



**Renato Canzian e Flavio Antonio Maximiano**

Neste trabalho, é apresentada uma análise sobre como os aspectos relacionados ao deslocamento de equilíbrios químicos são apresentados em livros didáticos do Ensino Médio do Brasil. Nesses casos, o Princípio de Le Chatelier apresenta um papel fundamental na predição qualitativa da evolução do sistema, e a análise de como esse princípio está formulado nos livros indicou que estes o apresentam com um caráter indutivo, vago, ambíguo, universal, sem fundamentação teórica e sem mostrar suas limitações, o que pode transmitir ao aluno a ideia de que se trata de um princípio infalível ou uma verdade absoluta.

► equilíbrio químico, Princípio de Le Chatelier, livro didático ◀

Recebido em 15/09/08, aceito em 22/09/09

107

O tema equilíbrio químico é um dos assuntos mais difíceis e exigentes para alunos do Ensino Médio ou de cursos introdutórios de química no Ensino Superior (Wilson, 1998). Trata-se de um tema de natureza abstrata que demanda o domínio de um grande número de conceitos subordinados (Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1995a) como, por exemplo, uma clara compreensão de como as reações químicas se passam em nível molecular (Maskill e Cachapuz, 1989). É de se destacar, também, a importância desse tema para o estudo de outros aspectos da Química como comportamento ácido-base, reações de oxirredução e de precipitação. Sendo assim, faz-se necessário conhecer as dificuldades de aprendizagem e os erros conceituais relacionados bem como suas possíveis origens (Quílez-Pardo e cols., 1993). Vários trabalhos e revisões têm apontado dificuldades e erros conceituais relacionados ao tema equilíbrio químico como: o problema de analogias utilizadas por professores e por livros didáticos (Raviolo e Garritz, 2008); as dificuldades relacionadas à

resolução de problemas devido à falta de um correto controle das variáveis envolvidas; a adoção de estratégias didáticas incorretas; o emprego de um raciocínio linear e sequencial; as dificuldades quanto à linguagem empregada (Quílez-Pardo, 1997a; 1997b); as dificuldades em compreender a natureza dinâmica do equilíbrio químico; a incorreta aplicação do Princípio de Le Chatelier ou sua aplicação em situações que conduzam a previsões incorretas; as dificuldades em aplicar esse princípio em situações de mudança de temperatura; e as dificuldades em considerar todos os fatores que afetam o estado de equilíbrio (Barker, 2001; Raviolo e Martínez-Aznar, 2003).

Um dos aspectos mais relevantes do estudo de equilíbrio químico é a consideração dos fatores relacionados com as alterações que podem sofrer um sistema em equilíbrio de-

vido às mudanças das propriedades que o definem, geralmente referidas nos livros-textos como “deslocamentos do equilíbrio”. Os Parâmetros Curriculares Nacionais (PCN) sugerem que os alunos devem identificar as variáveis que perturbam o estado de equilíbrio químico e avaliar as consequências de se modificar a dinâmica do sistema em equilíbrio (Brasil, 2002). Para atingir esses objetivos, o Princípio de Le Chatelier tem sido a principal ferramenta utilizada

no ensino, apresentando um papel fundamental na predição qualitativa da evolução de um sistema em equilíbrio a partir de alterações nas propriedades deste.

### Breve histórico sobre o Princípio de Le Chatelier

O Princípio de Le Chatelier, também conhecido como Princípio de Le Chatelier-Braun, cujo enunciado

Um dos aspectos mais relevantes do estudo de equilíbrio químico é a consideração dos fatores relacionados com as alterações que podem sofrer um sistema em equilíbrio devido às mudanças das propriedades que o definem.

é apresentado a seguir, foi formulado pelo químico francês Henri Louis Le Chatelier em 1884 (Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1995b):

*Todo sistema em equilíbrio químico estável submetido à influência de uma causa externa que tenda a fazer variar, seja sua temperatura, seja seu estado de condensação (pressão, concentração, número de moléculas numa unidade de volume), em sua totalidade ou somente em algumas de suas partes, sofre apenas modificações internas, as quais se ocorressem isoladamente, acarretariam modificação de temperatura ou de estado de condensação de sinal contrário àquela resultante da ação exterior.* (Le Chatelier, 1884, p. 187)<sup>1</sup>

Na formulação desse princípio, Le Chatelier se baseou nos trabalhos de J. H. van't Hoff e nas ideias de G. Lippmann a respeito dos fenômenos recíprocos (Gold e Gold, 1984; Treptow, 1980). Ao estudar a evolução de sistemas em equilíbrio devido a alterações de temperatura, van't Hoff (1884) enunciou uma lei conhecida como “princípio do equilíbrio móvel” que afirma que: “*uma diminuição de temperatura, a volume constante, desloca um equilíbrio químico para a formação do sistema que desenvolve calor*” (p. 161). Lippmann (*apud* Quílez-Pardo, 1995), baseado no princípio de Lenz que expressava a “reciprocidade” entre fenômenos elétricos (a força eletromotriz se transforma de forma reversível em força magnética, mecânica etc.), propôs um princípio geral no qual afirma: “o

*sentido no qual ocorre um fenômeno é sempre tal que o fenômeno recíproco tende a se opor à produção do fenômeno primitivo*” (p. 587). Assim, baseado nessas ideias, Le Chatelier generalizou a lei de van't Hoff para mudanças em variáveis de condensa-

ção, ou seja, pressão e concentração (Quílez-Pardo, 1995).

Quatro anos mais tarde, em 1888, Le Chatelier apresenta uma segunda formulação, classificado pelo autor como uma lei puramente experimental, de uma forma mais breve, simples e generalizada e o denomina com o nome de “lei de oposição da reação à ação” (Quílez-Pardo, 1995; Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1995b):

*Todo sistema em equilíbrio experimenta, devido à variação de apenas um dos fatores do equilíbrio, uma variação em um sentido tal que, se ocorresse isoladamente, levaria a uma variação de sentido contrário ao fator considerado.* (Le Chatelier *apud* Quílez-Pardo, 1995, p. 588)

Nesse trabalho, Le Chatelier (*apud* Quílez-Pardo, 1995) propõe uma análise para cada uma das diferentes propriedades de um sistema em equilíbrio (temperatura, força eletromotriz, pressão e concentração), apresentando um enunciado para cada caso como, por exemplo, “*o aumento da pressão de todo um sistema em equilíbrio ocasiona uma transformação que tende a diminuir a pressão*” (p. 588). É essa formulação e suas variantes, caracterizada por uma aparente simplicidade, sem a necessidade de qualquer tratamento matemático baseado nos princípios da termodinâmica, que provocou um grande impacto na Química do final do século XIX devido à possibilidade de ser

aplicada em numerosas situações. Essas características tornaram esse princípio extremamente popular no ensino até os dias atuais (Quílez-Pardo e cols., 1993).

Em seu livro *Leçons sur le carbone et lois chimiques*, publicado em sua

primeira edição em 1908, Le Chatelier (1926) reapresenta sua segunda formulação com o seguinte texto:

*A modificação de algumas condições que podem influir sobre um estado de equilíbrio químico de um sistema, provoca uma reação em um sentido tal que tenda a produzir uma variação de sentido contrário à condição externa modificada.* (p. 350)

Novamente segue nesse trabalho um enunciado geral para variações de temperatura, pressão e, de maneira paralela aos resultados anteriores, generaliza sua lei para variações de massa (Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1995b). Vinte e cinco anos mais tarde, em 1933, Le Chatelier reconheceu que havia cometido um

erro no enunciado da lei de deslocamento do equilíbrio químico ao considerar que os aumentos da concentração e da massa eram sempre paralelos e, diante de várias críticas que até então se sucederam,

afirma que o primeiro enunciado de 1884, que cita textualmente os fatores temperatura, pressão e concentração, era exato enquanto que o segundo de 1888 era inexato (Quílez-Pardo, 1995).

### **Problemas e limitações quanto ao uso exclusivo do Princípio de Le Chatelier**

Vários trabalhos têm discutido as limitações do emprego do Princípio de Le Chatelier, enfatizando que muitos cientistas possuem a ideia errônea de que esse princípio é “verdadeiro” no sentido de expressar uma “lei fundamental da natureza”, cuja validade não poderia ser questionada (de Heer, 1957; Treptow, 1980; Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1995).

