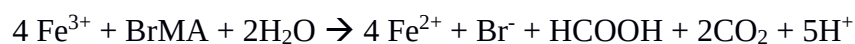
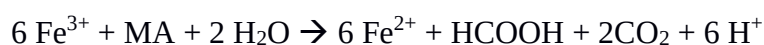
esgotamento dos íons brometos, que não consegue mais produzir bromo. E assim, outro processo pode ser assumido.



A reação seguinte, ocorre com a ferroína, o ácido bromoso e o íon bromatos. O principal efeito é detectado na oxidação do íon ferroína, pois traz sua forma vermelha 2^+ para a sua forma azul, 3^+ . Esta reação também produz mais ácido bromoso, criando um *loop* de retorno, positivo. No entanto, chegará um ponto, onde não haverá mais oxidação, e ela terminará.



O excesso de ácido bromoso formado, começa a se dissociar em ácido hipobromoso e regenera alguns íons brometos. Os três processos a seguir, começam a assumir o controle, onde o ácido malônico e o ácido bromo-malônico reduzem a ferroína de volta ao seu estado 2^+ , vermelho.



Estas reações são mais lentas que as outras, portanto, só assumem o controle, após as outras terminarem. O efeito geral deles, é a regeneração dos íons brometos, que permitem que o ciclo se repita por muitas vezes. Mas os reagentes se esgotam lentamente, e quando não há mais ácido malônico, a ferroína não pode mais ser reduzida a 2^+ .

Figura 05: Oscilador espacial baseado no sistema BZ.



Fonte: Kench, 2018.

A explicação para formação de ondas (figura 05), está no fato dos íons se espalharem por difusão. No entanto, o consumo de brometo é perfeitamente uniforme em toda solução e em alguns pontos, desenvolverá uma leve deficiência de brometo. Isto cria um gradiente de concentração e faz com que os íons brometos nas áreas circundantes se difundam em sua direção. Ao fazer isso, ele restaura a reação no centro do ponto de nucleação, mas diminui a concentração de brometo nas áreas circundantes. Isso permite que a reação competitiva assuma o controle e oxide o ferro para sua forma azul, criando um anel azul, que terá uma concentração reduzida de brometo e novamente o brometo das áreas ao redor se difundem em sua direção, permitindo que a onda se mova lentamente e se propague até a parede da placa. O ciclo pode se repetir muitas vezes e muitas ondas saírem de um mesmo ponto.

Fonte: Kench, 2018.

EXPERIMENTO IV: Oscilador de Briggs-Rauscher (BR)

Ao serem misturadas as três soluções, observa-se que a solução oscila entre âmbar, azul e incolor, sob agitação contínua. A oscilação dura aproximadamente 7 minutos à temperatura ambiente, gerando 35 oscilações e por fim, a coloração torna-se completamente azulada.

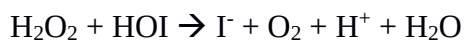
Figura 06: oscilador BR.



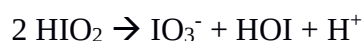
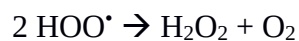
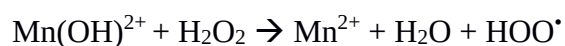
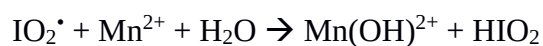
Disponível em: <<https://100cia.site/index.php/quimica/item/7943-como-hacer-la-reaccion-de-briggs-rauscher>> Acesso em: 5 fev. 2020.

Segundo Arroio et al (2006), ao serem misturadas as três soluções, o íon iodato reagirá com a água oxigenada produzindo HIO, esta reação é catalisada pelo manganês, e será parcialmente reduzido a I^- pela água oxigenada. O HOI reagirá com o I^- e formará

o I_2 , que reagirá lentamente com o ácido malônico, formando o iodeto, mediante as reações:



Efeito catalítico do manganês:



Segundo De Jesus (2018), quando o I_2 é produzido, a solução adquire a cor âmbar, ao ser formada uma concentração de I^- superior à de HIO , a solução passa para cor azul. As oscilações só se encerram quando todo o ácido malônico é consumido. Como pode ser observado na figura 06.

QUINTO MOMENTO

AULA 07 – MOMENTO DE REFLEXÃO

Objetivos: Proporcionar um momento de reflexão sobre o que foi abordado durante as aulas anteriores.

Duração total: 50 minutos.

Atividade 07: Análise e reflexão sobre o que foi discutido nas aulas anteriores.

