

Conceitos gerais de química analítica

Hana Sousa - [Projeto Olímpicos](#)

1. Introdução

A química analítica é a parte da química que descreve os métodos, os experimentos e medições do laboratório, é subdividida em duas partes: a qualitativa, a qual trabalha com a descrição e classificação dos fenômenos, e a quantitativa que tem as ferramentas para medições.

Então, se pensarmos nas inúmeras reações químicas, nas cores dos compostos, nos métodos sistemáticos de identificação de íons, estamos pensando na qualitativa (de qualidade).

E se estivermos preocupados com a quantidade, por exemplo, em medições de volumes e massa, estamos pensando na quantitativa (de quantidade).

Apesar de tudo ser química, a divisão é válida já que ambos os campos são extensos. Neste material, trataremos de alguns conceitos gerais ligados à medição: precisão, exatidão, erros, desvio padrão, entre outros.



2. Erros

A imperfeição é intrínseca aos seres humanos, todos cometemos erros. Quem nunca colocou uma quantidade de tempero maior do que a necessária ao cozinhar, ou então, teve que utilizar uma borracha para consertar suas grafias?

Isso não poderia ser diferente dentro do laboratório. Além disso, erros que não são produzidos pelo analista ocorrem, sendo difíceis de detectar. Assim, não há análise química que esteja livre de erros.

- **O que seria um erro?**

Podemos pensar no *erro* como um resultado que difere do valor esperado, por exemplo, pediu-se para que Ludmila contasse a quantidade de folhas em uma resma de papel, espera-se que a quantidade seja 500, porém, ao fim da contagem, Ludmila diz que há 498 folhas na resma, houve um erro na contagem.



- **Quais as naturezas dos erros?**

São várias as fontes de erros em uma medição, como por exemplo, o próprio erro humano por descuido, pequenas variações de temperatura no momento da medição, a capacidade do analista de diferenciar cores e marcações, etc.

- **Como percebemos os erros em análises laboratoriais?**

Geralmente, ao realizar análises, múltiplos experimentos da mesma prática são feitos, cada um com seu resultado numérico, de forma que há uma dispersão de dados. Cada um é uma tentativa de chegar ao valor “verdadeiro”. Ao comparar esses resultados entre si e com padrões já reconhecidos, é possível reconhecer a presença de erros.

- **Por quê conhecer os erros?**

Se um resultado numérico da medição é “errado”, então de nada ele servirá para que tiremos conclusões coerentes no *método científico*.

- **Como saber se os dados provenientes das análises químicas são confiáveis?**

Várias são as maneiras de determinar a confiabilidade de uma medida:

- Fazer um experimento unicamente para verificar a confiabilidade;
- Utilizar um padrão aceito para comparação;
- Verificar os valores na literatura;
- Calibração dos instrumentos utilizados;
- Tratamento estatístico.

3. Expandindo nosso vocabulário

Devemos definir alguns termos para que não haja confusão com o sentido “comum” da palavra. Assim, como gás e vapor não são sinônimos, erro e precisão, também não o são.

Se possível, em um experimento, várias **réplicas**¹ são feitas, assim, os dados provenientes de determinações nas réplicas estão dispersos e é necessário analisá-los por meio de um *valor central*, este pode ser dado pela **média** ou pela **mediana**.

- Média

O termo já conhecido da matemática é definido, neste caso, como o somatório dos resultados das réplicas, x_i , dividido pela quantidade de réplicas, N.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

- Mediana

A mediana é o número central ao arranjar os dados de forma crescente ou decrescente. Se a quantidade de dados é ímpar, é fácil determinar a mediana, se a quantidade de dados é par, então, a mediana é a média dos dois números centrais.

¹Réplicas são amostras (analíticas) em que os mesmos procedimentos de medição são feitos.



– **Exemplo:**

Em uma *titulação*, fez-se cinco réplicas, veja:

| Réplica | Volume gasto |
|---------|--------------|
| 1 | 22,3ml |
| 2 | 22,5ml |
| 3 | 22,1ml |
| 4 | 22,4ml |
| 5 | 22,5ml |

Para a média fazemos:

$$\bar{x} = \frac{22,3 + 22,5 + 22,1 + 22,4 + 22,5}{5} = 22,36 \approx 22,4$$

A média é 22,4ml.

Para a mediana, ordenamos os números em ordem crescente:

22,1 22,3 22,4 22,5 22,5

A mediana também é 22,4ml, por coincidência, neste caso.

Titulações

Titulação é uma técnica analítica que consiste em determinar a concentração de uma solução a partir de reações com soluções de concentrações conhecidas.

São diversas as formas de titulações, as mais conhecidas são as de ácido-base. Como funciona: Suponha que temos uma solução de KOH de concentração desconhecida, o analito, e também uma solução de HBr $0,100\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, o titulante.

O analito é posto em um erlenmeyer e o titulante em uma bureta, mostrado na figura 1. Adiciona-se a solução de concentração desconhecida um *indicador*, o qual determinará o instante em que as concentrações de ácido e base se igualam, por meio de uma mudança de coloração.