Um exemplo de limitação do emprego desse princípio pode ser considerado para o equilíbrio químico mais utilizado em livros didáticos: o da produção da amônia ( $N_2(g) + 3 H_2(g) \rightleftharpoons 2 NH_3(g)$ ). Considerando o equilíbrio para gases ideais, pode-

**O foco deste trabalho está particularmente centrado em descrever como o Princípio de Le Chatelier é formulado e discutido em livros didáticos brasileiros para o Ensino Médio.**

**Os PCN sugerem que os alunos devem identificar as variáveis que perturbam o estado de equilíbrio químico e avaliar as consequências de se modificar a dinâmica do sistema em equilíbrio.**

mos perguntar qual dos dois sentidos da reação é favorecido – se a formação de produtos ou de reagentes – ao adicionarmos mais gás nitrogênio à mistura gasosa em equilíbrio. Uma aplicação direta do princípio levaria à resposta de que ocorreria uma alteração no estado de equilíbrio no sentido de formação de mais amônia, uma vez que o sistema em equilíbrio deve consumir nitrogênio, produzindo mais amônia a fim de “promover uma modificação de condensação (concentração) de sinal contrário àquela resultante da ação exterior” (conforme a primeira formulação do princípio – Le Chatelier, 1884, p. 187). No entanto, isso só é verdadeiro se considerarmos que a adição foi feita a temperatura e volume constantes (Katz, 1961; Levine, 1988). Se, por outro lado, a adição for feita a temperatura e pressão total constantes, a adição de certa quantidade de nitrogênio promove o aumento da pressão parcial desse gás que deve ser instantaneamente acompanhado por um aumento do volume do sistema, caso contrário, a pressão total não permanecerá constante (lei das pressões parciais de Dalton). Nesse caso, não é possível prever se, como resposta à perturbação, haverá formação de reagentes ou produtos por meio de uma simples análise qualitativa baseada na aplicação direta do Princípio de Le Chatelier, pois o aumento da pressão parcial do  $N_2$  (reagente) é acompanhado pela diminuição das pressões parciais de  $H_2$  (reagente) e de  $NH_3$  (produto). Se, por outro lado, raciocinarmos em termos de concentrações (propriedade literalmente expressa na primeira formulação do princípio), veremos que o aumento do volume também provoca ao mesmo tempo a diminuição das concentrações de  $H_2$  (reagente) e  $NH_3$  (produto). Portanto, a simples aplicação Princípio de Le Chatelier apresenta uma ambiguidade já que, nesse caso, as variações

**Buscamos comparar as formulações do princípio de Le Chatelier apresentadas nos livros e identificar a estrutura de linguagem utilizada para a descrição do princípio e a sua relação com uma das diferentes formulações propostas pelo próprio Le Chatelier.**

das pressões parciais (ou concentrações) dos reagentes  $N_2$  e  $H_2$  levam a previsões opostas (Quílez-Pardo e cols., 1993; Allsop e George, 1984). O princípio em si, na forma como apresentado nas diferentes formulações acima citadas, não permite prever o comportamento desse sistema frente à alteração a que foi submetido (Cheung, 2004).

O tratamento correto dessa questão exige uma abordagem termodinâmica rigorosa (de Heer, 1957; Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1996) ou a comparação da expressão do cociente de reação,  $Q_c$ , com a expressão da constante de equilíbrio,  $K_c$ , (Katz, 1961; Cheung, 2004; 2009), uma vez que, no equilíbrio:

$$Q_c = \frac{\left(\frac{n_{NH_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{N_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{H_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{NH_3}^2 V^2}{n_{N_2} n_{H_2}^3} = K_c \quad (1)$$

onde  $V$  é o volume e  $n_i$  é a quantidade de matéria em número de mols de cada componente.

Assim, após a introdução de  $N_2$ , a nova posição do equilíbrio dependerá da razão  $V^2/n_{N_2}$  presente na expressão de  $Q_c$ . Se o novo valor da razão  $V^2/n_{N_2}$  for maior que o valor da razão original na expressão de  $K_c$ , então  $Q_c > K_c$  e haverá a formação de mais reagentes, caso contrário será favorecida a reação de formação de amônia (Cheung, 2004; 2009).<sup>2</sup>

Particularmente referindo-se ao emprego desse princípio no Ensino Médio, alguns estudos da década de 1990 continuaram abordando outras situações em que ele se encontra limitado, podendo gerar, nesses casos, erros conceituais significativos. Alguns desses exemplos aparecem na adição de sólidos e variação de pressão, ambos em equilíbrios heterogêneos, e adição de gás inerte a um sistema homogêneo gasoso (Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1995).

No caso da adição de um rea-

gente sólido em um equilíbrio heterogêneo, como no da decomposição de um sólido em produtos gasosos ( $NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$ ) ou do equilíbrio de solubilidade de um sólido iônico ( $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ ), a aplicação mecânica do Princípio de Le Chatelier pode levar o aluno a responder que o aumento da quantidade de sólido leva ao aumento da quantidade dos produtos gasosos ou da concentração dos íons dissolvidos devido ao consumo de parte do sólido adicionado.

Considerando a adição de um gás inerte em um sistema gasoso homogêneo, a volume e temperatura constantes, o estudante poderia utilizar erroneamente o Princípio de Le Chatelier, mencionando que a pressão total aumentaria e o estado de equilíbrio seria alterado no sentido de favorecer a reação que produz um menor volume (ou menor número de partículas). Entretanto, nesse caso, as pressões parciais dos gases permanecem inalteradas e, consequentemente, o equilíbrio não será afetado (Quílez-Pardo, 1997b; Katz, 1961).

A crença de que o Princípio de Le Chatelier é uma regra segura e infalível também é verificada em professores de Química. De acordo com os PCN (Brasil, 1999), uma formação universitária deficiente de alguns docentes origina crenças em algumas “verdades científicas” da Química tais como a “regra do octeto”, o Princípio de Le Chatelier e a chamada “reação de dupla troca”, contribuindo para um caráter de “verdade absoluta e infalível” da Ciência.

### **Alternativas ao uso do Princípio de Le Chatelier**

Com os questionamentos da validade geral do Princípio de Le Chatelier, suas limitações (de Heer, 1957; Treptow, 1980; Gold e Gold, 1984) e os problemas decorrentes de sua aplicação no ensino de química, que muitas vezes se sobrepõe a um correto e completo entendimento, por parte de alunos e professores, dos fenômenos que envolvem um equilíbrio químico (Quílez-Pardo, 1997a; 1998; Quílez-Pardo e cols., 1993), vários autores têm procurado

alternativas ao ensino desse princípio (de Heer, 1957; Katz, 1961; Allsop e George, 1984; Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1996; Casagaratna, 2003; Cheung, 2004).

De Heer (1957), por exemplo, sugere que para cursos elementares o princípio seja substituído por algumas poucas regras qualitativas, como as do equilíbrio móvel descritas por van't Hoff (1884) como, por exemplo: *“um aumento na temperatura promove um deslocamento no equilíbrio na direção de absorção de calor, ou seja, favorece a reação endotérmica”* (p. 161). A vantagem, segundo o autor, é de que regras desse tipo têm uma aplicação mais limitada e menos ambiciosa, pois não buscam uma generalização tão ampla, permitem uma única interpretação e podem ser justificadas, em cursos mais avançados, pelos princípios da termodinâmica (de Heer, 1957). No entanto, além de citar as regras de van't Hoff para variação de temperatura e de pressão, provocada por mudanças de volume em um sistema gasoso a temperatura constante, o autor não chega a formular quais seriam essas

regras e em quais casos devem ser estudados em cada nível de ensino. A adoção dessa estratégia exige, portanto, a seleção dos casos de alterações do estado de equilíbrio químico a serem estudados e a formulação de regras bem claras, com variáveis bem delimitadas e com poder preditivo apenas para o estudo de cada um desses casos específicos. É útil também se perguntar se a adoção dessa estratégia não pode incorrer no incentivo à memorização de regras e o uso de algoritmos para resolver problemas sem que o aluno compreenda o fenômeno de maneira satisfatória, uma vez que as regras teriam que ser apresentadas como sendo obtidas de forma indutiva por meio da generalização de resultados de problemas semelhantes. Vale lembrar que o Princípio de Le Chatelier inclui em sua formulação comumente apresentada uma explicação (hipótese), pois, se-

**Todos os livros analisados apresentam o Princípio de Le Chatelier como regra qualitativa para prever possíveis alterações em um sistema em equilíbrio químico.**

segundo Le Chatelier (1926), trata-se de uma *“reação (do sistema) em um sentido tal que tenda a produzir uma variação de sentido contrário à condição externa modificada”* (p. 350). Regras qualitativas como a exposta por van't Hoff compreendem apenas uma generalização restrita com poder preditivo, mas sem poder explicativo.

