

Figura 7-1 Áreas sob uma curva gaussiana para vários valores $\pm z$. (a) $z = \pm 0,67$; (b) $z = \pm 1,29$; (c) $z = \pm 1,64$; (d) $z = \pm 1,96$; (e) $z = \pm 2,58$.

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \quad (7-2)$$

Os valores para z em vários níveis de confiança são encontrados na Tabela 7-1 e a largura relativa do intervalo de confiança como função de N medidas é mostrada na Tabela 7-2. Os exemplos de cálculos de limites de confiança e intervalos de confiança são dados nos Exemplos 7-1 e 7-2.

TABELA 7-1

Níveis de Confiança para Vários Valores de z	
Nível de confiança, %	z
50	0,67
68	1,00
80	1,28
90	1,64
95	1,96
95,4	2,00
99	2,58
99,7	3,00
99,9	3,29

TABELA 7-2

Largura do Intervalo de Confiança como uma Função do Número Médio de Medidas	
Número Médio de Medidas	Largura Relativa do Intervalo de Confiança
1	1,00
2	0,71
3	0,58
4	0,50
5	0,45
6	0,41
10	0,32

EXEMPLO 7-1

Determine os intervalos de confiança de 80% e 95% para (a) o primeiro registro no Exemplo 6-2 (1.108 mg/L de glicose) (página 116) e (b) o valor médio (1.100,3 mg/L) para o mês 1, no exemplo. Considere $s = 19$ como uma boa estimativa de σ .

(a) Da Tabela 7-1, podemos ver que $z = 1,28$ e $1,96$ para os níveis de confiança de 80% e 95%, respectivamente. Substituindo na Equação 7-1,

$$80\% \text{ IC} = 1.108 \pm 1,28 \times 19 = 1.108 \pm 24,3 \text{ mg/L}$$

$$95\% \text{ IC} = 1.108 \pm 1,96 \times 19 = 1.108 \pm 37,2 \text{ mg/L}$$

Para esses cálculos, concluímos que é 80% provável que μ , a média da população (e, na ausência de erros determinados, o valor verdadeiro), está inserida no intervalo 1.083,7 a 1.132,3 mg/L de glicose. Além disso, é 95% provável que μ esteja localizado no intervalo entre 1.070,8 e 1.145,2 mg/L.

(b) Para as sete medidas,

$$80\% \text{ NC} = 1.100,3 \pm \frac{1,28 \times 19}{\sqrt{7}} = 1.100,3 \pm 9,2 \text{ mg/L}$$

$$95\% \text{ NC} = 1.100,3 \pm \frac{1,96 \times 19}{\sqrt{7}} = 1.100,3 \pm 14,1 \text{ mg/L}$$

Assim, existe 80% de chance de que μ esteja localizada no intervalo entre 1.091,1 e 1.109,5 mg/L de glicose e uma chance de 95% de que esteja localizada entre 1.086,2 e 1.114,4 mg/L de glicose.

EXEMPLO 7-2

Quantas réplicas de medidas realizadas no mês 1, no Exemplo 6-2, são necessárias para decrescer o intervalo de confiança de 95% para $1.100,3 \pm 10,0$ mg/L de glicose?

Aqui queremos que o termo $\pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$ seja igual a $\pm 10,0$ mg/L de glicose.

$$\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \frac{1,96 \times 19}{\sqrt{N}} = 10,0$$

$$\sqrt{N} = \frac{1,96 \times 19}{10,0} = 3,724$$

$$N = (3,724)^2 = 13,9$$

Assim, concluímos que são necessárias 14 medidas para fornecer uma chance ligeiramente superior a 95% para que a média da população esteja inserida entre ± 10 mg/L da média experimental.

A Equação 7-2 nos diz que o intervalo de confiança para uma análise pode ser dividido por dois pela realização de quatro medidas. Dezesesseis vão estreitar o intervalo por um fator de 4, e assim por diante. Dessa forma, atingimos rapidamente um ponto a partir do qual a aquisição de dados adicionais não compensa o ganho no estreitamento do intervalo de confiança. Normalmente tomamos vantagem do ganho relativamente grande relacionado com a obtenção da média de quatro medidas, em vez de duas, mas raramente podemos nos permitir gastar tempo ou a quantidade de amostras necessárias para se obter intervalos de confiança mais estreitos, por meio de réplicas de medidas.

É essencial ter sempre em mente que intervalos de confiança baseados na Equação 7-2 aplicam-se *somente na ausência de erros sistemáticos e apenas se podemos considerar que s é uma boa aproximação de σ* . Indicamos que s é uma boa estimativa de σ pelo uso do símbolo $s \rightarrow \sigma$ (s aproxima-se de σ).

7A-2 Determinação do Intervalo de Confiança Quando σ não for Conhecido

Freqüentemente, as limitações no tempo ou na quantidade de amostra disponível nos impedem de fazer medidas suficientes para considerar s como uma boa estimativa de σ . Nesse caso, um conjunto único de réplicas de medidas precisa fornecer não apenas a média, como também uma estimativa da precisão. Como indicado anteriormente, o valor de s calculado a partir de um pequeno conjunto de dados pode ser bastante incerto. Assim, intervalos de confiança mais amplos são necessários quando precisamos utilizar um valor de s , calculado com um pequeno número de medidas, como nossa estimativa de σ .

Para considerar a variabilidade de s , usamos o importante parâmetro estatístico t , que é definido exatamente da mesma forma de z (ver a Equação 6-2), exceto que s substitui σ . Para uma única medida com resultado x , podemos definir t como

$$t = \frac{x - \mu}{s} \quad (7-3)$$

◀ O teste estatístico t é muitas vezes chamado *teste t de Student*. Student foi o nome usado por W. S. Gossett, quando escreveu o artigo clássico sobre o teste t , que apareceu no periódico *Biometrika*, 1908, 6, 1. Gosset foi contratado pela Cervejaria Guinness para analisar estatisticamente os resultados de determinações do conteúdo alcoólico em seus produtos. Como resultado desse trabalho, ele descobriu e agora famoso tratamento estatístico de pequenos conjuntos de dados. Para evitar a descoberta de qualquer segredo comercial de seu empregador, Gosset publicou o artigo sob o nome de Student.

Para a média de N medidas,

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{N}} \quad (7-4)$$

► Lembre-se de que o número de graus de liberdade para pequenos conjuntos de dados é igual a $N - 1$ e não N .

Assim como z na Equação 7-1, t depende do nível de confiança desejado. Mas t também depende do número de graus de liberdade presente no cálculo de s . A Tabela 7-3 fornece valores para t para alguns graus de liberdade. As tabelas mais completas são encontradas em vários *manuais* de matemática e estatística. Observe que t se aproxima de z à medida que o número de graus de liberdade se torna maior.

O intervalo de confiança para a média \bar{x} de N réplicas de medidas pode ser calculado a partir de t por uma equação similar à Equação 7-2:

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad (7-5)$$

O uso do teste estatístico t para intervalos de confiança é ilustrado no Exemplo 7-3.

TABELA 7-3

Valores de t para Vários Níveis de Probabilidade					
Graus de Liberdade	80%	90%	95%	99%	99,9%
1	3,08	6,31	12,7	63,7	637
2	1,89	2,92	4,30	9,92	31,6
3	1,64	2,35	3,18	5,84	12,9
4	1,53	2,13	2,78	4,60	8,61
5	1,48	2,02	2,57	4,03	6,87
6	1,44	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,42	1,90	2,36	3,50	5,41
8	1,40	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,38	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,37	1,81	2,23	3,17	4,59
15	1,34	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,32	1,73	2,09	2,84	3,85
40	1,30	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,30	1,67	2,00	2,62	3,46
∞	1,28	1,64	1,96	2,58	3,29

EXEMPLO 7-3

Um químico obteve os seguintes dados para o teor alcoólico de uma amostra de sangue: % de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: 0,084; 0,089 e 0,079. Calcule o intervalo de confiança a 95% para a média considerando (a) que os três resultados obtidos são a única indicação da precisão do método e (b) que, a partir da experiência prévia com centenas de amostras, sabemos que o desvio padrão do método $s = 0,005\%$ de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ é uma boa estimativa de σ .

$$(a) \sum x_i = 0,084 + 0,089 + 0,079 = 0,252$$

$$\sum x_i^2 = 0,007056 + 0,007921 + 0,006241 = 0,021218$$

$$s = \sqrt{\frac{0,021218 - (0,252)^2/3}{3 - 1}} = 0,0050\% \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$$

Aqui, $\bar{x} = 0,252/3 = 0,084$. A Tabela 7-3 indica que $t = 4,30$ para dois graus de liberdade em um limite de confiança de 95%. Assim,

$$\begin{aligned}\text{IC 95\%} &= \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 0,084 \pm \frac{4,30 \times 0,0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0,084 \pm 0,012\% \text{ de C}_2\text{H}_5\text{OH}\end{aligned}$$

(b) Uma vez que $s = 0,0050\%$ é uma boa estimativa de σ ,

$$\begin{aligned}\text{IC 95\%} &= \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 0,084 \pm \frac{1,96 \times 0,0050}{\sqrt{3}} \\ &= 0,084 \pm 0,006\% \text{ de C}_2\text{H}_5\text{OH}\end{aligned}$$

Observe que um conhecimento exato de σ diminui o intervalo de confiança de modo significativo. Ver a Figura 7-1 para uma descrição dos analisadores de álcool.

DESTAQUE 7-1

Bafômetros

A dosagem alcoólica realizada nas estradas ou ainda em casa é feita por meio de dosadores de álcool ou “bafômetros”. Dada a rápida troca gasosa e a pressão de vapor do etanol, a concentração exalada é diretamente relacionada à concentração de álcool no sangue. A concentração de álcool no sangue é amplamente utilizada como um critério para se determinar se uma pessoa está ou não sob a influência de álcool. Em muitos estados norte-americanos foi estabelecido que um teor de álcool no sangue igual ou superior a 0,1% indica intoxicação.

Existem quatro tipos de dosadores de álcool amplamente utilizados. No tipo de indicador, uma reação química ocorre envolvendo o álcool e um reagente, produzindo uma mudança de coloração que está semiquantitativamente relacionada com a concentração de álcool. Um segundo tipo baseia-se na tecnologia das células combustíveis. Aqui o etanol é eletroquimicamente oxidado a água e CO_2 em um ânodo seletivo de platina. A reação de oxidação e a redução do oxigênio atmosférico que ocorre no cátodo produzem uma corrente proporcional à concentração do etanol (ver Capítulo 23 sobre os princípios de voltametria). Dispositivos de células combustíveis são pequenos e bem apropriados para instrumentos portáteis. Eles não necessitam de fonte de energia para seu funcionamento. Um terceiro tipo de dosador baseia-se na absorção de radiação infravermelha (ver Capítulo 26). Uma amostra do ar da respiração é mantida em uma célula de gás, através da qual passa um feixe de radiação infravermelha. A absorbância em alguns comprimentos de onda é usada para determinar a quantidade de álcool presente. O comprimento de onda primário detecta uma mistura contendo etanol e contaminantes orgânicos. A absorbância em um ou dois comprimentos de onda secundários é usada para detectar a presença de substâncias interferentes, e para corrigir a absorbância no comprimento de onda primário. Esses instrumentos requerem uma fonte e são usados em aplicações móveis e fixas. A tecnologia mais recente emprega um sensor à base de um semiconductor. Aqui o álcool é adsorvido na superfície do semiconductor. Geralmente, uma variação na condução elétrica é monitorada e então relacionada com os níveis de álcool no sangue.

Esses dispositivos são de baixo custo e simples de ser utilizados. No momento, limitações técnicas os tornam inapropriados para aplicações quantitativas exatas. Além disso, eles são primariamente destinados para o uso pessoal caseiro ou em automóveis.

7B FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS PARA O TESTE DE HIPÓTESES

O teste de hipóteses serve de base para muitas decisões tomadas em trabalhos científicos e de engenharia. Para explicar uma observação, um modelo hipotético é proposto e testado experimentalmente para se avaliar sua validade. Se os resultados desses experimentos não dão suporte para o modelo, nós o rejeitamos e procuramos outra hipótese. Se houver concordância, o modelo hipotético serve de base para experimentos posteriores. Quando a hipótese é suportada por dados experimentais suficientes, ela se torna reconhecida como uma teoria útil até que novos dados possam contestá-la.

Os resultados experimentais raramente concordam exatamente com aqueles previstos por um modelo teórico. Como consequência, os cientistas e os engenheiros precisam julgar frequentemente se as diferenças numéricas são um resultado de erros aleatórios inevitáveis de todas as medidas ou o resultado de erros sistemáticos. Certos testes estatísticos são úteis no aprimoramento desses julgamentos.

Em estatística, uma **hipótese nula** postula que duas ou mais quantidades observadas são iguais.

Testes deste tipo lançam mão da **hipótese nula**, a qual considera que as quantidades numéricas que estão sendo comparadas são, de fato, iguais. Então, utilizamos a distribuição de probabilidade para calcular a probabilidade de que as diferenças observadas são um resultado de erros aleatórios. Normalmente, se a diferença observada for maior ou igual à diferença que ocorreria 5 vezes em 100, devido a fatores aleatórios (um nível de significância de 0,05), a hipótese nula é considerada questionável e a diferença, como significativa. Outros níveis de significância, como 0,01 (1%) ou 0,001 (0,1%), também podem ser adotados, dependendo da exatidão desejada no julgamento. Quando expresso como uma fração, ao nível de significância é frequentemente atribuído o símbolo α . O nível de confiança (NC) está relacionado a α em uma base porcentual por $NC = (1 - \alpha) \times 100\%$.

Os exemplos específicos de testes de hipóteses que os químicos usam com frequência incluem a comparação (1) da média de um conjunto de dados experimentais com aquilo que se acredita ser o valor verdadeiro; (2) a média com um valor previsto ou de corte (limite); (3) a média ou o desvio padrão de dois ou mais conjuntos de dados. As seções que seguem consideram alguns dos métodos usados para realizar tais comparações.

7B-1 Comparação de uma Média Experimental com um Valor Conhecido

Existem muitos casos nos quais um cientista ou um engenheiro precisa comparar a média de um conjunto de dados com um valor conhecido. Em alguns casos, o valor conhecido representa o valor verdadeiro ou aceito, que se baseia em conhecimento ou experiência prévia. Em outras situações, o valor conhecido pode ser um valor previsto por uma teoria ou pode ser o valor de referência que utilizamos para a tomada de decisões acerca da presença ou ausência de um constituinte. Em todos os casos, utilizamos um **teste de hipótese** estatístico para tirar conclusões sobre a média da população μ e sua proximidade do valor conhecido, o qual denominamos μ_0 .

Existem dois resultados contraditórios que consideramos em qualquer teste de hipótese. O primeiro, a hipótese nula H_0 , afirma que $\mu = \mu_0$. O segundo, a hipótese alternativa H_a , pode ser descrito de diversas maneiras. Podemos rejeitar a hipótese nula em favor de H_a se μ for diferente de μ_0 ($\mu \neq \mu_0$). Outras hipóteses alternativas são $\mu > \mu_0$ e $\mu < \mu_0$. Por exemplo, suponha que estejamos interessados em determinar se a concentração de chumbo em uma descarga de água residual industrial excede à concentração máxima permitida de 0,05 ppm. Nosso teste de hipótese poderia ser representado como segue:

$$H_0: \mu = 0,05 \text{ ppm}$$

$$H_a: \mu > 0,05 \text{ ppm}$$

Em vez disso, suponha agora que experimentos realizados ao longo de vários anos tenham determinado que a média de chumbo seja de 0,02 ppm. Recentemente, foram realizadas alterações no processo

industrial e suspeitamos que os níveis médios de chumbo sejam atualmente diferentes. Nesse caso, não nos preocupamos se é superior ou inferior a 0,02 ppm. Nosso teste de hipótese poderia ser escrito como segue:

$$H_0: \mu = 0,02 \text{ ppm}$$

$$H_a: \mu \neq 0,02 \text{ ppm}$$

Para realizar o teste estatístico, um procedimento precisa ser implementado. Os elementos cruciais do procedimento de teste são o desenvolvimento de um teste estatístico apropriado e a identificação de uma região de rejeição. O teste estatístico é formulado a partir dos dados nos quais basearemos nossa decisão de aceitar ou rejeitar H_0 . A região de rejeição consiste em todos os valores do teste estatístico para os quais H_0 será rejeitado. A hipótese nula é rejeitada se o teste estatístico estiver inserido na região de rejeição. Para testes que considerem uma ou duas médias, o teste estatístico pode ser o teste z se tivermos um grande número de medidas ou se conhecermos σ . Alternativamente, precisamos empregar o teste estatístico t para números pequenos com σ desconhecido. Na dúvida, o teste estatístico t deve ser utilizado.

Teste z para Grandes Amostras

Se um grande número de resultados encontra-se disponível, então s é uma boa estimativa de σ e o teste z é adequado. O procedimento que é usado é resumido a seguir:

1. Apresentar a hipótese nula: $H_0: \mu = \mu_0$
2. Formular o teste estatístico: $z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}}$
3. Determinar a hipótese alternativa, H_a , bem como a região de rejeição:
 - Para $H_a: \mu \neq \mu_0$, rejeitar H_0 se $z \geq z_{\text{crít}}$ ou se $z \leq -z_{\text{crít}}$
 - Para $H_a: \mu > \mu_0$, rejeitar H_0 se $z \geq z_{\text{crít}}$
 - Para $H_a: \mu < \mu_0$, rejeitar H_0 se $z \leq -z_{\text{crít}}$

As regiões de rejeição estão ilustradas na Figura 7-2 para um nível de confiança de 95%. Observe que, para $H_a: \mu \neq \mu_0$, podemos rejeitar tanto valores positivos de z quanto valores negativos de z que excedam os valores críticos. Esse teste é chamado **teste de duas caudas**. Para um nível de confiança de 95%, a probabilidade de que z exceda $z_{\text{crít}}$ é de 0,025 em cada uma das caudas ou 0,05 no total. Portanto, existem apenas 5% de probabilidade de erros aleatórios gerarem valores de $z \geq -z_{\text{crít}}$ ou $z \leq -z_{\text{crít}}$. O nível de significância global é $\alpha = 0,05$. A partir da Tabela 7-1, o valor crítico é 1,96 para esse caso.

Para $H_a: \mu > \mu_0$, o teste é denominado **teste de uma cauda**. Nesse caso, podemos rejeitar apenas quando $z \geq z_{\text{crít}}$. Agora, para o nível de confiança de 95%, queremos que a probabilidade de que z exceda $z_{\text{crít}}$ seja de 5% ou a probabilidade total em ambas as caudas seja de 10%. O nível de significância global seria $\alpha = 0,10$ e o valor crítico a partir da Tabela 7-1 é 1,64. De maneira similar, se a hipótese alternativa for $\mu < \mu_0$, podemos rejeitar apenas quando $z \leq -z_{\text{crít}}$. O valor crítico de z é, novamente, 1,64 para esse teste de uma cauda.

O Exemplo 7-4 ilustra o uso do teste z para se determinar se a média de 35 valores concorda com o valor teórico.

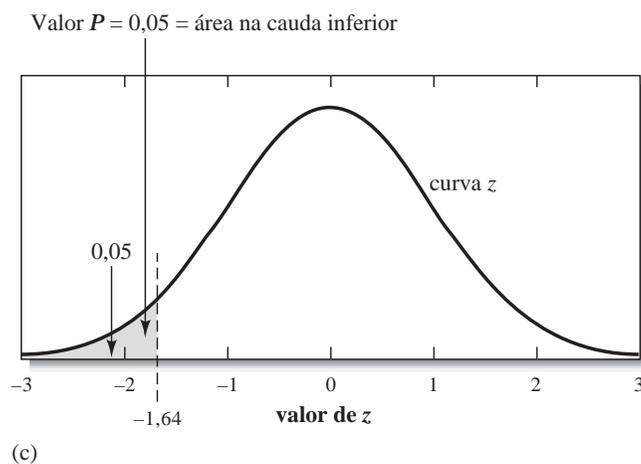
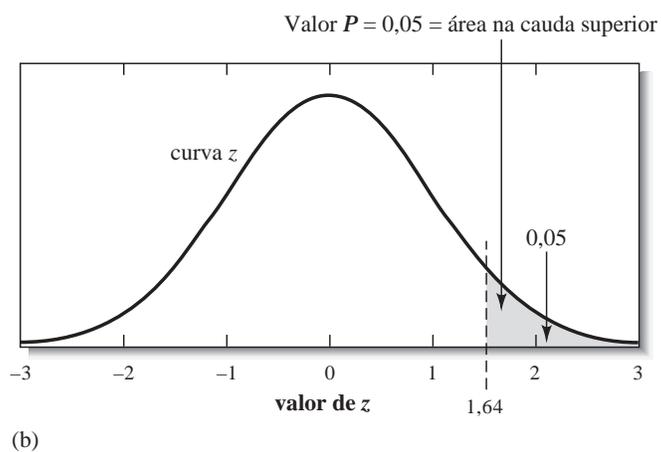
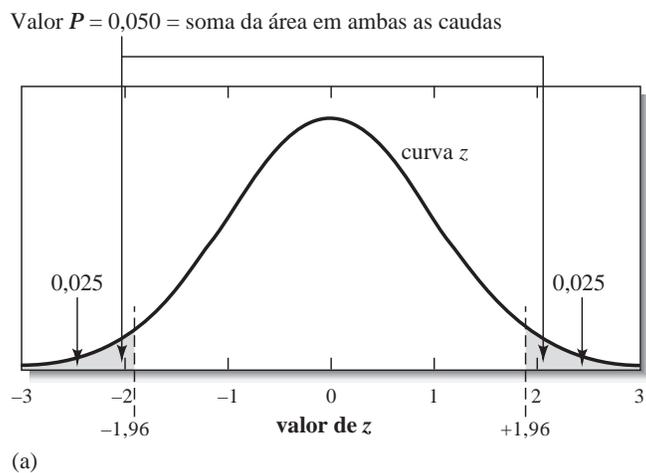


Figura 7-2 Regiões de rejeição para o nível de confiança de 95%. (a) Teste de duas caudas para $H_a: \mu \neq \mu_0$. Observe que o valor crítico de z é 1,96, como na Figura 7-1. (b) Teste de uma cauda para $H_a: \mu > \mu_0$. Aqui, o valor crítico de z é igual a 1,64, assim 95% da área está à esquerda de $z_{\text{crít}}$ e 5% da área está à direita desse valor. (c) Teste de uma cauda para $H_a: \mu < \mu_0$. Aqui o valor crítico é, novamente, 1,64, dessa forma 5% da área está contida à esquerda de $-z_{\text{crít}}$.

EXEMPLO 7-4

Uma classe de 30 alunos determinou a energia de ativação de uma reação química como 27,7 kcal/mol (valor médio), com um desvio padrão de 5,2 kcal/mol. Os dados estão de acordo com o valor de 30,8 kcal/mol descrito na literatura em (1) um nível de confiança de 95% e (2) 99%? Estime a probabilidade de se obter uma média com valor igual àquele da literatura.

Temos dados suficientes, assim s deve ser uma boa estimativa de σ . A hipótese nula é que $\mu = 30,8$ kcal/mol e a hipótese alternativa é que $\mu \neq 30,8$ kcal/mol. Este é um teste de duas caudas. A partir da Tabela 7-1, $z_{\text{crít}} = 1,96$ para um nível de confiança de 95% e $z_{\text{crít}} = 2,58$ para 99%. O teste estatístico é calculado como segue:

$$z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{N}} = \frac{27,7 - 30,8}{5,2/\sqrt{30}} = -3,26$$

Como $z \leq -1,96$, rejeitamos a hipótese nula ao nível de confiança de 95%. Observe também que como $z \leq -2,58$, rejeitamos H_0 ao nível de confiança de 99%. Para se estimar a probabilidade de se obter um valor médio $\mu = 30,8$ kcal/mol, precisamos encontrar a probabilidade de obter o valor de z de 3,26. A partir da Tabela 7-1, a probabilidade de se obter um valor de z tão grande devido a erros aleatórios é apenas de cerca de 0,2%. Tudo isso nos leva a concluir que a média obtida pelos estudantes é realmente diferente da média descrita na literatura e não apenas o resultado de erros aleatórios.

Teste t para uma Amostra¹ Pequena

Para um número pequeno de resultados, usamos um procedimento similar ao teste z , exceto que o teste estatístico é o teste t . Aqui, novamente, testamos a hipótese nula $H_0: \mu = \mu_0$ em que μ_0 é um valor específico de μ , como um valor aceito, um valor teórico ou um valor de referência. O procedimento é o seguinte:

1. Apresentar a hipótese nula: $H_0: \mu = \mu_0$
2. Formular o teste estatístico: $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}}$
3. Determinar a hipótese alternativa, H_a , bem como a região de rejeição:
 - Para $H_a: \mu \neq \mu_0$, rejeitar H_0 se $t \geq t_{\text{crít}}$ ou se $t \leq -t_{\text{crít}}$ (teste de duas caudas)
 - Para $H_a: \mu > \mu_0$, rejeitar H_0 se $t \geq t_{\text{crít}}$
 - Para $H_a: \mu < \mu_0$, rejeitar H_0 se $t \leq -t_{\text{crít}}$

Como exemplo, considere o teste para verificar os erros sistemáticos em um método analítico por meio do qual uma amostra de composição exatamente conhecida é analisada. A determinação do analito fornece uma média experimental que é uma estimativa da média da população. Se o método analítico não apresenta os erros sistemáticos, ou viés, os erros aleatórios deveriam produzir a distribuição de frequência mostrada na curva A na Figura 7-3. O método B tem algum erro sistemático, assim \bar{x}_B , que é uma estimativa de μ_B , difere do valor aceito μ_0 . O viés é dado por

$$\text{Viés} = \mu_B - \mu_0 \quad (7-6)$$

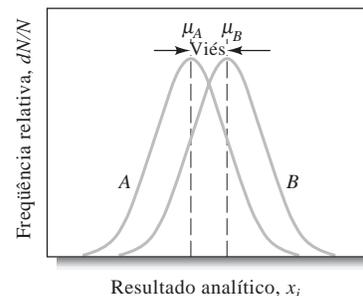


Figura 7-3 Ilustração de um erro sistemático em um método analítico. A curva A é a frequência de distribuição para o valor aceito, obtida pelo método sem viés. A curva B ilustra a frequência de distribuição dos resultados por um método que pode ter um viés significativo.

¹ NT: Lembre-se de que a palavra *amostra* está sendo empregada neste caso com o sentido estatístico que significa “amostra de uma população”.

No teste para viés, não sabemos inicialmente se a diferença entre a média experimental e o valor aceito é devido a erros aleatórios ou a um erro sistemático real. O teste t é usado para determinar a significância da diferença. O Exemplo 7-5 ilustra o uso do teste t para determinar se existe uma tendência no método.

EXEMPLO 7-5

Um novo procedimento para a determinação rápida da porcentagem de enxofre em querosene foi testado em uma amostra cujo teor de S era de 0,123% ($\mu_0 = 0,123\%$), determinado pela forma da sua preparação. Os resultados foram % de S = 0,112; 0,118; 0,115 e 0,119. Os dados indicam que existe um viés no método em um nível de confiança de 95%?

A hipótese nula é $H_0: \mu = 0,123\%$ de S e a hipótese alternativa é $H_a: \mu \neq 0,123\%$ de S.

► A probabilidade de uma diferença tão grande ocorrer devido apenas a erros aleatórios pode ser obtida pela função DISTT(x; graus_liberdade; caudas) do Excel, em que x é o valor do teste t (4,375), o valor graus_liberdade é igual a 3, para nosso caso, e caudas = 2. O resultado DISTT(4,375;3;2) = 0,022. Assim sendo, é apenas 2,2% provável ter um valor tão grande devido a erros aleatórios. O valor crítico de t para um dado nível de confiança pode ser obtido no Excel, a partir da função INV.QUI(probabilidade; graus_liberdade). Em nosso caso, INV.QUI(0,05;3) = 3,1825.

Se fosse confirmado, por experimentos posteriores, que o método sempre fornece resultados baixos, poderíamos dizer que o método apresenta um **viés negativo**.

$$\sum x_i = 0,112 + 0,118 + 0,115 + 0,119 = 0,464$$

$$\bar{x} = 0,464/4 = 0,116\% \text{ S}$$

$$\sum x_i^2 = 0,012544 + 0,013924 + 0,013225 + 0,014161 = 0,053854$$

$$s = \sqrt{\frac{0,053854 - (0,464)^2/4}{4 - 1}} = \sqrt{\frac{0,000030}{3}} = 0,0032\% \text{ S}$$

O teste estatístico agora pode ser calculado como

$$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s/\sqrt{N}} = \frac{0,116 - 0,123}{0,032/\sqrt{4}} = -4,375$$

Da Tabela 7-3, verificamos que o valor crítico de t para 3 graus de liberdade e nível de confiança de 95% é de 3,18. Dado que $t \leq -3,18$, concluímos que existe uma diferença significativa em um nível de 95% de confiança e que existe um viés no método. Observe que se fizermos o teste para um nível de confiança de 99%, $t_{\text{crít}} = 5,84$ (ver Tabela 7-3). Uma vez que $-5,84 < -4,375$, poderíamos aceitar a hipótese nula, em um nível de confiança de 99%, e concluir que não há diferença significativa entre os valores experimental e aceito. Note que nesse caso a resposta depende do nível de confiança que está sendo usado.

Como veremos, a escolha do nível de confiança depende de nosso desejo em aceitar um erro na resposta. O nível de significância (0,05 ou 0,01) representa a probabilidade de se ter um erro pela rejeição da hipótese nula (ver Seção 7B-3).

7B-2 Comparação de Duas Médias Experimentais

Freqüentemente, os químicos precisam avaliar se uma diferença nas médias de dois conjuntos de dados é verdadeira ou se é o resultado de erros aleatórios. Em alguns casos, os resultados de análises químicas são usados para determinar se dois materiais são idênticos. Em outros, os resultados são usados para estabelecer se dois métodos analíticos fornecem os mesmos valores ou se dois analistas que utilizam o mesmo método obtêm as mesmas médias. Uma extensão desses procedimentos pode ser empregada para analisar dados pareados. Muitas vezes os dados são coletados aos pares para eliminar uma fonte de variabilidade, observando-se as diferenças existentes em cada par.