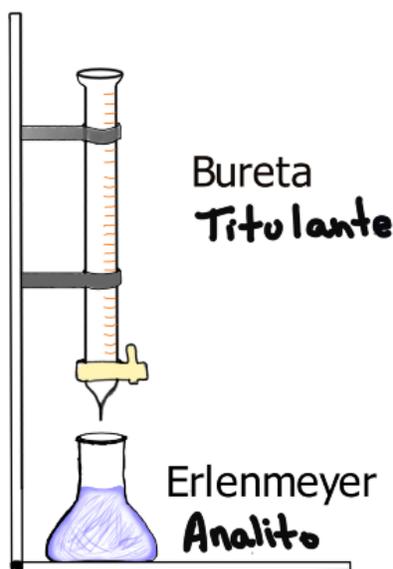


Figura 1: Este é um aparato geral para titulação



Por exemplo, a fenolftaleína é um indicador que é incolor em meio ácido e rósea em meio básico. Então, neste caso, o erlenmeyer está inicialmente com uma solução rósea, mas a medida que a titulação ocorre, com o gotejamento do ácido, a solução se tornará incolor, como na figura 2. A bureta é uma vidraria que mostra o quanto de líquido foi liberado, então, é possível relacionar o quanto de ácido foi gasto para uma quantidade de solução de concentração desconhecida.



Figura 2: O erlenmeyer contendo fenolftaleína e KOH está com coloração rósea, enquanto o erlenmeyer com solução neutra está incolor.

- Precisão

A precisão refere-se a proximidade entre os dados das diferentes réplicas. Quanto mais próximos os resultados numéricos, por exemplo, maior a precisão. De forma, que a precisão é determinada apenas pela repetição das medidas.

Para quantificar a precisão, pode-se utilizar: o **desvio padrão**, a **variância** e o **coeficiente de variação**, todos atrelados ao **desvio em relação à média**: $d_i = |x_i - \bar{x}|$.

- Exatidão

A exatidão representa a diferença entre o valor das medidas e um valor “*real*”, ou seja, um valor conhecido ou *aceito*. Por quê um valor “aceito”? Porque geralmente, faz-se a análise para encontrar o valor real, de forma que é necessário atribuir um valor aceitável e fazer as devidas comparações para determinar a confiabilidade da análise.

A exatidão é relacionada ao **erro**, o qual pode ser de duas maneiras:

- Erro absoluto: a diferença entre o valor medido e o valor aceito, $E = x_i - x_{real}$ ²
- Erro relativo: é a diferença entre o valor medido e o valor aceito dividido pelo valor real, $E = \frac{x_i - x_{real}}{x_{real}}$.

²Neste caso, apesar do erro ser dito “absoluto”, o valor dessa expressão pode ser negativo ou positivo.



A figura 3 mostra a diferença entre os conceitos de exatidão e precisão.

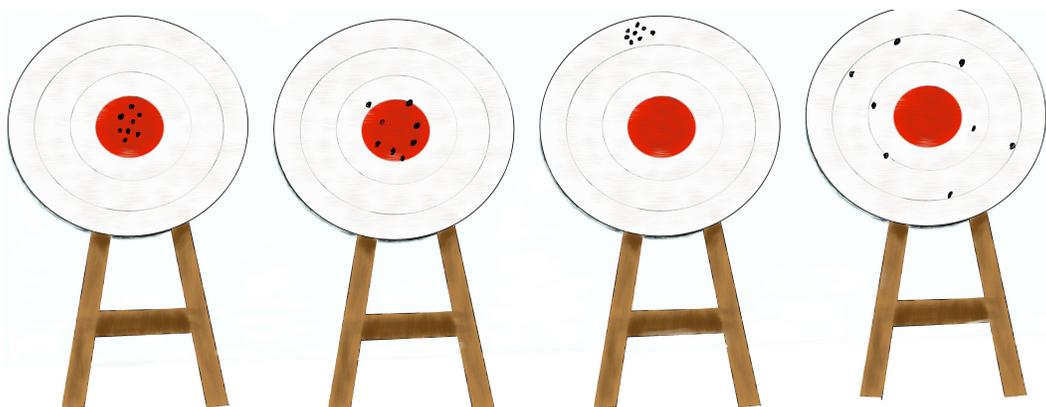


Figura 3: Diagrama que representa a diferença entre precisão e exatidão. Quanto mais próximo do centro, seria mais próximo do valor real, portanto mais exato. E a proximidade entre os pontos indica a precisão. Então, o 1º da esquerda para a direita é preciso e exato, o 2º é exato porém com pouca precisão, o 3º é preciso mas não tem exatidão e 4º não é preciso nem exato. Assim, podemos perceber que ser preciso não significa ser exato.

4. Um olhar mais geral: Tipos de erros

Devemos classificar os erros para saber de que maneira mitigar seus efeitos.

4.1 Erros sistemáticos

Erros sistemáticos, ou determinados, desviam os valores numéricos das medições de forma unidirecional: todos os dados são menores ou são maiores do que o esperado. Assim, esse tipo de erro afeta a exatidão. As fontes do erro podem ser descobertas e controladas, mesmo que não seja uma tarefa fácil.

4.2 Erros aleatórios

São erros que podem ocorrer tanto para mais quanto para menos. Erros aleatórios, ou indeterminados, desviam as medidas de maneira praticamente simétrica em relação ao valor real, pois, têm igual probabilidade de serem negativos ou positivos. Suas causas podem ser conhecidas, mas não podem ser controladas, de forma que sempre haverá esse tipo de erro nas análises.

Obs. Erros grosseiros

São erros que o analista comete. Erros grosseiros são desvios que ocorrem ocasionalmente, ou seja, não são nem determinados nem indeterminados. Resultam da má execução da prática, por exemplo, deixar parte do produto de uma síntese cair na bancada. Isso levará a um rendimento muito diferente do esperado, e também, percebe-se que, não é algo que ocorrerá em todas as réplicas: no mesmo procedimento de síntese, este mesmo erro não ocorrerá (pelo menos, é o que se espera :D).