Algumas propostas defendem um uso mais intensivo da expressão matemática da lei do equilíbrio, ou seja, o uso da expressão matemática de  $K$  e sua comparação com o quociente de reação,  $Q$ , definido, da mesma forma que  $K$ , como o produto das concentrações de produtos dividido pelo produto das concentrações de reagentes, sendo as concentrações elevadas a seus coeficientes estequiométricos e descrito para o sistema após a alteração de algum dos parâmetros do equilíbrio (Katz, 1961; Allsop e George, 1984; Cheung, 2004). Assim, se  $Q = K$ , o sistema está em equilíbrio e a ação efetuada não promoveu nenhuma alteração do estado de equilíbrio (caso da adição de um gás inerte em um equilíbrio gasoso a temperatura e volume constantes), se  $Q < K$ , será favorecida a formação de produtos e, se  $Q > K$ , será favorecida a formação de reagentes (Cheung, 2004). Allsop e George (1984) usam a lei do equilíbrio para resolver problemas qualitativos que envolvem: mudanças nas concentrações das espécies a volume constante; mudanças da pressão externa; mudanças de volume; adição de gás inerte e adição de espécies em equilíbrio gasoso a pressão e temperatura constantes, através de uma abordagem simples e possível de ser aplicada no Ensino Médio. No caso de mudanças nas concentrações a volume constante, os autores chamam a atenção para o fato de que tanto as concentrações de reagentes quanto as de produtos serão maiores que as presentes antes da adição de qualquer um dos constituintes, fato claramente observado pela equação de  $K$  e pouco com-

preendido pelos alunos que tendem a pensar que, em um equilíbrio do tipo  $A + B \rightleftharpoons C$ , a adição de  $C$  promove a formação de reagentes de maneira que, no novo estado de equilíbrio, haverá mais  $A$  e  $B$  e menos  $C$  (Allsop e George, 1984; Raviolo e Martínez-Aznar, 2003).

Cheung (2004; 2009) propõe a mesma abordagem e lembra que não é necessário calcular o valor exato de  $Q$  para se fazer qualquer previsão, de maneira que não são exigidos cálculos e sim um entendimento mais profundo da lei de equilíbrio e das variáveis nela relacionadas, tais como: concentração, quantidade de matéria, pressão, pressão parcial etc. Este chega a declarar que o ensino do Princípio de Le Chatelier na Educação Básica não se justifica quer seja por sua significância, ou seja, como tópico essencial para o estudo do tema equilíbrio químico, quer seja por sua validade entendida aqui como precisão<sup>3</sup>.

Quanto ao efeito da variação da temperatura, a maioria dos trabalhos aponta como caminho o uso da regra de van't Hoff, quer seja essa expressão como um enunciado qualitativo, como exposto anteriormente (de Heer, 1957), ou como um enunciado quantitativo do tipo (Allsop e George, 1984; Cheung, 2004):

$\ln K = (-\Delta H/RT) + \text{constante}$

Outros trabalhos apresentam abordagens que só podem ser utilizadas com alunos de nível superior. Dentre estas, há as que defendem o uso da equação de  $K$  (Katz, 1961) ou uma abordagem baseada nos princípios da Termodinâmica (afinidade, grau de avanço da reação, variação de energia livre, potencial químico etc.) para alunos de curso mais avançados de físico-química (Casagaratna, 2003; Quílez-Pardo e Solaz-Portoles, 1996; Kemp, 1987; Torres, 2007).

Mesmo diante de tantas críticas ao Princípio de Le Chatelier, há uma falta de trabalhos na literatura que procurem verificar a eficiência das propostas acima apresentadas. Quílez-Pardo (1997b) propôs e testou

Vol. 32, Nº 2, MAIO 2010

um método alternativo de ensino baseado no uso exclusivo da equação de  $K$ , dando ênfase no controle das variáveis envolvidas nos diferentes sistemas estudados. O método foi aplicado a alunos espanhóis do curso equivalente ao último ano do Ensino Médio brasileiro, e um teste padrão para identificar concepções alternativas relacionadas ao uso incorreto do Princípio de Le Chatelier foi aplicado, após a instrução, no grupo experimental e em um grupo controle que aprendeu a prever mudanças de estado de equilíbrio pelo princípio. Os resultados obtidos do teste mostraram um desempenho superior do grupo experimental com relação ao grupo controle. O autor sugere por fim, que se evite o ensino do princípio na Educação Básica e que sua formulação, de um modo quantitativo e restritivo, seja apresentada apenas em cursos superiores de química como um teorema derivado dos princípios da termodinâmica (Quílez-Pardo, 1997b).

### Objetivos

Considerando que os livros didáticos são importantes instrumentos de homogeneização de conceitos, conteúdos e metodologias educacionais, pretende-se analisar como os conceitos envolvidos nas alterações no estado de equilíbrio químico são apresentados em livros didáticos brasileiros para o Ensino Médio. O foco deste trabalho está particularmente centrado em descrever como o Princípio de Le Chatelier é formulado e discutido nesses livros, tendo em

vista que esse princípio é a principal ferramenta utilizada para a previsão do comportamento de sistemas em equilíbrio (Quílez-Pardo e cols., 1993; Quílez-Pardo 1997a). Assim, pretende-se: verificar como o princípio está formulado nos livros didáticos; estabelecer quais são as variáveis discutidas quando se apresenta as possíveis alterações que podem ocorrer no estado de equilíbrio químico e que podem levar a uma maior produção de reagentes ou produtos; e verificar se existem alternativas ao Princípio de Le Chatelier para prever e explicar essas alterações.

### Aspectos metodológicos

A escolha dos livros analisados neste trabalho se baseou no fato de serem materiais muito utilizados nas escolas de Ensino Médio e na disponibilidade destes para a nossa análise. Ao longo deste trabalho, com o objetivo de facilitar a identificação desses livros, utilizaremos as iniciais dos autores como siglas. Os oito livros escolhidos e suas respectivas siglas são apresentados na Tabela 1.

Considerando que o principal objetivo é a compreensão integral dos conceitos relacionados à mudança de um estado de equilíbrio químico, os critérios de análise estão fundamentados sobre como os livros trabalham esses conceitos. Assim, o trabalho consistiu em comparar as formulações do princípio apresentadas nos diferentes livros e identificar a estrutura de linguagem utilizada para a descrição do princípio e a sua relação com uma das diferentes for-

mulações propostas pelo próprio Le Chatelier. Além disso, foram também verificadas quais são as variáveis apresentadas no livro que provocam alterações nos estados de equilíbrio químico, se os livros apresentam situações em que o princípio não poderia ser aplicado ou se há alguma alternativa, como o uso da constante de equilíbrio, para prever possíveis alterações provocadas pela mudança de alguma variável. Vale aqui ressaltar que não foram aqui analisados os capítulos a respeito de equilíbrios de ionização (ácido-base), pH, tampão e hidrólise salina. Ou seja, os equilíbrios em solução aquosa ficaram restritos apenas ao caso do produto de solubilidade quando se discute os equilíbrios heterogêneos.

As questões que guiaram este trabalho foram: Como o Princípio de Le Chatelier está descrito no livro? Essa descrição corresponde a qual das formulações originais? Quais as variáveis apresentadas para a discussão de alterações do estado de equilíbrio químico? O livro apresenta outros métodos para se prever as alterações que podem ocorrer em um sistema em equilíbrio químico?

### Resultados e discussão

Todos os livros analisados apresentam o Princípio de Le Chatelier como regra qualitativa para prever possíveis alterações em um sistema em equilíbrio químico. Na Tabela 2, são apresentados todos os enunciados do princípio tais como aparecem em cada um dos livros. Em geral, estes se apresentam destacados

Tabela 1: Livros didáticos analisados.