O Teste t para Diferenças nas Médias

No caso de um grande número de medidas em ambos os conjuntos, o teste z , discutido na seção anterior, pode ser modificado para levar em conta uma comparação de dois conjuntos de dados. Mais frequentemente, ambos os conjuntos contêm apenas poucos resultados e precisamos empregar o teste t . Para ilustrar, vamos considerar que N_1 réplicas de análises desenvolvidas pelo analista 1 forneceram um valor médio \bar{x}_1 e que N_2 análises feitas pelo analista 2 pelo mesmo método forneceram o valor médio \bar{x}_2 . A hipótese nula declara que as duas médias são idênticas e que qualquer diferença é o resultado de erros aleatórios. Assim, podemos escrever $H_0: \mu_1 = \mu_2$. Com mais frequência, quando se testam as diferenças entre médias de resultados, a hipótese alternativa é $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$, e o teste é de duas caudas. Em algumas situações, contudo, poderíamos testar $H_a: \mu_1 > \mu_2$, ou $H_a: \mu_1 < \mu_2$ e usar um teste do tipo de uma cauda. Nesse caso, vamos considerar que o teste de duas caudas seja empregado.

Se os dados foram coletados da mesma maneira e os analistas foram ambos cuidadosos, seria seguro na maioria das vezes considerar que os desvios padrão de ambos os conjuntos sejam similares. Assim, ambos os s_1 e s_2 são estimativas do desvio padrão da população σ . Para se ter uma estimativa melhor de σ que aquela dada por s_1 e s_2 sozinhos, usamos o desvio padrão combinado (ver Seção 6B-4). Da Equação 6-6, o desvio padrão da média do analista 1 é dado por $s_{m1} = \frac{s_1}{\sqrt{N_1}}$. A variância da média para o analista 1 é

$$s_{m1}^2 = \frac{s_1^2}{N_1}$$

Da mesma forma, a variância da média para o analista 2 é

$$s_{m2}^2 = \frac{s_2^2}{N_2}$$

No teste t , estamos interessados na diferença entre as médias, ou seja, $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$. A variância da diferença s_d^2 entre as médias é dada por

$$s_d^2 = s_{m1}^2 + s_{m2}^2$$

O desvio padrão da diferença entre as médias pode ser encontrado extraindo-se a raiz quadrada, após a substituição dos valores de s_{m1}^2 e s_{m2}^2 anteriores.

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_1^2}{N_1} + \frac{s_2^2}{N_2}}$$

Se agora fizermos uma consideração posterior de que o desvio padrão combinado s_{comb} é uma estimativa melhor de σ que s_{m1} ou s_{m2} , podemos escrever

$$\frac{s_d}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{s_{\text{comb}}^2}{N_1} + \frac{s_{\text{comb}}^2}{N_2}} = s_{\text{comb}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$$

O teste estatístico t então é determinado por

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{comb}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}} \quad (7-7)$$

O teste estatístico é então comparado com o valor crítico de t obtido a partir da tabela, para o nível de confiança específico desejado. O número de graus de liberdade para se encontrar o valor crítico de t na Tabela 7-3 é $N_1 + N_2 - 2$. Se o valor absoluto do teste estatístico for menor que o valor crítico, a hipótese nula é aceita e não há diferença significativa entre as médias. Um valor de t maior que o valor crítico indica a existência de uma diferença significativa entre as médias. O Exemplo 7-6 ilustra o uso do teste t para determinar se dois barris de vinho são oriundos de diferentes fontes.

EXEMPLO 7-6

Dois barris de vinho foram analisados quanto ao seu teor de álcool para se determinar se eles eram provenientes de fontes distintas. Com base em seis análises, o teor médio do primeiro barril foi estabelecido como 12,61% de etanol. Quatro análises do segundo barril forneceram uma média de 12,53% de álcool. As dez análises geraram um desvio padrão combinado s_{comb} de 0,070%. Os dados indicam uma diferença entre os vinhos?

A hipótese nula é $H_0: \mu_1 = \mu_2$; e a hipótese alternativa, $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$. Nesse caso, empregamos a Equação 7-7 para calcular o teste estatístico t .

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_{\text{comb}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 \times N_2}}} = \frac{12,61 - 12,53}{0,07 \sqrt{\frac{6 + 4}{6 \times 4}}} = 1,771$$

O valor crítico de t para $10 - 2 = 8$ graus de liberdade, em um nível de confiança de 95%, é 2,31. Como $1,771 < 2,31$, aceitamos a hipótese nula em um nível de confiança de 95% e concluímos que não há diferença no teor de álcool dos vinhos. A probabilidade de se ter um valor de t de 1,771 pode ser calculada usando a função DISTT() do Excel e é $\text{DISTT}(1,771, 8, 2) = 0,11$. Dessa forma, existem mais de 10% de chance de que poderíamos ter um erro dessa dimensão devido a um erro aleatório.

No Exemplo 7-5 nenhuma diferença significativa entre os dois vinhos foi detectada ao nível de probabilidade de 95%. Essa afirmativa equivale a dizer que μ_1 é igual a μ_2 com um certo grau de confiança. Os testes não provam, contudo, que os vinhos são provenientes da mesma fonte.

Mais do que isso, é concebível que um vinho seja tinto e o outro, branco. Estabelecer com uma probabilidade razoável que os dois vinhos são provenientes da mesma fonte requer testes extensivos de outras características, tais como sabor, odor, cor e índice de refração, assim como o teor de ácido tartárico, açúcar e o teor de elementos traço. Se as diferenças significativas não forem reveladas por todos esses testes e outros mais, então pode ser possível julgar que os dois vinhos possuem uma origem comum. Em contraste, a obtenção de *uma* diferença significativa em qualquer dos testes poderia mostrar claramente que os vinhos são diferentes. Assim, a determinação de uma diferença significativa por um único teste é muito mais reveladora que o estabelecimento da ausência de diferença.

Se existem boas razões para se acreditar que os desvios padrão de dois conjuntos de dados diferem, o teste t para duas amostras precisa ser empregado.² Entretanto, o nível de significância para esse teste t é apenas aproximado e o número de graus de liberdade é mais difícil de ser calculado.

² Para mais informações, ver J. L. Devore e N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999, p. 340-344.

Dados Pareados

Os cientistas e os engenheiros muitas vezes fazem uso de pares de medidas da mesma amostra para minimizar fontes de variabilidade que não são de interesse. Por exemplo, dois métodos de determinação de glicose em soro sanguíneo serão comparados. O método A pôde ser utilizado em amostras escolhidas aleatoriamente a partir de cinco pacientes e o método B, em amostras de cinco outros pacientes. Poderia haver alguma variabilidade, entretanto, devido às diferenças nos níveis de glicose de cada paciente. Uma maneira mais adequada de se comparar os métodos seria pelo uso de ambos nas mesmas amostras e, então, focalizar nas diferenças.

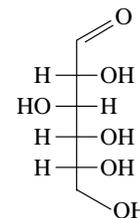
Os testes t pareados usam o mesmo tipo de procedimento do teste t normal, exceto que analisamos pares de dados. O desvio padrão agora é o desvio padrão da diferença nas médias. Nossa hipótese nula é $H_0: \mu_d = \Delta_0$, em que Δ_0 é um valor específico da diferença a ser testado, freqüentemente zero. O valor do teste estatístico é

$$t = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{s_d/\sqrt{N}}$$

em que \bar{d} é a diferença média igual a $\sum d_i/N$. A hipótese alternativa poderia ser $\mu_d \neq \Delta_0$, $\mu_d > \Delta_0$, ou $\mu_d < \Delta_0$. Uma ilustração é dada no Exemplo 7-7.

EXEMPLO 7-7

Um novo procedimento automático para a determinação de glicose em soro sanguíneo (Método A) será comparado com o método estabelecido (Método B). Ambos os métodos são realizados em amostras de sangue dos mesmos pacientes para eliminar variabilidades entre os pacientes. Os resultados que seguem confirmam uma diferença entre os dois métodos em um nível de confiança de 95%?



Fórmula estrutural da glicose, $C_6H_{12}O_6$.

	Paciente 1	Paciente 2	Paciente 3	Paciente 4	Paciente 5	Paciente 6
Glicose pelo método A, mg/L	1.044	720	845	800	957	650
Glicose pelo método B, mg/L	1.028	711	820	795	935	639
Diferença, mg/L	16	9	25	5	22	11

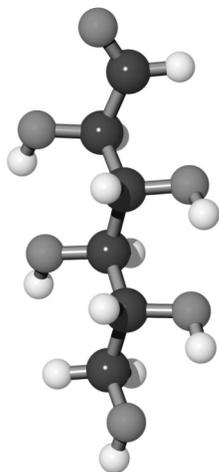
Agora vamos testar as hipóteses apropriadas. Se μ_d é a diferença média verdadeira entre os métodos, queremos testar a hipótese nula $H_0: \mu_d = 0$ e a hipótese alternativa, $H_a: \mu_d \neq 0$. O teste estatístico é

$$t = \frac{\bar{d} - 0}{s_d/\sqrt{N}}$$

Da tabela, $N = 6$, $\sum d_i = 16 + 9 + 25 + 5 + 22 + 11 = 88$. $\sum d_i^2 = 1.592$, e $\bar{d} = 14,67$. O desvio padrão da diferença s_d é dado por

$$s_d = \sqrt{\frac{1.592 - \frac{(88)^2}{6}}{6 - 1}} = 7,76$$

(continua)



Modelo molecular da glicose.

e o teste estatístico t é

$$t = \frac{14,67}{7,76/\sqrt{6}} = 4,628$$

A partir da Tabela 7-3, o valor crítico de t é 2,57 para o nível de confiança de 95% e 5 graus de liberdade. Uma vez que $t > t_{\text{crít}}$, rejeitamos a hipótese nula e concluímos que os dois métodos fornecem resultados diferentes.

Observe que se meramente calculássemos a média dos resultados do Método A ($\bar{x}_A = 836,0$ mg/L) e a média dos resultados do Método B ($\bar{x}_B = 821,3$ mg/L), a grande variação nos níveis de glicose existente entre os pacientes nos daria um valor grande de s_A (146,5) e s_B (142,7). Uma comparação entre as médias nos daria um valor de t de 0,176 e

poderíamos aceitar a hipótese nula. Portanto, a grande variabilidade dos resultados entre os pacientes mascara as diferenças de interesse entre os métodos. O pareamento dos dados nos permite focalizar nas diferenças.

7B-3 Erros nos Testes de Hipóteses

A escolha de uma região de rejeição para a hipótese nula é feita de maneira que podemos entender prontamente os erros envolvidos. Em um nível de confiança de 95%, por exemplo, existem 5% de chances de rejeitarmos a hipótese nula, embora possa ser verdadeira. Isso pode acontecer se houver a ocorrência de um resultado pouco usual que coloque nosso teste estatístico t ou z na região de rejeição. O erro que resulta da rejeição de H_0 quando esta é verdadeira é chamado **erro tipo I**. O nível de significância α dá a frequência de rejeição de H_0 quando ela é verdadeira.

Um **erro tipo I** ocorre quando H_0 é rejeitada, embora seja verdadeira. Em algumas áreas da ciência, um erro tipo I é chamado **falso negativo**. Um **erro tipo II** ocorre quando H_0 é aceita e, na realidade, é falsa. Algumas vezes essa situação é denominada **falso positivo**.

► As conseqüências de se cometer erros nos testes de hipóteses são freqüentemente comparadas com erros cometidos durante procedimentos judiciais. Dessa forma, condenar uma pessoa inocente é geralmente considerado um erro mais sério que deixar em liberdade uma pessoa culpada. Se tornamos menos provável que uma pessoa inocente seja condenada, tornamos mais provável que uma pessoa culpada seja considerada inocente.

O outro tipo de erro que é possível consiste em aceitar H_0 quando ela é falsa. Esse erro é denominado **erro tipo II**. A probabilidade de ocorrência de um erro tipo II é dada pelo símbolo β . Nenhum teste pode garantir que não vamos cometer um erro ou o outro. As probabilidades de ocorrência dos erros são o resultado do uso de uma amostra de dados que provoca interferência sobre a população. Em um primeiro momento, tornar α menor (0,01 em vez de 0,05) poderia parecer sensato para se minimizar a ocorrência dos erros tipo I. A diminuição dos valores de erros tipo I, contudo, aumenta a ocorrência de erros tipo II, uma vez que eles são inversamente relacionados.

Quando se pensa nos erros dos testes de hipóteses é importante se considerar as conseqüências de se cometer erros tipo I ou tipo II. Se for muito mais provável que um erro tipo I tenha conseqüências mais sérias que um erro tipo II, é razoável escolher um valor pequeno de α . Por outro lado, em algumas situações os erros tipo II são sérios e, portanto, um valor grande de α é empregado para que os valores de erros tipo II sejam mantidos sob controle. Como regra geral prática, o valor mais elevado de α que pode ser tolerado, para uma dada situação, deve ser empregado. Isso assegura o menor erro do tipo II possível, enquanto mantém o erro do tipo I dentro de limites aceitáveis.

7B-4 Comparação da Precisão

Muitas vezes torna-se necessário comparar as variâncias (ou desvios padrão) de duas populações. Por exemplo, o teste t normal demanda que os desvios padrão dos conjuntos de dados, que estão sendo comparados, sejam iguais. Um teste estatístico simples, chamado teste F , pode ser utilizado para avaliar essa consideração sob a condição de que as populações sigam uma distribuição normal (gaussiana). O teste F também é empregado na comparação de mais de duas médias (ver Seção 7C) e na análise de regressão linear (ver Seção 8C-2).

O teste F está baseado na hipótese nula de que as variâncias das duas populações consideradas sejam iguais, $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$. O teste estatístico F , que é definido como a razão entre as duas variâncias das amostras ($F = s_1^2/s_2^2$), é calculado e comparado com o valor crítico de F em um determinado nível de confiança. A hipótese nula é rejeitada se o teste estatístico difere muito de 1.

Os valores críticos de F em um nível de significância de 0,05 são apresentados na Tabela 7-4. Observe que são fornecidos dois graus de liberdade, um associado ao numerador e outro associado ao denominador. A maioria dos manuais matemáticos apresenta tabelas mais extensas de valores F , em vários níveis de significância.

O teste F pode ser empregado tanto no modo de uma cauda quanto no de duas caudas. Para um teste do tipo uma cauda, verificamos a hipótese alternativa, na qual uma variância é maior que a outra. Portanto, a variância de um procedimento supostamente mais preciso é colocada no denominador e a variância do procedimento menos preciso é colocada no numerador. A hipótese alternativa é $H_a: \sigma_1^2 > \sigma_2^2$. Os valores críticos de F para um nível de confiança de 95% são dados na Tabela 7-4. Para um teste de duas caudas, determinaremos se as variâncias são diferentes, $H_a: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$. Para essa aplicação, a maior variância sempre aparece no numerador. Essa colocação arbitrária da maior variância torna a resposta do teste mais incerta; assim, o nível de incerteza do valor de F presente na Tabela 7-4 se duplica de 5% para 10%. O Exemplo 7-8 ilustra o uso do teste F na comparação da precisão de medidas.

TABELA 7-4

Valores Críticos de F em um Nível de Probabilidade de 5% (Nível de Confiança de 95%)									
Graus de Liberdade (Denominador)	Graus de Liberdade (Numerador)								
	2	3	4	5	6	10	12	20	∞
2	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,40	19,41	19,45	19,50
3	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,79	8,74	8,66	8,53
4	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	5,96	5,91	5,80	5,63
5	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,74	4,68	4,56	4,36
6	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,06	4,00	3,87	3,67
10	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	2,98	2,91	2,77	2,54
12	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,75	2,69	2,54	2,30
20	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,35	2,28	2,12	1,84
∞	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	1,83	1,75	1,57	1,00

EXEMPLO 7-8

Um método padrão usado na determinação dos níveis de monóxido de carbono (CO) em misturas gasosas é conhecido, a partir de centenas de medidas, por ter um desvio padrão de 0,21 ppm de CO. Uma modificação do método gera um valor de s de 0,15 ppm de CO para um conjunto de dados combinados, com 12 graus de liberdade. Uma segunda modificação, também baseada em 12 graus de

(continua)

liberdade, tem um desvio padrão de 0,12 ppm de CO. Ambas as modificações são significativamente mais precisas que o método original?

Aqui testamos a hipótese nula $H_0: \sigma_{\text{padrão}}^2 = \sigma_1^2$, em que $\sigma_{\text{padrão}}^2$ é a variância do método padrão e σ_1^2 é variância do método modificado. A hipótese alternativa, do tipo de uma cauda, é $H_a: \sigma_1^2 < \sigma_{\text{padrão}}^2$. Como uma melhoria do método está sendo reivindicada, as variâncias das modificações são colocadas no denominador. Para a primeira modificação

$$F_1 = \frac{s_{\text{padrão}}^2}{s_1^2} = \frac{(0,21)^2}{(0,15)^2} = 1,96$$

e para a segunda

$$F_2 = \frac{(0,21)^2}{(0,12)^2} = 3,06$$

Para o procedimento padrão, $s_{\text{padrão}}$ é uma boa estimativa de σ e o número de graus de liberdade do numerador pode ser tomado como infinito. Da Tabela 7-4 o valor crítico de F em um nível de confiança de 95% é $F_{\text{crít}} = 2,30$.

Como F_1 é menor que 2,30, não podemos rejeitar a hipótese nula para a primeira modificação. Concluímos que não há melhoria na precisão. Para a segunda modificação, entretanto, $F_2 > 2,30$. Aqui, rejeitamos a hipótese nula e concluímos que a segunda modificação parece fornecer uma precisão melhor ao nível de confiança de 95%. É interessante observar que se perguntássemos se a precisão da segunda modificação é significativamente melhor que a da primeira, o teste F nos diria que devemos aceitar a hipótese nula. Isto é,

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{(0,15)^2}{(0,12)^2} = 1,56$$

Nesse caso, $F_{\text{crít}} = 2,69$. Como $F < 2,69$, precisamos aceitar H_0 e concluir que os dois métodos fornecem precisões equivalentes.

7C ANÁLISE DE VARIÂNCIA

Na Seção 7B introduzimos métodos para se comparar duas médias de amostras ou uma média de uma amostra e um valor conhecido. Nesta seção, vamos estender esses princípios para permitir a comparação entre mais de duas médias de populações. Os métodos usados para múltiplas comparações estão contidos na categoria geral da análise da variância, muitas vezes conhecida pelo acrônimo **ANOVA**. Esses métodos usam um teste único para determinar se há ou não diferenças entre as médias de populações em vez de comparações pareadas, como são feitas com o teste t . Após a ANOVA indicar uma diferença potencial, procedimentos de **comparação múltipla** podem ser empregados para identificar quais médias específicas de populações diferem das outras. Os **métodos de planejamento experimental** tiram vantagem da ANOVA no planejamento e realização de experimentos.

A **análise de variância** (ANOVA) é usada para testar se existe diferença nas médias de mais de duas populações.

procedimentos de **comparação múltipla** podem ser empregados para identificar quais médias específicas de populações diferem das outras. Os **métodos de planejamento experimental** tiram vantagem da ANOVA no planejamento e realização de experimentos.

7C-1 Conceito da ANOVA

Em procedimentos envolvendo a ANOVA, detectamos diferenças em diversas médias de populações pela comparação das *variâncias*. Para comparar I médias de populações, $\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_I$, a hipótese nula H_0 assume a forma

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots = \mu_I$$

e a hipótese alternativa H_a é

H_a : pelo menos dois dos μ_i são diferentes.

Os exemplos a seguir são típicos da aplicação da ANOVA:

1. Existe uma diferença nos resultados de cinco análises para se determinar cálcio por meio de um método volumétrico?
2. Quatro solventes com composições diferentes terão influência no rendimento de uma síntese química?
3. Os resultados da determinação de manganês realizada por três métodos analíticos distintos são diferentes?
4. Há alguma diferença na fluorescência de um íon complexo em seis valores diferentes de pH?

Em cada uma dessas situações, as populações têm diferentes valores para uma característica comum denominada **fator** ou algumas vezes um **tratamento**. Na determinação de cálcio por um método voltamétrico, o fator de interesse é o analista. Os valores diferentes do fator de interesse são chamados **níveis**. Para o exemplo do cálcio, existem cinco níveis correspondentes ao analista 1, analista 2, analista 3, analista 4 e analista 5. A comparação entre as várias populações é feita pela medida da **resposta** para cada item amostrado. No caso das determinações de cálcio, a resposta é o número de mmol de Ca que cada analista estabeleceu. Para os quatro exemplos dados anteriormente, os fatores, os níveis e as respostas são os seguintes:

Fator	Níveis	Resposta
Analista	Analista 1, analista 2, analista 3, analista 4, analista 5	mmol de Ca
Solvente	Composição 1, composição 2, composição 3, composição 4	Rendimento da síntese, %
Métodos analíticos	Método 1, método 2, método 3	Concentração de Mn, ppm
pH	pH 1, pH 2, pH 3, pH 4, pH 5, pH 6	Intensidade de fluorescência

O fator pode ser considerado a variável independente, enquanto a resposta é a variável dependente. A Figura 7-4 ilustra como visualizar dados da ANOVA para os cinco analistas que determinam Ca em triplicata.

O tipo de ANOVA mostrado na Figura 7-4 é conhecido como de fator único ou de uma direção. Muitas vezes, vários fatores podem estar envolvidos, tais como em um experimento para determinar se o pH e a temperatura influenciam a velocidade de uma reação química. Nesse caso, esse tipo de ANOVA é conhecido como de dois fatores. Os procedimentos para lidar com múltiplos fatores são encontrados em livros de estatística.³ Aqui, consideramos apenas ANOVA de um único fator.

Considere que os resultados em triplicata de cada analista, mostrados na Figura 7-4, foram obtidos para amostras aleatórias. Na ANOVA, os níveis dos fatores são muitas vezes chamados grupos. O princípio básico da ANOVA consiste em comparar as variações que ocorrem nos grupos. No nosso caso específico, os grupos (níveis dos fatores) são os diferentes analistas e esta é uma comparação da variação entre os analistas e a variação para cada analista. A Figura 7-5 ilustra essa comparação. Quando H_0 é verdadeira, a variação entre as médias dos grupos encontra-se próxima da variação nos grupos. Quando H_0 é falsa, a variação entre as médias dos grupos é grande, se comparada com a variação dentro dos grupos.

O teste estatístico básico usado pela ANOVA é o F , descrito na Seção 7B-4. Aqui, um valor grande de F , comparado com o valor crítico descrito nas tabelas, pode nos fornecer a razão para rejeitar H_0 em favor da hipótese alternativa.

◀ O princípio básico da ANOVA é comparar as variações entre os diferentes níveis dos fatores (grupos) com aquelas dentro dos níveis do fator.

³ Ver, por exemplo, J. L. Devore e N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999, p. 340-344. J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 2000, p. 433-480.

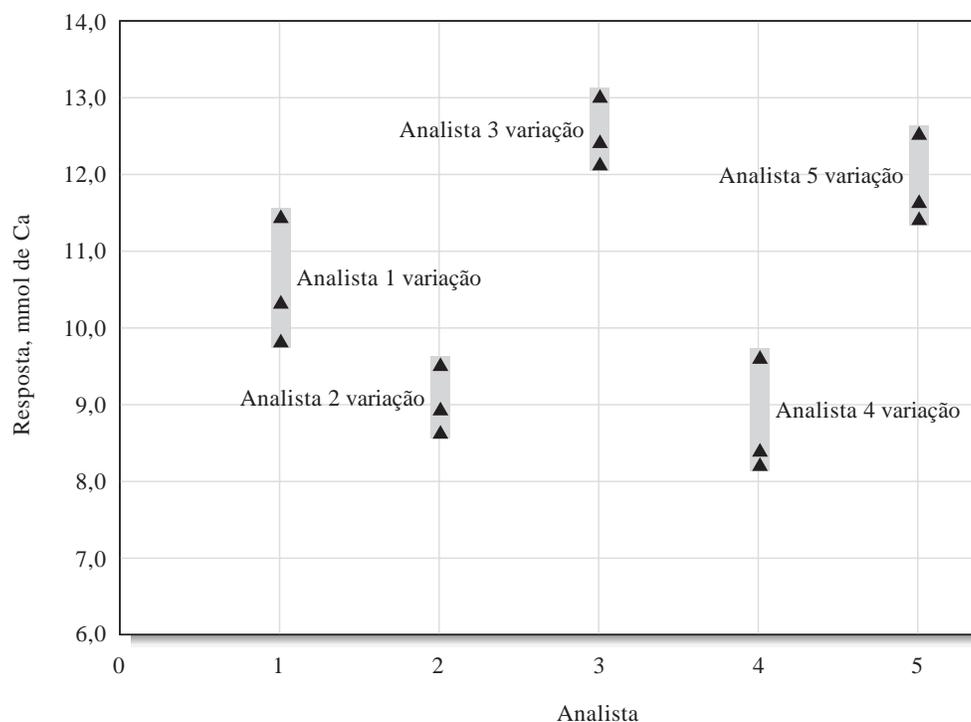


Figura 7-4 Representação gráfica dos resultados obtidos a partir da ANOVA da determinação de cálcio por cinco analistas. Cada analista fez a determinação em triplicata. O analista é considerado um fator, ao passo que o analista 1, o analista 2, o analista 3, o analista 4 e o analista 5 são níveis do fator.

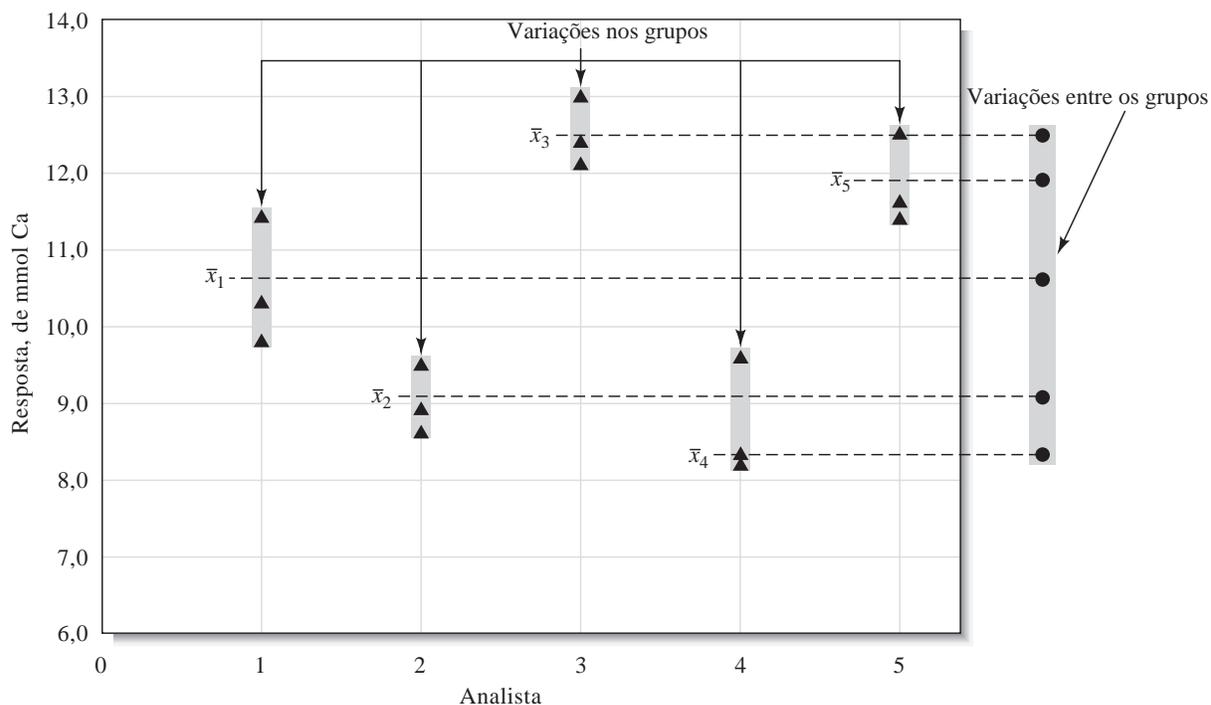


Figura 7-5 Representação gráfica do princípio da ANOVA. Os resultados de cada analista são considerados um grupo. Os triângulos (▲) representam resultados individuais e os círculos (●) representam as médias. Aqui a variação entre as médias dos grupos é comparada com aquelas dos grupos.

7C-2 ANOVA de Fator Único

Várias grandezas são importantes no teste da hipótese nula $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 = \dots \mu_I$. As médias das amostras das I populações são $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3, \dots \bar{x}_I$ e as variâncias das amostras são $s_1^2, s_2^2, s_3^2 \dots s_I^2$. Estas são estimativas dos valores das populações correspondentes. Além disso, podemos calcular a média global $\bar{\bar{x}}$, que é a média de todos os dados. A média global pode ser calculada como a média ponderada das médias dos grupos individuais, como mostrado na Equação 7-8:

$$\bar{\bar{x}} = \left(\frac{N_1}{N}\right)\bar{x}_1 + \left(\frac{N_2}{N}\right)\bar{x}_2 + \left(\frac{N_3}{N}\right)\bar{x}_3 + \dots + \left(\frac{N_I}{N}\right)\bar{x}_I \quad (7-8)$$

em que N_1 é o número de medidas do grupo 1; N_2 , o número correspondente ao grupo 2; e assim por diante. A média global também pode ser determinada pela soma de todos os dados e posterior divisão pelo número total de medidas N .

Para calcular a razão das variâncias, necessária no teste F , é preciso obter várias outras grandezas denominadas somas dos quadrados:

1. A soma dos quadrados devido ao fator (SQF):

$$\text{SQF} = N_1(\bar{x}_1 - \bar{\bar{x}})^2 + N_2(\bar{x}_2 - \bar{\bar{x}})^2 + N_3(\bar{x}_3 - \bar{\bar{x}})^2 + \dots + N_I(\bar{x}_I - \bar{\bar{x}})^2 \quad (7-9)$$

2. A soma dos quadrados devido ao erro (SQE):

$$\text{SQE} = \sum_{j=1}^{N_1} (x_{1j} - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2 + \sum_{j=1}^{N_3} (x_{3j} - \bar{x}_3)^2 + \dots + \sum_{j=1}^{N_I} (x_{Ij} - \bar{x}_I)^2 \quad (7-10)$$

Essas duas somas de quadrados são usadas para se obter a variação entre os grupos e dentro dos grupos. A soma dos quadrados dos erros está relacionada com as variâncias dos grupos individuais por

$$\text{SQE} = (N_1 - 1)s_1^2 + (N_2 - 1)s_2^2 + (N_3 - 1)s_3^2 + \dots + (N_I - 1)s_I^2 \quad (7-11)$$

3. A soma total dos quadrados (STQ) é obtida como o resultado de SQF e SQE

$$\text{STQ} = \text{SQF} + \text{SQE} \quad (7-12)$$

A soma total dos quadrados também pode ser obtida a partir de $(N - 1)s^2$, em que s^2 é a variância da amostra para todos os dados.