5. Erros sistemáticos

Os erros sistemáticos têm três fontes: instrumentais, de método, pessoais, e podem ter suas causas descobertas de diferentes maneiras.

- Erro sistemático instrumental

O erro é proveniente do funcionamento não ideal de um instrumento, vidraria ou equipamento, utilizado. Vidrarias são sensíveis à dilatação térmica, principalmente, as volumétricas, de forma que: buretas, pipetas e balões volumétricos não devem ser expostos à variação de temperatura, para que possam fazer uma medição mais exata.

Outra fonte de erro sistemático em vidrarias são contaminantes, devido a lavagem incorreta desses utensílios. Além disso, aparelhos eletrônicos também estão sujeitos a darem resultados com erros sistemáticos, já que seus componentes são sensíveis à temperatura e com o tempo passam a operar em uma voltagem menor que a ideal.

Um exemplo de aparelho sensível à essas variações é o peagâmetro, o qual sua calibração deve ser feita com soluções tampão.

- Erro sistemático de método.

Esta fonte de erro é devida ao comportamento não ideal de reagentes: os quais resultam em reações incompletas, reações lentas, reações laterais ³.

Um exemplo notável é o excesso de reagente que deve ser adicionado em uma titulação para que haja mudança de coloração devido a interações com o indicador utilizado. Assim, em uma titulação, nunca chegamos ao ponto estequiométrico, mas sim, ao ponto final. Isso é um erro de método, pois, em todas as réplicas do experimento, um pouco mais de reagente será gasto para chegar ao ponto final.

Reações laterais são muito comuns na química orgânica, pois, em uma molécula, podem haver vários sítios de reação, e então, deve haver uma seletividade para as reações. Como em diferentes réplicas, o mesmo erro se repete, trata-se de um erro sistemático.

- Erros sistemáticos pessoais.

Erros sistemáticos pessoais são devidos à falta de atenção, falta de cuidado ou até mesmo limitações pessoais do analista. Cada pessoa tem sua maneira de realizar uma prática, mesmo havendo um guia do experimento, isso é normal, porém, resulta em desvios do valor real, então, é mais uma fonte de erros. **Exemplo** a lavagem de vidrarias na transposição de líquidos. Os passos descritos aqui estão esquematizados nas figuras 4-8.

No preparo de soluções com concentração determinada, é adequado quantificar o soluto e solubilizar no solvente escolhido, suponha NaOH ($MM = 40,0g \cdot mol^{-1}$ em água. Para uma solução 0,100M pesamos, 0,400g na balança analítica, e solubilizamos essa massa em um béquer de 50ml, esperamos a solução esfriar, pois a dissolução é exotérmica (lembre-se que vidrarias volumétricas são sensíveis a variação de temperatura) e transpomos para um balão volumétrico de 100ml.

Ao transpor a solução, nota-se que, o béquer ainda tem suas paredes molhadas, com a solução contendo o precioso soluto! Assim, lavamos o béquer: adiciona-se mais água no béquer e

³Reações laterais são as reações que não são desejadas.



esta solução é novamente colocada no balão volumétrico, neste procedimento, um pouquinho mais do soluto é arrastado para o balão volumétrico. E então, diluímos a solução no balão volumétrico até o líquido atingir a marcação.

Note que, sempre haverá perdas em processos de transporte, de forma que não teremos uma solução de exatamente 0,1M. Neste caso, uma maneira de mitigar essas perdas seria a lavagem. Se o analista não tomar esse cuidado, a perda pode ser evidente (ainda mais em soluções bem diluídas), por isso, seria um erro sistemático pessoal.