Nº	LIVRO DIDÁTICO	SIGLA
1	Química – volume único, de Vera Novais (Atual, 1996)	VN
2	Química Série Brasil – volume único, de Antônio Sardella e Marly Falcone (Ática, 2004)	SF
3	Química e Sociedade – volume único, vários autores (Nova Geração, 2005)	PEQUIS
4	Interações e Transformações II: livro do aluno, vários autores – GEPEQ (Edusp, 3. ed., 2001)	GEPEQ
5	Química na abordagem do cotidiano – volume 2, de Francisco Miragaia Peruzzo (Tito) e Eduardo Leite do Canto (Moderna, 2006)	TC
6	Química para o Ensino Médio – volume único, de Eduardo Fleury Mortimer e Andréa Horta Machado (Scipione, 2003)	MM
7	Química – volume 2, de Ricardo Feltre (Moderna, 2004)	RF
8	Química – volume 2, de João Usberco e Edgard Salvador (Saraiva, 2006)	US

Tabela 2: Enunciados correspondentes à formulação do Princípio de Le Chatelier presentes nos livros didáticos.

LIVRO	ENUNCIADO	Data de formulação do princípio*
VN	“Se um sistema em equilíbrio for submetido a uma perturbação, haverá um deslocamento nesse equilíbrio no sentido de minimizar o efeito da mudança.” (p. 397)	Não menciona
SF	“Quando um sistema em equilíbrio sofrer algum tipo de perturbação externa, ele se deslocará para minimizar essa perturbação, a fim de atingir novamente uma situação de equilíbrio.” (p. 312)	Não menciona
PEQUIS	“Quando uma perturbação externa é imposta a um sistema químico em equilíbrio, esse equilíbrio irá se deslocar de forma a minimizar tal perturbação.” (p. 483)	1888
GEPEQ	“Quando uma perturbação é imposta a uma transformação em equilíbrio, este é rompido por um curto espaço de tempo, estabelecendo-se a seguir novo estado de equilíbrio. Como resposta à perturbação, ocorrerá a formação ou de maior quantidade de produtos ou de maior quantidade de reagentes, estabelecendo-se um outro estado de equilíbrio. Nessa nova situação de equilíbrio, a concentração do produto poderá ser maior ou menor, dependendo da perturbação imposta. Essa generalização, proposta em 1899, é conhecida como Princípio de Le Chatelier...” (p. 136)	1899
TC	“Se uma perturbação é aplicada a um sistema em equilíbrio, o equilíbrio irá se alterar para reduzir o efeito da perturbação.” (p. 453)	1888
MM	“Se um sistema está em equilíbrio e alguma alteração é feita em qualquer das condições de equilíbrio, o sistema reage de forma a neutralizar ao máximo a alteração introduzida.” (p. 324)	Não menciona
RF	“Quanto um fator externo age sobre um sistema em equilíbrio, este se desloca, procurando minimizar a ação do fator aplicado.” (p. 202)	1888
US	“Quando se aplica uma força em um sistema em equilíbrio, ele tende a se reajustar no sentido de diminuir os efeitos dessa força.” (p. 368)	1884

\*Conforme mencionado no livro didático.

do texto, mas a única exceção é o livro GEPEQ, no qual o princípio é apresentado no corpo do texto que compõe a conclusão do capítulo a respeito de alterações no estado de equilíbrio.

Pode-se afirmar que todos os enunciados são adaptações da formulação de Ostwald (*apud* Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1996), publicado em 1904 em seu livro *Éléments de chimie inorganique*, que afirma: “Se um sistema em equilíbrio é submetido a uma perturbação, por meio da qual o equilíbrio seja perturbado, uma mudança ocorrerá, se possível, que anule parcialmente a alteração”<sup>4</sup>. Essa formulação foi elaborada com base no enunciado mais simples e geral presente no *Leçons sur le carbone* e equivalente também à formulação de 1888, que Le Chatelier reconheceria mais tarde ser inexata (Quílez-Pardo, 1995). Mesmo os livros que não mencionam a data do princípio ao longo do texto (RF, TC, PEQUIS) apresentam essa versão mais geral. O único livro que menciona o princípio com a data de 1884

(US) não descreve fielmente o que Le Chatelier escreveu naquele ano, que corresponde à primeira formulação, mais extensa e elaborada que a publicada em 1888. O livro GEPEQ aponta como data da publicação do princípio o ano de 1899, o que não corresponde às datas dos originais citados em revisões da literatura (Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1995b).

Como no enunciado de Ostwald, a maioria dos autores prefere utilizar o termo “perturbação” (cinco livros) para se referir à mudança de uma variável no sistema em equilíbrio e conclui que ocorre um “deslocamento” (quatro livros) ou “alteração” (dois livros) no sistema com o objetivo de “minimizar”, “reduzir” ou “diminuir” (seis livros) ou ainda “neutralizar” essa nova “perturbação” ou “alteração”. Pode-se, então, considerar que as formulações apresentadas nos livros VN, SF, PEQUIS, TC e MM são equivalentes.

Os enunciados de outros dois autores (RF, US) seguem uma estrutura muito semelhante com a diferença de se referirem a um “fator externo”

(RF) ou a uma “força” (US) em vez do termo “perturbação”. O termo “fator externo”, embora mais próximo do termo “causa externa” utilizado na primeira formulação original, é ainda mais ambíguo e vago, pois não define quais são esses fatores e muito menos sua relação com as propriedades do sistema em equilíbrio, que devem ser considerados. Já o termo “força” sugere paralelos com fenômenos físicos. Uma das críticas normalmente feitas às formulações do Princípio de Le Chatelier é o fato de ser muitas vezes relacionado com o princípio de ação e reação da mecânica (Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopes, 1995), e uma das concepções alternativas encontradas a respeito do equilíbrio químico é justamente a dificuldade que os alunos apresentam em diferenciar sistemas químicos de sistemas físicos, ou seja, muitos não distinguem entre o conceito de equilíbrio estático mecânico (equilíbrio de forças) e o de equilíbrio químico que é dinâmico em sua natureza (Raviolo e Matinez-Aznar, 2003). Uma análise da formulação do princípio em

livros de Química pré-universitários e universitários espanhóis também apresentou resultados semelhantes (Quílez-Pardo e cols., 1993).

Um único livro se destaca pelo fato de não enunciar o Princípio de Le Chatelier como os demais (GEPEQ), embora também use o termo “perturbação” (Tabela 2). O relevante nesse caso é que o texto explica que se estabelece um novo estado de equilíbrio caracterizado pela mudança das quantidades de produtos e reagentes. Embora também semelhante ao enunciado de Ostwald, nesse caso se procura explicar quimicamente o que ocorre: *“quando uma perturbação é imposta a uma transformação em equilíbrio, este é rompido por um curto espaço de tempo, estabelecendo-se a seguir um novo estado de equilíbrio”* (p. 136). É também positivo o fato de o texto relacionar as diferenças entre os estados de equilíbrio com as diferenças de concentração de reagentes e produto. Entretanto, a afirmação de que o equilíbrio é rompido por um *“curto espaço de tempo”* pode levar o estudante a pensar que uma transformação química necessariamente atinge o equilíbrio rapidamente ou até mesmo de forma instantânea. Vale destacar que essa pode ser uma boa oportunidade para o professor discutir a diferença entre aspectos relacionados a espontaneidade e cinética de uma reação química como, por exemplo, a necessidade de se usar catalisadores em certos processos químicos.

Outro aspecto digno de nota é de que uma leitura mais atenta à formulação do princípio, presente no livro de Ostwald (*apud* Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1996), apresenta o condicionante: *“se um sistema em equilíbrio é submetido a uma perturbação, por meio da qual o equilíbrio é perturbado...”*. Já no enunciado de Le Chatelier de 1908 (*apud* Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopes, 1996), lê-se: *“A modificação de alguma das condições que podem influir sobre o estado de equilíbrio...”* (p. 382). Embora possam ser criticados como vagos e ambíguos (de Heer, 1957), esses enunciados permitem a conclusão que nem toda a perturbação em um sistema

levaria a uma perturbação no estado de equilíbrio. Isso é o que acontece no caso da adição de um gás inerte a um sistema gasoso a volume constante. Nesse caso, há uma perturbação no sistema: a pressão total, uma de suas propriedades, aumenta, mas pode ser facilmente demonstrado que as pressões parciais dos gases participantes na transformação ou suas concentrações, já que o volume se mantém constante, não são alteradas, e o equilíbrio químico não é afetado pela perturbação (Katz, 1961). Nas formulações apresentadas nos livros didáticos, esse condicionante desaparece (Tabela 2). Embora isso possa retirar alguma ambiguidade do princípio, leva a crer que este se trata de uma lei natural universal e infalível, já que não há qualquer condição que restrinja sua aplicação.