Para aplicar os métodos da ANOVA precisamos fazer algumas considerações relacionadas com a população em estudo. Primeiro, os métodos da ANOVA usuais baseiam-se na consideração de que as variâncias são iguais. Isto é, as variâncias de I populações são consideradas como idênticas. Essa consideração é testada, algumas vezes (teste de Hartley), pela comparação das variâncias máxima e mínima do conjunto com um teste F (ver Seção 7B-4). Contudo, o teste de Hartley é bastante suscetível a desvios da distribuição normal. Como regra prática robusta, o maior valor de s não pode ser mais que duas vezes superior ao menor valor de s para que as variâncias possam ser consideradas iguais.⁴ A transformação dos dados pelo uso de uma nova variável como \sqrt{x} ou x também pode ser empregada para fornecer populações com variâncias mais semelhantes. Segundo, considera-se que cada uma das I populações obedece a uma distribuição gaussiana. Para os casos nos quais essa última consideração não seja verdadeira, existem procedimentos de ANOVA independentes de distribuição que podem ser aplicados.

⁴ J. L. Devore, *Probability and Statistics for Engineering and the Sciences*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 2000, p. 433-480.

4. O número de graus de liberdade para cada uma das somas dos quadrados precisa ser obtido. A soma total dos quadrados STQ tem $N - 1$ graus de liberdade. Assim como STQ é a soma de SQF e SQE, o número total de graus de liberdade $N - 1$ pode ser decomposto em graus de liberdade associados com SQF e SQE. Dado que I grupos estão sendo comparados, SQF tem $I - 1$ graus de liberdade. Isso deixa $N - I$ graus de liberdade para SQE. Ou,

$$\begin{aligned} \text{STQ} &= \text{SQF} + \text{SQE} \\ (N - 1) &= (I - 1) + (N - I) \end{aligned}$$

5. Dividindo-se as somas dos quadrados pelos seus graus de liberdade correspondentes, obtemos quantidades que são estimativas das variações entre grupos e dentro dos grupos. Essas quantidades são denominadas **valores médios quadrados** e definidas como

$$\text{Valor médio quadrado devido aos níveis do fator} = \text{MQF} = \frac{\text{SQF}}{I - 1} \quad (7-13)$$

$$\text{Valor médio quadrado do erro} = \text{MQE} = \frac{\text{SQE}}{N - I} \quad (7-14)$$

A quantidade MQE é uma estimativa da variância devida ao erro (σ_E^2), enquanto MQF é uma estimativa da variância do erro mais a variância entre os grupos ($\sigma_E^2 + \sigma_P^2$). Se o fator tem um efeito pequeno, a variância entre os grupos deve ser pequena comparada com a variância do erro. Assim, os dois quadrados médios devem ser praticamente idênticos sob tais circunstâncias. Se o efeito do fator for significativo, MQF é maior que MQE. O teste estatístico é o valor F , calculado como

$$F = \frac{\text{MQF}}{\text{MQE}} \quad (7-15)$$

Para completar o teste de hipótese, comparamos o valor de F calculado anteriormente com o valor crítico contido na tabela em um nível de significância de α . Rejeitamos H_0 se o valor de F excede o valor crítico. Uma prática comum consiste em resumir os resultados do teste de ANOVA em uma **tabela ANOVA**, da maneira como segue:

Fonte da Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrado Médio (QM)	Estimativa dos Quadrados Médios	F
Entre os grupos (efeito do fator)	SQF	$I - 1$	$\text{MQF} = \frac{\text{SQF}}{I - 1}$	$\sigma_E^2 + \sigma_P^2$	$\frac{\text{MQF}}{\text{MQE}}$
Nos grupos (erro)	SQE	$N - I$	$\text{MQE} = \frac{\text{SQE}}{N - I}$	σ_E^2	
Total	SQT	$N - 1$			

O Exemplo 7-9 ilustra uma aplicação da ANOVA para a determinação de cálcio por cinco analistas. Os dados são aqueles utilizados para gerar as Figuras 7-4 e 7-5.

EXEMPLO 7-9

Cinco analistas obtiveram os resultados (mmol de Ca), mostrados na tabela que se segue, para a determinação de cálcio por um método volumétrico. As médias diferem significativamente em um nível de confiança de 95%?

Réplica nº	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
1	10,3	9,5	12,1	9,6	11,6
2	9,8	8,6	13,0	8,3	12,5
3	11,4	8,9	12,4	8,2	11,4

Primeiro, podemos obter as médias e os desvios padrão para cada analista. A média para o analista 1 é $\bar{x}_1 = (10,3 + 9,8 + 11,4)/3 = 10,5$ mmol de Ca. As outras médias são obtidas da mesma maneira: $\bar{x}_2 = 9,0$ mmol de Ca, $\bar{x}_3 = 12,5$ mmol de Ca, $\bar{x}_4 = 8,7$ mmol de Ca e $\bar{x}_5 = 11,833$ mmol de Ca. Os desvios padrão são obtidos de acordo com o procedimento que está descrito na Seção 6B-3. Esses resultados podem ser resumidos da forma como segue:

	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4	Analista 5
Média	10,5	9,0	12,5	8,7	11,833
Desvio padrão	0,818535	0,458258	0,458258	0,781025	0,585947

A média global pode ser obtida de

$$\bar{\bar{x}} = \frac{3}{15} (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_3 + \bar{x}_4 + \bar{x}_5) = 10,507 \text{ mmol de Ca}$$

A soma dos quadrados entre os grupos é dada pela Equação 7-9:

$$\begin{aligned} \text{SQF} &= 3(10,5 - 10,507)^2 + 3(9,0 - 10,507)^2 + 3(12,5 - 10,507)^2 \\ &\quad + 3(8,7 - 10,507)^2 + 3(11,833 - 10,507)^2 \\ &= 33,80267 \end{aligned}$$

Observe que o SQF está associado com $(5 - 1) = 4$ graus de liberdade.

A soma dos quadrados dos erros é mais fácil de ser encontrada a partir dos desvios padrão da Equação 7-11:

$$\begin{aligned} \text{SQE} &= 2(0,818535)^2 + 2(0,458258)^2 \\ &\quad + 2(0,458258)^2 + 2(0,781025)^2 + 2(0,585947)^2 \\ &= 4,086667 \end{aligned}$$

A soma dos quadrados dos erros tem $(15 - 5) = 10$ graus de liberdade.

Agora podemos calcular os valores médios quadrados, MQF e MQE, a partir das Equações 7-13 e 7-14.

$$\text{MQF} = \frac{33,80267}{4} = 8,450667$$

$$\text{MQE} = \frac{4,086667}{10} = 0,408667$$

(continua)

O valor de F obtido a partir da Equação 7-15 é

$$F = \frac{8,450667}{0,408667} = 20,68$$

Da tabela contendo valores de F , da página 147, o valor crítico de F em um nível de confiança de 95% para 4 e 10 graus de liberdade é 3,48. Uma vez que F é maior que 3,48, rejeitamos H_0 em um nível de confiança de 95% e concluímos que existe diferença significativa entre os analistas. A tabela ANOVA é apresentada a seguir

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrado Médio (QM)	F
Entre os grupos	33,80267	4	8,450667	20,68
Dentro dos grupos	4,086667	10	0,408667	
Total	37,88933	14		

7C-3 Determinação de Quais Resultados são Diferentes

Se diferenças significativas são indicadas pelo teste de ANOVA, muitas vezes estamos interessados na causa dessas diferenças. Uma média é diferente das outras? Todas as médias são diferentes? Existem diversos métodos para se determinar quais médias são significativamente diferentes. Um dos mais simples é o método denominado **diferença menos significativa** (DMS). Nesse método, calcula-se uma diferença que é avaliada como a menor diferença que é significativa. A diferença entre cada par de médias é então comparada com a diferença menos significativa para se determinar quais médias são diferentes.

Para um número igual de réplicas N_g em cada grupo, a diferença menos significativa é calculada da maneira como segue:

$$DMS = t \sqrt{\frac{2 \times MQE}{N_g}} \quad (7-16)$$

em que MQE é o quadrado da média para o erro e o valor de t deve ter $N - 1$ graus de liberdade. O Exemplo 7-10 ilustra o procedimento.

EXEMPLO 7-10

Para os resultados do Exemplo 7-9, determine quais analistas diferem dos outros em um nível de confiança de 95%.

Primeiro, vamos organizar as médias em ordem crescente: 8,7; 9,0; 10,5; 11,833; 12,5. Cada analista realizou três repetições, então podemos usar a Equação 7-16. Obtemos um valor de t de 2,23 para um nível de confiança de 95% e 10 graus de liberdade. A aplicação da Equação 7-16 nos fornece

$$DMS = 2,23 \sqrt{\frac{2 \times 0,408667}{3}} = 1,16$$

Agora calculamos as diferenças nas médias e as comparamos com 1,16. Para os vários pares:

$$\begin{aligned} \bar{x}_{\text{maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} &= 12,5 - 8,7 = 3,8 && \text{(uma diferença significativa)} \\ \bar{x}_{2 \text{ maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} &= 11,833 - 8,7 = 3,133 && \text{(significativa)} \\ \bar{x}_{3 \text{ maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} &= 10,5 - 8,7 = 1,8 && \text{(significativa)} \\ \bar{x}_{4 \text{ maior}} - \bar{x}_{\text{menor}} &= 9,0 - 8,7 = 0,3 && \text{(diferença não significativa)} \end{aligned}$$

Então continuamos testando cada par para determinar quais são diferentes. A partir dos resultados concluímos que os analistas 3, 5 e 1 diferem do analista 4, bem como do analista 2, que os analistas 3 e 5 diferem do analista 1 e que o analista 3 difere do analista 5.

7D DETECÇÃO DE ERROS GROSSEIROS

Existem situações quando um conjunto de dados contém um resultado anômalo que parece estar fora da faixa definida pelos erros aleatórios associada ao procedimento. Geralmente é considerado inadequado e, em alguns casos, não ético descartar dados sem que haja uma razão. No entanto, o **valor anômalo** pode ser o resultado de um erro grosseiro não detectado. Portanto, precisamos desenvolver um critério para decidir se mantemos ou rejeitamos o dado com valor anômalo. A escolha do critério para a rejeição de um resultado suspeito tem seus riscos. Se nosso padrão for muito rigoroso, de forma que seja bastante difícil rejeitar um resultado questionável, corremos o risco de manter um valor falso que tem um efeito exagerado sobre a média. Se definirmos um limite tolerante e, portanto, rejeitarmos um resultado facilmente, podemos estar descartando um valor que pertence verdadeiramente ao conjunto, introduzindo assim uma tendência nos resultados. Embora não exista uma regra universal para definir a questão da rejeição ou manutenção, o teste Q é geralmente reconhecido como um método adequado para a tomada de decisões.⁵

7D-1 O Teste Q

O teste Q é um teste estatístico simples, amplamente utilizado para se decidir se um resultado suspeito deve ser mantido ou rejeitado.⁶ Nesse teste, o valor absoluto da diferença entre o resultado questionável x_q e seu vizinho mais próximo x_p é dividido pela faixa f do conjunto inteiro para dar a grandeza Q :

$$Q = \frac{|x_q - x_p|}{f} \quad (7-17)$$

Essa razão é então comparada com o valor crítico $Q_{\text{crít}}$, encontrado na Tabela 7-5. Se Q for maior que $Q_{\text{crít}}$, o resultado questionável pode ser rejeitado, com o grau de confiança indicado (Figura 7-6).

EXEMPLO 7-11

A análise de uma amostra de calcita gerou porcentagens de CaO de 55,95; 56,00; 56,04; 56,08 e 56,23. O último valor parece anômalo; deve ser mantido ou rejeitado em um nível de confiança de 95%? A diferença entre 56,23 e 56,08 é 0,15%. A faixa (56,23 - 55,95) é 0,28%. Assim,

$$Q = \frac{0,15}{0,28} = 0,54$$

Para cinco medidas, $Q_{\text{crít}}$ é 0,71 a um nível de confiança de 95%. Como $0,54 < 0,71$, devemos manter o valor anômalo em um nível de confiança de 95%.

⁵ J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Eds., Parte I, v. 1, Nova York: Wiley, 1978, p. 282-289.

⁶ R. B. Dean e W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, 1951, v. 23, p. 636.

TABELA 7-5

Número de Observações	$Q_{\text{crít}}$ (Rejeitar se $Q > Q_{\text{crít}}$)		
	90% de Confiança	95% de Confiança	99% de Confiança
3	0,941	0,970	0,994
4	0,765	0,829	0,926
5	0,642	0,710	0,821
6	0,560	0,625	0,740
7	0,507	0,568	0,680
8	0,468	0,526	0,634
9	0,437	0,493	0,598
10	0,412	0,466	0,568

*Reimpresso com permissão de D. B. Rorabacher, *Anal. Chem.*, 1991, v. 63, p. 139. Copyright 1991 American Chemical Society.

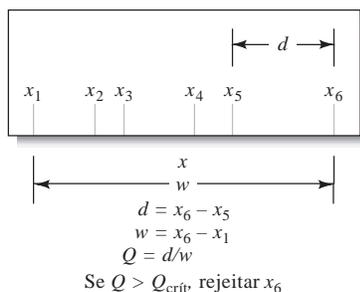


Figura 7-6 O teste Q para valores anômalos.

► Seja extremamente cuidadoso quando descartar dados por qualquer razão.

Assim sendo, os testes estatísticos para a rejeição de resultados devem ser usados como auxílio ao bom senso se estiver um número pequeno de amostras envolvido.

A aplicação às cegas de testes estatísticos para manter ou rejeitar uma medida suspeita presente em um pequeno conjunto de dados não parece ser mais segura que uma decisão arbitrária. A aplicação de uma boa avaliação baseada em ampla experiência com um método analítico é geralmente uma abordagem mais segura. No final, a única razão válida para rejeitar um resultado a partir de um pequeno conjunto de dados é o conhecimento seguro de que foi cometido um erro no processo de medida. Sem esse conhecimento, *uma abordagem cuidadosa para a rejeição de um resultado é prudente.*

7D-2 Outros Testes Estatísticos

Vários outros testes estatísticos têm sido desenvolvidos para fornecer critérios para a rejeição ou manutenção de valores anômalos. Esses testes, como o teste Q , consideram que a distribuição dos dados da população seja normal, ou gaussiana. Infelizmente, essa condição não pode ser provada ou refutada para amostras que tenham menos de 50 resultados. Conseqüentemente, as regras estatísticas que são perfeitamente confiáveis para distribuições normais de dados devem ser *usadas com extrema cautela* quando aplicadas a amostras que contenham poucos dados. Discutindo o tratamento de pequenos conjuntos de dados, J. Mandel escreve “Aqueles que acreditam que podem descartar observações com respaldo estatístico através do uso de regras estatísticas para a rejeição de valores anômalos estão simplesmente iludindo a si mesmos”.⁷

Assim sendo, os testes estatísticos para a rejeição de resultados devem ser

7D-3 Recomendações para o Tratamento de Valores Críticos

Recomendações para o tratamento de pequenos conjuntos de resultados, que contenham um valor suspeito, são apresentadas a seguir:

1. Reexamine cuidadosamente todos os dados relacionados com o resultado suspeito para ver se um erro grosseiro pode ter afetado seu valor. Essa recomendação demanda *um caderno de laboratório, mantido de forma adequada, contendo anotações cuidadosas sobre todas as observações* (ver Seção 2I).

⁷ J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2. ed., I. M. Kolthoff e P. J. Elving, (eds.), Parte I, v. 1. Nova York: Wiley, 1978, p. 282.

2. Se possível, estime a precisão que pode ser esperada a partir do procedimento empregado, para ter certeza de que o resultado suspeito é verdadeiramente questionável.
3. Repita a análise se houver quantidade suficiente de amostra e tempo disponíveis. A existência de concordância entre o dado obtido recentemente e aqueles do conjunto original pode validar a noção de que o resultado suspeito deve ser rejeitado. Além disso, se a manutenção ainda for indicada, o resultado questionável terá pouco efeito sobre a média em um conjunto mais amplo de dados.
4. Se mais dados não podem ser obtidos, aplique o teste Q no conjunto existente para ver se o resultado duvidoso deve ser mantido ou rejeitado com base na estatística.
5. Se o teste Q indica manutenção, considere a possibilidade de empregar a mediana do conjunto, em vez da média. A mediana tem a grande virtude de permitir a inclusão de todos os dados de um conjunto sem a influência indevida de um valor suspeito. Além disso, a mediana de um conjunto com distribuição normal de dados, que contenha três medidas, fornece uma estimativa melhor que a média do conjunto, calculada após a rejeição de um resultado.

EXERCÍCIOS NA WEB

Dirija seu navegador na Web para o endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu do *Chapter Resources*, relacione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 7*. Clique na conexão para o livro-texto da estatística on-line. Clique no botão ANOVA/MANOVA. Leia sobre a partição da soma de quadrados em procedimentos de ANOVA. Clique no *link* sobre conexão de distribuição-F (*F-distribution*) nessa seção. Observe as áreas de calda para a distribuição-F com graus de liberdade iguais a 10. Determine o valor de F para um nível de significância de 0,10 com ambos os graus de liberdade iguais a 10.

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

*7-1. Descreva com suas próprias palavras por que o intervalo de confiança em relação à média de cinco medidas é menor que aquele para um único resultado.

7-2. Considerando um grande número de medidas de forma que s seja uma boa estimativa de σ , determine que nível de confiança foi usado para cada um dos intervalos de confiança.

$$(a) \bar{x} \pm \frac{3,00s}{\sqrt{N}} \quad (b) \bar{x} \pm \frac{1,64s}{\sqrt{N}}$$

$$(c) \bar{x} \pm \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (d) \bar{x} \pm \frac{2,00s}{\sqrt{N}}$$

*7-3. Discuta como a dimensão do intervalo de confiança da média é influenciada pelos seguintes aspectos (todos os outros fatores são constantes):

- (a) O tamanho N da amostra.
- (b) O nível de confiança.
- (c) O desvio padrão s .

7-4. Considere os seguintes conjuntos de réplicas de medidas:

*A	B	*C	D	*E	F
3,5	70,24	0,812	2,7	70,65	0,514
3,1	70,22	0,792	3,0	70,63	0,503
3,1	70,10	0,794	2,6	70,64	0,486
3,3		0,900	2,8	70,21	0,497
2,5			3,2		0,472

Calcule a média e o desvio padrão para cada um dos seis conjuntos de dados. Calcule o intervalo de confiança de 95% para cada conjunto de dados. Qual o significado desse intervalo?

7-5. Calcule o intervalo de confiança de 95% para cada conjunto de dados do Problema 7-4 se s for uma boa estimativa de σ e tem um valor de: *conjunto A, 0,20; conjunto B, 0,070; *conjunto C, 0,0090; conjunto D, 0,30; *conjunto E, 0,15; conjunto F, 0,015.

- 7-6. O último resultado de cada conjunto de dados do Problema 7-4 pode ser um valor anômalo. Aplique o teste Q (nível de confiança de 95%) para determinar se há ou não base estatística para a rejeição.
- *7-7. Um método baseado em absorção atômica, desenvolvido para a determinação de ferro presente em óleo usado de motores a jato, apresentou um desvio padrão $s = 2,4 \mu\text{g}$ de Fe/mL, a partir de 30 análises realizadas em triplicata. Se s for uma boa estimativa de σ , calcule os intervalos de confiança de 80% e 95% para o resultado $18,5 \mu\text{g}$ de Fe/mL, se estiver baseado (a) em uma única análise, (b) na média de duas análises e (c) na média de quatro análises.
- 7-8. Um método baseado em absorção atômica, desenvolvido para a determinação de cobre em combustíveis, gerou um desvio padrão combinado $s_{\text{comb}} = 0,32 \mu\text{g}$ de Cu/mL ($s \rightarrow \sigma$). A análise do óleo do motor de uma aeronave mostrou um teor de cobre de $8,53 \mu\text{g}$ de Cu/mL. Calcule os intervalos de confiança de 90% e 99% para o resultado se estiver baseado (a) em uma única análise, (b) na média de quatro análises, (c) na média de 16 análises.
- *7-9. Quantas réplicas de medidas são necessárias para diminuir os intervalos de confiança de 95% e 99% para a análise descrita no Problema 7-7 para $\pm 1,5 \mu\text{g}$ de Fe/mL?
- 7-10. Quantas réplicas de medidas são necessárias para diminuir os intervalos de confiança de 95% e 99% para a análise descrita no Problema 7-8 para $\pm 0,2 \mu\text{g}$ de Cu/mL?
- *7-11. Uma análise volumétrica de cálcio realizada em triplicata de uma amostra de soro sanguíneo, de um paciente que se acreditava estar sofrendo de hipertireoidismo, produziu os seguintes dados: meq de Ca/L = 3,15; 3,25 e 3,26. Qual o limite de confiança, a 95%, para a média dos dados, considerando:
- (a) A ausência de informação prévia sobre a precisão da análise?
- (b) $s \rightarrow \sigma = 0,056$ meq de Ca/L?
- 7-12. Um químico obteve os seguintes dados para o percentual de lindano em análises em triplicata de uma preparação comercial de um inseticida: 7,47; 6,98 e 7,27. Calcule o intervalo de confiança, a 90%, da média para os três resultados, considerando que:
- (a) a única informação sobre a precisão do método é a precisão para os três dados fornecidos.
- (b) Com base em uma longa experiência com o método, acredita-se que $s \rightarrow \sigma = 0,28\%$ de lindano.
- 7-13. Um método padrão usado na determinação de glicose em soro sanguíneo apresenta um desvio padrão de $0,40 \text{ mg/dL}$. Se $s = 0,40 \text{ mg/dL}$ for uma boa estimativa de σ , quantas réplicas de determinações deveriam ser feitas para que a média da análise de uma amostra esteja contida em
- *(a) $0,3 \text{ mg/dL}$ da média verdadeira 99% das vezes.
- (b) $0,3 \text{ mg/dL}$ da média verdadeira 95% das vezes.
- (c) $0,3 \text{ mg/dL}$ da média verdadeira 90% das vezes.
- 7-14. Um método titulométrico usado na determinação de cálcio em calcário foi testado pela análise de um calcário de referência contendo 30,15% de CaO. O resultado médio de quatro análises foi 30,26% de CaO, com um desvio padrão de 0,085%. Pela combinação de dados de várias análises, foi estabelecido que $s \rightarrow \sigma = 0,094\%$ de CaO.
- (a) Os dados indicam a presença de um erro sistemático a um nível de confiança de 95%?
- (b) Os dados poderiam indicar a presença de um erro sistemático a um nível de confiança de 95% se não houvesse valores disponíveis de s combinado?
- *7-15. Para testar a qualidade do trabalho de um laboratório comercial, foram solicitadas análises em duplicata de uma amostra de ácido benzóico purificado (68,8% de C, 4,953% de H). Considera-se que o desvio padrão relativo do método seja $s_r \rightarrow \sigma = 4$ ppmil para o carbono e 6 ppmil para o hidrogênio. As médias dos resultados fornecidos são 68,5% de C e 4,882% de H. Existe alguma indicação de ocorrência de erros sistemáticos em qualquer uma das análises a um nível de confiança de 95%?
- 7-16. Um advogado de acusação de um caso criminal apresentou como prova principal pequenos fragmentos de vidro encontrados fixados no casaco do acusado. O advogado reivindicou que os fragmentos eram de com-

posição idêntica a um vidro colorido raro belga quebrado durante o crime. As médias das análises em triplicata de cinco elementos presentes no vidro são mostradas a seguir. O réu tem base para clamar a existência de dúvida razoável sobre a acusação, levando em consideração os dados obtidos? Use o nível de confiança de 99% como critério para a dúvida.

Elemento	Concentração, ppm		Desvio Padrão
	Da Roupa	Da Janela	$s \rightarrow \sigma$
As	129	119	9,5
Co	0,53	0,60	0,025
La	3,92	3,52	0,20
Sb	2,75	2,71	0,25
Th	0,61	0,73	0,043

*7-17. O esgoto e os poluentes industriais lançados em um corpo de água podem reduzir a concentração de oxigênio dissolvido e afetar negativamente espécies aquáticas. Em um estudo, foram feitas leituras semanais no mesmo local em um rio durante um período de dois meses.

Semana	O ₂ dissolvido, ppm
1	4,9
2	5,1
3	5,6
4	4,3
5	4,7
6	4,9
7	4,5
8	5,1

Alguns cientistas consideram que 5,0 ppm é um nível de O₂ dissolvido que é limítrofe para a sobrevivência de peixes. Realize um teste estatístico para determinar se a média da concentração de O₂ dissolvido é menor que 5,0 ppm em um nível de confiança de 95%. Defina claramente as hipóteses nula e alternativa.

7-18. No Problema 7-17, a medida realizada na terceira semana é suspeita de ser um valor anômalo. Utilize o teste Q para determinar se o valor pode ser rejeitado em um nível de confiança de 95%.

*7-19. Antes de concordar com a compra de uma grande quantidade de solvente, uma companhia quer ter evidências conclusivas de

que o valor médio para a concentração de uma determinada impureza é menor que 1 ppb. Que hipóteses devem ser testadas? Quais os erros tipo I e II nessa situação?

7-20. Os níveis de um poluente presente em um rio localizado próximo a uma indústria química têm sido monitorados regularmente. O nível normal do poluente tem sido estabelecido com base em análises químicas realizadas em um período de vários anos. Recentemente, a companhia fez diversas alterações em sua planta que parecem estar aumentando o nível do poluente. A Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency — EPA) quer provas conclusivas de que o nível de concentração do poluente não aumentou. Defina as hipóteses nula e alternativa e descreva os erros tipo I e II que podem ocorrer nessa situação.

7-21. Defina quantitativamente as hipóteses nula H_0 e alternativa H_a para as situações dadas a seguir e descreva os erros tipo I e II. Se essas hipóteses forem testadas estatisticamente, comente se um teste de uma cauda ou de duas caudas deveria estar envolvido em cada caso.

*(a) Dado que essa amostra forneceu uma concentração menor que os 7,03 ppm certificados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia norte-americano, o NIST, um erro sistemático deve ter ocorrido.

(b) Os valores médios para determinações de Ca por absorção atômica e por titulometria diferem substancialmente.

*(c) Os resultados de determinações obtidas por absorção atômica para Cd são menos precisos que os resultados obtidos eletroquimicamente.

(d) Os resultados mostram que variações nos teores de impurezas observadas entre lotes de acetonitrila da marca X são menores que as da acetonitrila da marca Y.

7-22. A homogeneidade dos níveis de cloreto presente em uma amostra de água de um lago foi testada por meio de análises de porções retiradas do topo e do fundo da coluna de água, tendo apresentado os seguintes resultados, em ppm de Cl^- :

Topo	Fundo
26,30	26,22
26,43	26,32
26,28	26,20
26,19	26,11
26,49	26,42

- (a) Aplique o teste t em um nível de confiança de 95% para determinar se as médias são diferentes.
- (b) Agora use o teste t pareado e determine se há diferença significativa entre os valores para o topo e fundo em um nível de confiança de 95%.
- (c) Por que se chega a diferentes conclusões quando se usa o teste t pareado e quando apenas se combina os dados e se usa o teste t normal para diferenças nas médias?

*7-23. Dois métodos analíticos diferentes foram usados para determinar cloro residual em efluentes de esgoto. Ambos os métodos foram usados nas mesmas amostras, mas cada amostra foi coletada de vários locais, com tempos de contato diferentes com o efluente. A concentração de Cl, expressa em mg/L, foi determinada pelos dois métodos e os seguintes resultados foram obtidos:

Amostra	Método A	Método B
1	0,39	0,36
2	0,84	1,35
3	1,76	2,56
4	3,35	3,92
5	4,69	5,35
6	7,70	8,33
7	10,52	10,70
8	10,92	10,91

- (a) Que tipo de teste t deve ser usado para comparar os dois métodos? Por quê?
- (b) Os dois métodos fornecem resultados diferentes? Defina e teste as hipóteses apropriadas.
- (c) A conclusão depende dos níveis de confiança de 90%, 95% ou 99% que forem empregados?

7-24. Lord Rayleigh preparou amostras de nitrogênio por diversos métodos diferentes. A densidade de cada amostra foi medida como a massa de gás necessária para encher um

determinado frasco, sob uma certa temperatura e pressão. As massas de amostras de nitrogênio preparadas pela decomposição de vários compostos de nitrogênio foram 2,29280 g; 2,29940 g; 2,29849 g, e 2,30054 g. As massas de “nitrogênio” preparadas pela remoção de oxigênio do ar de várias formas foram 2,31001 g; 2,31163 g, e 2,31028 g. A densidade do nitrogênio preparado por compostos de nitrogênio difere daquela do nitrogênio preparado a partir do ar? Quais as chances de as conclusões estarem erradas? (O estudo dessa diferença levou à descoberta dos gases nobres por Sir William Ramsey, Lord Rayleigh.)

*7-25. O teor de fósforo foi medido em três solos de diferentes locais. Cinco réplicas de medidas foram feitas para cada amostra de solo. Uma tabela ANOVA parcial é mostrada a seguir:

Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F
Entre os solos	—	—	—	—
Nos solos	—	—	0,0081	
Total	0,374	—		

(a) Preencha os campos vazios na tabela ANOVA.

(b) Defina as hipóteses nula e alternativa.

(c) Os três solos diferem nos teores de fósforo em um nível de confiança de 95%?

7-26. A concentração de ácido ascórbico em sucos de laranja de cinco marcas diferentes foi medida. Seis réplicas de amostras de cada marca foram analisadas. A seguinte tabela ANOVA parcial foi obtida.

Variação na Fonte	SQ	gl	QM	F
Entre os sucos	—	—	—	8,45
Nos sucos	—	—	0,913	
Total	—	—		

(a) Preencha os campos vazios na tabela ANOVA.

(b) Defina as hipóteses nula e alternativa.

(c) Existe diferença na concentração de ácido ascórbico nos cinco sucos em um nível de confiança de 95%?

*7-27. Cinco laboratórios diferentes participaram de um estudo interlaboratorial envolvendo determinações dos níveis de Fe em amostras de água. Os seguintes resultados são répli-

cas de determinações de ppm de Fe para os laboratórios A-E.