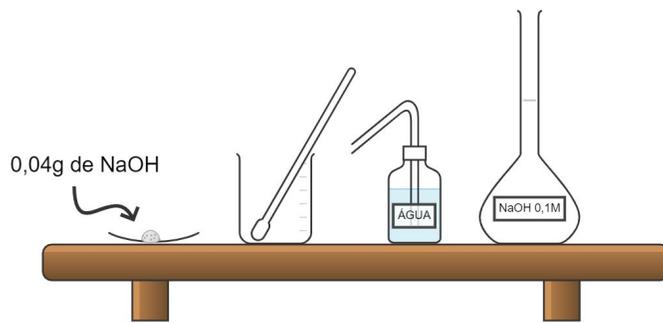


Figura 4: Todos os utensílios necessários foram reunidos

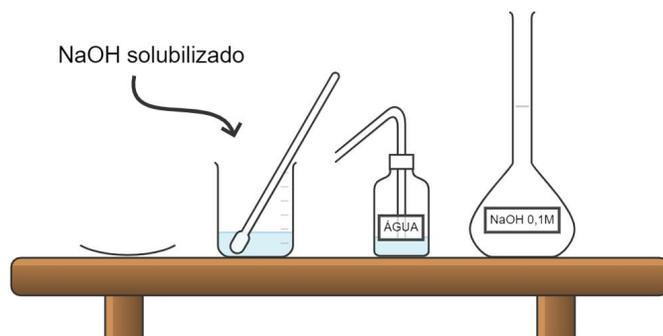


Figura 5: Solubilização do NaOH

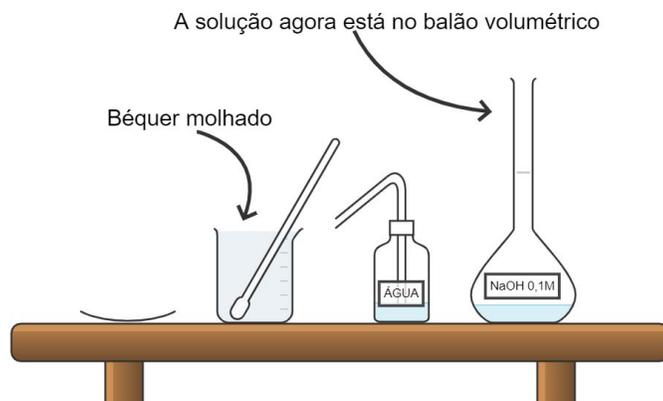


Figura 6: Transposição da solução para o balão volumétrico



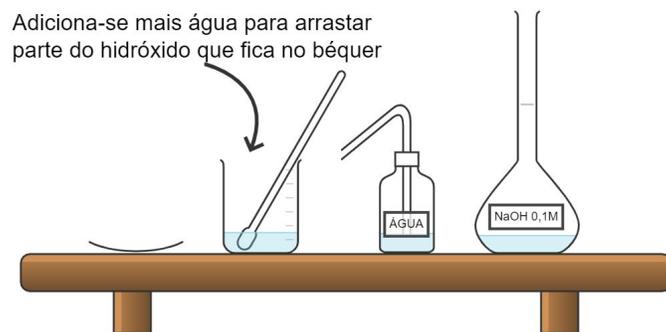


Figura 7: Lavagem da vidraria: água é posta no béquer para arrastar parte da solução que ficou nas paredes do béquer

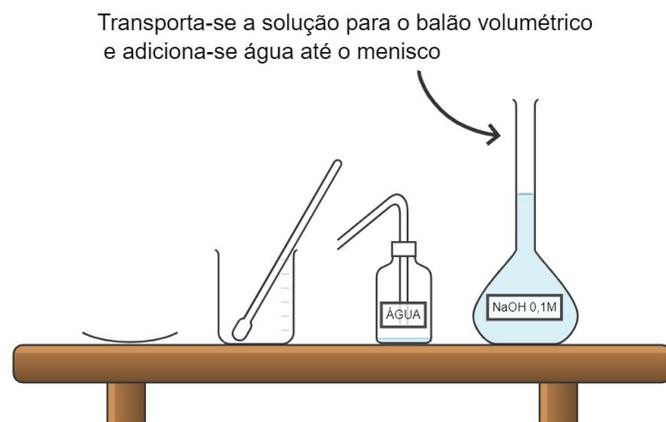


Figura 8: Segunda transposição da solução e aferição do menisco

Outro erro pessoal seria atrelado a limitações pessoais, por exemplo, pessoas daltônicas têm dificuldades em diferir cores, então, em titulações, seus julgamentos trariam erros de julgamento: mais reagente necessário para que o analista chegasse ao ponto final.

Além disso, há um erro de viés, em que números finalizados em 0 e 5 são preferíveis, ou então, números próximos ao valor real, de forma, que o laboratorista estará modificando seus dados.

O efeito dos erros sistemáticos nos dados coletados podem ser constantes, como no caso do excesso necessário em titulações para que o indicador modifique a coloração da solução, ou podem também ser proporcionais, como quando depende da concentração de interferentes.

Para **evitar** erros sistemáticos:

- A **calibração** é efetiva em grande parte dos erros instrumentais;
- Podemos utilizar uma **amostra padrão** pode ser uma saída para comparações com a amostra a ser analisada, e assim, mitigar os erros referentes a interferentes na amostra.
- Fazer um **branco**, ou seja, uma análise sem o determinado reagente na réplica, para que seja descontado a parte que não é referente ao reagente de interesse.

Por exemplo, em técnicas espectrofotométricas, parte da absorbância não é proveniente da espécie de interesse, mas sim, de outras fontes: a própria cubeta, o solvente, entre outros. Assim, realiza-se inicialmente um branco, para que todas essas absorbâncias sejam contabilizadas e descontadas na análise com o reagente de importância.



- **Diferentes métodos** podem ser testados e seus resultados comparados, se houver divergências, é necessário averiguar em quais ocorrem erros sistemáticos.
- As análises podem ser feitas em **diferentes laboratórios** e comparadas, se os resultados são coincidentes, é uma boa pista de que não ocorreram erros sistemáticos.

6. Erros aleatórios

Os erros aleatórios são ditos indeterminados porque decorrem de variações individualmente tão pequenas, que não são mensuráveis diretamente. Além disso, são variáveis incontrolláveis, como: a pequena variação de temperatura que dilata as vidrarias em medições e as correntes de ar que afetam a medição da balança analítica.

Essas variações são acumulativas e tem igual probabilidade de ocorrer ou para valores menores ou maiores, de forma, que os dados tornam-se dispersos quase simetricamente em torno do valor central, com seus “erros globais”.

Um caso de combinatória e probabilidade - trabalhando com erros aleatórios

Em uma análise laboratorial, pesou-se certa massa de hidróxido de sódio para o preparo de uma solução diversas vezes. As várias medições oscilavam em torno de um valor médio. Suponha que cada erro aleatório, devido às condições do ambiente, tenha a mesma chance de ocorrer e que cada um tenha valor absoluto $\pm U$. Para um erro global a partir de 5 erros individuais, temos: $U_{global} = \pm U_1 \pm U_2 \pm U_3 \pm U_4 \pm U_5$. De forma, que para obter a quantidade total de erros globais, teríamos $2^5 = 32$, pois cada um dos cinco sinais pode ser escolhido de duas maneiras.