De todo o exposto, pôde-se verificar que os livros didáticos, em geral, apresentam os enunciados do Princípio de Le Chatelier de forma geral e concisa, utilizando termos de caráter vago e simplificado (de Heer, 1957; Quílez-Pardo, 1997a). Esses termos gerais e vagos podem conduzir os alunos a predizerem mudanças incorretas em um determinado sistema em equilíbrio, aplicando o Princípio de Le Chatelier de maneira mecânica. Além disso, essa aplicação mecânica não exige um completo entendimento das características que compõem o estado de equilíbrio químico, o que pode promover uma falsa sensação de entendimento, já que a aplicação do princípio parece funcionar de forma lógica.

Tendo em vista que vários trabalhos têm apontado como uma das concepções alternativas constantemente encontradas em alunos é aquela da compartimentalização do equilíbrio, ou seja, muitos estudantes consideram que reagentes e produtos ocupam certas partes do sistema (Raviolo e Martínez-Aznar, 2003), procurou-se verificar em quais livros aparecem os termos “desloca

para a direita” e “desloca para a esquerda”, expressões que podem originar tais concepções alternativas. Metade dos livros continua utilizando essa nomenclatura (RF, TC, SF, US). Um único livro preferiu utilizar os termos: “sentido 1” e “sentido 2”, o que também pode originar problemas de aprendizado. Apenas três livros (PEQUIS, GEPEQ e MM) utilizam termos com significado químico mais preciso e, portanto, cientificamente rigorosos, referindo-se ao deslocamento no sentido de “formar produtos” ou “formar reagentes”. No entanto, vale aqui ressaltar que o uso de termos cientificamente mais rigorosos pode ser uma condição necessária, mas não suficiente para o correto entendimento do fenômeno. Se o aluno tiver a concepção de compartimentalização, pode ainda pensar que reagentes e produtos ocupam compartimentos distintos. É importante que os professores considerem essa possibilidade e seria

importante que os livros didáticos ressaltassem o significado correto do uso desses termos. O que significa deixar claro, por exemplo, que o deslocamento do equilíbrio químico no sentido de formar produtos significa que a quantidade em mol de produtos deve aumentar.

Foi analisado também se são apresentadas algumas das limitações à aplicação literal do Princípio de Le Chatelier por meio de exemplos específicos ou de casos mais gerais (Katz, 1961). Nenhum dos livros afirma, no momento exato em que apresenta o princípio, que este não deve ser aplicado diretamente em determinadas situações ou que podem existir determinadas condições nas quais essa generalização não é válida, muito menos apresenta exemplos como anteriormente citados.

Apenas em um dos livros (RF) é dito claramente, em um capítulo posterior no qual são discutidos equilíbrios heterogêneos, que existem limitações na aplicação do Princípio de Le Chatelier. No entanto, parece

**Pôde-se verificar que os livros didáticos, em geral, apresentam os enunciados do Princípio de Le Chatelier de forma geral e concisa, utilizando termos de caráter vago e simplificado.**

deixar a impressão de que essas limitações não abalam o “status” do princípio. A transcrição dessa observação é a seguinte: “O *Princípio de Le Chatelier*, visto na página 202, continua valendo para os equilíbrios heterogêneos, embora com certas ressalvas, que discutiremos a seguir” (p. 262). Ao analisar o caso de um equilíbrio químico heterogêneo envolvendo gases e tendo em vista que a pressão tem uma influência desprezível sobre sólidos e líquidos, afirma: “[...] ao aplicar o *Princípio de Le Chatelier* em um sistema heterogêneo, devemos considerar apenas a presença das substâncias gasosas, empregando então o que foi visto à página 205” (p. 263). A seguir, afirma diretamente que a adição ou remoção de um sólido que participa de um equilíbrio químico não altera este.

Outro livro (TC), ao discutir equilíbrios heterogêneos gasosos envolvendo a presença de sólidos, diz: “No capítulo 27 discutimos o princípio que rege os deslocamentos de equilíbrio, chamado *Princípio de Le Chatelier*. Vamos agora discutir sua aplicação aos sistemas heterogêneos” (p. 533). Em seguida, os autores concluem que “a adição ou retirada de participante sólido não desloca um equilíbrio” (p. 533), uma vez que a adição de um sólido “não altera sua concentração em mol/L [...] e assim o equilíbrio não é deslocado” (p. 533). Com essa abordagem, o *Princípio de Le Chatelier* consegue justificar que a adição de um sólido não afeta um equilíbrio heterogêneo já que a “concentração” do sólido não é afetada. O livro US também explica que “a concentração de um sólido é constante e não depende de sua quantidade” (p. 369) e afirma, ao discutir a variação de pressão em equilíbrios heterogêneos, que “as concentrações molares dos sólidos [...] não são afetadas por variações de pressão por serem incompressíveis” (p. 371). Outro autor (SF) não discute extensivamente o caso de um equilíbrio heterogêneo gasoso, mas simplesmente afirma em um quadro de observações que a “adição ou remoção de uma parcela de uma espécie sólida [...] não provoca deslocamento” (p. 314), sem diferenciar

claramente no texto os equilíbrios homogêneos de heterogêneos.

Quanto à adição de um sólido em equilíbrios de solubilidade, apesar de alguns livros apresentarem um capítulo ou subtítulo sobre o tema (VN, TC, RF, US e SF), em nenhum deles é tratado o caso da adição de uma maior quantidade de sólido. No livro VN, o único equilíbrio heterogêneo formalmente apresentado no texto é o caso do equilíbrio de solubilidade. Nesse caso, também não é apresentado o fato de que a adição ou remoção de um sólido não afeta o estado de equilíbrio, mas a autora afirma, ao definir  $K_{ps}$ , que não faz sentido falar em concentração de sólido “que está no fundo do recipiente, uma vez que ele sequer está em solução [...]” (p. 412).

Concluindo, metade dos livros (SF, TC, RF, US) menciona, de alguma forma, que a adição de um sólido não influencia um equilíbrio químico heterogêneo. Os demais livros (VN, PEQUIS, GEPEQ, MM) não dão ênfase em alterações envolvidas nos equilíbrios em sistemas heterogêneos, embora eles possam aparecer em problemas ou exercícios.

A correta compreensão dos fenômenos envolvidos nos equilíbrios heterogêneos implica também em conhecer o conceito de fase e o fato de que nesse tipo de equilíbrio há troca de material entre duas fases em contato. Isso deve levar o aluno a perceber que não importa, por exemplo, a quantidade de sólido presente no sistema (gramas ou quilogramas), mas que é imprescindível a presença desse sólido como uma das fases. Outro aspecto fundamental a ser compreendido é de que a quantidade de sólido (expressa em massa ou

em mols) presente em uma unidade de volume é constante, ou seja, sua “concentração” é constante, e seu valor está embutido na constante de equilíbrio (Skoog e cols., 2006)<sup>5</sup>. Assim, generalizando, sólidos e líquidos puros não fazem parte da expressão de  $K$  e deve-se considerar que mudanças nas massas de líquidos ou sólidos puros não afetam o estado de equilíbrio (Solaz-Portoles e Quílez-Pardo, 2001). Particularmente no caso dos equilíbrios de solubilidade de sólidos iônicos, é importante lembrar que o valor do produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) é dependente da temperatura e da força iônica da solução, que está relacionada com concentração de outros possíveis íons presentes e que não façam parte do equilíbrio de solubilidade em questão (Skoog e cols., 2006). Embora o conceito de força iônica não seja tratado no Ensino Médio, é fundamental considerar esse fato, muitas vezes esquecido ou negligenciado.

Nos casos de equilíbrios heterogêneos, a correta utilização da expressão da constante de equilíbrio, ou seja, a comparação do valor do quociente de reação,  $Q$ , após a alteração promovida no sistema em equilíbrio com o valor de  $K$ , no qual a “concentração” do sólido não toma parte, pode promover um entendimento mais significativo dos fenômenos envolvidos nos equilíbrios heterogêneos, além de evitar possíveis erros devido a uma aplicação mecânica do *Princípio de Le Chatelier* (Quílez-Pardo, 1997b).

As variáveis que são analisadas pelos livros didáticos estão resumidas na Tabela 3. Observa-se que todos os livros discutem as mudanças de

Tabela 3: Variáveis que alteram os equilíbrios químicos presentes nos livros didáticos.