Tempo de duração da atividade: 50 minutos.

Recursos: Fichas dos problemas e questionários.

Espaço: Sala de aula.

Organização dos alunos: Individualmente em suas carteiras.

O professor deverá promover uma reflexão com os estudantes sobre o que eles responderam inicialmente aos problemas apresentados e compararem suas novas respostas aos problemas após as atividades e explicações científicas para os fenômenos demonstrados. O momento serve também para o professor avalie se os objetivos e expectativas propostos foram alcançados e minimizar possíveis erros conceituais e dúvidas que os alunos ainda tenham. Este momento é interessante, que o professor questione sobre a desordem aumentar nos processos espontâneos e a questão da “ordem” na natureza, utilizando o caso das reações oscilantes.

Avaliação

Os alunos deverão ser avaliados continuamente durante todo o processo de aplicação da sequência, por meio de seus questionamentos, posicionamentos, dúvidas, levantamento de hipóteses, discussão com os demais colegas. Outra forma de avaliar os estudantes será por meio do comparativo das respostas aos problemas 01 e 02, do que eles tinham de conhecimento prévio e o que eles adquiriram de conhecimento científico para explicarem os fenômenos. Os relatórios e questionários também serão utilizados como avaliação. Com isso, espera-se que o professor tenha dados suficientes para analisar o aprendizado dos alunos e que as dimensões microscópicas, macroscópicas e representacionais do conhecimento químico sejam supridas.

3. REFERÊNCIAS

ARROIO ET AL., **O Show Da Química**: Motivando O Interesse Científico. - Quim. Nova, Vol. 29, No. 1, 173-178, 2006.

ATKINS P. e DE PAULA J. **Físico-Química** – Vol. 1, 9ª edição – Editora LTC, São Paulo, 2012.

AURANI, K. M. **Ensino de conceitos**: estudo das origens da 2ª lei da termodinâmica e do conceito de entropia a partir do século XVIII. 1986. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física, Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

BARATIERI, S. M. et al. **Opinião dos estudantes sobre a experimentação em Química no Ensino Médio**. Experiências em Ensino de Ciências, v. 3, p. 19-31, 2008.

BRASIL. Secretaria de Educação Fundamental. **Parâmetros curriculares nacionais**: Ciências Naturais. Secretaria de Educação Fundamental. Brasília: MEC / SEF, 1998. 138 p.

CAPRA, F. **A teia da vida**. 11. ed. São Paulo: Cultrix, 1996.

CARLSON, L.; HUMPHREY, G.; REINHARDT, K. **Weaving science inquiry and continuous assessment**. Thousand Oaks, CA: Corwin. 2003.

CARVALHO, A. M. P. ; Santos, E. I. ; Azevedo M. C. P. S. ; Date, M. P. S. ; Fujii, S.R.S.; Nascimento, V. B. (1999). **Termodinâmica**: Um ensino por investigação. 1. ed. São Paulo: Universidade de São Paulo - Faculdade de Educação, 1999.

CARVALHO, R. F. **Temporalidade e historicidade em Ilya Prigogine**. 2012, 160p. Dissertação (Mestrado). – Universidade Federal de Goiás, Faculdade de História, 2012.

CARVALHO, A. M. P. (Org.). **Calor e Temperatura**: um ensino por investigação. 1ª ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2014.

DAHMEN, S. R. **A obra de Boltzmann em Física**. Rev. Bras. Ensino Fís. vol.28 no.3 São Paulo, 2006.

DE JESUS C.H., **Show de Química**: aprendendo Química de forma lúdica experimental. 3ª edição; São Paulo, Editora livraria da física, 2018.

DUSCHL, R. A. **Más allá del conocimiento**: los desafíos epistemológicos y sociales de la enseñanza mediante el cambio conceptual. Enseñanza de Las Ciencias, v.13, n.1, p. 3- 14, 1995.

JOHNSTONE, A.H. **The Development of Chemistry Teaching**, The Forum, v. 70, n 9, 1993.

JOHNSTONE, A. H. **You can't get there from here**. Journal of Chemical Education, v. 87 n. 1, p. 22 - 29, 2010.

KENCH, T. **Recreating one of the weirdest reations**. In canal NileRed, 2018. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=LL3kVtc-4vY&t=8s>>. Acesso em: 5 fev. 2020.

LABURÚ, C. E. & CARVALHO, A. M. P. (1995). **Uma descrição da forma do pensamento dos alunos em sala de aula**. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, V17, 3, setembro, 243-254, 1995.