E a probabilidade desses erros globais serem um determinado, por exemplo, qual a probabilidade do erro global ser $U_{global} = 5U$? Isso só ocorre, quando todos os individuais são positivos, então, a probabilidade é $1/32$.

Mas e a probabilidade do erro global ser $U_{Global} = 1U$? Ora, isso ocorre quando há três sinais positivos e dois negativos. de forma, que devemos escolher três sinais dentre os cinco para serem negativos, por meio de uma combinação simples:

$$\binom{5}{3} = \frac{5!}{3!2!} = \frac{5 \cdot 4}{2 \cdot 1} = 10$$

Então, a probabilidade será: (casos possíveis)/(todos os eventos) = $10/32$, dez vezes maior que para o caso anterior.

Ao construir um gráfico da frequência desses resultados versus o U_{global} , temos algo como:



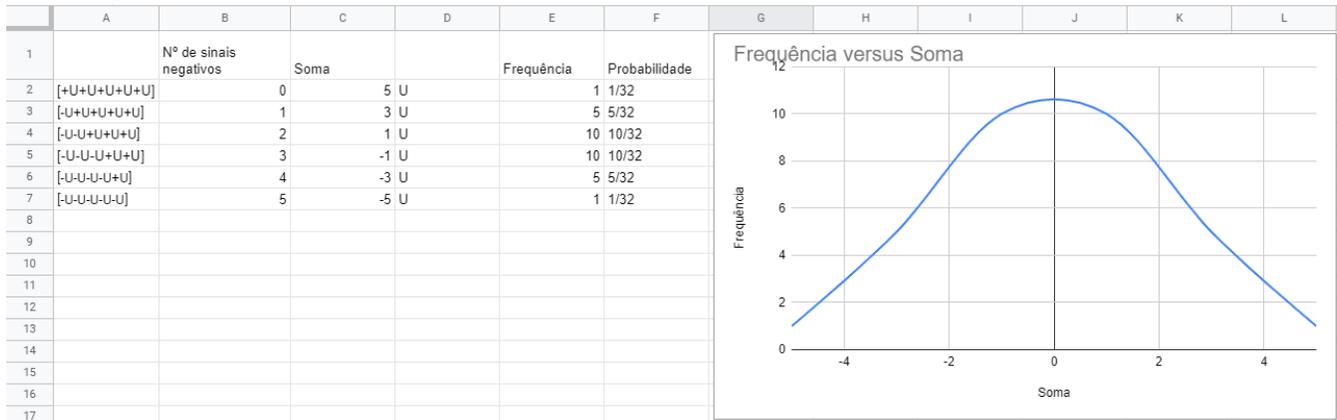


Figura 9: Construção do gráfico da frequência dos possíveis erros globais, aqui chamados de “soma”.

Para infinitas medições, teríamos uma curva em “forma de sino”, figura 9, parecido com o gráfico anterior, chamada de **Gaussiana** ou **normal**, e tem a seguinte equação:

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

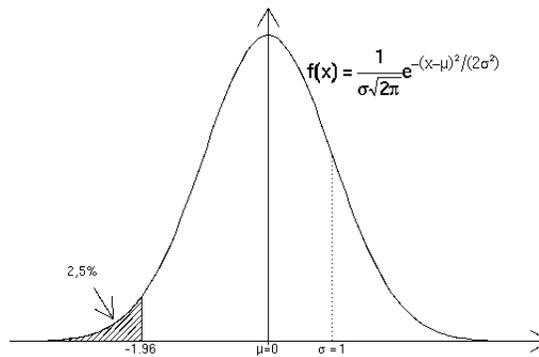


Figura 10: Curva normal ou Gaussiana.

O trabalho estatístico a partir da Gaussiana é para definição de parâmetros como μ e σ , os quais são respectivamente a média e o desvio padrão da **população**.

O desvio padrão da população é dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

A população ou universo corresponde a todo o sistema que se pode analisar, por exemplo, um lago, ou o sangue do corpo humano. Como se é de imaginar, não podemos analisar todo o lago, ou todo o sangue de uma pessoa. Então, devemos analisar uma parte que corresponda ao todo, a chamada **amostra**.



OBS. Amostra analítica e amostra estatística

A amostra analítica e amostra estatística são diferentes. Enquanto a primeira corresponde a uma parte do sistema que o represente, sendo possível retirar várias amostras analíticas, a segunda corresponde a uma parte da população, de forma que todas as amostras analíticas correspondem a apenas uma amostra estatística.

Exemplo: Retirando amostra do Rio Amazonas - Para analisar o pH do Rio Amazonas, considerado maior rio do mundo, transporta-se 10ml de água para 5 frascos de erlenmeyer. Cada frasco é uma amostra analítica, mas todos os cinco compõem a amostra estatística.



Figura 11: Rio Amazonas



Figura 12: 5 frascos de Erlenmeyer, 5 amostras analíticas mas apenas 1 amostra estatística

As definições e expressões da estatística são inicialmente definidos para populações e modificadas para amostras, assim, para amostras, o desvio padrão é definido por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(N - 1)}}$$

Comparando com a expressão do desvio padrão tem um N-1 no denominador em vez de N, por quê isso ocorre? Porque este denominador não é mais a quantidade de x_i somados, mas sim *os graus de liberdade*, ou seja, quantas variáveis precisam ser calculadas individualmente para solucionar um sistema. Para descobrir \bar{x} , dado que a soma das variações individuais é zero, basta descobrir N-1 x_i . Além disso, ao dividir simplesmente por N, teríamos um valor de s menor do que o esperado, comparando com μ .