Resultado nº	Lab A	Lab B	Lab C	Lab D	Lab E
1	10,3	9,5	10,1	8,6	10,6
2	11,4	9,9	10,0	9,3	10,5
3	9,8	9,6	10,4	9,2	11,1

- (a) Defina as hipóteses apropriadas.
 (b) Os laboratórios diferem em um nível de confiança de 95%? E a um nível de confiança de 99% ($F_{\text{crít}} = 5,99$)? E ao nível de confiança de 99,9% ($F_{\text{crít}} = 11,28$)?
 (c) Que laboratórios são diferentes dos outros em um nível de confiança de 95%?

7-28. Quatro analistas realizaram conjuntos de



réplicas de determinações de Hg nas mesmas amostras analíticas. Os resultados, expressos em ppb de Hg, são mostrados na tabela que segue:

Determinação	Analista 1	Analista 2	Analista 3	Analista 4
1	10,24	10,14	10,19	10,19
2	10,26	10,12	10,11	10,15
3	10,29	10,04	10,15	10,16
4	10,23	10,07	10,12	10,10

- (a) Defina as hipóteses apropriadas.
 (b) Os analistas diferem a um nível de confiança de 95%? E ao nível de confiança de 99% ($F_{\text{crít}} = 5,95$)? E ao nível de confiança de 99,9% ($F_{\text{crít}} = 10,80$)?
 (c) Que analistas diferem dos outros a um nível de confiança de 95%?

***7-29.** Quatro projetos de células de fluorescência



em fluxo distintos foram comparados para ver se eles eram significativamente diferentes. Os seguintes resultados representaram as intensidades relativas de fluorescência obtidas para quatro réplicas de medidas.

Medida nº	Projeto 1	Projeto 2	Projeto 3	Projeto 4
1	72	93	96	100
2	93	88	95	84
3	76	97	79	91
4	90	74	82	94

- (a) Defina as hipóteses apropriadas.
 (b) Os projetos das células em fluxo diferem a um nível de confiança de 95%?
 (c) Se foram detectadas diferenças no item (b), quais projetos diferem dos outros a um nível de confiança de 95%?

7-30. Três métodos analíticos diferentes são comparados em relação à determinação de Ca. Estamos interessados em saber se os métodos diferem entre si. Os resultados, expressos em ppm de Ca, representam determinações por colorimetria, titulação com EDTA e espectrometria de absorção atômica.

Repetição nº	Colorimetria	Titulação com EDTA	Absorção Atômica
1	3,92	2,99	4,40
2	3,28	2,87	4,92
3	4,18	2,17	3,51
4	3,53	3,40	3,97
5	3,35	3,92	4,59

- (a) Defina as hipóteses apropriadas.
 (b) Determine se existem diferenças significativas entre os três métodos a níveis de confiança de 95% e 99%?
 (c) Se foi detectada a diferença a um nível de confiança de 95%, determine quais métodos diferem dos outros.

***7-31.** Aplique o teste Q aos conjuntos de dados que seguem para determinar se resultados anômalos devem ser mantidos ou rejeitados a um nível de confiança de 95%.

- (a) 41,27; 41,61; 41,84; 41,70
 (b) 7,295; 7,284; 7,388; 7,292

7-32. Aplique o teste Q aos conjuntos de dados que seguem para determinar se resultados anômalos devem ser mantidos ou rejeitados a um nível de confiança de 95%.

- (a) 85,10; 84,62; 84,70
 (b) 85,10; 84,62; 84,65; 84,70

***7-33.** Os seguintes resultados foram obtidos na determinação de ppm de P em soro sanguíneo: 4,40; 4,42; 4,60; 4,48; 4,50. Determine se o resultado 4,60 ppm é um valor anômalo ou se deve ser mantido a um nível de confiança de 95%.

7-34. Problema Desafiador. Os dados que seguem representam três conjuntos de dados para a massa atômica do antimônio obtidos a partir do trabalho de Willard e McAlpine:⁸

Conjunto 1	Conjunto 2	Conjunto 3
121,771	121,784	121,752
121,787	121,758	121,784
121,803	121,765	121,765
121,781	121,794	

⁸ H. H. Willard e R. K. McAlpine, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, n. 43, p. 797.

- (a) Determine a média e o desvio padrão para cada conjunto de dados.
- (b) Estabeleça os intervalos de confiança para 95% para cada conjunto de dados.
- (c) Determine se o valor 121,803 presente no primeiro conjunto é um valor anômalo para aquele conjunto em um nível de confiança de 95%.
- (d) Use o teste t para determinar se a média dos dados do conjunto 3 é idêntica àquela do conjunto 1 em um nível de confiança de 95%.
- (e) Compare as médias de todos os três conjuntos de dados usando a ANOVA. Defina a hipótese nula. Determine se as médias diferem a um nível de confiança de 95%.
- (f) Combine os dados e determine uma média global e o desvio padrão combinado.
- (g) Compare a média global dos 11 dados com o valor aceito atualmente. Relate o erro absoluto e o erro relativo porcentual considerando o valor aceito atualmente como o valor verdadeiro.

CAPÍTULO 8

Amostragem, Padronização e Calibração

A amostragem é uma das operações mais importantes em uma análise química. As análises químicas empregam apenas uma pequena fração da amostra disponível. As frações de solos arenosos e argilosos, que são coletadas para análises, devem ser representativas de todo o material. Conhecer quanto da amostra deve ser coletado e como subdividi-la, posteriormente, para se obter a amostra de laboratório, são vitais no processo analítico. A amostragem, a padronização e a calibração são os pontos deste capítulo. Todas as três etapas requerem conhecimento de estatística.

Como discutido no Capítulo 1, um procedimento analítico consiste em várias etapas importantes. A escolha de dado procedimento analítico depende da quantidade de amostra disponível e, em um aspecto mais amplo, da quantidade de analito presente. Aqui discutiremos uma classificação geral dos tipos de determinação baseados nesses fatores. Após a seleção do método específico a ser empregado, uma amostra representativa precisa ser coletada. O processo de amostragem envolve a obtenção de uma pequena quantidade de material que represente de maneira exata todo o material que está sendo analisado. A coleta de uma amostra representativa é um processo estatístico. A maioria dos métodos analíticos não é absoluta e necessita que os resultados sejam comparados com aqueles obtidos para materiais padrão, de composição exatamente conhecida. Alguns métodos envolvem a comparação direta com padrões, enquanto outros necessitam de um procedimento de calibração indireto. Aqui discutiremos a padronização e a calibração com algum detalhe, incluindo o uso do método dos mínimos quadrados para a construção de modelos de calibração. Este capítulo será finalizado com uma discussão dos procedimentos utilizados para comparar os métodos analíticos pelo uso de vários critérios de eficiência denominados figuras de mérito.

8A AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

Muitos fatores estão envolvidos na escolha de um método analítico específico, como discutido na Seção 1C-1. Entre os fatores mais importantes estão a quantidade de amostra e a concentração do analito.

8A-1 Tipos de Amostras e Métodos

Os métodos analíticos podem ser classificados de muitas formas diferentes. Às vezes distinguimos um método de identificação de espécies, um método qualitativo, de um que determina a quantidade de um constituinte, uma análise quantitativa. Os métodos quantitativos, como discutidos na Seção 1B, são classificados tradicionalmente como gravimétricos, volumétricos ou instrumentais. Outra maneira de se distinguir os métodos baseia-se na dimensão da amostra e nos níveis dos constituintes.

Dimensão da Amostra

A dimensão da amostra é muitas vezes utilizada para classificar o tipo de análise realizada. Como mostrado na Figura 8-1, o termo **macroanálise** é empregado para as amostras com massa superior a 0,1 g. Uma **semimicroanálise** é realizada em uma amostra na faixa de 0,01 a 0,1 g, enquanto as amostras para uma **microanálise** estão na faixa entre 10^{-4} e 10^{-2} g. Para amostras cuja massa é menor que 10^{-4} g, algumas vezes o termo **ultramicroanálise** é empregado.

Dimensão da Amostra	Tipo de Análise
>0,1 g	Macro
0,01 a 0,1 g	Semimicro
0,0001 a 0,01 g	Micro
< 10^{-4} g	Ultramicro

A partir da classificação contida na Figura 8-1, vemos que a análise de uma amostra de 1 g de solo utilizada para a determinação de um possível poluente poderia ser chamada macroanálise, ao passo que a análise de 5 mg de um pó suspeito de ser uma droga ilegal poderia ser uma microanálise. Um laboratório analítico típico manuseia amostras que variam da dimensão macro para a micro e até mesmo para a dimensão ultramicro. As técnicas empregadas para manusear amostras muito pequenas são bastante diferentes daquelas usadas para tratar macroamostras.

Tipos de Constituintes

Os constituintes determinados em um procedimento analítico podem abranger uma enorme faixa de concentração. Em alguns casos, os métodos analíticos são usados para determinar constituintes **majoritários**. Esses constituintes estão presentes na faixa de peso relativo entre 1% e 100%. Muitos dos procedimentos gravimétricos e alguns volumétricos, que serão discutidos na Parte III, constituem exemplos de determinações de constituintes majoritários. Como mostrado na Figura 8-2, as espécies existentes na faixa de 0,01% a 1% são geralmente denominadas **constituintes minoritários**, enquanto aquelas presentes em quantidades entre 100 ppm (0,01%) e 1 ppb são chamadas **constituintes traço**. Os componentes existentes em quantidades menores que 1 ppb são normalmente considerados como sendo **constituintes ultratraço**.

As determinações de Hg na faixa de ppb a ppm em amostras de $1 \mu\text{L}$ ($\approx 1 \text{ mg}$) de água de rio podem ser consideradas uma microanálise de um constituinte traço. As determinações de constituintes traço e ultratraço são particularmente complexas devido à presença de interferentes e contaminações potenciais.

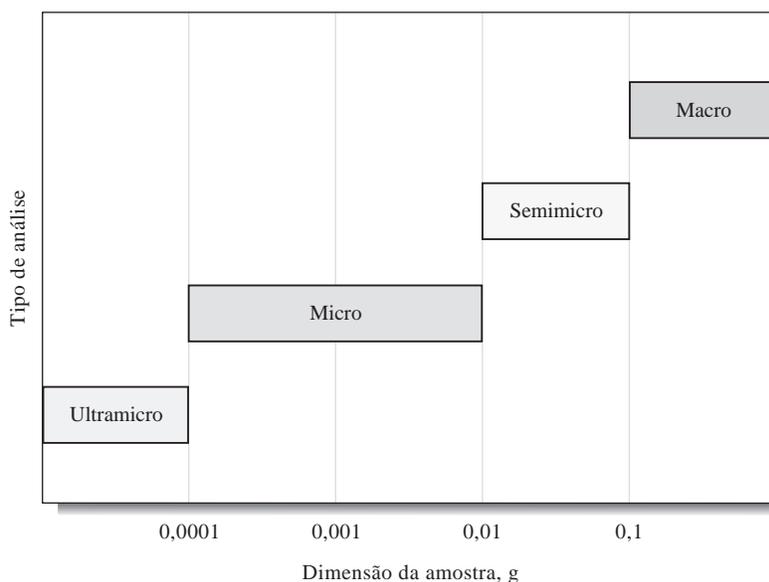


Figura 8-1 Classificação dos analitos pela dimensão da amostra.

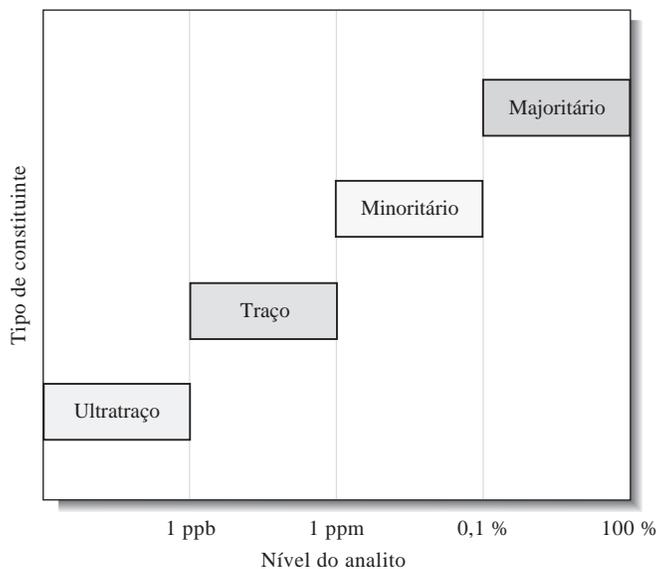


Figura 8-2 Classificação dos tipos de constituintes pelo nível do analito.

Em casos extremos, as determinações devem ser conduzidas em salas especiais, que são mantidas meticulosamente limpas e livres de poeira e outros contaminantes. Um problema geral em procedimentos envolvendo constituintes traço é que a confiabilidade dos resultados geralmente decresce drasticamente com a diminuição do nível do analito. A Figura 8-3 mostra como o desvio padrão entre laboratórios aumenta à medida que o nível do analito diminui.

8A-2 Amostras Reais

A análise de amostras reais é complicada devido ao efeito da matriz da amostra. A matriz pode conter espécies que têm propriedades químicas similares às do analito. Essas espécies podem reagir com os mesmos reagentes, tal como o analito, ou podem provocar uma resposta instrumental que não pode ser facilmente

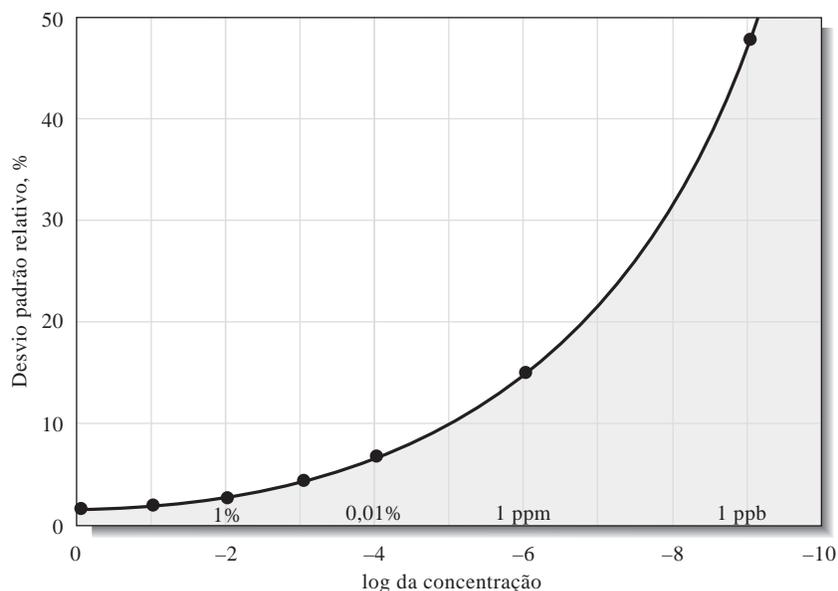


Figura 8-3 Erros interlaboratoriais em função da concentração do analito. Observe que o desvio padrão relativo aumenta drasticamente à medida que a concentração do analito diminui. Na faixa de ultratraço, o desvio padrão relativo se aproxima de 100%. (De W. Horowitz, *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 67A-76A.)

distinguida daquela do analito. Esses efeitos interferem na determinação do analito. Se essas interferências são provocadas por espécies estranhas contidas na matriz, então freqüentemente são chamadas **efeitos de matriz**. Esses efeitos podem ser induzidos não apenas pela amostra, como também por reagentes e solventes empregados no preparo da amostra para a determinação. A composição da matriz que contém o analito pode variar com o tempo, como no caso em que os materiais perdem água por desidratação, ou sofrem reações fotoquímicas durante seu armazenamento. Discutiremos posteriormente os efeitos da matriz e outras interferências no contexto da padronização e métodos de calibração na Seção 8-C.

► Amostras são analisadas, mas os constituintes ou as concentrações são determinados.

Como discutido na Seção 1C, as amostras são *analisadas*, mas as espécies ou as concentrações são *determinadas*. Assim sendo, podemos discutir corretamente a determinação de glicose em soro sanguíneo ou a análise de soro sanguíneo para a determinação de glicose.

8B AMOSTRAGEM E MANUSEIO DA AMOSTRA

Uma análise química é freqüentemente realizada em apenas uma pequena fração do material cuja composição seja de interesse. É claro, a composição dessa fração precisa refletir tão proximamente quanto possível a composição total do material, se for esperado que os resultados tenham algum valor. O processo pelo qual uma fração representativa é coletada é denominado **amostragem**. Muitas vezes, a amostragem é a etapa mais difícil de todo o processo analítico e a que limita a exatidão do procedimento. Essa afirmação é particularmente verdadeira quando o material a ser analisado for constituído por um grande volume de um líquido não homogêneo, assim como um lago, ou um sólido não homogêneo, como um minério, um solo ou um pedaço de um tecido animal.

► A amostragem é, muitas vezes, o aspecto mais difícil de uma análise.

A amostragem para uma análise química envolve, necessariamente, a estatística, uma vez que serão tiradas conclusões acerca de uma quantidade muito maior do material a partir de uma análise que envolve uma pequena amostra de laboratório. Esse é o mesmo processo que discutimos nos capítulos 6 e 7, examinando um número finito de itens retirados de uma população. A partir da observação da amostra, usamos ferramentas estatísticas, tais como a média e o desvio padrão, para tirar conclusões sobre a população. A literatura sobre a amostragem é extensiva;¹ forneceremos apenas uma breve introdução nesta seção.

8B-1 Obtenção de uma Amostra Representativa

O processo de amostragem precisa assegurar que os itens escolhidos sejam representativos de todo o material ou população. Aqui, os itens escolhidos para análise são muitas vezes chamados **unidades de amostragem** ou **incrementos de amostragem**. Por exemplo, nossa população pode ser de 100 moedas e podemos desejar conhecer a concentração média de chumbo na coleção de moedas. Nossa amostra deve

► As composições da **amostra bruta** e da **amostra de laboratório** precisam ser semelhantes à composição média de toda a massa de material a ser analisada.

ser composta por cinco moedas. Cada moeda é uma unidade de amostragem ou um incremento. No contexto estatístico, a amostra corresponde a várias pequenas partes tiradas de partes diferentes de todo o material. Para evitar confusão, geralmente os químicos chamam a coleção de unidades de amostragem ou os incrementos de amostragem de **amostra bruta**.

¹ Ver, por exemplo, J. L. Devore e N. R. Farnum, *Applied Statistics for Engineers and Scientists*. Pacific Grove, CA: Duxbury Press at Brooks/Cole Publishing Co., 1999, p. 158-166; J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2000; B. W. Woodget e D. Cooper, *Samples and Standards*, Londres: Wiley, 1987; e F. F. Pitard, *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.

Para as análises realizadas no laboratório, a amostra bruta é normalmente reduzida em tamanho para uma quantidade de material homogêneo para tornar-se a **amostra de laboratório**. Em alguns casos, como os de amostragem de pós, líquidos e gases, não temos itens obviamente discretos. Esses materiais podem não ser homogêneos e ser constituídos em partículas microscópicas de composições diferentes ou, no caso de líquidos, zonas onde as concentrações diferem. Com esses materiais, podemos garantir a representatividade da amostra obtendo nossos incrementos a partir de diferentes regiões de todo o material. A Figura 8-4 ilustra as três etapas comumente envolvidas na obtenção da amostra de laboratório. Ordinariamente, a etapa número 1 é direta, com a população sendo tão diversa quanto uma cartela de frascos contendo tabletes de vitaminas, um campo de trigo, o cérebro de um rato ou a lama do leito de um rio. As etapas números 2 e 3 são raramente simples e podem demandar uma boa dose de esforço e engenhosidade.

Estatisticamente, os objetivos do processo de amostragem são:

1. Obter um valor médio que seja uma estimativa sem tendências da média da população. Esse objetivo pode ser atingido apenas se todos os membros da população tiverem uma probabilidade igual de estarem incluídos na amostra.
2. Obter uma variância que seja uma estimativa sem vieses da variância da população, para que os limites de confiança válidos para a média possam ser encontrados e vários testes de hipóteses possam ser aplicados. Esse objetivo pode ser alcançado apenas se toda amostra possível puder ser igualmente coletada.

Ambos os objetivos requerem a obtenção de uma **amostra aleatória**. Aqui, o termo aleatório não sugere que as amostras sejam escolhidas de uma maneira casual. Em vez disso, um procedimento randômico é aplicado na obtenção dessa amostra. Por exemplo, considere que nossa amostra consista em 10 tabletes farmacêuticos a serem tirados de 1.000 tabletes de uma linha de produção. Uma maneira de garantir uma amostra aleatória é escolher os tabletes a serem testados a partir de uma tabela com números aleatórios. Isso pode ser convenientemente gerado a partir de uma tabela de números aleatórios ou a partir de uma planilha de cálculo, como mostrado na Figura 8-5. Aqui, designaríamos um número de 1 a 1.000 para cada tablete e usaríamos os números escolhidos aleatoriamente exibidos na coluna C da planilha, retirando para análise os tabletes 37, 71, 171, e assim por diante.

	A	B	C	D	E
1	Planilha para gerar números aleatórios entre 1 e 1.000				
2		Números Aleatórios ou Randômicos	Números em Ordem Cresc.		
3		309	37		
4		184	71		
5		71	171		
6		171	184		
7		382	309		
8		933	382		
9		935	881		
10		37	933		
11		881	935		
12		961	961		
13					
14	Documentação da Planilha				
15		CélulaB3=ALEATÓRIO*(1.000-1)+1			

Figura 8-5 Geração de 10 números aleatórios de 1 a 1.000 por meio do uso de uma planilha.

A função número aleatório do Excel [=ALEATÓRIO()] gera números aleatórios entre 0 e 1. O multiplicador mostrado na documentação garante que os números gerados na coluna B estejam entre 1 e 1.000. Para obter números inteiros, usamos o comando Formatar/Células... na barra de menus, escolhemos o Número e então 0 casas decimais. Assim, o número de dígitos não varia a cada cálculo; os números aleatórios contidos na coluna B são copiados e colados como valores na coluna C utilizando-se o comando Copiar/Colar Especial... contido na barra de menus. Na coluna C os números foram colocados em ordem crescente usando-se o comando Dados/Classificar... contido na barra de menus do Excel.

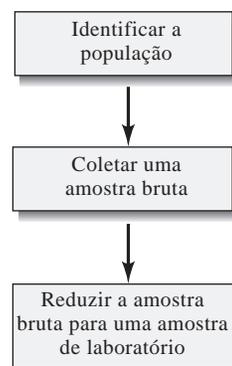


Figura 8-4 Etapas envolvidas na obtenção de uma amostra de laboratório. A amostra de laboratório consiste em alguns gramas até, no máximo, algumas centenas de gramas. Pode ser constituída de tão pouco quanto 1 parte em 10^7 ou 10^8 partes de todo o material.

A **amostragem** é o processo pelo qual uma amostra da população é reduzida em tamanho para uma quantidade de material homogêneo que pode ser convenientemente manuseado no laboratório e cuja composição seja representativa da população.

8B-2 Incertezas na Amostragem

No Capítulo 5 concluímos que tanto os erros sistemáticos quanto os erros aleatórios, contidos em dados analíticos, podem ser devido a causas instrumentais, do método e pessoais. A maioria dos erros sistemáticos pode ser eliminada de forma cuidadosa por meio da calibração e pelo uso apropriado de padrões, de controles e de materiais de referência. Os erros aleatórios, que estão representados na precisão dos dados, geralmente podem ser mantidos em níveis aceitáveis por intermédio do controle rigoroso das variáveis que influenciam as medidas. Os erros devido a amostragens inválidas são únicos no sentido de que não são controláveis pelo uso de brancos e padrões ou pelo controle rigoroso das variáveis experimentais. Por essa razão, os erros de amostragem são ordinariamente tratados separadamente das outras incertezas associadas a uma análise.

Para as incertezas aleatórias e independentes, o desvio padrão global s_g para uma medida analítica está relacionado com o desvio padrão do processo de amostragem s_a e com o desvio padrão do método s_m pela relação

$$s_g^2 = s_a^2 + s_m^2 \quad (8-1)$$

Em muitos casos a variância do método será conhecida a partir de réplicas de medidas realizadas em uma única amostra de laboratório. Destas circunstâncias, s_a pode ser calculado a partir de medidas de s_g para uma série de amostras de laboratório, cada uma delas obtida de várias amostras brutas. Uma análise de variância (ver Seção 7C) pode revelar se as variações entre as amostras (variâncias da amostragem mais medidas) são significativamente maiores que as variações nas amostras (variâncias das medidas).

Youden mostrou que, uma vez que a incerteza da medida tenha sido reduzida a um terço ou menos da incerteza da amostragem (isto é, $s_m < s_a/3$), melhorias adicionais na incerteza associada à medida são in-

▶ Quando $s_m < s_a/3$, não há razão para melhorar a precisão da medida. A Equação 8-1 mostra que s_g é predominantemente determinado pela incerteza da amostragem sob essas condições.

frutíferas.² Como conseqüência, se a incerteza da amostragem for muito elevada e não puder ser melhorada, muitas vezes é interessante mudar para um método de análise menos preciso, porém mais rápido, assim mais amostras podem ser analisadas em um dado intervalo de tempo. Uma vez que o desvio padrão em relação à média é menor, por um fator de \sqrt{N} , a aquisição de mais amostras pode melhorar a precisão.

▶ A amostra bruta é a coleção de unidades individuais de amostragem. Precisa ser representativa do todo em composição e na distribuição do tamanho das partículas.

8B-3 A Amostra Bruta

Idealmente, a amostra bruta é uma réplica em miniatura da massa inteira do material a ser analisado. Deve corresponder ao todo do material em sua composição química e, se composto por partículas, na distribuição do tamanho das partículas.

Dimensão da Amostra Bruta

Do ponto de vista da conveniência e da economia, é desejável que a amostra bruta pese não mais que absolutamente o necessário. Basicamente, o peso da amostra bruta é determinado (1) pela incerteza que pode ser tolerada entre a composição da amostra bruta e a do todo, (2) pelo grau de heterogeneidade do todo e (3) pelo nível do tamanho de partícula no qual a heterogeneidade se inicia.³

O último ponto necessita ser detalhado. Uma solução homogênea bem misturada de um gás ou líquido é heterogênea apenas em uma escala molecular e os pesos das moléculas governam o peso mínimo da amostra bruta. Um sólido particulado, como um minério ou um solo, representa uma situação oposta.

² W. J. Youden, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1981, v. 50, p. 1007.

³ Para leitura de um artigo sobre peso em função do tamanho de partícula, ver G. H. Fricke, P. G. Mischler, F. P. Staffieri e C. L. Housmyer, *Anal. Chem.*, 1987, n. 59, p. 1213.

Nesses materiais, os pedaços individuais do sólido diferem uns dos outros em composição. Aqui, a heterogeneidade desenvolve-se em partículas que podem ter dimensões da ordem de um centímetro ou mais, e que podem pesar várias gramas. Entre esses extremos situam-se os materiais coloidais e os metais solidificados. Nos primeiros, a heterogeneidade é inicialmente encontrada na faixa de 10^{-5} cm ou menos. Em uma liga, a heterogeneidade ocorre primeiramente nos grãos dos cristais.

Para obter uma amostra bruta verdadeiramente representativa, um certo número N de partículas precisa ser tomado. A magnitude desse número depende da incerteza que pode ser tolerada e da heterogeneidade do material. O número pode variar de algumas poucas partículas até 10^{12} partículas. A necessidade de um grande número de partículas não é de grande preocupação para gases e líquidos homogêneos porque a heterogeneidade entre as partículas ocorre em um primeiro momento no nível molecular. Assim, mesmo uma pequena massa da amostra deverá conter mais que o número de partículas requerido. As partículas individuais de um sólido particulado podem pesar um grama ou mais, contudo, podem levar, algumas vezes, a amostras brutas que pesam várias toneladas. A amostragem de tais materiais é, no mínimo, um procedimento oneroso e que consome bastante tempo. Para minimizar custos é importante determinar o menor peso do material necessário para gerar a informação desejada.

As leis da probabilidade governam a composição de uma amostra bruta removida aleatoriamente de um material como um todo. Em função disso, é possível prever quanto uma fração selecionada de um todo é similar a esse todo. Podemos tomar um caso ideal de uma mistura de dois componentes como um primeiro exemplo. Uma mistura farmacêutica contém apenas dois tipos de partículas; partículas do tipo A, contendo o ingrediente ativo, e partículas do tipo B, com apenas um material excipiente inativo. Todas as partículas são do mesmo tamanho. Desejamos coletar uma amostra bruta que permitirá determinarmos a porcentagem de partículas contendo o ingrediente ativo no material como um todo.

Consideremos que a probabilidade de retirar aleatoriamente as partículas do tipo A seja p e de retirar aleatoriamente partículas do tipo B seja $(1 - p)$. Se N partículas da mistura forem retiradas, o valor mais provável para o número de partículas do tipo A é pN , enquanto o número mais provável de partículas do tipo B é $(1 - p)N$. Para essas populações binárias, a equação de Bernoulli⁴ pode ser utilizada para calcular o desvio padrão do número de partículas do tipo A retiradas, σ_A .

$$\sigma_A = \sqrt{Np(1 - p)} \quad (8-2)$$

O desvio padrão relativo σ_r ⁵ de retirar partículas do tipo A é σ_A/Np

$$\sigma_r = \frac{\sigma_A}{Np} = \sqrt{\frac{1 - p}{Np}} \quad (8-3)$$

A partir da Equação 8-3 podemos obter o número de partículas necessário para alcançar um determinado desvio padrão, como mostrado na Equação 8-4.

$$N = \frac{1 - p}{p\sigma_r^2} \quad (8-4)$$

◀ O número de partículas necessário para compor uma amostra bruta varia entre algumas poucas partículas e 10^{12} partículas.

◀ Usamos o símbolo σ_r para indicar o desvio padrão relativo de acordo com as recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac)⁵. Você deve ter em mente que σ_r é uma razão.

⁴ A. A. Benedetti-Pichler, in *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl, Ed., v. 3, Nova York: Academic Press, 1956, p. 183-194; A. A. Benedetti-Pichler, *Essentials of Quantitative Analysis*, Capítulo 19, Nova York: Ronald Press, 1956.

⁵ Compendium of Analytical Nomenclature: Definitive Rules, 1997, International Union of Pure and Applied Chemistry, preparado por J. Inczedy, T. Lengyel; A. M. Ure, Malden, MA: Blackwell Science, 1998, p. 2-8.