SÁ, E. F.; MAUÉS, E. R. C.; MUNFORD, D. **Ensino de Ciências com caráter investigativo I**. In: CASTRO, Emília Caixeta de; MARTINS, Carmen Maria de Caro; MUNFORD, Danusa (orgs.). *Ensino de Ciências por Investigação – ENCI: Módulo I*. Belo Horizonte: UFMG/FAE/CECIMIG, 2008.

SANTOS R. C. M, **Ilya Prigogine**: Estabilidade afastada do equilíbrio e irreversibilidade temporal. 2010. 79f. – Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás. Faculdade de Filosofia. Programa de pós-Graduação em Filosofia. Goiânia, 2010.

SANTOS, Z. T. S. dos., **Ensino de entropia**: um enfoque histórico e epistemológico. 2009. 169f. Tese (Doutorado em Educação) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Sociais Aplicadas. Programa de Pós-Graduação em Educação. Rio Grande do Norte, 2009.

SOUZA E SILVA, T. **Entropia e Termodinâmica estatística**: uma proposta para Química no ensino médio - Manual sobre entropia para o professor de Química do ensino médio – Universidade Federal Rural de Pernambuco. Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional, Pernambuco, 2020.

APÊNDICE B – QUESTIONÁRIO ENVIADO AOS PROFESSORES

Este questionário servirá para avaliar a sequência didática intitulada "Espontaneidade das reações químicas, incluindo o caso das reações oscilantes: uma proposta de ensino por meio de demonstrações experimentais" desenvolvida pela mestrandia Juliana Santos e pelo orientador Luciano de Azevedo.
Endereço de e-mail *
As questões a seguir servirão para traçar um perfil dos professores participantes da pesquisa.
Nível de escolaridade: *
Disciplina(s) que leciona: *
Tempo de experiência de ensino: *
Instituição (ou instituições) de ensino que atua: *
Federal
Estadual
Municipal
Privada
Nível de escolaridade que atua como professor: *
Ensino Fundamental
Ensino Médio
Ensino Superior
Questões relacionadas ao conteúdo abordado no material didático.
Q1: O que você achou da inclusão das reações oscilantes, no conteúdo da espontaneidade das reações, no ensino médio?
Q2: O conteúdo "espontaneidade das reações" está de acordo com o programático para a série/nível de ensino, ou seja, 2º ano do ensino médio? *
Sim
Não
Q3: Os objetivos e expectativas de aprendizagens estão coerentes com o conteúdo abordado? *
Sim
Não
Parcialmente
Q4: O quantitativo de aulas e atividades, bem como o tempo destinado a cada atividade, são suficientes para a exploração do conteúdo?
Sim
Não
Parcialmente
Q5: Você já ministrou aulas sobre a espontaneidade das reações? Se sim, já conhecia e ministrou aulas sobre o caso das reações oscilantes? *
Q6: Você considera o estudo das reações oscilantes um tema relevante para ser discutido no ensino médio? *
Sim
Não
Talvez

Questões relacionadas aos fundamentos teóricos-metodológicos do ensino por investigação.
Q7: Você considera que a estratégia de ensino por investigação, por meio de demonstrações experimentais, foi adequada para elaboração do material e conseqüentemente para abordar o conteúdo? *
Sim
Não
Talvez
Q8: Os problemas apresentados buscam oportunizar o conhecimento prévio do aluno e o interesse pelo conteúdo? *
Sim
Não
Parcialmente
Q9: Os procedimentos investigativos são direcionados para a solução dos problemas? *
Sim
Não
Parcialmente
Q10: O conjunto de atividades investigativas buscam estimular o levantamento de hipóteses e a justificativa das mesmas? *
Sim
Não
Parcialmente
Q11: As atividades buscam estimular a participação dos alunos e podem permitir que os mesmos se sintam inseridos na construção do seu conhecimento? *
Sim
Não
Parcialmente
Q12: As atividades buscam envolver os alunos na coleta de dados? *
Sim
Não
Parcialmente
Q13: As formas de avaliar o aluno estão coerentes com a estratégia de ensino por investigação? *
Sim
Não
Parcialmente
Q14: As atividades buscam contemplar todas as dimensões do conhecimento químico? *
Sim
Não
Parcialmente
Deixe aqui sua contribuição.
Aqui você pode comentar sobre as questões ou sobre o material, sugerir algo que precisa ser reavaliado ou acrescentado ao projeto.