Note que, quanto maior N, \bar{x} e s tendem a μ e σ , respectivamente.

Variância:

Ambas as variâncias da população e da amostra são dadas pelo quadrado dos respectivos desvios padrão: σ^2 e s^2 . Estas novas expressões são utilizadas para apresentações de resultados da forma $\bar{x} \pm s^2$. Essa variação leva a um valor máximo e outro mínimo, gerando uma **faixa** de valores para o conjunto de dados.

7. Algarismos significativos - o que são e como utilizá-los

A utilização de um dado requer uma confiabilidade: devemos saber até que algarismo uma medição foi feita diretamente. Há várias maneiras de expressá-la: por meio da variância, do desvio padrão e além de outras, com **algarismos significativos**.

Algarismos significativos em um número são todos aqueles que se tem certeza adicionado do primeiro algarismo incerto. Por exemplo, com uma régua graduada apenas em centímetros, deveríamos medir um segmento de reta, o problema é: o segmento de reta não tem uma quantidade inteira de centímetros, mas, parece medir 3,5cm, o que pode ser na realidade 3,4cm, ou 3,6cm.



Com este instrumento, não seria possível saber. Então, como o primeiro algarismo incerto é o 5, a quantidade de algarismos significativos é 2.

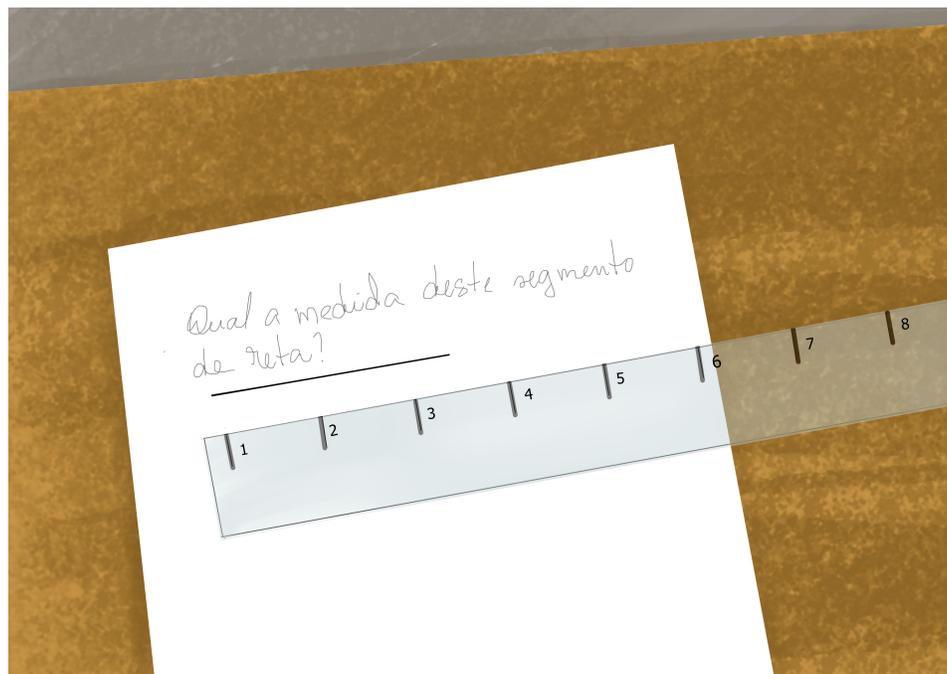


Figura 13: Medindo o segmento de reta com uma régua graduada apenas em centímetros

Um cuidado com o zero: geralmente, é um algarismo que causa confusão. O volume gasto em uma titulação foi: 5,07ml. Note que, o zero está entre dois outros algarismos, então, é significativo. Porém, ao mostrar o volume em litros, utilizamos zeros à esquerda apenas para posicionar a vírgula, 0,00507l, os quais não são significativos.

E ainda, ao apresentar esse volume em μl : $5070\mu\text{l}$, atenta-se que neste caso, sabemos que são apenas 3 algarismos significativos, porque fizemos a transformação da unidade, mas, se tivéssemos sido apresentados apenas ao último número, diríamos que seriam 4 algarismos significativos. Por isso, uma boa prática seria mostrar o resultado em notação científica: $5,07 \cdot 10^3\mu\text{l}$.

Agora, devemos aprender a realizar operações matemáticas com algarismos significativos.

• Soma e subtração

Em ambas as operações, o resultado deve ter a mesma quantidade de casas decimais do fator com menor número de casas decimais. Para isso, se os números são expressos em notação científica, deve-se expressá-los com o mesmo expoentes. As devidas aproximações devem ser feitas.

Exemplos

a) $18,21 + 7,741 + 3,143 = ?$

O resultado é 29,094, porém, sendo o menor número de casas decimais 2 (em 18,21), deve ser apresentado como 29,09. Observe que, 29,094 é mais próximo de 29,09 do que de 29,10, então, aproximamos para o valor menor.

b) $1,45 + 0,5 - 0,59 = ?$



O resultado mostrado na calculadora é 1,36, mas o menor número de casas decimais é 1 (em 0,5), então, o resultado deve ser expresso como 1,4. Note que, 1,36 é mais próximo de 1,4 do que de 1,3, por isso, arredondamos para um valor maior.

c) $587,356 - 3,145 \cdot 10^2 + 7,973 \cdot 10^3 = ?$

Organizando os números com expoente, temos: $5,84056 \cdot 10^2 - 3,145 \cdot 10^2 + 79,73 \cdot 10^2 = 82,42556 \cdot 10^2$

O menor número de casas decimais é 2, então, expressando o resultado com algarismos significativos: $8,242 \cdot 10^3$. Como aproximar se o próximo algarismo era 5? Seria 8,242 ou 8,243? Devemos aproximar de forma que o número aproximado termine em algarismo par, por isso, aproximamos para um valor menor, neste caso.