Portanto, se por exemplo 80% das partículas são do tipo A ($p = 0,8$) e o desvio padrão relativo é 1% ($\sigma_r = 0,01$), o número de partículas que perfazem a amostra bruta deve ser

$$N = \frac{1 - 0,8}{0,8(0,01)^2} = 2.500$$

Portanto, uma amostra aleatória contendo 2.500 partículas deve ser coletada. Um desvio padrão relativo de 0,1% necessitaria 250 mil partículas. Certamente, um número de partículas tão grande deve ser determinado por pesagem e não por contagem.

Tornemos o problema mais realístico e consideremos que ambos os componentes presentes na mistura contenham o ingrediente ativo (analito), mas em diferentes porcentagens. As partículas do tipo A contêm uma porcentagem mais alta do analito, P_A , e as partículas do tipo B, uma menor quantidade, P_B . Além disso, a densidade média d das partículas difere das densidades d_A e d_B desses componentes. Estamos interessados em decidir o número de partículas e, portanto, o peso que precisamos atribuir a uma amostra com a porcentagem média global do ingrediente ativo P , com um desvio padrão relativo da amostragem de σ_r . A Equação 8-5 pode ser estendida para incluir estas condições:

$$N = p(1 - p) \left(\frac{d_A d_B}{d^2} \right)^2 \left(\frac{P_A - P_B}{\sigma_r P} \right)^2 \quad (8-5)$$

A partir dessa equação, vemos que as demandas de precisão são onerosas, em termos da dimensão requerida da amostra, por causa da relação quadrada inversa entre o desvio padrão permitido e o número de partículas tomadas.

Podemos ver também que um grande número de partículas precisa ser tomado à medida que a porcentagem média P do ingrediente ativo se torna menor.

O grau de heterogeneidade, medido por $P_A - P_B$, tem uma grande influência no número de partículas necessário uma vez que N aumenta com o quadrado da diferença da composição dos dois componentes da mistura.

Podemos rearranjar a Equação 8-5 para calcular o desvio padrão relativo da amostragem, σ_r .

$$\sigma_r = \frac{|P_A - P_B|}{P} \times \frac{d_A d_B}{d^2} \sqrt{\frac{p(1 - p)}{N}} \quad (8-6)$$

Se considerarmos que a massa m da amostra seja proporcional ao número de partículas e que as outras quantidades na Equação 8-6 sejam constantes, o produto de m e σ_r deve ser uma constante. Essa constante K_a é chamada constante de amostragem de Ingamells.⁶ Portanto,

$$K_a = m \times (\sigma_r \times 100\%)^2 \quad (8-7)$$

em que o fator de 100% converte σ_r para o desvio padrão relativo em termos percentuais. Além disso, quando $\sigma_r = 0,01$, $\sigma_r \times 100\% = 1\%$ e K_a é igual a m . Por conseguinte, podemos interpretar a constante de amostragem K_a como a massa mínima de amostra necessária para reduzir a incerteza associada à amostragem a 1%.

⁶ C. O. Ingamells e P. Switzer, *Talanta*, 1973, v. 20, p. 547-568.

O problema de se decidir sobre o peso da amostra bruta para uma substância sólida é normalmente ainda mais difícil do que esse exemplo, porque a maioria dos materiais não apenas contém mais que um componente, mas também apresenta uma faixa de tamanhos de partículas. Na maioria dos casos, o primeiro destes problemas pode ser solucionado dividindo-se a amostra em sistemas imaginários de dois componentes. Assim, com uma mistura real de substâncias, um componente selecionado pode ser todas as várias partículas contendo o analito e o outro pode ser todos os componentes residuais que contêm pouco ou nenhum analito. Após serem definidas as densidades médias e os percentuais do analito para cada parte, o sistema é tratado como se tivesse apenas dois componentes.

◀ Para simplificar o problema de definir o peso de uma amostra bruta de uma mistura com vários componentes, considere que a amostra seja uma mistura hipotética que contenha dois componentes.

O problema do tamanho de partícula variável pode ser manejado calculando-se o número de partículas que seria necessário se a amostra consistisse em partículas de um único tamanho. Então, o peso da amostra bruta seria determinado levando-se em consideração a distribuição do tamanho das partículas. Uma estratégia consiste em calcular o peso necessário considerando-se que todas as partículas sejam do tamanho da maior delas. Contudo, esse procedimento não é muito eficiente, e para isso geralmente requer-se a retirada de um maior peso de material que o necessário. Benedetti-Pichler fornece métodos alternativos para calcular o peso de uma amostra bruta a ser utilizado.⁷

Uma conclusão interessante a partir da Equação 8-5 é que o número de partículas contido em uma amostra bruta é independente do tamanho das partículas. O peso da amostra, certamente, aumenta diretamente com o volume (ou com o cubo do diâmetro da partícula), então a redução no tamanho da partícula de um dado material tem um grande efeito sobre o peso necessário da amostra bruta.

Claramente, uma grande quantidade de informações sobre uma substância precisa ser conhecida para se fazer uso da Equação 8-5. Felizmente, podem ser feitas estimativas razoáveis dos vários parâmetros da equação. Essas estimativas podem ser baseadas na análise qualitativa de uma substância, inspeção visual e informações da literatura sobre substâncias de origem similar. As medidas grosseiras das densidades de vários componentes também podem ser necessárias.

EXEMPLO 8-1

Um material de recheio de colunas cromatográficas consiste em uma mistura de dois tipos de componentes. Considere que a partícula média do material que está sendo amostrado seja aproximadamente esférica, com um raio de 0,5 mm. Grosseiramente, 20% das partículas parecem ser de cor rosa e são conhecidas por terem cerca de 30% de seu peso formado por uma fase estacionária polimérica ligada (o analito). As partículas rosas têm uma densidade de 0,48 g/cm³. As partículas remanescentes possuem uma densidade de cerca de 0,24 g/cm³ e contêm pouco ou nenhuma fase estacionária polimérica. Que massa do material deve conter a amostra bruta se a incerteza da amostragem deve ser mantida abaixo de 0,5%, em termos relativos?

Primeiro calculamos os valores médios para a densidade e para a porcentagem do polímero:

$$d = 0,20 \times 0,48 + 0,80 \times 0,24 = 0,288 \text{ g/cm}^3$$

$$P = \frac{(0,20 \times 0,48 \times 0,30) \text{ g polímero/cm}^3}{0,288 \text{ g amostra/cm}^3} \times 100\% = 0,10\%$$

(continua)

⁷ A. A. Benedetti-Pichler in *Physical Methods in Chemical Analysis*, W. G. Berl (ed.), v. 3, 1. Nova York: Academic Press, 1956, p. 192.

Substituindo-se então na Equação 8-5 temos

$$N = 0,20(1 - 0,20) \left[\frac{0,48 \times 0,24}{(0,288)^2} \right]^2 \left(\frac{30 - 0}{0,005 \times 10,0} \right)^2$$

$$= 1,11 \times 10^5 \text{ partículas necessárias}$$

$$\text{peso da amostra} = 1,11 \times 10^5 \text{ partículas} \times \frac{4}{3} \pi (0,05)^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{partícula}} \times \frac{0,288 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

$$= 5,3 \text{ g}$$

Amostragem de Soluções Homogêneas de Líquidos e Gases

Para soluções de líquidos ou gases, a amostra bruta pode ser relativamente pequena, uma vez que ordinariamente a não homogeneidade ocorre em nível molecular, e mesmo pequenos volumes de amostra vão conter mais partículas que o número calculado a partir da Equação 8-5. Quando possível, o líquido ou gás a ser analisado deve ser agitado imediatamente antes da amostragem para assegurar que a amostra bruta seja

► Soluções bem misturadas de líquidos e gases requerem apenas uma amostra muito pequena porque são homogêneas até seu nível molecular.

homogênea. Com grandes volumes de soluções, essa mistura pode ser impossível; então é melhor amostrar várias porções do recipiente com um “coletor de amostras”, um frasco que pode ser aberto e preenchido em qualquer local desejado da solução. Esse tipo de amostragem é importante, por exemplo, na determinação de constituintes de líquidos expostos à atmosfera. Assim, o conteúdo em oxigênio da água do lago pode variar por um fator de 1.000 vezes ou mais em uma diferença de profundidade de poucos metros.

Com o advento de sensores portáteis, em anos recentes, tem-se tornado comum levar o laboratório à amostra em vez de levar a amostra para o laboratório. A maioria dos sensores, entretanto, mede apenas concentrações locais e não determina a média ou é sensível a concentrações remotas.

No controle de processo e outras aplicações, as amostras de líquidos são coletadas das correntes em fluxo. É necessário ter cuidado para que a amostra coletada represente uma fração constante do fluxo total e que todas as porções da corrente sejam amostradas.

Os gases podem ser amostrados por vários métodos. Em alguns casos, um saco de amostragem é simplesmente aberto e preenchido com o gás; em outros, os gases podem ser absorvidos em um líquido ou adsorvidos na superfície de um sólido.

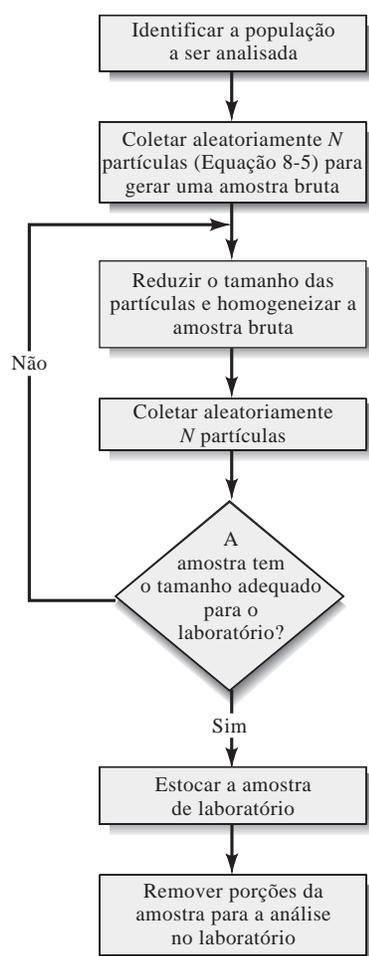


Figura 8-6 Etapas envolvidas na amostragem de um sólido particulado.

Amostragem de Sólidos Particulados

Muitas vezes é difícil obter uma amostra aleatória a partir de um material particulado. A amostragem aleatória pode ser mais bem realizada enquanto o material está sendo transferido. Os dispositivos mecânicos têm sido desenvolvidos especialmente para o manuseio de muitos tipos de materiais particulados. Os detalhes sobre a amostragem desses materiais estão além do escopo deste livro.

Amostragem de Metais e Ligas

As amostras de metais e ligas são obtidas por meio de limalhas, moagem ou perfuração. Em geral, não é seguro considerar que pedaços de um metal removido da superfície sejam representativos do todo, então os

materiais sólidos do interior também precisam ser amostrados. No caso de alguns materiais, uma amostra representativa pode ser obtida serrando-se o material em intervalos aleatórios e coletando o pó residual como amostra. Alternativamente, o material pode ser perfurado, novamente a distâncias espaçadas aleatoriamente, com o material removido pela perfuração sendo coletado como amostra; a broca deve perfurar totalmente o bloco ou metade da espessura em cada um dos lados opostos. O material pode ser quebrado e misturado ou ainda fundido conjuntamente em um cadinho especial feito de grafite. Muitas vezes pode-se obter uma amostra granular vertendo-se o fundido em água destilada.

8B-4 Preparação de uma Amostra de Laboratório

Para os sólidos não homogêneos, a amostra bruta pode ser pesada na faixa de centenas de gramas até quilogramas, ou mais; portanto, torna-se necessária a redução da amostra bruta para uma amostra de laboratório finamente moída e homogênea, pesando no máximo algumas centenas de gramas. Como apresentado na Figura 8-6, esse processo envolve um ciclo de operações que inclui esmagar e moer, peneirar, misturar e dividir a amostra (normalmente em metades) para reduzir seu peso.

Durante cada divisão, retém-se o peso da amostra que contém o número de partículas determinado a partir da Equação 8-5.

◀ A amostra de laboratório deveria ter o mesmo número de partículas que a amostra bruta.

EXEMPLO 8-2

Um vagão de minério de chumbo contendo galena ($\approx 70\%$ de Pb) e outras partículas com pouco ou nenhum chumbo está para ser amostrado. A partir das densidades (galena = $7,6 \text{ g/cm}^3$, outras partículas = $3,5 \text{ g/cm}^3$, densidade média = $3,7 \text{ g/cm}^3$) e da porcentagem aproximada do chumbo, a Equação 8-5 indica que $8,45 \times 10^5$ partículas são necessárias para manter o erro relativo da amostragem menor que $0,5\%$. As partículas parecem ser esféricas com um raio de 5 mm . Um cálculo do peso requerido, similar àquele da Equação 8-1, indica que a amostra bruta pesa cerca de $1,6 \times 10^6 \text{ g}$ ($1,6$ toneladas). Queremos reduzir essa amostra bruta para uma amostra de laboratório que pese cerca de 100 g . Como isso pode ser feito?

A amostra de laboratório contém o mesmo número de partículas que a amostra bruta, ou $8,45 \times 10^5$. Para cada partícula,

$$\text{peso médio da partícula} = \frac{100 \text{ g}}{8,45 \times 10^5 \text{ partículas}} = 1,18 \times 10^{-4} \text{ g/partículas}$$

O peso médio de uma partícula está relacionado com seu raio por meio da equação

$$\text{peso médio da partícula} = \frac{4}{3} \pi [r(\text{cm})]^3 \times \frac{3,7 \text{ g}}{\text{cm}^3}$$

Se igualarmos estas duas relações e resolvermos em relação a r , teremos

$$r = \left(1,18 \times 10^{-4} \text{ g} \times \frac{3}{4\pi} \times \frac{\text{cm}^3}{3,7 \text{ g}} \right)^{1/3} = 1,97 \times 10^{-2} \text{ cm, ou } 0,2 \text{ mm}$$

Portanto, a amostra deve ser repetidamente moída, misturada e dividida até que as partículas tenham cerca de $0,2 \text{ mm}$ de diâmetro.

As informações adicionais sobre os detalhes na preparação de amostras de laboratório podem ser encontradas no Capítulo 35 e na literatura.⁸

⁸ *Standard Methods of Chemical Analysis*, F. J. Welcher (ed.), v. 2, Parte A. Princeton, NJ: Van Nostrand, 1963, p. 21-55. Uma extensa bibliografia com informações específicas sobre a amostragem tem sido compilada por C. A. Bicking, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff e P. J. Elving (eds.), 2. ed., v. 1. Nova York: Wiley, 1978, p. 299.

8B-5 Número de Amostras de Laboratório

Uma vez que a amostra de laboratório esteja preparada, a questão que permanece é quantas amostras devem ser tomadas para a análise. Se tivermos reduzido a incerteza da medida de forma que ela seja menor que um terço da incerteza da amostragem, a última vai limitar a precisão da análise. Certamente, o número depende do intervalo de confiança que desejamos utilizar para descrever o valor médio e o desvio padrão do método. Se o desvio padrão da amostragem σ_a for conhecido a partir da experiência prévia, podemos usar os valores de z contidos na tabelas (ver Seção 7A-1).

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} + \frac{z\sigma_a}{\sqrt{N}}$$

Mais freqüentemente, usamos uma estimativa de σ_a e assim precisamos usar as tabelas contendo valores de t (ver Seção 7A-2).

$$\text{IC para } \mu = \bar{x} + \frac{t s_a}{\sqrt{N}}$$

O último termo dessa equação representa a incerteza absoluta que podemos tolerar a um nível de confiança específico. Se dividirmos esse termo pelo valor médio, \bar{x} , podemos calcular a incerteza relativa σ_r que é tolerada em um dado intervalo de confiança.

$$\sigma_r = \frac{t s_a}{\bar{x} \sqrt{N}} \quad (8-8)$$

Se resolvermos a Equação 8-8 para o número de amostras N , obtemos

$$N = \frac{t^2 s_a^2}{\bar{x}^2 \sigma_r^2} \quad (8-9)$$

De fato, o emprego de t em vez de z na Equação 8-9 leva a uma complicação, uma vez que o próprio t depende de N . Geralmente, contudo, podemos resolver a equação por iteração, como mostrado no Exemplo 8-3, e obter o número desejado de amostras.

EXEMPLO 8-3

A determinação de cobre em uma amostra de água do mar fornece um valor médio de 77,81 $\mu\text{g/L}$ e um desvio padrão s_a de 1,74 $\mu\text{g/L}$. (*Observação:* Aqui os algarismos significativos foram mantidos porque esses resultados serão utilizados mais tarde em um cálculo.) Quantas amostras precisam ser analisadas para se obter um desvio padrão relativo de 1,7% no resultado, a um nível de confiança de 95%?

Começamos considerando um número infinito de amostras que fornece um valor de t de 1,96 em um nível de confiança de 95%. Dado que $\sigma_r = 0,017$, $s_a = 1,74$ e $\bar{x} = 77,81$, a Equação 8-9 gera

$$N = \frac{(1,96)^2 \times (1,74)^2}{(0,017)^2 \times (77,81)^2} = 6,65$$

Se arredondarmos esse resultado para sete amostras, encontramos o valor de t de 2,45 para 6 graus de liberdade. Então, um segundo valor de N pode ser calculado usando esse valor de t , que dá $N = 10,38$. Se utilizarmos 9 graus de liberdade e $t = 2,26$, o próximo valor é $N = 8,84$. A interação converge com um valor de N de aproximadamente 9. Observe que poderia ser uma boa estratégia reduzir a incerteza da amostragem; assim, menos amostras seriam necessárias.

8B-6 Manuseio Automático de Amostras

Uma vez que a amostragem tenha sido completada e que o número de amostras e réplicas tenha sido escolhido, inicia-se o processamento da amostra (lembre-se da Figura 1-2). Devido à sua confiabilidade e aos baixos custos envolvidos, muitos laboratórios estão empregando métodos automáticos de manuseio de amostras. Em alguns casos, o manuseio automático de amostras é utilizado apenas para algumas operações específicas, como dissolução de amostras e remoção de interferências; em outros, todas as etapas remanescentes no procedimento analítico são automatizadas. Dois métodos diferentes de manuseio automático são descritos aqui: o manuseio baseado em uma abordagem em **batelada**, ou **discreto**, e aquele com base em uma abordagem que emprega **fluxo contínuo**.

◀ O manuseio automático de amostras pode permitir maior velocidade analítica (mais análises por unidade de tempo), maior confiabilidade e menores custos que o manuseio manual de amostras.

Métodos Discretos

Os sistemas que processam amostras de uma maneira discreta muitas vezes imitam as operações que seriam realizadas manualmente. Os robôs de laboratório são empregados para processar amostras quando pode ser perigoso para o homem estar envolvido ou quando um grande número de etapas de rotina é necessário. Pequenos robôs de laboratório têm sido comercializados desde a metade da década de 1980.⁹ O sistema robótico é controlado por um computador que foi programado pelo usuário. Robôs de laboratório podem ser usados para diluir, filtrar, separar, moer, centrifugar, homogeneizar, extrair e tratar amostras com reagentes. Eles também podem ser programados para aquecer e agitar amostras, dispensar volumes medidos de líquidos, injetar amostras em colunas cromatográficas, pesar amostras e transportá-las para a medida em instrumentos apropriados.

Alguns processadores discretos de amostras automatizam apenas a etapa de medida de todo o procedimento ou poucas etapas químicas e a etapa de medida. Um tipo, baseado no uso da força centrífuga, mistura amostras e reagentes e os transfere para um instrumento fotométrico, para a realização da medida. Outro tipo, com base em uma tecnologia que usa multicamadas de filmes, desenvolve uma série de reações químicas ou processos físicos de uma forma seqüencial.¹⁰

Métodos em Fluxo Contínuo

Nos métodos em fluxo contínuo, a amostra é inserida em um fluido transportador, no qual inúmeras operações podem ser desenvolvidas antes que ela seja enviada para o detector em fluxo. Assim sendo, esses sistemas funcionam como analisadores automáticos que podem realizar não apenas operações de processamento da amostra, mas também a etapa final de medida. Operações de processamento de amostras, tais como adição de reagentes, diluição, incubação, mistura, diálise, extração, e muitas outras, podem ser implementadas entre o ponto de introdução da amostra e a detecção. Existem dois tipos diferentes de sistemas em fluxo contínuo: analisadores em fluxo segmentado e analisadores por injeção em fluxo.

◀ Os dois tipos de analisadores em fluxo contínuo são o analisador em fluxo segmentado e o analisador por injeção em fluxo.

A **dispersão** é um alargamento de banda ou um fenômeno de mistura que é o resultado do acoplamento do escoamento do fluido com a difusão molecular. A **difusão** é o transporte de massa decorrente de um gradiente de concentração.

O analisador em fluxo segmentado divide a amostra em segmentos discretos separados por bolhas de gás, e pode ser visto na Figura 8-7a. Como apresentado na Figura 8-7b, as bolhas geram barreiras para prevenir que a amostra se espalhe ao longo do tubo, como resultado do processo de dispersão. Portanto, as bolhas confinam a amostra e minimizam a contaminação entre diferentes amostras. Elas também aumentam a mistura entre as amostras e os reagentes. Os perfis de concentração do

⁹ Para uma descrição de robôs de laboratório, ver G. J. Kost, (ed.), *Handbook of Clinical Automation, Robotics and Optimization*. Nova York: Wiley, 1996; J. R. Strimatis e G. L. Hawk, *Advances in Laboratory Automation-Robotics*. Hopkinton, MA: Zymark Corp, 1998; V., Berry, *Anal. Chem.*, 1990, n. 62, p. 337A; J. R. Strimatis, *J. Chem. Educ.*, 1989, v. 66, p. A8; 1990, v. 67, p. A20; W. J. Hurst e J. W. Mortimer, *Laboratory Robotics*. Nova York: VCH Publishers, 1987.

¹⁰ Para uma discussão mais extensiva de analisadores automáticos baseados em multicamadas de filmes, ver D. A. Skoog, F. J. Holler e T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5. ed. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998, p. 845-849.

analito são exibidos na Figura 8-7c. As amostras são introduzidas no amostrador como pequenas zonas de composição uniforme (plugues, à esquerda). Um alargamento devido à dispersão ocorre até o momento em que a amostra alcança o detector. Além disso, os sinais mostrados à direita da figura são usados tipicamente para obter informações quantitativas sobre o analito. As amostras podem ser analisadas a uma velocidade de 30 a 120 por hora.

O sistema denominado análise por injeção em fluxo (do inglês *Flow Injection Analysis* — FIA) é um desenvolvimento mais recente.¹¹ Nesse processo, as amostras são injetadas a partir de uma alça de injeção em um fluido transportador contendo um ou mais reagentes, como mostrado na Figura 8-8a. A amostra dispersa-se de uma forma controlada antes de alcançar o detector, como ilustrado na Figura 8-8b. A injeção da amostra em uma corrente de reagente gera o tipo de resposta descrito à direita da figura. Nos sistemas FIA de zonas coalescentes, ambos, a amostra e o reagente, são injetados em fluxos transportadores e misturados em um misturador em forma de T (te). Tanto nos sistemas FIA normal quanto no de zonas coalescentes, a dispersão da amostra é controlada pela dimensão da amostra, a vazão do fluido transportador e o comprimento e o diâmetro do tubo. Também é possível parar o fluxo quando

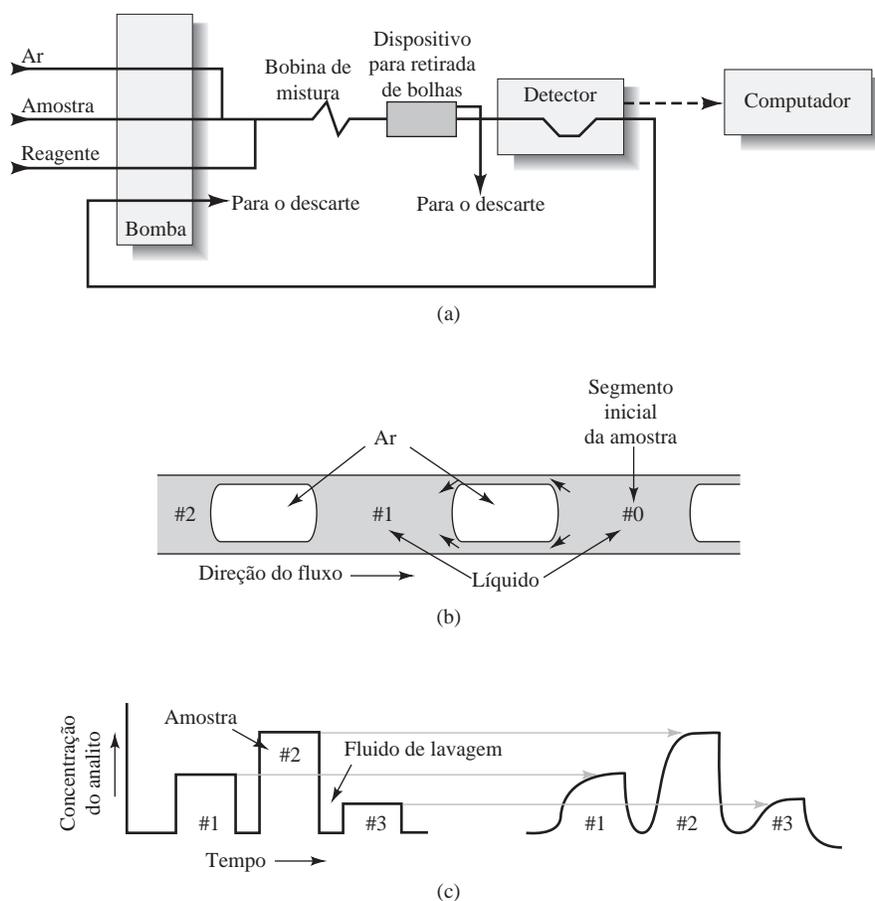


Figura 8-7 Analisador em fluxo contínuo segmentado. (a) As amostras são aspiradas a partir de frascos pelo amostrador e bombeadas para dentro do dispositivo, no qual são misturadas com um ou mais reagentes. O ar também é introduzido para segmentar as amostras com bolhas. Geralmente as bolhas são removidas por um dispositivo antes que o fluxo alcance o detector. A amostra segmentada é exibida mais detalhadamente em (b). As bolhas minimizam a dispersão da amostra, que pode causar alargamento das zonas e contaminação entre as diferentes amostras. Os perfis de concentração do analito no amostrador e no detector são apresentados em (c). Normalmente, a altura do pico da amostra está relacionada com a concentração do analito.

¹¹ Para mais informações sobre FIA ver J. Ruzicka e E. H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2. ed. Nova York: Wiley, 1988; M., Valcarcel e D. M. Luque de Castro, *Flow Injection Analysis: Principles and Applications*. Chichester, Inglaterra: Ellis Horwood, 1987; B. Karlberg e G. E. Pacey, *Flow Injection Analysis: A Practical Guide*. Nova York: Elsevier, 1989; J. P. Smith e V. Hinson-Smith, *Anal. Chem.*, 2002, n. 74, p. 385A.

a amostra alcança o detector, para permitir que perfis de concentração em função do tempo sejam medidos em métodos cinéticos (ver Capítulo 29).

Os sistemas por injeção em fluxo também podem incorporar várias unidades de processamento de amostras, como módulos de extração com solventes, módulos de aquecimento e outros. Em sistemas FIA as amostras podem ser processadas a taxas que variam entre 60 e 300 por hora. Em trabalhos recentes, os sistemas FIA têm sido miniaturizados tanto para dimensão de capilares (diâmetro interno entre 20 e 100 μm) quanto para *microchips* (ver Destaque 8-1).¹² Esses analisadores em miniatura têm o potencial de permitir manipulações e medidas em amostras tão pequenas quanto células individuais e de minimizar a quantidade de reagentes consumida na análise.

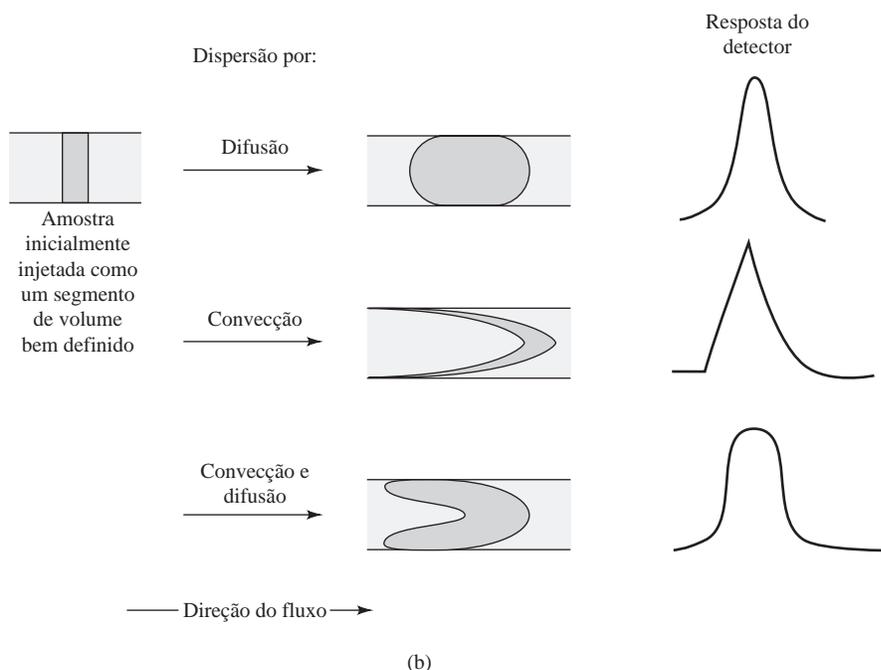
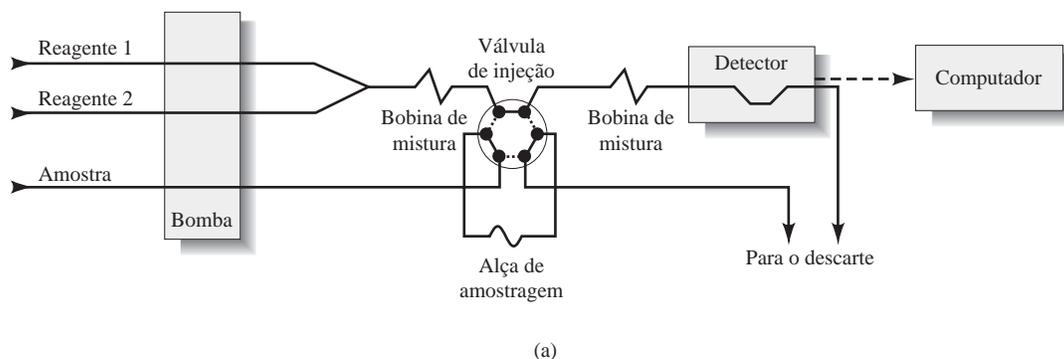


Figura 8-8 Analisador por injeção em fluxo. Em (a), a amostra é carregada a partir de um amostrador para uma alça de amostragem em uma válvula de amostragem. A válvula, mostrada na posição de carregamento da amostra, apresenta também uma segunda posição de injeção, identificada por linhas pontilhadas. Quando posicionada para injeção, a corrente líquida contendo o reagente flui através da alça de amostragem. A amostra e o reagente misturam-se e reagem na bobina de mistura antes de alcançar o detector. Nesse caso, a zona da amostra dispersa-se antes de atingir o detector. (b) O perfil de concentração resultante (resposta do detector) depende do grau de dispersão.

