

MODELOS USADOS EM QUÍMICA: CINÉTICA NO NÍVEL SUPERIOR

André Luiz Barboza Formiga

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo.
C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, SP, Brasil.

aformiga@iq.usp.br

Joana Mara Santos

Dep. de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rua São Francisco Xavier, 524, RJ, Brasil. CEP 20550-013

joanamts@uerj.br

Resumo

Uma metodologia de ensino do tema 'Cinética Química' é proposta para o nível superior, valorizando as atitudes construtivas. Diversas atividades são apresentadas, de modo que o estudo do tema seja contextualizado pela investigação de reações envolvendo compostos de coordenação. O tratamento dos dados cinéticos é realizado através de integração numérica utilizando-se planilhas eletrônicas, cujo objetivo é desenvolver, com os alunos, a utilização do microcomputador como ferramenta para a ciência. Essas atividades permitem desenvolver os raciocínios necessários para a construção dos modelos explicativos de mecanismos de reações, uma vez que os alunos são motivados a encontrar respostas através da investigação científica.

Palavras-chave: Modelos; Cinética Química; Compostos de Coordenação.

Introdução

Na química moderna, os modelos explicativos estão longe de serem definitivos ou eternos. Um problema pouco discutido em educação é a questão dos modelos de mecanismos de reações químicas. Se a própria reação nada mais é do que um modelo para acontecimentos, seus mecanismos, ou seja, a maneira como as transformações “realmente” ocorrem é, para nós, um problema central. Muitos mecanismos só podem ser deduzidos com o auxílio de complexos sistemas cinéticos que permitem julgar a maneira como as moléculas estão se comportando. O prêmio Nobel de Química de 1999 foi outorgado ao químico Ahmed Zewail, por seus estudos de estados de transição de reações químicas por meio de espectroscopia em femtosegundos [1].

Quando valorizamos as atitudes construtivas na formação do professor de química, além de incentivarmos a idéia do professor-pesquisador, estaremos evitando que no ensino de química a aprendizagem seja passiva pelo formato expositivo das aulas.

Esse trabalho propõe uma nova abordagem do tema cinética química no ensino de química de compostos de coordenação no nível superior. Duas estratégias didáticas seriam utilizadas em conjunto: a utilização de dados experimentais retirados de artigos científicos e a realização de experimentos de acompanhamento cinético com os alunos, empregando-se planilhas eletrônicas para resolver cálculos numéricos.

Metodologia

LIMA, PINA *et al* [2] apontam que uma das causas da falência do ensino de química no nível médio é a deficiência na formação de professores, que reforça a aprendizagem passiva pelo formato expositivo das aulas, fazendo com que os futuros professores estejam mais adaptados a atitudes receptivas do que construtivas, fato que é reproduzido nas suas práticas docentes.

LAGOWSKI [3] discute a formação de profissionais de química no nível superior, sugerindo que deve haver maior estudo e aplicação das Teorias da Aprendizagem pelos professores universitários, redefinindo a integração das aulas experimentais com as aulas teóricas. Esse autor também lembra a utilização da tecnologia digital, que deve ser explorada no ensino superior.