• Multiplicação e divisão

Realiza-se ambas as operações normalmente e o resultado final é expresso com a mesma quantidade de algarismos que o fator com menos algarismos significativos. **Exemplos:**

a) $5,87 \cdot 34,564 = 202,89068$ (Na calculadora)

O menor número de algarismos significativos é 3, então, o resultado deve ser expresso como 203.

b) $0,892 \cdot 1,65 = 1,4718$ (Na calculadora)

O menor número de algarismos significativos é 3, então, o resultado é expresso como 1,47.

c) $5,451/4,4321 = 1,229891022$ (Na calculadora)

O resultado deve ser expresso: 1,230.

• Logaritmos e antilogaritmos

Um logaritmo é composto por uma parte inteira, chamada característica e por uma parte decimal, dita mantissa. De forma que, a mantissa do logaritmo de um número tem a mesma quantidade de algarismos significativos quanto seu logaritmando. Assim, o logaritmo de 3,432 (4 algarismos significativos) na base 10: $\log(3,432) = 0,5355$. Da mesma maneira, o antilogaritmo deve ter tantos algarismos significativos quanto a mantissa de seu logaritmo. Assim: $\text{antilog}(-6,22) = 10^{-6,22} = 6,0$.

8. Padrões primários e secundários - definição e exemplos

Em análises quantitativas, é importante que a quantidade de material seja facilmente indicada para que cálculos mais exatos tornem-se possíveis. Por isso, se o rótulo de um reagente informa que há carbonato de cálcio com 99,9% de pureza, devemos notar que 0,1% é de impurezas. Sempre haverá impurezas a serem levadas em consideração, em alguns casos, como o anterior, elas serão tão pequenas que serão desprezíveis. E também, há reagentes que não conseguem atingir esse mesmo grau de pureza mesmo com métodos de purificação poderosos.





Figura 14: Carbonato de cálcio

Substâncias com purificação fácil são valiosas para as análises químicas quantitativas. Assim, surgem as definições de **padrão primário** e **padrão secundário**.

Um *padrão primário* é aquele com alto grau de pureza, suficiente para ser utilizado diretamente nas análises, e também servem de referência para outros materiais. Há requisitos para um reagente ser padrão primário, por isso, são poucos:

- Altamente puro;
- Não deve se decompor quando exposto à atmosfera;
- Deve ser estável ao passar por procedimentos de secagem por calor ou vácuo;
- Não deve ser higroscópico⁴;
- Deve ter um baixo custo (ser acessível também é importante).

Um *padrão secundário* é um reagente não tão puro, mas que tem sua pureza determinada por análises químicas, geralmente, ao comparar com os padrões primários.

Melhorando a análise com reagentes não tão puros - padronização

A padronização utiliza-se de padrões primários ou secundários para quantificar a quantidade de reagente com grau de pureza mais baixo, ou também, aumentar o grau de pureza. São várias as técnicas de padronização, específicas para cada reagente.

Um exemplo de quantificação seria se tivéssemos uma solução ácida com concentração “conhecida”, mas duvidosa, e fizéssemos uma titulação com um padrão primário, como o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Se antes achávamos que a concentração do ácido era 0,1M, com a padronização, descobrimos que a concentração é 0,096M.

Em um exemplo de padronização para purificação seria a do permanganato de potássio, que envolve aquecimento até a ebulição, esfriamento e filtração, isso porque, o permanganato de potássio pode ter pequenas quantidades de MnO_2 , além de que, se diretamente solubilizado em água destilada, pode ser reduzido por micro-organismos contidos na água.

⁴Higroscópica é a substância que absorve umidade da atmosfera a qual está exposta.



9. O fim

Ao fim deste capítulo, aprendemos um pouco mais sobre erros, definições e seus tipos, a diferença entre precisão e exatidão, algumas definições da estatística, convenção do algarismo significativo e também, conhecemos os padrões primários e secundários.

10. Problemas

Problema 1. Quantos algarismos significativos têm nos seguintes números?

- a) 4,45056
- b) 0,0034080
- c) $7,740 \cdot 10^{-3}$
- d) $1,34 \cdot 10^2$

Problema 2. Escreva os seguintes números com 3 algarismos significativos:

- a) $5,9211 \cdot 10^{-2}$
- b) 96485
- c) 6,62607015
- d) 6,022140

Problema 3. Corrija as respostas com a quantidade certa de algarismos significativos

- a) (Exemplo) $5,55 + 3,3 = 8,85$ (número que aparece na calculadora)
Resposta: 8,8
- b) $2,032 + 7,63 = 9,662$
- c) $5,48 + 6,321 - 7,7741 = 4,0269$
- d) $0,0502 \cdot 0,414 = 0,207828$
- e) $5,52 \cdot 3,4 = 18,768$
- f) $\log(7,18) = 0,856124442$
- g) $\text{antilog}(5,14) = 138038,4265$
- h) $10^{3,20} = 1584,893192$