¹² Exemplos de sistemas FIA em miniatura podem ser encontrados em D. M. Spence e S. R. Crouch, *Anal. Chem.*, 1997, n. 69, p. 165; A. G. Hadd, D. E. Raymond, J. W. Halliwell, S. C. Jacobson e J. M. Ramsey, *Anal. Chem.*, 1997, n. 69, p. 3407.

DESTAQUE 8-1

Lab-on-a-Chip¹³

O conceito de ter um laboratório completo em um *chip* tem evoluído nos últimos anos. A miniaturização das operações de laboratório para a escala de um *chip* promete reduzir os custos analíticos pela diminuição do consumo de reagentes, pela automatização dos procedimentos e pelo aumento no número de análises que pode ser feito em um dia. Existem várias estratégias para implementar o conceito *lab-on-a-chip*. A de maior sucesso usa a mesma tecnologia da fotolitografia, desenvolvida para a preparação de circuitos eletrônicos integrados. Essa tecnologia é empregada para produzir as válvulas, sistemas de propulsão e câmaras de reação necessárias para realizar as análises químicas. O desenvolvimento de dispositivos microfluídicos é uma área de pesquisa ativa que envolve cientistas e engenheiros de laboratórios acadêmicos e industriais.¹⁴

Vários sistemas de propulsão de fluidos têm sido investigados, incluindo eletrosmose (ver Capítulo 33), bombas mecânicas microfabricadas e hidrogéis que imitam músculos humanos. Tanto as técnicas de injeção em fluxo, quanto os métodos de separação como a cromatografia líquida (ver Capítulo 32), eletroforese capilar e cromatografia capilar eletrocinética (ver Capítulo 33), têm sido implementados. A Figura 8D-1 mostra o esquema de uma microestrutura usada em FIA ou em FIA combinado com eletroforese. Esse tipo de sistema é chamado, muitas vezes, de sistema de análise química total miniaturizado, ou μ -TAS.

Os dispositivos *lab-on-a-chip* têm sido empregados em pesquisas para separar e detectar explosivos, seqüenciar DNA, determinar espécies de importância clínica e análise discriminatória para drogas. Esses dispositivos devem se tornar mais importantes com o amadurecimento da tecnologia.

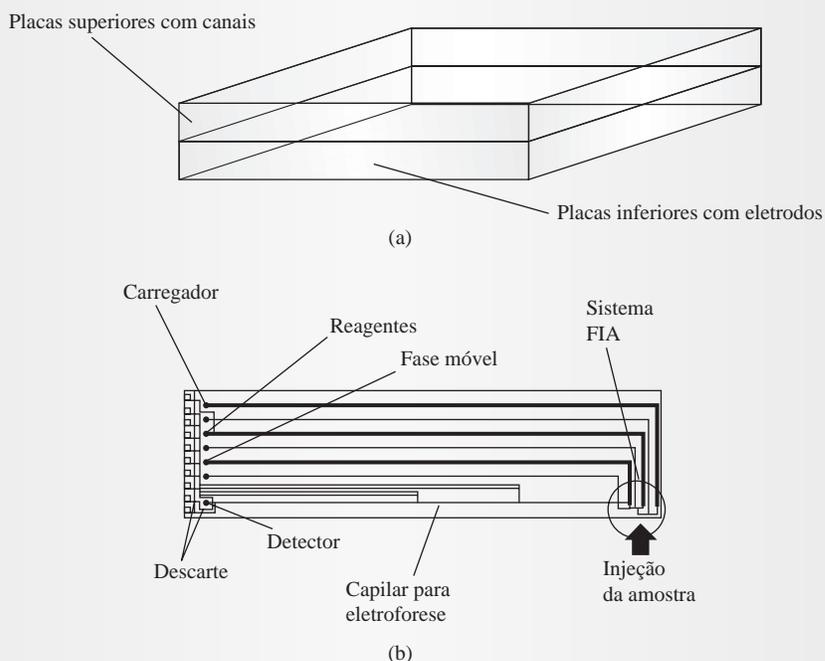


Figura 8D-1 Representação esquemática de uma microestrutura fabricada combinando FIA com uma separação capilar eletroforética. (a) Duas placas de vidro são usadas em uma estrutura na forma de um sanduíche. A placa superior contém a estrutura com canais (30 μm de largura por 10 μm de profundidade) e a placa inferior possui eletrodos que controlam o fluxo. (b) As amostras são injetadas, misturadas com os reagentes e carregadas para o detector. Uma separação eletroforética também pode ser realizada, se desejado. Os detectores têm sido de condutividade, eletroquímico e de fluorescência. (Modificado a partir de A. Manz, J. C. Fettinger, E. Verpoorte, H. Ludi, H. M. Widmer e D. J. Harrison, *Trends in Analytical Chemistry (TRAC)*, 1991, n. 10, p. 144, com a permissão de Elsevier Science.)

¹³ Para mais detalhes ver D. Figeys, *Anal. Chem.*, 2000, v. 72, p. 330A.

¹⁴ Ver N. A. Polson e M. A. Hayes, *Anal. Chem.*, 2001, v. 73, p. 313A.

8C | **PADRONIZAÇÃO E CALIBRAÇÃO**

Uma parte muito importante de todos os procedimentos analíticos é o processo de calibração e padronização. A **calibração** determina a relação entre a resposta analítica e a concentração do analito. Geralmente isso é realizado pelo uso de **padrões químicos**. No estudo de caso das mortes dos cervos do Destaque 1-1, a concentração de arsênio foi encontrada pela calibração da escala de absorbância de um espectrofotômetro com soluções com concentrações conhecidas de arsênio. Quase todos os métodos analíticos requerem algum tipo de calibração com padrões químicos. Os métodos gravimétricos (ver Capítulo 12) e alguns métodos coulométricos (ver Capítulo 22) estão entre os poucos métodos **absolutos** que não dependem da calibração com padrões químicos. Diversos tipos de procedimentos de calibração são descritos nesta seção.

8C-1 Comparação com Padrões

Dois tipos de métodos de comparação são descritos nesta seção: a técnica de comparação direta e o procedimento de titulação.

Comparação Direta

Alguns procedimentos analíticos comparam uma propriedade do analito (ou o produto de uma reação com o analito) com um padrão, de maneira que a propriedade que está sendo avaliada se iguale com aquela do padrão. Por exemplo, nos primeiros colorímetros, a cor produzida como resultado de uma reação química do analito era comparada com aquela produzida pela reação dos padrões. Se a concentração do padrão variava devido à diluição, era possível obter uma cor relativamente parecida. A concentração do analito era então igual à concentração do padrão após a diluição. Esse procedimento é chamado de **comparação de nulo ou método de igualização**.¹⁵

Em alguns instrumentos modernos uma variação desse procedimento é usada para determinar se a concentração do analito excede ou é menor que algum nível de referência. O Destaque 8-2 fornece um exemplo de como um **comparador** pode ser empregado para determinar se o nível de aflatoxina em uma amostra excede o nível que seria indicativo de uma situação tóxica. A concentração exata de aflatoxina não é necessária; apenas uma indicação de que o nível de referência tenha sido excedido é necessária. Alternativamente, uma comparação simples com vários padrões pode ser usada para indicar a concentração aproximada do analito.

DESTAQUE 8-2Um Método Comparativo para Aflatoxinas¹⁶

As aflatoxinas são potenciais carcinogênicos produzidos por certos fungos que podem ser encontrados no milho, amendoim e outros alimentos. Eles não têm cor, odor nem sabor. A natureza tóxica das aflatoxinas tornou-se evidente devido a uma grande “mortandade de perus” ocorrida na Inglaterra em 1960. Um método de detecção de

aflatoxinas consiste em um imunoensaio baseado em ligação competitiva. Esses ensaios serão discutidos posteriormente no Destaque 11-1.

Na análise, os anticorpos específicos para as aflatoxinas recobrem a base de um compartimento plástico ou cavidade microtituladora, em um arranjo.

(continua)

¹⁵ Ver, por exemplo, H. V. Malmstadt e J. D. Winefordner, *Anal. Chem. Acta*, 1960, v. 20, p. 283; L. Ramaley e C. G. Enke, *Anal. Chem.*, 1965, v. 37, p. 1073.

¹⁶ P. R. Kraus, A. P. Wade, S. R. Crouch, J. F. Holland e B. M. Miller, *Anal. Chem.*, 1988, v. 60, p. 1387.

A aflatoxina comporta-se como o antígeno. Durante a análise, uma reação enzimática leva à formação de um produto azul. À medida que a concentração de aflatoxina na amostra aumenta, a cor azul diminui de intensidade. O instrumento de medida da cor é o comparador de fibra óptica básico exibido na Figura 8D-2. O instrumento pode ser usado para comparar a intensidade da cor da amostra com aquela da solução de referência

para indicar se o nível de aflatoxina excede o nível limite. Em outro modo, uma série de padrões com concentrações crescentes pode ser colocada no compartimento da referência. A concentração de aflatoxina na amostra é aquela entre os dois padrões com concentrações ligeiramente mais altas e ligeiramente mais baixas que a do analito, como mostrado pelos indicadores verde e vermelho dos diodos emissores de luz (LEDs).

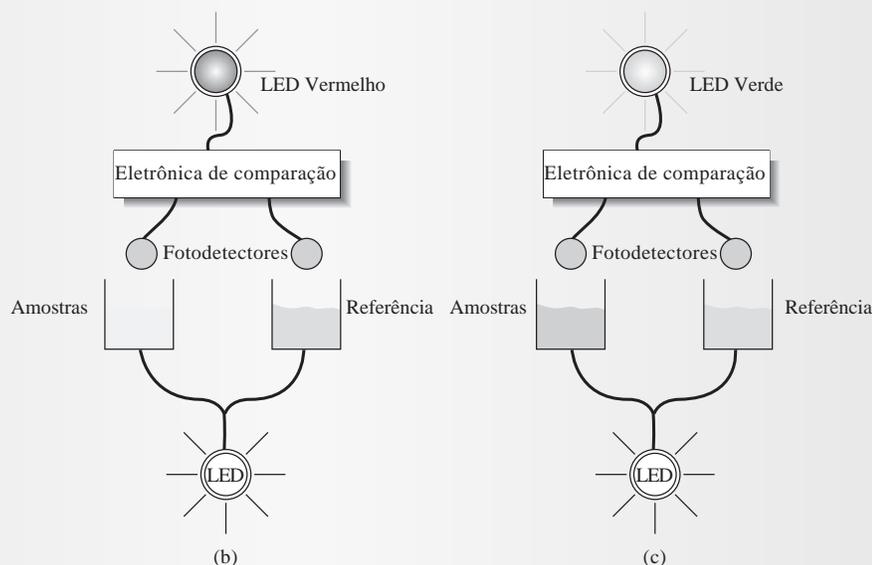
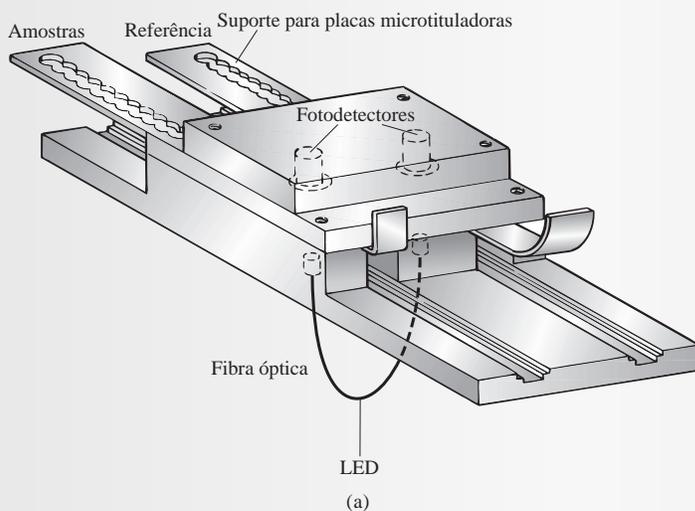
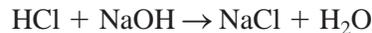


Figura 8D-2 Comparador óptico. (a) Uma fibra óptica que se divide em dois segmentos carrega a luz do diodo emissor de luz (LED) até as cavidades que contêm a amostra e a referência em um suporte para placa microtituladora. As amostras contendo quantidades desconhecidas do analito são colocadas no suporte de cavidades microtituladoras. Se a amostra contém mais aflatoxina que o padrão (b), a cavidade da amostra absorve menos luz que a do padrão a 650 nm. Um circuito eletrônico acende um LED vermelho para indicar uma quantidade perigosa de aflatoxina. Se a amostra tiver menos aflatoxina que o padrão (c), um LED verde se acende.

Titulações

As titulações estão entre os procedimentos analíticos mais exatos. Em uma titulação, o analito reage com um reagente padronizado (o titulante) em uma reação de estequiometria conhecida. Geralmente, a quantidade de titulante é variada até que a equivalência química seja alcançada, como indicado pela mudança de cor de um indicador químico ou pela mudança na resposta de um instrumento. A quantidade do reagente padronizado necessária para atingir a equivalência química pode ser relacionada com a quantidade de analito presente. Portanto, a titulação é um tipo de comparação química.

Por exemplo, na titulação do ácido forte HCl com a base forte NaOH, uma solução padronizada de NaOH é usada para determinar a quantidade de HCl existente. A reação é



A solução padronizada de NaOH é adicionada de uma bureta até que um indicador como a fenolftaleína mude de cor. Nesse ponto, chamado **ponto final**, o número de mols de NaOH adicionado é aproximadamente igual ao número de mols de HCl inicialmente presente.

O procedimento de titulação é bastante geral e pode ser empregado para uma variedade de determinações. Os capítulos 13 a 17 discutem o método de titulação com mais detalhes. As titulações ácido-base, de complexação e de precipitação são descritas.

8C-2 Calibração com Padrão Externo

Um **padrão externo** é preparado separadamente da amostra. Em contraste, um padrão interno é adicionado à própria amostra. Os padrões de arsênio utilizados para calibrar a escala de absorvância do espectrofotômetro no Destaque 1-1 foram padrões externos usados na determinação de arsênio. Padrões externos são utilizados para calibrar instrumentos e procedimentos quando não há efeitos de interferência de componentes da matriz na solução do analito. Uma série desses padrões externos contendo o analito em concentrações conhecidas é preparada. Idealmente, três ou mais dessas soluções são usadas no processo de calibração. Em algumas análises de rotina, entretanto, uma calibração com dois pontos pode ser considerada confiável.

A calibração é realizada obtendo-se o sinal de resposta (absorvância, altura do pico, área do pico) como uma função da concentração conhecida do analito. Uma curva de calibração é preparada colocando-se os dados em forma de gráfico ou ajustando-os por meio de uma equação matemática adequada, como a relação linear utilizada no método dos mínimos quadrados. A próxima etapa é a da previsão, na qual o sinal de resposta obtido para a amostra é usado para *prever* a concentração desconhecida do analito, c_d , a partir da curva de calibração ou pela equação de melhor ajuste. Então a concentração do analito na amostra original é calculada a partir de c_d pela aplicação dos fatores de diluição apropriados decorrentes das etapas de preparação da amostra.

O Método dos Mínimos Quadrados

Uma curva de calibração típica é mostrada na Figura 8-9 para a determinação de isoctano em uma amostra de hidrocarboneto. Aqui uma série de padrões de isoctano foi injetada em um cromatógrafo a gás e a área do pico do isoctano foi obtida como função da concentração. A ordenada é o eixo da variável dependente (área do pico), enquanto a abscissa é a variável independente (mol de isoctano, em porcentagem). Como é típico e normalmente desejável, o gráfico se aproxima de uma linha reta. Observe, contudo, que, devido aos erros indeterminados envolvidos no processo de medida, nem todos os dados caem exatamente na linha reta. Portanto, o analista precisa tentar traçar “a melhor” linha reta entre os pontos. A **análise de regressão** fornece um meio para a obtenção de forma objetiva dessa linha e também para especificar as incertezas associadas com o seu uso subsequente. Consideramos aqui apenas o **método dos mínimos quadrados** para dados bidimensionais.

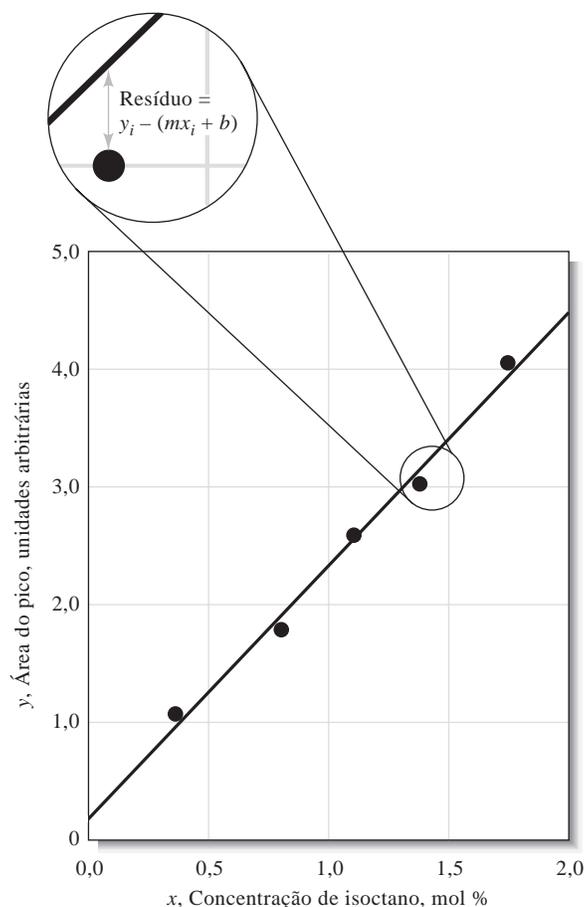


Figura 8-9 Curva de calibração para a determinação de isoctano em uma mistura de hidrocarbonetos.

Considerações sobre o Método dos Mínimos Quadrados Duas considerações são feitas no uso do método dos mínimos quadrados. A primeira é que existe uma relação verdadeiramente linear entre a resposta medida y e a concentração analítica do padrão x . A relação matemática que descreve essa consideração é denominada **modelo de regressão**, que pode ser representada como

$$y = mx + b$$

em que b é o intercepto (o valor de y quando x for zero) e m , a inclinação da linha (Figura 8-10). Também consideramos que qualquer desvio de pontos individuais da linha reta é decorrente de erros na *medida*. Isto

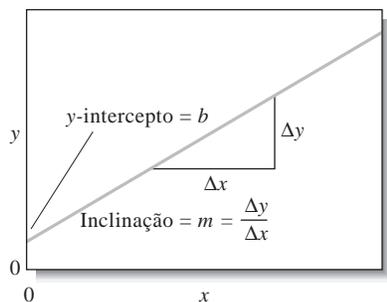


Figura 8-10 A inclinação e o intercepto de uma linha reta.

é, consideramos que não há erro nos valores de x dos pontos (concentrações). Ambas as considerações são apropriadas para muitos métodos analíticos, mas tenha em mente o seguinte, sempre que existe uma incerteza significativa nos dados contidos em x , a análise linear dos mínimos quadrados pode não fornecer a melhor linha reta. Nesse caso, uma **análise de correlação** mais complexa pode ser necessária. Além disso, a análise dos mínimos quadrados simples pode não ser apropriada quando as incertezas nos valores de y variam significativamente em relação a x . Dessa forma, pode ser necessário aplicar diferentes pesos aos fatores e realizar uma **análise de mínimos quadrados ponderada**.

Obtenção da Linha dos Mínimos Quadrados Como ilustrado na Figura 8-9, os desvios verticais de cada ponto da linha reta são chamados **resíduos**. A linha gerada pelo método dos mínimos quadrados é aquela que minimiza a soma dos quadrados dos resíduos para todos os pontos. Além de fornecer o melhor ajuste entre os pontos experimentais e a linha reta, o método fornece os desvios padrão para m e para b .

O método dos mínimos quadrados encontra a soma dos quadrados dos resíduos SS_{resid} e os minimiza de acordo com a técnica de cálculo de minimização.¹⁷ O valor de SS_{resid} é obtido de

$$SS_{\text{resid}} = \sum_{i=1}^N [y_i - (b + mx_i)]^2$$

em que N é o número de pontos utilizado. O cálculo da inclinação e do intercepto é simplificado quando três quantidades são definidas, SS_{xx} , SS_{yy} e SS_{xy} , da maneira como segue:

$$S_{xx} = \sum (x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (8-10)$$

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad (8-11)$$

$$S_{xy} = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \quad (8-12)$$

em que x_i e y_i são pares individuais de dados para x e y ; N é o número de pares; \bar{x} e \bar{y} referem-se aos valores médios para x e y ; isto é $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$ e $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{N}$.

Observe que S_{xx} e S_{yy} são a soma dos quadrados dos desvios em relação à média para valores individuais de x e y . As expressões apresentadas à extrema direita nas Equações 8-10 a 8-12 são mais convenientes quando uma calculadora sem uma função embutida de regressão está sendo usada.

Seis quantidades úteis podem ser derivadas a partir de S_{xx} , S_{yy} e S_{xy} , como segue:

1. A inclinação da reta, m :

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (8-13)$$

2. O intercepto, b :

$$b = \bar{y} - m\bar{x} \quad (8-14)$$

3. O desvio padrão da regressão, s_r :

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \quad (8-15)$$

◀ A análise linear dos mínimos quadrados fornece a você a equação para a melhor linha reta entre o conjunto de pontos x e y , quando os dados de x apresentam uma incerteza desprezível.

◀ As equações para S_{xx} e S_{yy} são os numeradores nas equações para a variância em x e para a variância em y . Da mesma forma, S_{xy} é o numerador na co-variância de x e y .

¹⁷ O procedimento envolve a diferenciação de SS_{resid} em relação ao primeiro m e então b igualando as derivadas a zero. Isso gera duas equações, chamadas equações normais, nos dois m e b desconhecidos. Então as equações são resolvidas para fornecer a melhor estimativa dos mínimos quadrados para estes parâmetros.

4. O desvio padrão da inclinação, s_m :

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} \quad (8-16)$$

5. O desvio padrão do intercepto, s_b :

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = s_r \sqrt{\frac{1}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}} \quad (8-17)$$

6. O desvio padrão dos resultados obtidos a partir da curva de calibração, s_c :

$$s_c = \frac{s_r}{m} \sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{N} + \frac{(\bar{y}_c - \bar{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \quad (8-18)$$

A Equação 8-18 fornece uma maneira de calcular o desvio padrão em relação à média \bar{y}_c de um conjunto M de réplicas de análises de amostras desconhecidas, quando uma curva de calibração que contém N pontos é empregada; lembre-se de que \bar{y} é o valor médio de y para os N pontos da calibração. Essa equação é apenas uma aproximação e considera que a inclinação e o intercepto sejam parâmetros independentes, o que não é rigorosamente verdadeiro.

O desvio padrão para a regressão s_r (ver Equação 8-15) é o desvio padrão para y quando os desvios são medidos não em relação à média de y (como no caso comum), mas a partir da linha reta que resulta da previsão dos mínimos quadrados. O valor de s_r está relacionado a SS_{resid} por

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(y_i - (b + mx_i))]^2}{N - 2}} = \sqrt{\frac{SS_{\text{resid}}}{N - 2}}$$

Nessa equação, o número de graus de liberdade é $N - 2$, uma vez que um grau de liberdade é perdido no cálculo de m e o outro na determinação de b . O **desvio padrão da regressão** é muitas vezes chama-

O **desvio padrão da regressão**, também denominado **erro padrão da estimativa**, é uma medida grosseira da magnitude do desvio típico de uma linha de regressão.

do **erro padrão da estimativa**. E corresponde, grosseiramente, à grandeza do desvio típico de uma curva de regressão linear estimada. Os Exemplos 8-4 e 8-5 ilustram como essas quantidades são calculadas e utilizadas. O cálculo empregando planilha eletrônica destas quantidades é ilustrado mais adiante neste capítulo no Exercício com Planilha Eletrônica.

EXEMPLO 8-4

Desenvolva uma análise de mínimos quadrados dos dados fornecidos pelas duas primeiras colunas da Tabela 8-1 e representados em forma de gráfico na Figura 8-9.

TABELA 8-1

Dados da Calibração para a Determinação Cromatográfica de Isoctano em uma Mistura de Hidrocarbonetos

Porcentagem Molar de Isoctano, x_i	Área do Pico			
	y_i	x_i^2	y_i^2	$x_i y_i$
0,352	1,09	0,12390	1,1881	0,38368
0,803	1,78	0,64481	3,1684	1,42934
1,08	2,60	1,16640	6,7600	2,80800
1,38	3,03	1,90440	9,1809	4,18140
1,75	4,01	3,06250	16,0801	7,01750
5,365	12,51	6,90201	36,3775	15,81992

As colunas 3, 4 e 5 da tabela contêm valores calculados de x_i^2 , y_i^2 , e $x_i y_i$, respectivamente, com suas somas aparecendo como a última entrada em cada coluna. Observe que o número de dígitos mantidos nos valores calculados deve ser o *máximo permitido pela calculadora ou pelo computador*; isto é, o arredondamento não deve ser realizado até que os cálculos estejam terminados.

Agora substituímos os valores nas Equações 8-10, 8-11 e 8-12 e obtemos

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} = 6,90201 - \frac{(5,365)^2}{5} = 1,14537$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} = 36,3775 - \frac{(12,51)^2}{5} = 5,07748$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} = 15,81992 - \frac{5,365 \times 12,51}{5} = 2,39669$$

A substituição destas quantidades nas Equações 8-13 e 8-14 gera

$$m = \frac{2,39669}{1,14537} = 2,0925 \approx 2,09$$

$$b = \frac{12,51}{5} - 2,0925 \times \frac{5,365}{5} = 0,2567 \approx 0,26$$

Portanto, a equação para a linha dos mínimos quadrados é

$$y = 2,09x + 0,26$$

A substituição na Equação 8-15 fornece o desvio padrão da regressão

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} = \sqrt{\frac{5,07748 - (2,0925)^2 \times 1,14537}{5 - 2}} = 0,1442 \approx 0,14$$

e a substituição na Equação 8-16 fornece o desvio padrão da inclinação,

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} = \sqrt{\frac{(0,1442)^2}{1,14537}} = 0,13$$

Finalmente, encontramos o desvio padrão do intercepto a partir da Equação 8-17:

$$s_b = 0,1442 \sqrt{\frac{1}{5 - (5,365)^2/6,9021}} = 0,16$$

EXEMPLO 8-5

A curva de calibração encontrada no Exemplo 8-4 foi utilizada para a determinação de isoctano em uma mistura de hidrocarbonetos. Uma área de pico de 2,65 foi obtida. Calcule a porcentagem molar de isoctano na mistura e o desvio padrão se a área foi (a) o resultado de uma única medida e (b) a média de quatro medidas.

Em cada caso, a concentração desconhecida é encontrada a partir do rearranjo da equação dos mínimos quadrados para a linha, que fornece

$$x = \frac{y - b}{m} = \frac{y - 0,2567}{2,0925} = \frac{2,65 - 0,2567}{2,0925} = 1,144 \text{ mol \%}$$

(a) Substituindo na Equação 8-18, obtemos:

$$s_c = \frac{0,1442}{2,0925} \sqrt{\frac{1}{1} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51/5)^2}{(2,0925)^2 \times 1,145}} = 0,076 \text{ mol \%}$$

(b) Para a média de quatro medidas

$$s_c = \frac{0,1442}{2,0925} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{1}{5} + \frac{(2,65 - 12,51/5)^2}{(2,0925)^2 \times 1,145}} = 0,046 \text{ mol \%}$$

Interpretação dos Resultados dos Mínimos Quadrados Quanto mais próximos os pontos estão da linha prevista pela análise dos mínimos quadrados, menores são os resíduos. A soma dos quadrados dos resíduos, SS_{resid} , é a medida da variação nos valores observados das variáveis dependentes (valores de y), que não são explicados pela relação linear prevista entre x e y .

$$SS_{\text{resid}} = \sum_{i=1}^N [y_i - (b + mx_i)]^2 \quad (8-19)$$

Também podemos definir a soma total dos quadrados, SS_{tot} , como

$$SS_{\text{tot}} = S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad (8-20)$$

O **coeficiente de correlação** (R^2) é uma medida da fração da variação total em y que pode ser explicada pela relação linear entre x e y .

A soma total dos quadrados é a medida da variação total nos valores de y observados porque os desvios são medidos a partir do valor médio de y .

Uma quantidade importante chamada **coeficiente de correlação** (R^2) mede a fração da variação observada em y que é explicada pela relação linear e é fornecida por

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{resid}}}{SS_{\text{tot}}} \quad (8-21)$$

Quanto mais próximo R^2 está da unidade, melhor o modelo linear explica as variações de y , como mostrado na Figura 8-6. A diferença entre SS_{tot} e SS_{resid} é a soma dos quadrados devido à regressão, SS_{regr} . Em contraste com SS_{resid} , SS_{regr} é uma medida da variação explicada. Podemos escrever,

$$SS_{\text{regr}} = SS_{\text{tot}} - SS_{\text{resid}} \quad \text{e} \quad R^2 = \frac{SS_{\text{regr}}}{SS_{\text{tot}}}$$

Dividindo-se a soma dos quadrados pelo número de graus de liberdade apropriado, podemos obter os valores médios da regressão e para os resíduos (erros) ao quadrado e então o valor de F . O valor de F fornece uma indicação da significância da regressão. É usado para testar a hipótese nula de que a variância total em y é igual a variância decorrente do erro. Um valor de F menor que o contido nas tabelas, a um dado nível de confiança, indica que a hipótese nula deve ser aceita e que a regressão não é significativa. Um valor grande de F indica que a hipótese nula deve ser rejeitada e que a regressão é significativa.