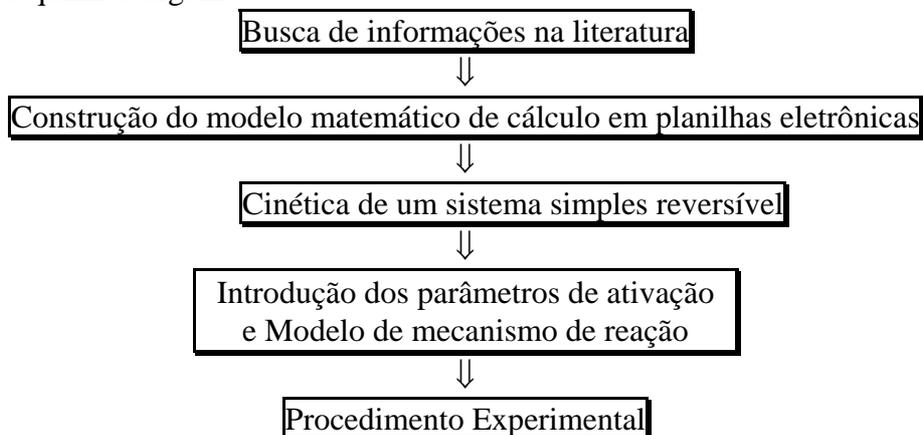
Esses fatos motivaram-nos a propor uma nova abordagem do tema "Cinética Química" no ensino de Química de Compostos de Coordenação no nível superior. A estratégia didática inicial consiste em utilizar dados experimentais retirados de artigos científicos previamente escolhidos pelo professor. Os alunos são convidados a encontrar os artigos em instrumentos de busca e em bibliotecas. Dessa forma os alunos são levados a se familiarizar com a pesquisa e a busca de informações em fontes de comunicação científica. De posse dos dados e dos problemas a serem estudados, o professor leva os alunos a construir as idéias e os modelos.

A utilização do microcomputador é introduzida para a análise dos dados, empregando planilhas eletrônicas para resolver equações diferenciais através do cálculo numérico. Esse tipo de tratamento de dados tem se mostrado muito eficiente no estudo de complexos sistemas cinéticos [4] e a proposta desse trabalho é introduzi-lo de forma simples e, lentamente, aumentar a complexidade dos sistemas analisados com os alunos.

As atividades propostas neste trabalho devem ser utilizadas para desenvolver os conceitos de reações de compostos de coordenação. Para tal, o professor já deve ter abordado modelos de ligação e estrutura de compostos de coordenação.

Resultados e Discussão

Cinco atividades referentes ao ensino de cinética química, numa ordem crescente de complexidade, são apresentadas no esquema abaixo. Inicialmente, os alunos são convidados a encontrar e ler os artigos que serão utilizados nas atividades seguintes. Esses artigos fornecem dados para os estudos cinéticos e permitem desenvolver o modelo matemático de cálculo, bem como diversos tópicos da química de coordenação, da química analítica, da físico-química e da química orgânica.



Primeira Atividade: a Busca de Informações

Nesta proposta de abordagem serão utilizados, nesta seqüência, os trabalhos listados a seguir:

- A) WEISS, H. M.; TOUCHETTE, K. "A simple second-order kinetics experiment". *Journal of Chemical Education*, v. 67, n.º. 8, 707-708, 1990. [5]
 B) BORDERIE, B.; LAVABRE, G. *et al.* "A simple method for analyzing first-order kinetics". *Journal of Chemical Education*, v. 67, n.º. 6, 459-460, 1990. [6]
 C) PHILLIPS, W. M.; CHOI, S.; LARRABEE, J. A. "Kinetics of pentaammine-nitritocobalt(III) to pentaamminenitrocobalt(III) linkage isomerization, revisited". *Journal of Chemical Education*, v. 67, n.º. 3, 267-269, 1990. [7]

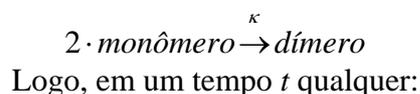
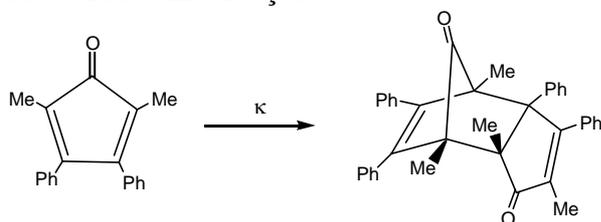
O professor deve fornecer as estratégias para encontrar os artigos, além de incentivar a cooperação entre os alunos, tanto na busca das informações quanto na interpretação dos artigos. Ao ler o primeiro artigo, os alunos serão apresentados ao problema e ao tratamento matemático clássico encontrado na literatura.