Variável alterada	Nº de livros	Sigla do livro
Concentração, pressão e temperatura	8	VN, SF, PEQUIS, GEPEQ, TC, MM, RF, US
Presença de catalisador	6	VN, SF, GEPEQ, TC, RF, US
Adição de gás inerte	2	RF, US
Adição de um sólido a um equilíbrio heterogêneo	4	US, RF, TC, SF



problema. Somente dois livros (MM e SF) não fazem referência explícita a um reator desse tipo, embora todo o tratamento feito considere implicitamente a relação entre variação de pressão-volume. Os livros SF, TC e VN tratam apenas da variação pressão-volume, apresentando explicitamente uma figura de um reator com êmbolo móvel. Em dois livros (RF, PEQUIS), a variação de pressão é discutida de uma maneira geral, e só no final é apresentado um exemplo ilustrado por uma figura desse tipo, evidenciando ser esse o caso em questão. O livro GEPEQ também trata principalmente do caso da variação pressão-volume, mas afirma: “Mudanças de pressão podem ser conseguidas de várias maneiras. Assim, por exemplo, pode-se aumentar a pressão introduzindo-se no sistema em equilíbrio maior quantidade (maior quantidade de partículas) de algum componente gasoso. Neste caso, como a pressão de um gás é proporcional à sua concentração ( $p = nRT/V$ ) e, portanto, ao número de partículas, o aumento destas implica no aumento da pressão total. O efeito será semelhante ao do aumento da concentração de um componente em solução” (p. 130-131). Nesse caso, está implícito, e talvez o aluno não perceba, que essa adição ocorre a volume constante.

Em apenas dois livros (US, RF), é abordado o caso do aumento de pressão devido à adição de um gás inerte, caso esse em que a aplicação do princípio pode levar a previsões equivocadas (Katz, 1961). Nos dois livros, o tema é abordado como uma pequena nota chamada de observação logo após tratar da influência da pressão. No caso do livro US, é dito: “Se adicionarmos gás inerte [...] a um sistema em equilíbrio, ocorre um aumento da pressão total do sistema. No entanto, como não há variação da concentração nem das pressões parciais de cada gás componente do equilíbrio, a adição

de gás inerte não afeta o equilíbrio” (p. 372). Palavras semelhantes são usadas no livro RF. Embora esse último não faça referência às pressões parciais ou às concentrações, é o único que ressalta que isso vale para “uma reação que se processa sem variação de volume” (p. 205).

É importante ressaltar que isso é verdadeiro apenas para a adição de um gás inerte a volume constante.

Em todos os casos, são apresentadas conclusões a respeito da variação

pressão-volume na forma de regras qualitativas do tipo: “o aumento da pressão total desloca o equilíbrio para o lado do volume menor (ou seja, da menor quantidade total de mols)” (RF, p. 205). Apenas o livro TC faz referência à equação matemática de  $K_c$  como prova de uma afirmação desse tipo. Nesse caso, a equação derivada como exemplo –  $K_c = (n_{NO_2}^2/n_{N_2O_4}) \cdot 1/V$  – permite ilustrar melhor as relações envolvidas entre as diferentes variáveis, uma vez que um aumento de pressão (diminuição de  $V$ ) exige que o quociente ( $n_{NO_2}^2/n_{N_2O_4}$ ) diminua para que o valor de  $K_c$  se mantenha constante. Esse é justamente o tipo de abordagem que a literatura tem indicado como alternativa viável ao uso exclusivo do Princípio de Le Chatelier (Katz, 1961; Cheung, 2004; 2009).

A análise do fator temperatura é abordada semelhantemente em todos os livros didáticos que mencionam que o aumento ou a diminuição de temperatura favorecerá o sentido da reação endotérmica (absorção de calor) ou exotérmica (liberação de calor), respectivamente. Em contrapartida, um aspecto fundamental durante a discussão sobre alteração de temperatura, o que diz respeito à

variação da constante de equilíbrio com esta, não é mencionada textualmente em três livros didáticos (PEQUIS, SF, MM) quando estes discutem alterações no estado de equilíbrio químico. Trata-se de um aspecto importante porque dentre os principais problemas detectados no aprendizado do tema equilíbrio químico estão a dificuldade que muitos alunos apresentam em aplicar o Princípio de Le Chatelier diante de mudanças de temperatura e o desconhecimento de que o valor de  $K$  varia com a temperatura (Raviolo e Martinez-Aznar, 2003). Alguns autores têm apontado a necessidade de, no processo de ensino, especificar claramente que mudanças de temperatura afetam o valor de  $K$  (Camacho e Good, 1989), além de se enfatizar o papel da variação de entalpia da reação nos efeitos de temperatura (Voska e Heikkinen, 2000). Os demais livros mostram essa mudança, apresentando exemplos empíricos por meio de tabelas que relacionam, para uma mesma transformação química, diferentes temperaturas em que o experimento é realizado e os respectivos valores de constante de equilíbrio (VN, TC, GEPEQ, RF, US) ou na forma de gráficos (TC, RF, US), nos quais o sentido do gráfico é diretamente relacionado à variação de entalpia da reação. Essa abordagem é útil, justamente, porque mostra de maneira

explícita como  $K$  pode variar com a temperatura<sup>6</sup>, além de ser uma forma relevante de se introduzir a regra de van't Hoff, quer seja esta expressa na forma um enunciado qualitativo (de Heer, 1957) ou numa forma quantitativa expressa por meio

de uma equação matemática, conforme proposto por Cheung (2004) e discutido anteriormente.

Quanto à concentração, são tratados em todos os livros os casos mais comuns de solução aquosa ou reações gasosas que ocorrem

O uso de termos cientificamente mais rigorosos pode ser uma condição necessária, mas não suficiente para o correto entendimento do fenômeno.

A correta compreensão dos fenômenos envolvidos nos equilíbrios heterogêneos implica também em conhecer o conceito de fase e o fato de que nesse tipo de equilíbrio há troca de material entre duas fases em contato.

a volume constante. Nesses casos, o Princípio de Le Chatelier pode ser aplicado literalmente: “[...] *aumentando a concentração de um participante, o equilíbrio se desloca na direção de seu consumo* [...]” (TC, p. 439). Em nenhum dos livros são abordados os casos em que a aplicação do princípio pode levar a conclusões equivocadas como na adição de um constituinte a pressão constante (Katz, 1961; Quílez-Pardo e cols., 1993) ou no caso da diluição de uma solução aquosa em equilíbrio químico, no qual o aumento do volume do sistema provoca a diminuição de todas as concentrações dos participantes do equilíbrio ao mesmo tempo, e o sentido da alteração do estado de equilíbrio só pode ser verificado por meio da análise correta da equação de  $K_c$  (Tyson e cols., 1999; Allsop e George, 1984)<sup>7</sup>.

A última questão analisada foi se o livro apresenta outros métodos para se prever a evolução de um sistema em equilíbrio químico além da aplicação literal do Princípio de Le Chatelier. Cinco livros apresentam o uso da constante de equilíbrio ( $K_c$  ou  $K_p$ ) para prever deslocamentos de equilíbrios químicos (US, VN, GEPEQ, TC, RF). Dois destes mostram o uso da constante de equilíbrio de forma superficial. O primeiro deles (US) discute o uso da constante de equilíbrio em uma “observação”, e o segundo (VN) apenas cita um exemplo genérico em que o aumento da quantidade de reagentes significa aumentar

o denominador e que, para que  $K$  permaneça constante, deve-se diminuir a quantidade de produtos. Os outros três livros (RF, TC, GEPEQ) discutem mais detalhadamente a utilização da constante de equilíbrio. O livro RF utiliza a constante apenas para estudar o efeito da variação de concentração no equilíbrio. É definido o conceito de quociente de reação ( $Q_c$ ) e são comparados se esses valores são iguais ou dife-

rentes ao valor de  $K_c$  para concluir se o sistema está ou não em equilíbrio. Uma estratégia semelhante é utilizada pelo livro TC, porém este mostra os valores de  $K$  para alterações de pressão além das mudanças nas concentrações. O uso da constante é apresentado também em variações de temperatura por meio de exemplos empíricos em tabelas. O livro GEPEQ discute a manutenção dos valores de  $K$  quando se altera a concentração ou pressão por meio de exercícios em que o aluno calcula o valor de  $Q$  após a adição de um dos constituintes do sistema ou após uma variação de pressão e o compara com o valor de  $K$  naquela temperatura. Além desses fatores, a mudança de temperatura é relacionada com a alteração da constante mediante exemplos empíricos em forma de tabelas.