◀ Uma regressão significativa é aquela na qual a variação nos valores de y decorrente da relação linear prevista é grande comparada com aquela devido ao erro (resíduos). Quando a regressão é significativa, ocorre um valor grande de F .

EXEMPLO 8-6

Encontre o coeficiente de correlação para os dados cromatográficos do Exemplo 8-4.

Para cada valor de x_i , podemos encontrar um valor previsto de y_i a partir da relação linear. Vamos denominar os valores previstos de y_i de \hat{y}_i . Podemos escrever $\hat{y}_i = b + mx_i$ e construir uma tabela com os valores de y_i observados, os valores \hat{y}_i previstos, os resíduos, $y_i - \hat{y}_i$, e os quadrados dos resíduos, $(y_i - \hat{y}_i)^2$. Somando os últimos valores obtemos SS_{resid} , como mostrado na Tabela 8-2.

Do Exemplo 8-4, o valor de $SS_{yy} = 5,07748$. Assim,

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{\text{resid}}}{SS_{\text{tot}}} = 1 - \frac{0,0624}{5,07748} = 0,9877$$

Isso mostra que mais de 98% da variação nas áreas dos picos podem ser explicados pelo modelo linear.

Também podemos calcular SS_{regr} como

$$SS_{\text{regr}} = SS_{\text{tot}} - SS_{\text{resid}} = 5,07748 - 0,06240 = 5,01508$$

TABELA 8-2

Obtenção da Soma dos Quadrados dos Resíduos

x_i	y_i	\hat{y}_i	$y_i - \hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0,352	1,09	0,99326	0,09674	0,00936
0,803	1,78	1,93698	-0,15698	0,02464
1,08	2,60	2,51660	0,08340	0,00696
1,38	3,03	3,14435	-0,11435	0,01308
<u>1,75</u>	<u>4,01</u>	3,91857	0,09143	<u>0,00836</u>
5,365	12,51			0,06240

Agora podemos calcular o valor de F . Cinco pares xy foram usados para a análise. A soma total dos quadrados tem quatro graus de liberdade associados a ela, uma vez que um deles é perdido no cálculo da média dos valores de y . A soma dos quadrados devido aos resíduos possui três graus de liberdade, porque dois parâmetros m e b são estimados. Além disso, SS_{regr} tem apenas um grau de liberdade, pois corresponde à diferença entre SS_{tot} e SS_{resid} . Em nosso caso, podemos encontrar F de

$$F = \frac{SS_{\text{regr}}/1}{SS_{\text{resid}}/3} = \frac{5,01508/1}{0,0624/3} = 241,11$$

Esse valor de F bastante elevado tem uma pequena chance de ocorrer de forma aleatória, e assim concluímos que esta é uma regressão significativa.

Variáveis Transformadas Algumas vezes uma alternativa ao modelo linear simples é sugerida por uma relação teórica ou por meio do exame dos resíduos de uma regressão linear. Em alguns casos, a análise linear dos mínimos quadrados pode ser usada após as transformações simples mostradas na Tabela 8-3.

Embora a transformação de variáveis seja bastante comum, existem alguns cuidados que devem ser tomados. O método linear dos mínimos quadrados fornecerá melhores estimativas das variáveis transformadas, mas estas podem não levar a bons resultados quando transformadas de volta para obter as estimativas dos parâmetros originais. Para os parâmetros originais, os métodos de regressão não-lineares podem fornecer melhores estimativas. O método das variáveis transformadas não gera boas estimativas se os erros não são distribuídos de maneira normal. A estatística produzida pela ANOVA após a transformação sempre se refere às variáveis transformadas.

TABELA 8-3

Transformações para Linearizar Funções		
Função	Transformação para Linearização	Equação Resultante
Exponencial: $y = be^{mx}$	$y' = \ln(y)$	$y' = \ln(b) + mx$
Potência: $y = bx^m$	$y' = \log(y), x' = \log(x)$	$y' = \log(b) + mx'$
Recíproca: $y = b + m\left(\frac{1}{x}\right)$	$x' = \frac{1}{x}$	$y = b + mx'$

EXERCÍCIO COM PLANILHA DE CÁLCULO



USO DO EXCEL EM MÍNIMOS QUADRADOS

A análise linear dos mínimos quadrados é muito fácil de ser feita com o Excel. Esse tipo de análise pode ser realizado de várias maneiras: usando as equações apresentadas neste capítulo, por meio do emprego das funções básicas embutidas do Excel, ou pelo uso da ferramenta de análise de regressão de dados. Uma vez que as funções embutidas são a opção mais fácil entre estas, as exploraremos em detalhe aqui e veremos como elas podem ser utilizadas para avaliar os dados analíticos.

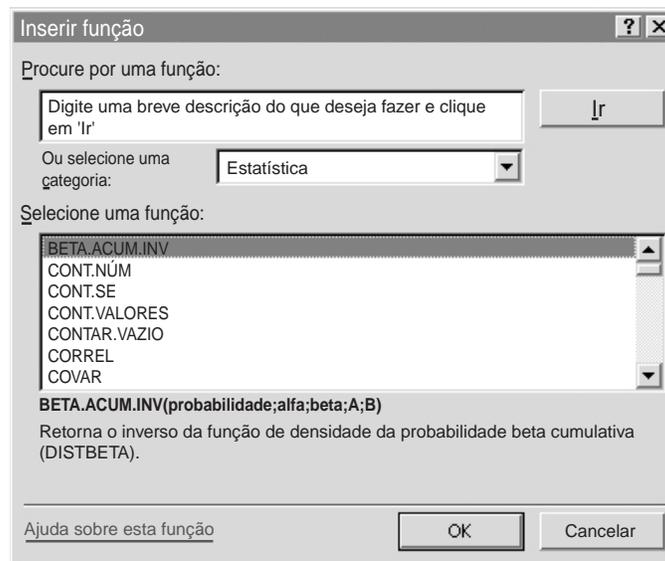
A Inclinação e o Intercepto

Como sempre, começamos com uma planilha em branco. Entre com os dados da Tabela 8-1 na planilha para que se pareça com a seguinte.

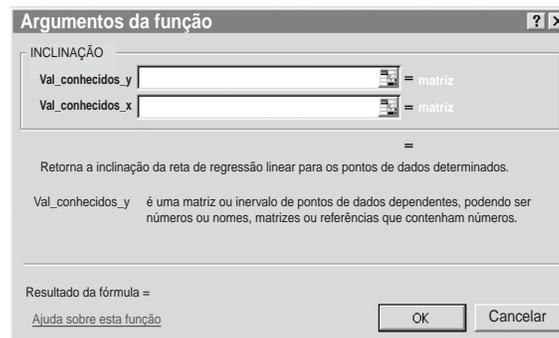
	A	B	C
1		x	y
2		0,352	1,09
3		0,803	1,78
4		1,08	2,6
5		1,38	3,03
6		1,75	4,01
7			
8	inclinação		
9	intercepto		
10			
11			



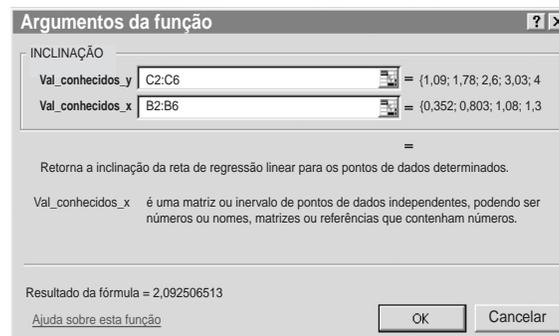
Agora, clique na célula B8 e, depois, clique no ícone Inserir Função mostrado à margem esquerda da página para que a janela Inserir Função apareça; então clique em Estatística. A janela aparece como segue.



Observe que inúmeras funções estatísticas aparecem na janela denominada Selecionar uma função. Use o mouse para rolar para baixo a lista de funções até que você chegue à função INCLINAÇÃO, então clique nela. A função aparece em negrito sob a janela à esquerda e uma descrição da função aparece abaixo. Leia a descrição da função inclinação e então clique em OK. A seguinte janela aparece logo abaixo da barra de fórmulas.



Leia as informações que são fornecidas na janela e na barra de fórmulas. A função INCLINAÇÃO() aparece na barra de fórmulas sem argumentos, então precisamos selecionar os dados que o Excel usará para determinar a inclinação da linha. Agora clique no botão de seleção localizado à extrema direita do campo Val_conhecidos_y, use o mouse para selecionar as células C2:C6 e digite [↵]. De maneira similar, clique no botão de seleção para o campo Val_conhecidos_x e selecione as células B2:B8 seguido de [↵], que produz a seguinte janela.



A janela mostra não apenas as células de referência para os dados de x e y , como também os primeiros dados à direita e ainda o resultado do cálculo da inclinação. Mais uma vez, clique em OK e a inclinação aparece na célula B8.

Clique na célula B9 e em seguida no ícone Inserir Função e repita o processo que acabamos de desenvolver, exceto que agora você deve selecionar a função INTERCEPTÃO. Quando a janela da função interceptação surgir, selecione Val_conhecidos_y e então Val_conhecidos_x como anteriormente e clique em OK. Quando você tiver terminado, a planilha terá a seguinte aparência.

	A	B	C
1		x	y
2		0,352	1,09
3		0,803	1,78
4		1,08	2,6
5		1,38	3,03
6		1,75	4,01
7			
8	inclinação	2,092507	
9	intercepto	0,256741	
10			

Neste ponto, você pode querer comparar esses resultados com aqueles obtidos para a inclinação e o intercepto no Exemplo 8-4. Devemos observar que neste momento o Excel fornece muitos dígitos que não são significativos. Devemos ver agora quantos algarismos são significativos após encontrarmos os desvios padrão da inclinação e da interceptação.

Uso do PROJ.LIN

Agora veremos como a função PROJ.LIN pode realizar muitas funções importantes em um único procedimento. Comece usando o mouse para selecionar um arranjo de células com duas células na horizontal e cinco na vertical, como E2:F6. Então clique no ícone Inserir Função, selecione ESTATÍSTICA e PROJ.LIN nas janelas da esquerda e da direita, respectivamente, e clique em OK. Selecione Val_conhecidos_y e Val_conhecidos_x, como antes, logo após clique no campo denominado Constante e digite **verdadeiro**. Também digite **verdadeiro** no campo chamado Estatística. Quando você clicar em cada um dos dois últimos campos, observe que uma descrição do significado destas variáveis lógicas aparece abaixo do campo. Para ativar a função PROJ.LIN você precisa digitar simultaneamente a combinação pouco usual **Ctrl+Shift+[.]**. Essa combinação precisa ser usada quando você desenvolve uma função em um arranjo de células. A planilha neste instante deve estar parecida com a que segue.

E2		=PROJ.LIN(C2:C6,E2:B6,VERDADEIRO,VERDADEIRO)				
	A	B	C	D	E	F
1		x	y			
2		0,352	1,09		2,092507	0,256741
3		0,803	1,78		0,134749	0,158318
4		1,08	2,6		0,987712	0,144211
5		1,38	3,03		241,1465	3
6		1,75	4,01		5,015089	0,062391
7						
8	inclinação	2,092507				
9	intercepto	0,256741				

Como você pode ver, as células E2 e F2 contêm a inclinação e o intercepto da linha dos mínimos quadrados. As células E3 e F3 correspondem ao desvio padrão da inclinação e do intercepto. A célula E4 possui o coeficiente de correlação (R^2). O desvio padrão da regressão (s_r , erro padrão da estimativa) está localizado na célula F4. Quanto menor o valor de s_r , melhor o ajuste. O quadrado do erro padrão da estimativa é a média ao quadrado para os resíduos (erros). O valor na célula E5 é a função estatística F . A célula F5 contém o número de graus de liberdade associado ao erro.

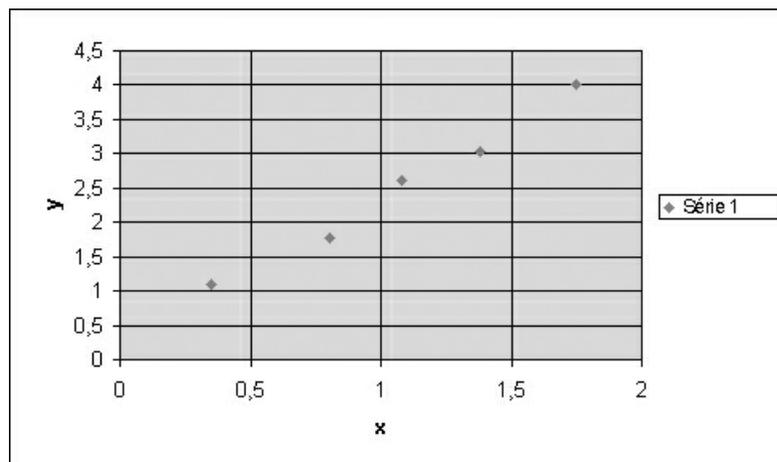
Finalmente, as células E6 e F6 contêm a soma dos quadrados da regressão e a soma dos quadrados dos resíduos, respectivamente. Observe que o valor de F pode ser calculado a partir destas últimas grandezas, como descrito na página 187.

É importante observar que o número de algarismos significativos que são mantidos na análise dos mínimos quadrados depende do uso a ser feito dos dados. Se os resultados serão utilizados para outros cálculos posteriores, espere até que os resultados finais sejam calculados antes de arredondá-los para um número apropriado de algarismos significativos. O Excel fornece 15 dígitos de precisão numérica e, portanto, em geral, os cálculos com planilhas não vão contribuir para as incertezas no resultado. As respostas finais baseadas na equação dos mínimos quadrados devem ser arredondadas para serem coerentes com as incertezas refletidas nos desvios padrão da inclinação, do intercepto e do erro padrão da estimativa. Os desvios padrão da inclinação e do intercepto, em nosso exemplo, sugerem que, no máximo, devemos expressar tanto a inclinação quanto o intercepto com apenas dois algarismos significativos. Assim, os resultados dos mínimos quadrados para a inclinação e intercepto podem ser expressos como $2,09 \pm 0,13$ e $0,26 \pm 0,16$, respectivamente, ou como $2,1 \pm 0,1$ e $0,3 \pm 0,2$.

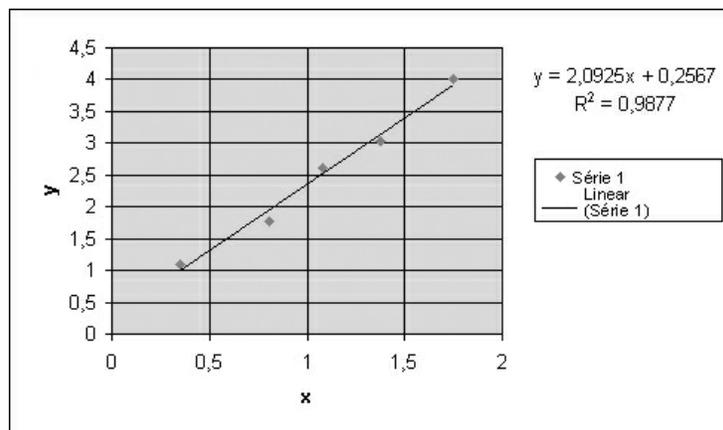
Construção do Gráfico dos Dados e do Ajuste dos Mínimos Quadrados

É comum e útil construir um gráfico dos dados e da reta dos mínimos quadrados ajustada similar àquele da Figura 8-9. O Assistente de Gráfico embutido do Excel torna a criação desses gráficos um processo relativamente fácil. Existem várias maneiras de apresentar os dados e a reta prevista simultaneamente. Uma delas consiste em construir um gráfico dos valores previstos de \hat{y} e os valores experimentais de y simultaneamente. Os valores previstos são dados na Tabela 8-2. A maneira mais fácil é deixar que o Excel adicione a reta por si, chamada Linha de Tendência.

Para construir o gráfico com os pontos, selecione os dados xy (células B2:D6) da planilha original. Clique no ícone Assistente de gráfico mostrado à margem direita da página. Selecione Dispersão (XY) a partir da lista dos tipos de gráficos padrão e clique em Avançar>. Quando a janela Etapa número 2 de 4 aparecer, clique em Avançar> novamente. Clique na opção Linhas de Grade e marque Linhas de Grade Principais sob Eixo dos Valores (X). Então clique na opção Título e marque x no campo Eixo dos Valores (X) e y no campo Eixo dos Valores (Y). Finalmente, clique em Avançar> e depois em Concluir> para produzir o seguinte gráfico dos dados.



Outra vez clique em qualquer ponto graficado com o botão direito do mouse e, depois, clique em Adicionar Linha de Tendência... Na opção Tipo, selecione Linear. Em opções, marque Exibir equação no gráfico e Exibir valor do quadrado de R no gráfico. Então clique em OK. A espessura da linha pode ser ajustada clicando-se com o botão direito do mouse sobre a linha e selecionando Formatar Linha de Tendência... Em Padrões, selecione uma linha com a espessura desejada. Você também pode mover o texto da equação e do R^2 para um local mais conveniente, como indicado no gráfico a seguir.



Como uma extensão a esse exercício, modifique sua planilha para incluir uma coluna de resíduos, como mostrado na Tabela 8-2. Crie um gráfico dos resíduos em função de x . Os gráficos dos resíduos podem ajudá-lo a detectar qualquer desvio sistemático dos pontos experimentais a partir da reta dos mínimos quadrados. Tenha a certeza de gravar sua planilha em um arquivo para referência e para uso na análise de dados de laboratório.

Embora tenhamos focalizado nas calibrações com base em relações lineares, existem casos na química analítica nos quais a calibração não-linear é empregada. Algumas vezes a relação entre a resposta analítica e a concentração é inerentemente não-linear. Em outras, os desvios da linearidade surgem porque as soluções não se comportam idealmente. Em ambos os casos, a **regressão não-linear** pode ser utilizada para desenvolver o modelo de calibração.¹⁸

Erros na Calibração com Padrão Externo

Quando os padrões externos são usados, considera-se que quando a mesma concentração do analito estiver presente na amostra e no padrão, a mesma resposta será obtida. Assim, a relação funcional da calibração entre a resposta e a concentração do analito também deve-se aplicar à amostra.

Normalmente, em uma determinação, a resposta original do instrumento não é utilizada. Em vez disso, a resposta analítica é corrigida por meio da medida de um **controle (branco)**. O **branco ideal** é idêntico à amostra, mas sem o analito. Na prática, com amostras complexas, é muito dispendioso ou impossível preparar um branco ideal e um compromisso precisa ser estabelecido. Muito frequentemente, um branco real é tanto um **branco do solvente**, contendo o mesmo solvente no qual a amostra foi dissolvida, como um **branco do reagente**, contendo o solvente mais os reagentes usados no preparo da amostra.

Mesmo com correções para o branco, vários fatores podem causar falhas nas considerações básicas do método do padrão externo. Os efeitos de matriz decorrentes da existência de espécies estranhas na amostra, que não estão presentes nos padrões ou no branco, podem fazer que os analitos e os padrões de igual concentração forneçam respostas diferentes. As diferenças em variáveis experimentais no momento da medida do branco, da amostra e dos padrões também podem invalidar uma calibração estabelecida. Mesmo quando a consideração básica é válida, os erros podem ocorrer devido à contaminação durante a amostragem ou nas etapas de preparação da amostra.

¹⁸ Ver D. M. Bates e D. G. Watts, *Nonlinear Regression Analysis and Its Applications*. Nova York: Wiley, 1988.

Os erros sistemáticos também podem ocorrer durante o processo de calibração. Por exemplo, se os padrões forem preparados incorretamente, um erro vai acontecer. A exatidão com a qual os padrões são preparados depende da exatidão das técnicas gravimétricas e volumétricas, assim como do equipamento utilizado. A forma química dos padrões precisa ser idêntica àquela do analito na amostra; o estado de oxidação, a isomeria ou a complexação do analito podem alterar a resposta. Uma vez preparadas, as concentrações dos padrões podem variar em decorrência da decomposição, da volatilização, ou da adsorção às paredes de recipientes. A contaminação dos padrões também pode resultar em concentrações mais elevadas que o esperado para o analito. Um erro sistemático pode ocorrer se existir alguma tendência no modelo de calibração. Por exemplo, os erros podem surgir se a função de calibração for obtida sem o uso de padrões suficientes para se obter boas estimativas estatísticas dos parâmetros.

Os erros aleatórios também podem influenciar a exatidão dos resultados obtidos a partir de curvas de calibração. Da Equação 8-18, pode-se observar que o desvio padrão na concentração s_c do analito, obtido de uma curva de calibração, é mínimo quando a resposta \hat{y}_c se aproxima do valor médio \bar{y} . O ponto \bar{x} , \bar{y} representa o centro da reta de regressão. Os pontos próximos desse valor são determinados com mais certeza que aqueles mais distantes da região central. A Figura 8-11 mostra uma curva de calibração com limites de confiança. Observe que as medidas feitas próximas do centro da curva fornecerão menor incerteza na concentração do analito que aquelas feitas nos extremos.

◀ Para evitar os erros sistemáticos na calibração, os padrões precisam ser preparados de forma exata e seu estado químico precisa ser idêntico àquele do analito na amostra. Os padrões devem ser estáveis com relação à sua concentração, pelo menos durante o processo de calibração.

8C-3 Minimização de Erros em Procedimentos Analíticos

Existem diversas etapas que podem ser efetuadas para assegurar a exatidão em procedimentos analíticos.¹⁹ A maioria delas depende da minimização ou correção de erros que podem ocorrer na etapa da medida. Devemos observar, entretanto, que a exatidão e a precisão globais de uma análise podem estar limitadas não pela etapa de medida, mas por fatores como amostragem, preparo da amostra e calibração, como discutido anteriormente neste capítulo.

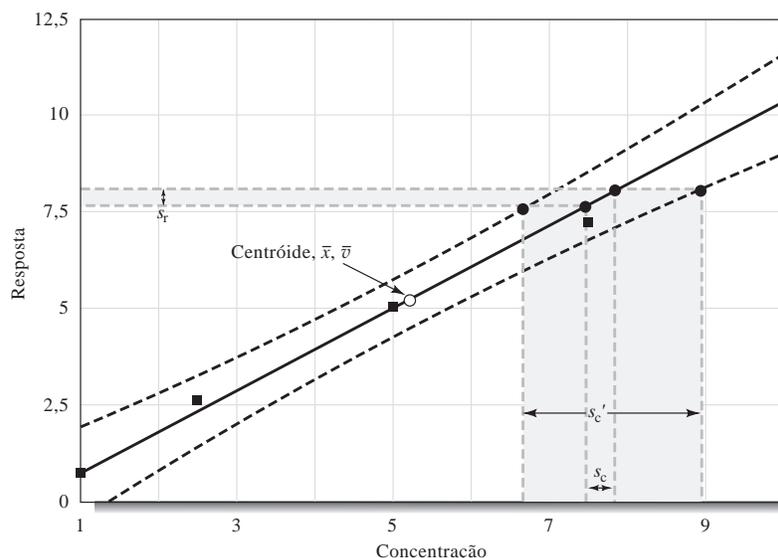


Figura 8-11 Efeito da incerteza da curva de calibração. As linhas pontilhadas mostram os limites de confiança para as concentrações determinadas pela reta de regressão. Observe que as incertezas aumentam nas extremidades do gráfico. Normalmente, estimamos a incerteza na concentração do analito apenas por meio do desvio padrão da resposta. A incerteza na curva de calibração aumenta a incerteza na concentração do analito de s_c até s'_c , como mostrado.

¹⁹ Para uma discussão mais extensiva sobre a minimização de erros, ver J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988, p. 176-183.

DESTAQUE 8-3

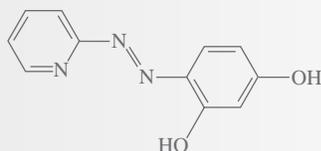
Calibração Multivariada

O procedimento dos mínimos quadrados descrito é um exemplo de um procedimento de calibração univariada porque apenas uma resposta é usada por amostra. O processo de relacionar respostas instrumentais múltiplas com um analito ou mistura de analitos é conhecido como **calibração multivariada**. Os métodos de calibração multivariada²⁰ têm-se tornado bastante populares nos anos recentes à medida que novos instrumentos que produzem respostas multidimensionais se tornam disponíveis (absorbâncias de várias amostras em múltiplos comprimentos de onda, espectros de massa de componentes separados cromatograficamente, e assim por diante). Esses métodos são bastante poderosos. Podem ser utilizados para determinar simultaneamente múltiplos componentes presentes em misturas e fornecer redundância em medidas para melhorar a precisão. Lembre-se de que a repetição de uma medida N vezes fornece uma melhora em \sqrt{N} da precisão do valor médio. Esses métodos também podem ser usados para detectar a presença de interferências que não seriam identificadas em uma calibração univariada.

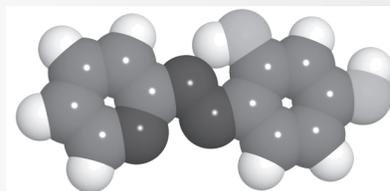
As técnicas multivariadas são **métodos inversos de calibração**. Nos métodos de mínimos quadrados, muitas vezes chamados **métodos dos mínimos quadrados clássicos**, a resposta do sistema é modelada como uma função da concentração do analito. Nos métodos inversos, as concentrações são tratadas como funções das respostas. O último apresenta algumas vantagens de forma que as concentrações podem ser exatamente previstas, mesmo na presença de fontes de interferência química e física. Nos métodos clássicos, todos os componentes do sistema precisam ser considerados no modelo matemático produzido (equação da regressão).

Os métodos de calibração multivariada comuns são a **regressão linear múltipla**, a **regressão de mínimos quadrados parciais** e a **regressão de componentes principais**. Estas diferem exatamente na maneira pela qual as variações nos dados (respostas) são usadas para prever a concentração. Estão disponíveis no mercado programas de computador de várias empresas que realizam calibração multivariada. O uso de métodos estatísticos multivariados para a análise quantitativa é parte de uma disciplina da química chamada **quimiometria**.

A determinação multicomponente de Ni(II) e Ga(III) em misturas é um exemplo do uso da calibração multivariada.²¹ Ambos os metais reagem com 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR) para formar produtos coloridos. Os espectros de absorção dos produtos são ligeiramente diferentes e se formam em velocidades ligeiramente diferentes. Pode-se tirar vantagem dessas pequenas diferenças para realizar determinações simultâneas dos metais em misturas. Em uma análise, 16 misturas de padrões contendo os dois metais foram empregadas para obter o modelo de calibração. Um espectrofotômetro com arranjo de diodos que monitora múltiplos comprimentos de onda (ver Capítulo 25) coletou dados para 26 intervalos de tempo e 26 comprimentos de onda. As concentrações dos metais, na faixa de $\mu\text{mol L}^{-1}$, foram determinadas por regressão de mínimos quadrados parciais e por regressão de componentes principais em misturas desconhecidas a pH 8,5, com erros relativos menores que 10%.



Estrutura química do 4-(2-piridilazo)-resorcinol.



Modelo molecular do PAR.

²⁰ Para uma discussão mais extensiva, ver K. R. Beebe, R. J. Pell e M. B. Seasholtz, *Chemometrics: A Practical Guide*, Capítulo 5. Nova York: Wiley, 1998; H. Martens e T. Naes, *Multivariate Calibration*. Nova York: Wiley, 1989.

²¹ T. F. Cullen e S. R. Crouch, *Anal. Chem. Acta*, 2000, v. 407, p. 135.

Separações

O tratamento da amostra realizado por métodos de separação é uma maneira importante de minimizar os erros devido a possíveis interferências da matriz da amostra. Técnicas como filtração, precipitação, diálise, extração com solvente, volatilização, troca iônica e cromatografia são todas úteis para tornar a amostra livre de potenciais constituintes interferentes. A maioria dos métodos de separação é, entretanto, lenta e pode aumentar as chances de que parte do analito seja perdida ou que a amostra seja contaminada. Em muitos casos, contudo, as separações são a única forma de eliminar espécies interferentes. Alguns instrumentos modernos incluem um sistema de pré-tratamento automático que contém uma etapa de separação (injeção em fluxo ou cromatografia).

Saturação, Modificação de Matriz e Mascaramento

O **método da saturação** envolve a adição da espécie interferente nas amostras, padrões e brancos para que o efeito da interferência se torne independente da concentração original da espécie interferente na amostra. Isso pode, entretanto, degradar a sensibilidade e a detectabilidade do analito.

Um **modificador de matriz** é uma espécie, não uma espécie interferente, adicionada às amostras, padrões e brancos em quantidades suficientes para provocar uma resposta analítica independente da concentração da espécie interferente. Por exemplo, uma solução-tampão pode ser adicionada para manter o pH dentro de limites, a despeito do pH da amostra. Algumas vezes um **agente mascarante** é adicionado, o qual reage seletivamente com a espécie interferente para formar um complexo que não interfere.

Em ambos os métodos é preciso tomar cuidado para que os reagentes adicionados não contenham quantidades significativas do analito ou de outras espécies interferentes.

Diluição e Equiparação de Matriz

Algumas vezes o **método da diluição** pode ser útil se a espécie interferente não produz um efeito significativo abaixo de um certo nível de concentração. Com esse método, o efeito da interferência é minimizado simplesmente pela diluição da amostra. A diluição pode influenciar nossa habilidade de detectar o analito ou de medir sua resposta com exatidão e precisão, assim sendo, deve-se tomar cuidado no uso desse método.

O **método de equiparação de matriz** tenta duplicar a matriz da amostra pela adição dos constituintes majoritários da matriz aos padrões e ao branco. Por exemplo, na análise de amostras de água do mar para a determinação de metais traço, os padrões podem ser preparados em uma água do mar sintética contendo Na^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e outros componentes. As concentrações dessas espécies são bem conhecidas na água do mar e são praticamente constantes. Em alguns casos, o analito pode ser removido da matriz original da amostra e os componentes remanescentes podem ser usados para preparar padrões e brancos. De novo, precisamos ser cuidadosos para que os reagentes adicionados não contenham o analito ou provoquem efeitos de interferência adicionais.

◀ Erros em procedimentos podem ser minimizados por meio da saturação com espécies interferentes, pela adição de modificadores de matriz ou agentes mascarantes, pela diluição da amostra, ou pela equiparação à matriz da amostra.