Segunda Atividade: a Construção do Modelo Matemático

Tomando o artigo **A** como exemplo para detalhamento da proposta:

Ao ler esse artigo, os alunos poderão perceber que o acompanhamento de uma reação pode ser feito através da variação da intensidade da absorção de luz ao longo do tempo. A reação estudada no artigo é a dimerização de 2,5-dimetil-3,4-difenilciclopentadiona. O monômero (*mono*) é colorido, mas o dímero (*di*) não. Dessa forma, os alunos podem perceber que a absorção de luz é devida somente à presença do monômero. O artigo fornece o coeficiente de extinção (constante de absorvidade molar a 460 nm, $\epsilon_{460} = 225$), que permite calcular as concentrações pelos dados fornecidos de absorvância ao longo do tempo.

Através desses dados os alunos podem calcular as concentrações do monômero e do dímero ao longo do tempo. A concentração do dímero pode ser estimada da seguinte forma, de acordo com a reação:

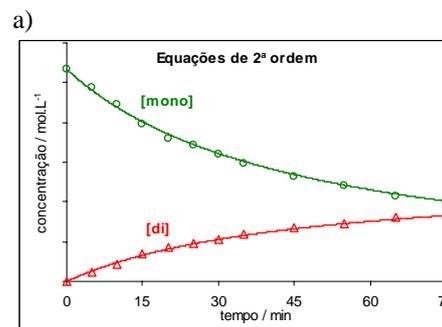


$$[di]_t = \frac{[mono]_{inicial} - [mono]_t}{2}$$

Dessa forma, as concentrações das espécies presentes podem ser calculadas (Tabela 1).

Tabela 1. Concentrações das espécies monomérica e dimérica em função do tempo.

Tempo (min)	A_{460}^a	$[mono]_t$	$[di]_t^b$
0	1,20	$5,33 \times 10^{-3}$	0,00
5	1,10	$4,89 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-4}$
10	1,00	$4,44 \times 10^{-3}$	$4,44 \times 10^{-4}$
15	0,89	$3,96 \times 10^{-3}$	$6,89 \times 10^{-4}$
20	0,81	$3,60 \times 10^{-3}$	$8,67 \times 10^{-4}$
25	0,77	$3,42 \times 10^{-3}$	$9,56 \times 10^{-4}$
30	0,72	$3,20 \times 10^{-3}$	$1,07 \times 10^{-3}$
35	0,67	$2,98 \times 10^{-3}$	$1,18 \times 10^{-3}$
45	0,59	$2,62 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$



b)

55	0,54	$2,40 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$
65	0,48	$2,13 \times 10^{-3}$	$1,60 \times 10^{-3}$
75	0,45	$2,00 \times 10^{-3}$	$1,67 \times 10^{-3}$
120	0,33	$1,47 \times 10^{-3}$	$1,93 \times 10^{-3}$

^a Dado fornecido no artigo; ^b Calculado neste trabalho

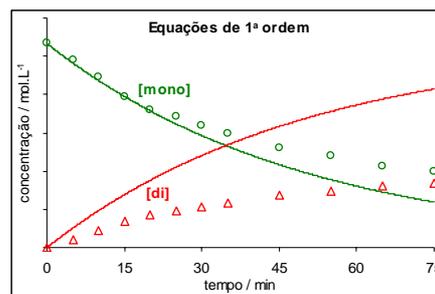


Figura 1. Gráfico de concentrações versus tempo, (a) considerando-se cinética de 2ª ordem. (b) considerando-se cinética de 1ª ordem.

Também no artigo, os alunos podem verificar que a equação da velocidade pode ser expressa da seguinte forma: $velocidade = \kappa \cdot C^n$, onde C é a concentração do monômero e n a ordem da reação.