### Conclusões

As formulações apresentadas nos livros seguem aquela que foi amplamente divulgada no livro de Ostwald (Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1996) e que está baseada nas formulações mais simples e gerais do próprio Le Chatelier. Vale lembrar que é essa formulação que foi principalmente sujeita a críticas desde o seu início e finalmente foi corrigida pelo próprio autor anos mais tarde.

Uma das características mais frequentes dos livros escolares é a limitação em apresentar enunciados declarativos de conceitos químicos sem mostrar seus limites de validação. Este trabalho mostrou como os autores de livros de Química para o Ensino Médio apresentam o conceito do Princípio de Le Chatelier, marcado de caráter indutivo,

vago, ambíguo, universal, sem fundamentação teórica. Em geral, não são discutidos exemplos que mostrem as suas limitações ou casos em que a aplicação literal e linear do princípio pode levar a predições incorretas. Também não há, em geral, um controle rigoroso nas

variáveis envolvidas, principalmente no que diz respeito a equilíbrios em sistemas gasosos. Tudo isso pode transmitir ao aluno a ideia de que se trata de um princípio infalível ou uma verdade absoluta. Pode levar ao aluno a ideia errada que a evolução de um sistema em equilíbrio ou até mesmo

o estado de equilíbrio em si é regido por um princípio que traduzira uma relação fundamental da natureza em vez de ter a clara percepção de que se trata de uma generalização a partir de observações empíricas que deve ser utilizada de maneira criteriosa.

Esse tratamento superficial do Princípio de Le Chatelier como uma regra simples, universal e de caráter algorítmico favorece processos de ensino-aprendizagem baseados na memorização, repetição e na utilização mecânica (não significativa) do princípio sem compreensão dos conceitos envolvidos. O fato de não se provocar pensamentos contraditórios e uma discussão criteriosa pode ocasionar dificuldades e erros conceituais dos diversos conceitos químicos pelos estudantes. É possível questionar se as dificuldades relacionadas à resolução de problemas que se tem apontado na literatura – tais como: falta de reflexão prévia e um tratamento superficial do problema que leva a um operativismo mecânico; dificuldades quanto ao controle de variáveis; e incapacidade em distinguir entre as informações essenciais e irrelevantes para resolver um problema (Quílez-Pardo e cols., 1993) – não tenham relação direta com a

**É preciso que os professores tenham claro as limitações do uso do Princípio de Le Chatelier e os problemas que a utilização exclusiva deste pode provocar no correto entendimento da natureza dinâmica do equilíbrio químico, constituindo-se em um verdadeiro obstáculo epistemológico.**

**Uma das características mais frequentes dos livros escolares é a limitação em apresentar enunciados declarativos de conceitos químicos sem mostrar seus limites de validação.**

ilusão provocada por simplificações de fácil memorização e operação como as simples "regrinhas" derivadas do Princípio de Le Chatelier. Ainda mais se a aplicação direta destas em exercícios e problemas de caráter qualitativo for colocada como um dos principais objetivos educacionais.

É preciso que os professores, de todos os níveis de ensino de química, tenham claro as limitações do uso do Princípio de Le Chatelier e os problemas que a utilização exclusiva deste pode provocar no correto entendimento da natureza dinâmica do equilíbrio químico, constituindo-se em um verdadeiro obstáculo epistemológico (Quílez-Pardo, 1997a). Ao abordar a predição das alterações que podem sofrer um sistema em equilíbrio, é preciso considerar todos os fatores que afetam o sistema de uma maneira mais rigorosa, fazendo principalmente um uso mais extensivo da equação da constante de equilíbrio na resolução de problemas dessa natureza. Assim, o esse princípio poderia ser colocado em seu devido lugar – uma regra qualitativa prática e de valor preditivo limitado – e se evitaria, assim, a redução do fenômeno equilíbrio químico à mera aplicação desse princípio.

### Agradecimentos

A FAPESP e Pró-Reitoria de Pesquisa – USP. Gostaríamos também de expressar nossos sinceros agradecimentos a um dos assessores que contribuiu com várias sugestões para o aprimoramento deste manuscrito.

### Notas

1. Tradução do original em francês.

*Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) das sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses*

*parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, se elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.*

2. Uma análise teórica quantitativa desse problema mostra que haverá formação de amônia se a fração molar de nitrogênio for menor que 0,5. Entretanto, se for maior que 0,5, o equilíbrio deverá decompor mais amônia para formar mais nitrogênio e hidrogênio (Lacy, 2005; Katz, 1961). De uma forma geral, para um equilíbrio do tipo  $a A(g) + b B(g) \rightleftharpoons c C(g) + d D(g)$ , na qual  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$ , pode-se verificar que, ao se adicionar, por exemplo, certa quantidade de C, o equilíbrio formará mais produtos se  $X_C > c/\Delta n$  (Quílez-Pardo e cols., 1993). A demonstração desse fato foge aos objetivos deste trabalho. Para uma correta compreensão, sugerimos as referências citadas.

3. O aprofundamento dessa discussão está fora dos objetivos do presente artigo, mas é importante que os professores reflitam a respeito da relevância de todo o conteúdo ensinado e principalmente do tempo programado para cada conteúdo, mesmo aqueles tão consagrados.

4. Antes de Ostwald, Nernst em 1898 já havia incluído uma segunda formulação do princípio em seu livro *Tratado de química teórica*. Na edição francesa desse livro, intitulada *Tratado de química general* de 1922, Nernst relaciona o Princípio de Le Chatelier ao princípio de ação e reação da mecânica (Quílez-Pardo e Sanjosé-Lopez, 1995).

5. De uma forma mais rigorosa, devem ser utilizadas as atividades químicas dos componentes em equilíbrio no cálculo de  $K$ , sendo que, para um componente puro no seu estado padrão, é atribuído como valor de atividade química igual à unidade. Como a atividade de sólidos e líquidos é pouco sensível à pressão, considera-se que, em pressões moderadas (menores do

que 20 bar), seu valor seja também igual à unidade (Levine, 1988, p. 304). No entanto, como o conceito de atividade não é tratado no Ensino Médio, costuma-se justificar a ausência da substância pura na equação matemática de  $K$  devido à constância de sua concentração. Embora largamente utilizado, em nossa opinião, pode-se questionar se faz sentido utilizar o conceito de concentração para substâncias puras, uma vez que este é definido para soluções (misturas homogêneas) como a razão entre uma quantidade de um soluto e o volume da solução (Quílez-Pardo, 1998). Uma questão que pode ser colocada é se essa possível ambiguidade pode induzir o aluno a confundir, por exemplo, os conceitos de concentração e densidade. De qualquer forma, deve ficar claro para o aluno que sólidos e líquidos puros não fazem parte da expressão de  $K$ .

6. Vale lembrar que, além da dependência de  $K$  com a temperatura, para equilíbrios iônicos em solução aquosa, a constante de equilíbrio depende também da força iônica da solução, ou seja, depende da concentração total de íons presentes na solução (Skoog e cols., 2006).

7. Um exemplo do problema da diluição pode ser o caso do equilíbrio de ionização de um ácido fraco monoprotico:  $HA(aq) \rightleftharpoons H^+(aq) + A^-(aq)$ . Pode-se demonstrar facilmente que  $K_a = (n_{H^+} \cdot n_{A^-} / n_{HA}) \cdot 1/V$ , portanto, a diluição da solução (aumento do volume,  $V$ ) leva ao aumento da ionização do ácido  $HA$ , uma vez que para se manter o valor de  $K_a$  constante, o sistema deve reagir de modo a aumentar  $n_{H^+}$  e  $n_{A^-}$  e diminuir  $n_{HA}$  (Allsop e George, 1984).