Problema 4. Calcule as massas atômicas dos seguintes compostos, com algarismos significativos corretos. Dados:

$$\text{MM}(\text{H})=1,00798$$

$$\text{MM}(\text{Cl})=35,452$$

$$\text{MM}(\text{C})=12,0106$$

$$\text{MM}(\text{N})=14,00686$$



$$MM(O)=15,99994$$

$$MM(Xe)=131,293$$

$$MM(F)=18,998403$$

- a) $C_9H_8O_4$ - ácido acetilsalicílico
- b) CH_4N_2O - ureia
- c) XeF_4 - tetrafluoreto de xenônio
- d) $C_{10}H_{20}O$ - mentol
- e) CCl_4 - tetracloreto de carbono

Problema 5. Calcule e dê o resultado com a quantidade correta de algarismos significativos.

- a) $5,98+7,23+73,2-22,32$
- b) $(12,3+14,2)/(32,2+122,3)$
- c) $(172,87+176,345)/(54,2-12,1)$
- d) $(35,23/(31,24 \cdot 10^8)) \cdot 2,12 \cdot 10^{-10}$
- e) $\log(2,2 \cdot 10^8)$

Problema 6. Defina com suas palavras erro sistemático e aleatório, diferenciando-os.

Problema 7. (Harris - Adaptada) Indique se os erros nos itens (a)-(d) são aleatórios ou sistemáticos:

- a) Uma pipeta de 25ml libera consistentemente $25,031 \pm 0,009$ ml.
- b) Uma bureta de 10ml libera consistentemente $1,98 \pm 0,01$ ml quando é escoada de exatamente 0,00 até 2,00 e libera $2,03 \pm 0,02$ ml quando escoar-se de exatamente 2,00 até 4,00ml
- c) Uma bureta de 10,0ml liberou 1.9839g de água quando escoou exatamente de 0,00 até 2,00ml. Em outra réplica, a massa escoada foi de 1,9900g.
- d) Quatro injeções consecutivas de $20,0 \mu L$ de uma solução num cromatógrafo foram feitas, e a área de um pico em particular em cada injeção foi 4383, 4410, 4401, e 4390 unidades.

Problema 8. Clarice, Rafaela, Gabriel e Lucas, para descontraír no fim de semana jogaram dardos. Este foi o resultado (figura 15):

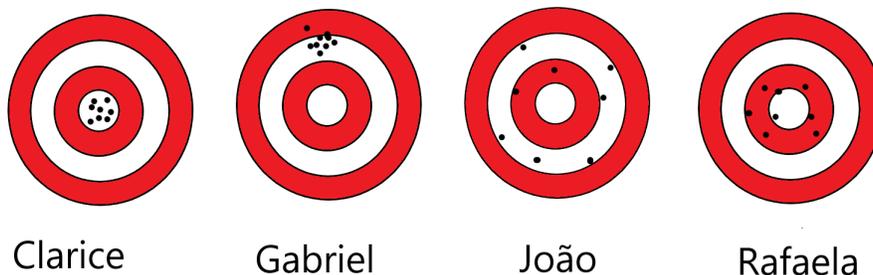


Figura 15: Resultado dos dardos



Classifique a pontaria dos jogadores:

- a) Precisa e exata
- b) Apenas exata
- c) Apenas precisa
- d) não é precisa nem exata

Problema 9. Defina a relação entre o desvio padrão de uma amostra estatística e a precisão.

Problema 10. Defina a relação entre o desvio padrão do dado relacionado a uma amostra analítica e a exatidão, supondo a ausência de erros sistemáticos.

11. Gabarito

- Problema 1.** a) 6
b) 5
c) 4
d) 3

- Problema 2.** a) $5,92 \cdot 10^3$
b) $9,65 \cdot 10^3$
c) 6,63
d) 6,02

- Problema 3.** a) Resolvido
b) 9,66
c) 4,03
d) $2,08 \cdot 10^{-1}$
e) 19
f) 0,856
g) $1,4 \cdot 10^5$
h) $1,6 \cdot 10^3$

- Problema 4.** a) 180,159
b) 60,0562
c) 207,2866
d) 396,265
e) 153,82

- Problema 5.** a) 64,1



- b) $1,72 \cdot 10^{-1}$
- c) 8,29
- d) $2,39 \cdot 10^{-18}$
- e) 8,34

Problema 6. Sugestão de resposta: O erro sistemático é a variação unidirecional de um valor experimental comparado a um valor real, levando a todos os valores serem maiores ou todos serem menores, enquanto, o erro aleatório é uma variação sem direção preferencial, valores menores ou maiores são igualmente prováveis de ocorrer.

- Problema 7.**
- a) A medida 25,031 gera um erro sistemático e a incerteza $\pm 0,009$ gera um erro aleatório.
 - b) As medidas 1,98 e 2,03 resultam em um erro sistemático e as incertezas geram erros aleatórios.
 - c) Erro aleatório
 - d) Erro aleatório

- Problema 8.**
- a) Clarice
 - b) Rafaela
 - c) Gabriel
 - d) João

Problema 9. Quanto maior o desvio padrão de uma amostra, menor a precisão, pois indica que os valores atrelados às réplicas estão distantes uns dos outros.

Problema 10. Quanto maior o desvio padrão individual (de uma amostra analítica), menor a exatidão. Porque, na ausência de erros sistemáticos, a média corresponde ao valor real, e se o desvio padrão de uma réplica for maior (em módulo), significa que o valor está distante do esperado.