Questionando a possível existência de outros métodos para determinar o valor da ordem (n) da reação, diferentes daqueles apresentados no artigo, surge a idéia de confrontar uma curva calculada e outra experimental, de modo que, por tentativa-e-erro, encontre-se um valor de κ que sobreponha as duas curvas. Para isso, utiliza-se como sugestão o método numérico de Euler-Cauchy para resolver equações diferenciais [8]. O método deve ser apresentado intuitivamente aos alunos. As equações de velocidade podem ser escritas para diferentes ordens. Os alunos são estimulados a escrever as equações, supondo a reação de segunda ordem como descrito no artigo:

$$velocidade = -\frac{d[mono]}{dt} = 2 \frac{d[di]}{dt} = \kappa \cdot [mono]_t^2$$

Essa equação pode ser desenvolvida assim:

$$\frac{d[mono]}{dt} = \frac{[mono]_{t+\Delta t} - [mono]_t}{(t + \Delta t) - t} = \frac{[mono]_{t+\Delta t} - [mono]_t}{\Delta t} = -\kappa \cdot [mono]_t^2$$

$$[mono]_{t+\Delta t} = [mono]_t - \kappa \cdot [mono]_t^2 \cdot \Delta t \quad (1)$$

Dessa forma, a concentração do monômero pode ser prevista com base na concentração de um ponto anterior. O mesmo raciocínio pode ser seguido para a concentração do dímero:

$$[di]_{t+\Delta t} = [di]_t + \frac{1}{2} \kappa \cdot [mono]_t^2 \cdot \Delta t \quad (2)$$

Com base nas equações (1) e (2), pode-se construir uma planilha eletrônica de modo a simular uma curva de variação da concentração ao longo do tempo. Construindo um gráfico em que possam ser superpostas as duas curvas, experimental e calculada, os alunos tentariam encontrar um valor de κ para que a curva calculada seja idêntica à experimental. Quando se utiliza o valor de κ encontrado no artigo ($\kappa = 4,1 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$), o gráfico da Figura 1a é obtido, onde as figuras geométricas representam os dados experimentais e as linhas cheias as curvas calculadas.

Os alunos poderão ser estimulados a desenvolver as equações para o caso da transformação ocorrer em primeira ordem e, após construção da nova planilha eletrônica, perceberão que não será possível encontrar um valor de κ adequado usando as equações de primeira ordem (Figura 1b).

Deve ficar bem claro que os valores calculados se sobrepõem aos valores experimentais somente quando se utilizam as equações corretas e que esse método é útil para calcular a ordem e também para encontrar os valores das constantes de velocidade.

Nesse caso estudado, uma reação orgânica, os alunos também poderão perceber que a análise cinética pode ser empregada em qualquer sistema químico. Esse ponto é importante para levar os alunos a compreenderem que as diversas disciplinas que compõem o estudo da química estão interligadas. A

físico-química, a química orgânica e a química inorgânica, por exemplo, não são partes isoladas do conhecimento e seus conceitos devem estar sempre presentes na análise de um problema de química.

Conclusões

O conjunto de atividades propostas tem como critério básico a idéia da dinamicidade que deve existir no processo ensino-aprendizagem. Ao longo das atividades, os alunos são apresentados a problemas cada vez mais complexos, favorecendo a compreensão, uma vez que cada atividade necessita de conhecimentos construídos anteriormente e introduz novos conceitos que serão utilizados em atividades posteriores. Esse nível crescente de complexidade pode ser observado no que diz respeito aos modelos matemáticos e aos modelos microscópicos envolvidos.

Quanto aos artigos propostos, o artigo **A** compreende um sistema com uma reação não-reversível de 2^a ordem. Os artigos **B** e **C** compreendem sistemas reversíveis de 1^a ordem nos dois sentidos, sendo que neste último são introduzidos os cálculos dos parâmetros de ativação. Quanto aos modelos microscópicos, primeiramente é utilizada uma dimerização e posteriormente duas isomerizações.

Referências bibliográficas

- [1] ROCHA-FILHO, R. C.; *Quím. Nova Esc.*, **10**, 14-16, 1999.
- [2] LIMA, J. F. L.; PINA, M. S. L. *et al.*; *Quím. Nova Esc.*, **11**, 26-29, 2000.
- [3] LAGOWSKI, J. J.; *J. Chem. Educ.*, **77**, 818-823, 2000.
- [4] SANTOS, J. M.; CIPRIANO, C. *et al.*; *Can. J. Chem.*, **75**, 890-898, 1997.
- [8] COE, D. A.; *J. Chem. Educ.*, **64**, 496-497, 1987.