---

**Renato Canzian** (renato.canzian@iq.usp.br), engenheiro químico pela Escola de Engenharia Mauá, licenciado em química pelas Faculdades Oswaldo Cruz, é mestrando do programa de pós-graduação em Ensino de Ciências - Modalidade Química da USP e professor do Ensino Médio no Instituto Divina Pastora, em São Paulo (SP).  
**Flavio Antonio Maximiano** (famaxim@iq.usp.br), bacharel, licenciado em química e doutor em físico-química pelo Instituto de Química da USP, é docente do Departamento de Química Fundamental do IQUSP

## Referências

- ALLSOP, R.T. e GEORGE, N.H. Le Chatelier – a redundant principle? *Education in Chemistry*, v. 21, p. 54-56, 1984.
- BARKER, V. *Beyond appearances: students' misconceptions about basic chemical ideas*. A report prepared for the Royal Society of Chemistry, 2. ed., 2001. Disponível em <<http://www.rsc.org/education/teachers/learnnet/pdf/LearnNet/rsc/miscon.pdf>>. Acesso em 12 set. 08.
- BRASIL. Secretaria de Educação Média e Tecnológica, Ministério da Educação e Cultura, *Parâmetros Curriculares Nacionais - Ensino Médio: Ciências da Natureza, Matemática e suas tecnologias*. v. 3. Brasília: MEC; Semtec, 1999.
- \_\_\_\_\_. *PCN+ - Ensino Médio: Orientações educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais - Ciências da Natureza, Matemática e suas tecnologias*. Brasília: MEC; Semtec, 2002. p. 99.
- CAMACHO, M. e GOOD, R. Problem solving and chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, v. 26, p. 251-272, 1989.
- CANAGARATNA, S. G. Aproximas to the treatment of equilibrium perturbations, *Journal of Chemical Education*, v. 80, p. 1211-1219, 2003.
- CHEUNG, D. The scientific inadequacy of Le Chatelier's principle. *Hong Kong Science Teachers Journal*, v. 22, p. 35-43, 2004. Disponível em <<http://www3.fed.cuhk.edu.hk/chemistry/files/LCP.pdf>>. Acesso em mar. 09.
- \_\_\_\_\_. The adverse effects of Le Chatelier's principle on teacher understanding of chemical equilibrium. *Journal of Chemical Education*, v. 86, p. 514-518, 2009.
- DE HEER, J. The Principle of Le Chatelier and Braun. *Journal of Chemical Education*, v. 34, p. 375-380, 1957.
- GOLD, J. e GOLD, V. Neither Le Chatelier's nor a principle? *Chemistry in Britain*, September, p. 802-804, 1984.
- KATZ, L. A systematic way to avoid Le Chatelier's principle in chemical reaction. *Journal of Chemical Education*, v. 38, p. 375-377, 1961.
- KEMP, H.R., The effect of temperature and pressure on Equilibria: a derivation of the van't Hoff rules. *Journal of Chemical Education*, v. 64, p. 482-484, 1987.
- LACY, J.E. Equilibria that shift left upon addition on more reactant. *Journal of Chemical Education*, v. 82, p. 1192-1193, 2005.
- LE CHATELIER, H.L. *Comptes Rendus*, v. 99, p. 786-789, 1884.
- \_\_\_\_\_. *Leçons sur le carbone et lois chimiques*, Nouvelle édition, Paris: Hermann, 1926.
- LEVINE, I.N. *Physical Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1988, p. 186.
- MASKILL, R. e CACHAPUZ, A.F.C. Learning about chemistry topic of equilibrium, the use of word association tests to detect development conceptualizations. *International Journal of Science Education*, v. 11, p. 57-59, 1989.
- QUÍLEZ-PARDO, J. Una formulación para un principio: analisis histórico del principio de Le Chatelier. *Revista Mexicana de Física*, v. 41, p. 586-598, 1995.
- \_\_\_\_\_. El principio de Le Chatelier como regla cualitativa: un obstáculo epistemológico en el aprendizaje del equilibrio químico. *Infancia y Aprendizaje*, v. 78, p. 73-86, 1997a.
- \_\_\_\_\_. Superación de errores conceptuales del equilibrio químico mediante una metodología basada en el empleo exclusivo de la constante de equilibrio. *Educación Química*, v. 8, p. 73-86, 1997b.
- \_\_\_\_\_. Persistencia de errores conceptuales relacionados con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Educación Química*, v. 9, p. 367-377, 1998.
- QUÍLEZ-PARDO, J. e SANJOSÉ-LOPEZ, V. Errores conceptuales en el estudio del equilibrio químico: Nuevas aportaciones relacionadas con la incorrecta aplicación del principio de Le Chatelier. *Enseñanza de Las Ciencias*, v. 12, p. 123-133, 1995.
- \_\_\_\_\_. El principio de Le Chatelier a través de la historia y su formulación didáctica en la enseñanza del equilibrio químico. *Enseñanza de Las Ciencias*, v. 14, p. 381-390, 1996.
- QUÍLEZ-PARDO, J. e SOLAZ-PORTOLES, J.J. Students and teachers misapplication of the Le Chateliers principle. Implications for the teaching of chemical equilibrium. *Journal of Research in Science Teaching*, v. 33, p. 939-957, 1995a. \_\_\_\_\_. Evolución histórica del principio de Le Chatelier. *Cademo Catarinense de Ensino de Física*, v. 12, p. 123-133, 1995b.
- \_\_\_\_\_. Una formulación sencilla, cuantitativa y precisa para el principio de Le Chatelier. *Educación Química*, v. 7, p. 202-208, 1996.
- QUÍLEZ-PARDO, J.; SOLAZ-PORTOLES, J.J.; CASTELLÓ-HERNABDEZ, M. e SANJOSÉ-LOPEZ, V. La necesidad de un cambio metodológico en la enseñanza del equilibrio químico: Limitaciones del principio de Le Chatelier. *Enseñanza de Las Ciencias*, v. 11, p. 281-288, 1993.
- RAVILOLO, A. e GARRITZ, A. Analogias no Ensino de Equilíbrio Químico. *Química Nova na Escola*, n. 27, p. 13-25, 2008.
- RAVILOLO, A. e MARTÍNEZ-AZNAR, M. Uma revisão sobre las concepciones alternativas de los estudiantes em la relación con el equilibrio químico. Clasificación y síntesis de sugerencias didáticas. *Educación Química*, v. 13, p. 159-165, 2003.
- SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. e CROUCH, S.R. *Fundamentos de Química Analítica*. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006. p. 225 e 253.
- SOLAZ-PORTOLES, J.J. e QUÍLEZ-PARDO, J. Changes of extent of reaction in open chemical equilibria. *Chemistry Education: Research and Practice in Europe*, v. 2, p. 338-340, 2001.
- TORRES, E.M. Effect of a perturbation on the chemical equilibrium: comparison with Le Chatelier's Principle. *Journal of Chemical Education*, v. 84, p. 516-519, 2007.
- TREPTOW, R.S. Le Chatelier's Principle: A reexamination and method of graphic illustration. *Journal of Chemical Education*, v. 57, p. 417-553, 1980.
- TYSON, L.; TREAGUST, D.F. e BUCAT, R.B. The complexity of teaching and Learning Chemical Equilibrium. *Journal of Chemical Education*, v. 76, p. 554-558, 1999.
- VAN'T HOFF, J. H. *Etudes de Dynamique Chimique*. Amsterdam: Frederic Muller, 1884.
- VOSKA, K.W. e HEIKKINEN, H.W. Identification and analysis of student conceptions used to solve chemical equilibrium problems. *Journal of Research in Science Teaching*, v. 32, p. 160-176, 2000.
- WILSON, A.H. Equilibrium: A teaching/learning activity. *Journal of Chemical Education*, v. 75, p. 1176-1177, 1998.

## Para saber mais

LINDAUER, M.W. The evolution of the concept of chemical equilibrium from 1775 to 1923. *Journal of Chemical Education*, v. 39, p. 384-390, 1962.

MILAGRES, V.S.O. e JUSTI, R.S. Modelos de ensino de equilíbrio químico - algumas considerações sobre o que tem sido apresentado em livros didáticos no ensino médio. *Química Nova na Escola*, n. 13, p. 41-46, 2001.

QUÍLEZ-PARDO, J. A historical approach to the development of chemical equilibrium through evolution of the affinity concept: some educational suggestions. *Chemistry Education: Research and Practice*, v. 5, p. 69-87, 2004.

**Abstract:** *Le Chatelier's principle – What has been presented in textbooks?* Abstract: In this work is presented an analysis on how the aspects related to chemical equilibrium shifts are presented in Brazilian high school textbooks. In these cases, the Le Chatelier's principle presents a fundamental role in the qualitative prediction of the evolution of the chemical system. The analysis of how Le Chatelier's principle has been formulated in these textbooks indicated that it has been introduced in an inductive, vague and ambiguous way, with universal application without showing any limitations and without any theoretical foundation. These facts can transmit to the student the idea that Le Chatelier's principle is an infallible role or an absolutely truth.

**Keywords:** chemical equilibrium, Le Chatelier's principle, textbook.