Método do Padrão Interno

No **método do padrão interno**, uma quantidade conhecida da espécie que atua como referência é adicionada a todas as amostras, padrões e brancos. Então o sinal de resposta não é aquele do próprio analito, mas sim da *razão* entre o sinal do analito e o da espécie de referência. É preparada, como de maneira usual, uma curva de calibração na qual o eixo y é a razão entre as respostas e o eixo x , a concentração do analito nos padrões. A Figura 8-12 ilustra o uso do método do padrão interno para respostas na forma de pico.

Um **padrão interno** é uma espécie de referência, química ou fisicamente similar ao analito, que é adicionada a amostras, padrões e brancos. A razão entre as respostas do analito e a do padrão interno é representada em um gráfico *versus* a concentração do analito.

O método do padrão interno pode compensar certos tipos de erros se estes influenciam tanto o analito como a espécie de referência na mesma proporção. Por exemplo, se a temperatura influencia ambos, o analito e a espécie de referência, com a mesma intensidade, o uso da razão pode compensar as variações na temperatura. Para a compensação ocorrer, deve-se escolher uma espécie de referência que tenha propriedades químicas e físicas similares àquelas do analito. O uso de um padrão interno em espectrometria de chama é ilustrado no Exemplo 8-7.

Método das Adições de Padrão

Usamos o **método das adições de padrão** quando for difícil ou impossível fazer uma cópia da matriz da amostra. Em geral, a amostra é “contaminada” com uma quantidade ou quantidades conhecidas de uma solução padrão contendo o analito. No método das adições de padrão de um único ponto, duas porções da amostra são tomadas. Uma porção é medida como de costume, mas uma quantidade conhecida da solução padrão é adicionada à segunda porção. As respostas para as duas porções são então empregadas para calcular a concentração desconhecida, assumindo-se uma relação linear entre a resposta e a concentração do analito (ver Exemplo 8-8). No **método das adições múltiplas** são feitas as adições de quanti-

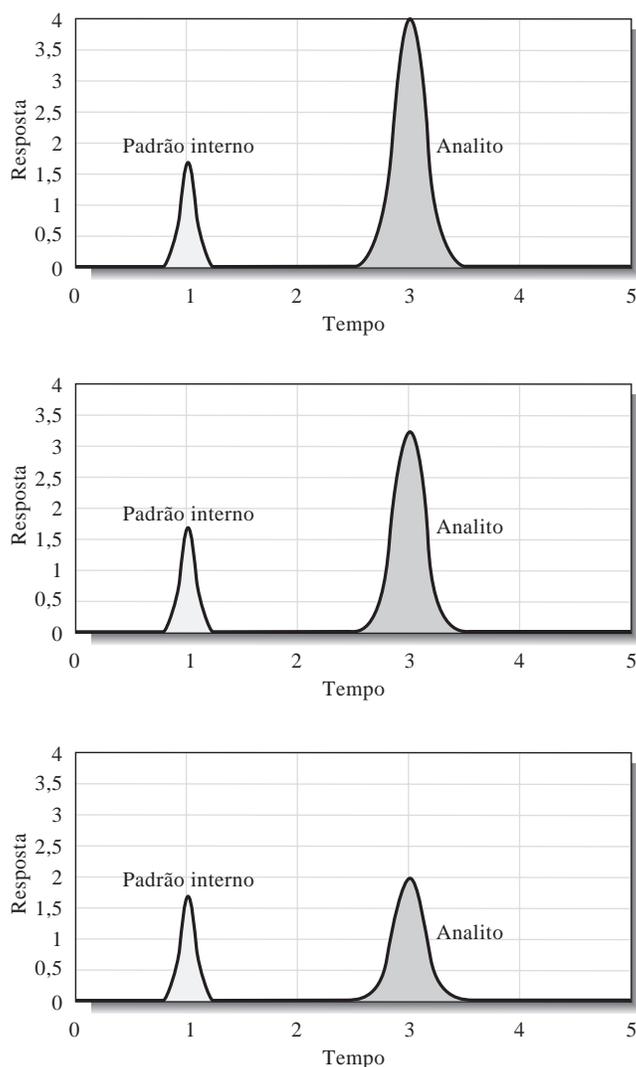


Figura 8-12 Ilustração do método do padrão interno. Uma quantidade fixa da espécie contida no padrão interno é adicionada a amostras, padrões e brancos. Os gráficos da curva de calibração contêm a razão entre o sinal do analito e o do padrão interno contra a concentração do analito.

dades conhecidas da solução padrão do analito a várias porções da amostra e uma curva de calibração com as múltiplas adições é obtida.

O método das adições múltiplas permite verificar se existe uma relação linear entre a resposta e a concentração do analito. Posteriormente discutiremos o método das adições múltiplas no Capítulo 26, em que ele é utilizado em conjunto com a espectroscopia de absorção molecular (Figura 26-8).

O método das adições de padrão é bastante poderoso quando utilizado adequadamente. Primeiro, precisamos ter uma boa medida do branco para que espécies estranhas não contribuam para a resposta analítica. Segundo, a curva de calibração para o analito precisa ser linear na matriz da amostra. O método das múltiplas adições permite uma verificação dessa consideração. Uma desvantagem significativa do método das adições múltiplas é o tempo extra requerido para se fazer as adições e medidas. O principal benefício é a potencial compensação de efeitos de interferências complexas que podem ser desconhecidas para o usuário.

No **método das adições de padrão**, uma quantidade conhecida da solução padrão contendo o analito é adicionada a uma porção da amostra. As respostas antes e depois da adição são medidas e posteriormente usadas para obter a concentração do analito. Alternativamente, as múltiplas adições são feitas a diversas porções da amostra. A adição de padrão considera uma resposta linear. Isso deve ser sempre confirmado ou o **método das adições múltiplas** deve ser empregado para se verificar a linearidade.

EXEMPLO 8-7

As intensidades das linhas de emissão em chama podem ser influenciadas por uma variedade de fatores instrumentais, incluindo a temperatura da chama, a vazão da solução e a eficiência do nebulizador. Podemos compensar as variações desses fatores pelo uso do método do padrão interno. Aqui, adicionamos a mesma quantidade do padrão interno a misturas contendo quantidades conhecidas do analito e de amostras com concentrações

desconhecidas do analito. Então, tomamos a razão entre as intensidades da linha do analito e aquela do padrão interno. O padrão interno deve estar ausente na amostra a ser analisada.

Na determinação de sódio por emissão em chama, o lítio é frequentemente adicionado como um padrão interno. Os seguintes dados foram obtidos para soluções contendo Na e 1.000 ppm de lítio.

ppm de Na	Intensidade de emissão de Na	Intensidade de emissão de Li
0,10	0,11	86
0,50	0,52	80
1,00	1,8	128
5,00	5,9	91
10,00	9,5	73
Amostra	4,4	95

Construa uma planilha para determinar a razão entre as intensidades para o sódio e para o lítio e faça um gráfico da razão *versus* ppm de sódio. Faça também um gráfico da intensidade para o sódio *versus* ppm de sódio. Determine a concentração da amostra e seu desvio padrão.

A planilha é apresentada na Figura 8-13. Os dados são inseridos nas colunas de A a C. Nas células de D4 até D9, as razões entre as intensidades são calculadas pela fórmula mostrada na célula de documentação A22. Um gráfico da

curva de calibração normal está representado como o gráfico superior na figura. O gráfico inferior é o da curva de calibração para o padrão interno. Observe a melhoria na curva de calibração quando se utiliza o padrão interno. As regressões lineares são calculadas nas células de B11 a B20 usando a mesma estratégia descrita na Seção 8C-2. Os cálculos são realizados pelas fórmulas exibidas nas células de documentação A23 a A31. A concentração de sódio na solução desconhecida é de $3,55 \pm 0,05$ ppm.

(continua)

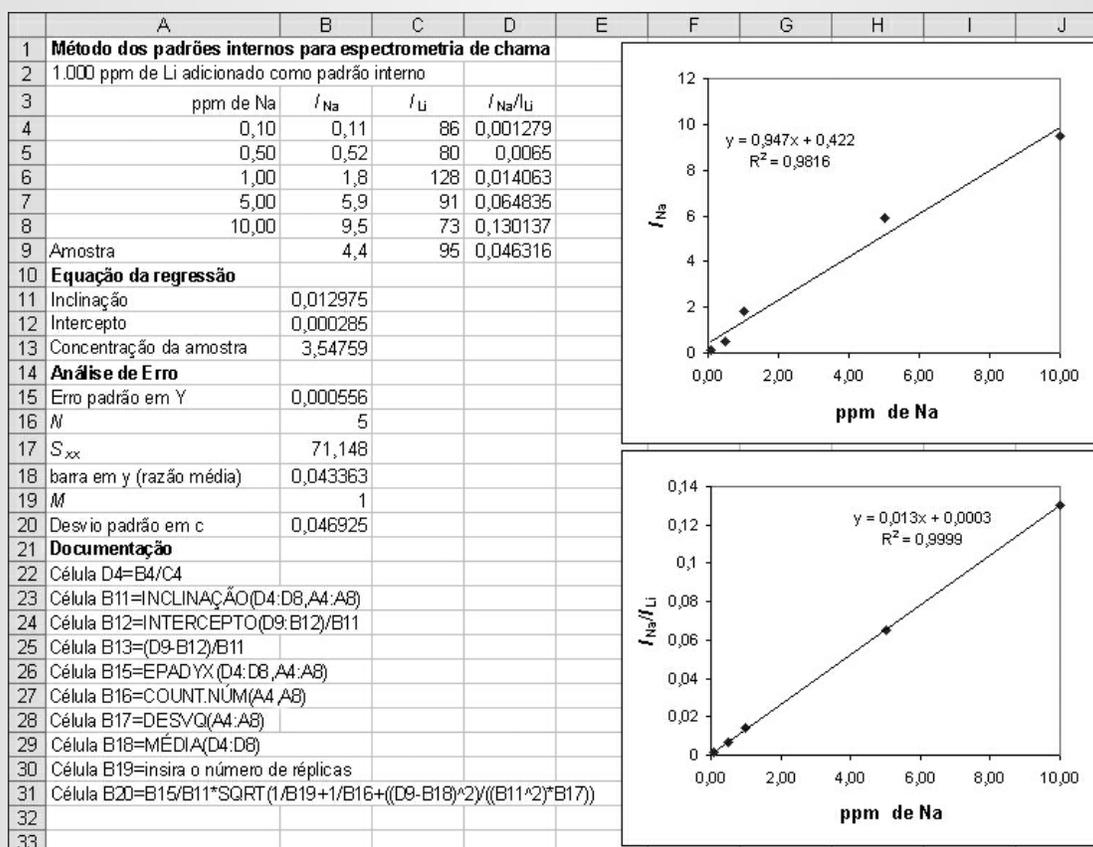
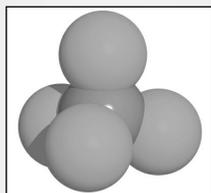


Figura 8-13 Planilha para ilustrar o método do padrão interno para a determinação de sódio por emissão em chama.

EXEMPLO 8-8

O método das adições de padrão de ponto único foi empregado na determinação de fosfato pelo método do azul de molibdênio. Uma amostra de 2,00 mL de urina foi tratada com os reagentes de azul de molibdênio para produzir uma espécie que absorve a 820 nm, após isso a amostra foi diluída para 100,00 mL. Uma alíquota de 25,00 mL proporcionou uma leitura no instrumento (absorbância) de 0,428 (solução 1). A adição de 1,00 mL de uma solução contendo 0,0500 mg de fosfato a uma segunda alíquota de 25,00 mL forneceu uma absorbância de 0,517 (solução 2). Utilize esses dados para calcular a concentração de fosfato, em miligramas por litro na amostra, considerando uma relação linear entre a absorbância e a concentração de fosfato e a realização de uma medida para o branco.



Modelo molecular para o íon fosfato (PO_4^{3-}).

A absorção da primeira solução é dada por

$$A_1 = kc_d$$

em que c_d é a concentração desconhecida de fosfato na primeira solução e k , a constante de proporcionalidade. A absorbância da segunda solução é dada por

$$A_2 = \frac{kV_d c_d}{V_t} + \frac{kV_p c_p}{V_t}$$

na qual V_d é o volume da solução de fosfato de concentração desconhecida (25,00 mL), V_p é o volume da solução padrão de fosfato adicionada (1,00 mL), V_t é o volume total após a adição (26,00 mL) e c_p , a concentração da solução padrão (0,500 mg mL⁻¹). Se resolvermos a primeira equação para k , substituímos o resultado na segunda equação e resolvermos para c_d , obtemos

$$\begin{aligned} c_d &= \frac{A_1 c_p V_p}{A_2 V_t - A_1 V_u} \\ &= \frac{0,428 \times 0,0500 \text{ mg mL}^{-1} \times 1,00 \text{ mL}}{0,517 \times 26,00 \text{ mL} - 0,428 \times 25,00 \text{ mL}} = 0,0780 \text{ mg mL}^{-1} \end{aligned}$$

Esta é a concentração da amostra diluída. Para obter a concentração na amostra de urina original, precisamos multiplicar por 100,00/2,00. Portanto,

$$\begin{aligned} \text{concentração de fosfato} &= 0,00780 \text{ mg mL}^{-1} \times 100,00 \text{ mL}/2,00 \text{ mL} \\ &= 0,390 \text{ mg mL}^{-1} \end{aligned}$$

FIGURAS DE MÉRITO PARA MÉTODOS ANALÍTICOS

8D

Os procedimentos analíticos são caracterizados por inúmeras figuras de mérito, como exatidão, precisão, sensibilidade, limite de detecção e faixa dinâmica. No Capítulo 5 discutimos os conceitos gerais de exatidão e precisão. Aqui, descrevemos aquelas figuras adicionais de mérito comumente utilizadas e discutimos a validação e a forma de relatar os resultados analíticos.

8D-1 Sensibilidade e Limite de Detecção

Muitas vezes a palavra **sensibilidade** é usada na descrição de um método analítico. Infelizmente, é ocasionalmente empregada de maneira indiscriminada e incorreta. A definição mais frequentemente utilizada de sensibilidade é a **sensibilidade da calibração**, ou a variação no sinal de resposta pela variação da unidade de concentração do analito. A sensibilidade da calibração é, portanto, a inclinação da curva de calibração. Se a curva de calibração for linear, a sensibilidade será constante e independente da concentração. Se a curva de calibração não for linear, a sensibilidade variará com a concentração e não tem um valor único.

A sensibilidade da calibração não indica quais as diferenças de concentração que podem ser detectadas. O ruído presente nos sinais de resposta precisa ser considerado a fim de que se possa expressar quantitativamente as diferenças passíveis de serem detectadas. Por essa razão, algumas vezes o termo **sensibilidade analítica** é utilizado. A sensibilidade analítica é a razão entre a inclinação da curva de calibração e o desvio padrão do sinal analítico a uma dada concentração do analito. A sensibilidade analítica é, geralmente, fortemente dependente da concentração.

O **limite de detecção (LD)** é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. Toda técnica analítica tem um limite de detecção. Para os métodos que empregam uma curva de calibração, o limite de detecção é definido como a concentração analítica que gera uma resposta com um fator de confiança k superior ao desvio padrão do branco, s_b , de acordo com a Equação 8-22.

$$LD = \frac{ks_b}{m} \quad (8-22)$$

em que m é sensibilidade da calibração. Normalmente, o fator k é escolhido como 2 ou 3. Um valor de k de 2 corresponde a um nível de confiança de 92,1%, enquanto um valor de 3 corresponde a um nível de confiança de 98%.²²

Os limites de detecção relatados por pesquisadores ou por fabricantes de instrumentos podem não ser aplicáveis a amostras reais. Os valores descritos são geralmente obtidos a partir do uso de padrões ideais em instrumentos otimizados. Esses limites são úteis, entretanto, na comparação de métodos ou instrumentos.

8D-2 Faixa Dinâmica Linear

Muitas vezes a **faixa dinâmica linear** de um método analítico refere-se à faixa de concentração que pode ser determinada com uma curva de calibração linear. O limite inferior da faixa dinâmica é geralmente considerado como o limite de detecção. O limite superior da faixa é normalmente tomado como a concentração na qual o sinal analítico ou a inclinação da curva de calibração desvia-se por uma quantidade específica da relação linear. Em geral, um desvio de 5% da linearidade é considerado como o limite superior. Os desvios da linearidade são comuns em concentrações elevadas por causa da resposta não ideal de detectores ou devido a efeitos químicos. Algumas técnicas analíticas, como a absorção espectrofotométrica são lineares apenas em uma a duas ordens de grandeza. Outros métodos, tais como espectrometria de massas, exibem linearidade em quatro a cinco ordens de grandeza.

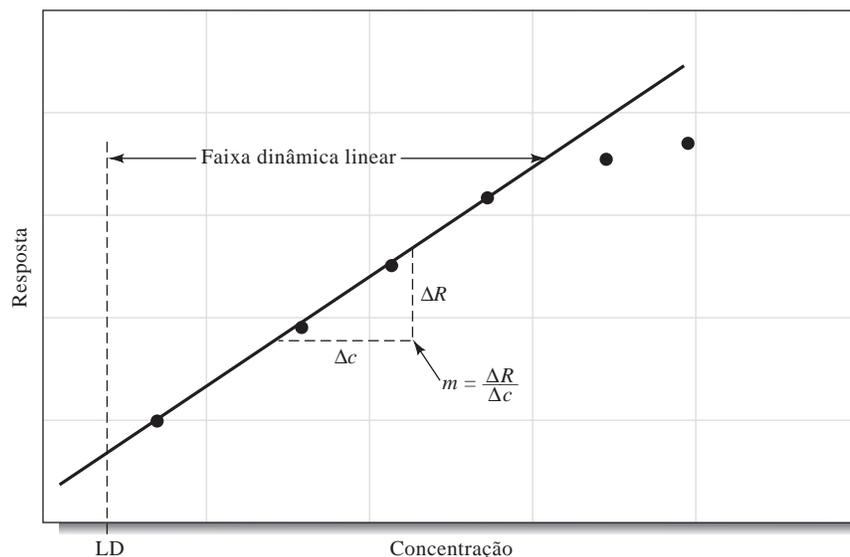


Figura 8-14 Curva de calibração da resposta, R , versus a concentração, c . A inclinação da curva de calibração é chamada sensibilidade da calibração, m . O limite de detecção, LD, representa a menor concentração que pode ser medida em um nível de confiança determinado.

²² Ver J. D. Ingle Jr. e S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988, p. 174.

Uma curva de calibração linear é preferida devido a sua simplicidade matemática e porque torna mais fácil a detecção de uma resposta anômala. Com uma curva de calibração linear, podem ser empregados um número menor de padrões e um procedimento de regressão linear. As curvas de calibração não-lineares podem ser utilizadas, porém mais padrões são necessários para se estabelecer a função de calibração. Uma faixa dinâmica linear ampla é desejável porque uma ampla faixa de concentração pode ser determinada sem a necessidade de diluição. Em algumas determinações, como, por exemplo, a determinação de sódio em soro sanguíneo, apenas uma pequena faixa dinâmica é necessária devido às variações nos níveis de sódio em seres humanos serem bastante pequenas.

8D-3 Garantia de Qualidade de Resultados Analíticos

Quando os métodos analíticos são aplicados a problemas do mundo real, a qualidade dos resultados, assim como a qualidade do desempenho das ferramentas e instrumentos usados, precisa ser constantemente avaliada. As maiores atividades envolvidas são o controle de qualidade, a validação dos resultados e a apresentação de resultados.²³ Aqui descrevemos brevemente cada uma delas.

Gráficos de Controle

Um **gráfico de controle** é um gráfico seqüencial de alguma característica que é importante na garantia de qualidade. O gráfico também mostra os limites estatísticos da variação que são permissíveis para a característica que está sendo medida.

Um **gráfico de controle** consiste em um gráfico seqüencial de alguma característica que é utilizada como critério de qualidade.

Como um exemplo, considere a monitoração do desempenho de uma balança analítica moderna. Ambas, a exatidão e a precisão da balança, podem ser monitoradas pela determinação periódica da massa de um padrão. Podemos determinar se as medidas em dias consecutivos estão dentro de certos limites da massa do padrão. Esses limites são chamados **limite superior de controle (LSC)** e **limite inferior de controle (LIC)**. E são definidos como

$$\text{LSC} = \mu + \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

$$\text{LIC} = \mu - \frac{3\sigma}{\sqrt{N}}$$

em que μ é a média da população para as medidas da massa; σ , o desvio padrão da população para as medidas; e N , o número de réplicas que são obtidas para cada amostra. A média da população e o desvio padrão para a massa padrão precisam ser estimados a partir de estudos preliminares. Observe que o LSC e o LIC representam três desvios padrão para cada lado da média da população e formam uma faixa na qual espera-se que a massa medida esteja contida em 99,7% das vezes.

A Figura 8-15 corresponde a um gráfico de controle típico para uma balança analítica. Os dados de massas foram coletados durante 20 dias consecutivos para uma massa padrão de 20,000 g certificada pelo NIST. A cada dia, cinco réplicas de determinações eram realizadas. A partir de experimentos independentes foram encontrados os valores da média da população e do desvio padrão, $\mu = 20,000$ g e $\sigma = 0,00012$ g, respectivamente. Para a média de cinco medidas, $3 \times (0,00012/\sqrt{5}) = 0,00016$. Assim, o valor do LSC é igual a 20,00016 g e o valor do LIC é igual a 19,99984 g. Com esses valores e as médias das massas para cada dia, o gráfico de controle exibido na Figura 8-15 pôde ser construído. Enquanto o valor de média das amostras permanecer entre o LSC e o LIC, diz-se que a balança está sob **controle estatístico**. No 17º dia, a balança ficou fora desse controle e foi feita uma investigação para descobrir as causas. Nesse exemplo, a balança não foi limpa de forma adequada naquele dia, então havia poeira em seu prato. Desvios sistemáticos em relação à média são relativamente fáceis de observar em um gráfico de controle.

²³ Para mais informações, ver J. K. Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987.

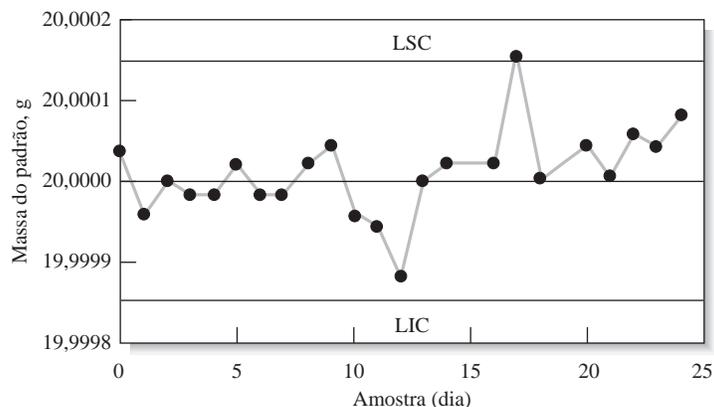
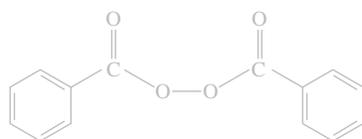


Figura 8-15 Gráfico de controle para uma balança analítica moderna. Os resultados parecem flutuar normalmente ao redor da média, exceto aquele obtido no 17º dia. Após investigações, concluiu-se que o valor questionável foi resultado do fato de o prato da balança não estar limpo.



Estrutura do peróxido de benzoíla



Modelo molecular do peróxido de benzoíla

Em outro exemplo, um gráfico de controle foi usado para monitorar a produção de medicamentos contendo peróxido de benzoíla, os quais são usados no tratamento de acne. O peróxido de benzoíla é um bactericida que é efetivo quando aplicado à pele como um creme ou gel contendo 10% do ingrediente ativo. Essas substâncias são reguladas pela agência governamental denominada Food and Drug Administration – FDA. As concentrações de peróxido de benzoíla precisam, portanto, ser monitoradas e mantidas sob controle estatístico. O peróxido de benzoíla é um agente oxidante que pode ser combinado com um excesso de iodeto para produzir iodo, que é titulado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio para fornecer uma medida da concentração de peróxido de benzoíla na amostra.

O gráfico de controle da Figura 8-16 mostra os resultados para 89 corridas da produção de um creme contendo uma concentração nominal de 10% em peróxido de benzoíla, medidos em dias consecutivos. Cada amostra é representada por um porcentual médio de peróxido de benzoíla determinado a partir dos resultados de cinco titulações de diferentes amostras analíticas do creme.

O gráfico mostra que, até o 83º dia, o processo de produção estava sob controle estatístico, com flutuações aleatórias normais na quantidade de peróxido de benzoíla. No 83º dia, o sistema ficou fora de controle, com um drástico aumento sistemático no LIC. Esse aumento provocou uma preocupação considerável na planta de produção até que sua fonte foi descoberta e corrigida. Esses exemplos revelam como gráficos de controle são efetivos na apresentação de dados de controle de qualidade em uma variedade de situações.

Validação

A validação determina a adequação de uma análise no sentido de fornecer a informação desejada. Pode ser aplicada a amostras, metodologias e dados. Muitas vezes é feita pelo analista, como também por um supervisor.

Freqüentemente, a validação de amostras é empregada: para aceitar amostras como membros de uma população que está sob estudo; para admitir amostras para medidas; para estabelecer a autenticidade de amostras; e para permitir uma nova amostragem, se necessário. No processo de validação, as amostras podem ser rejeitadas devido a questões relacionadas com sua identidade, com a manipulação das amostras ou o conhecimento de que o método de coleta das amostras não era apropriado ou inspirava dúvidas. Por exemplo, a contaminação de amostras de sangue a ser usada como prova em um exame forense, durante a coleta, seria uma razão para rejeição das amostras.

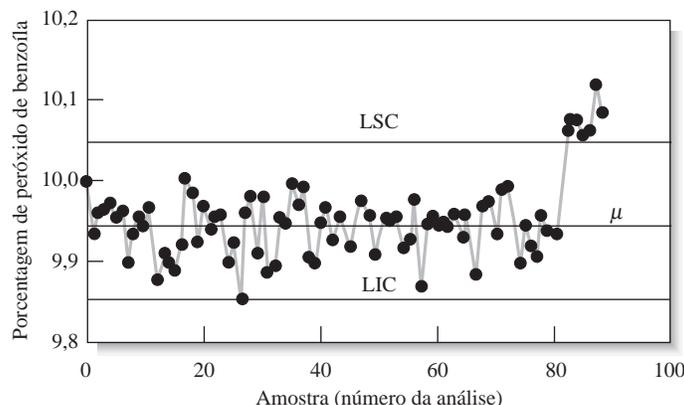


Figura 8-16 Um gráfico de controle para a monitoração da concentração de peróxido de benzoíla presente em uma preparação comercial para a acne. O processo de produção ficou fora de controle estatístico a partir da 83ª amostra e exibiu uma variação sistemática no valor médio da concentração LSC — limite superior de controle; LIC — limite inferior de controle.

Existem várias maneiras diferentes de validar os métodos analíticos. Algumas delas foram discutidas na Seção 5B-4. Os métodos mais comuns incluem a análise de materiais padrão de referência, quando disponíveis, a análise por um método analítico diferente, a análise de amostras fortificadas* e a análise de amostras sintéticas que têm composição química próxima da amostra real. Muitas vezes analistas individuais e de laboratórios precisam demonstrar a validade dos métodos e técnicas empregados.

A validação de dados é a última etapa antes da liberação dos resultados. Esse processo tem início com a validação das amostras e dos métodos utilizados. Então os dados são apresentados com limites de incerteza válidos, após uma verificação global ter sido realizada, com o intuito de eliminar erros na amostragem e no manuseio de amostras, na realização das análises, na identificação das amostras e nos cálculos empregados.

Apresentação de Resultados Analíticos

Os formatos e procedimentos específicos de apresentação variam de laboratório para laboratório. Entretanto, algumas recomendações gerais podem ser mencionadas aqui. Se apropriado, a apresentação deve seguir o procedimento de boas práticas de laboratório (BPL).²⁴

Geralmente os resultados analíticos devem ser apresentados como um valor médio e o desvio padrão. Algumas vezes, o desvio padrão em relação à média é fornecido no lugar do desvio em relação ao conjunto de dados. Ambos são aceitáveis desde que esteja claro qual está sendo apresentado. Um intervalo de confiança para a média também deve ser informado. Normalmente, o limite de confiança de 95% representa um compromisso aceitável entre ser muito restritivo e muito permissivo. De novo, o intervalo e seu nível de confiança devem ser explicitamente mencionados. Os resultados de vários testes estatísticos realizados com os dados também devem ser incluídos, quando apropriado, assim como deve ser incluída a rejeição de qualquer valor, com o respectivo critério empregado na rejeição.

O algarismos significativos são importantes na apresentação dos resultados. Devem ser baseados na avaliação estatística dos dados. A convenção do número de algarismos significativos apresentada na Seção 6D-1 deve ser seguida quando possível e o arredondamento de dados deve ser feito com atenção às regras gerais.

A apresentação gráfica deve incluir barras de erros nos pontos, indicando, quando possível, as incertezas. Alguns programas computacionais para a produção de gráficos permitem que o usuário escolha

* NRT: O termo amostras fortificadas, utilizado no lugar de *spiked*, em inglês, significa que as amostras sofreram uma adição conhecida proposital do analito de tal forma que a recuperação do método analítico pode ser verificada.

²⁴ J. K. Taylor, *Quality Assurance in Chemical Measurements*. Chelsea, MI: Lewis Publishers, 1987, p. 113-114.

diferentes limites para as barras de erro, de $\pm 1s$, $\pm 2s$, e assim por diante, enquanto outros programas escolhem automaticamente a dimensão das barras de erro. Quando apropriados, a equação de regressão e seus parâmetros estatísticos também devem ser apresentados.

A validação e a apresentação de resultados analíticos não são a parte mais glamourosa de uma análise, mas podem ser consideradas como uma das partes mais importantes. A validação fornece a confiança nas conclusões propostas. O relatório é, muitas vezes, a parte “visível” do procedimento, por ser trazido a público durante audiências, julgamentos, depósito de patentes e outros eventos.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá ao endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item material suplementar para estudantes, clique no menu de **Fontes dos Capítulos** (*Chapter Resources*), selecione *Web Works* e localize a seção do *Chapter 8*. Aponte seu navegador para a conexão com o NIST. Observe a informação sobre Standard Reference Materials – SMR (Materiais Padrão de Referências – MPR) na área de Alimentos e Agricultura. Encontre o SMR(MPR) para farinha de arroz e observe o Certificado de Análise. Para quantos elementos há valores certificados? Quais são esses elementos?

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- *8-1. Descreva as etapas envolvidas na operação de amostragem.
- 8-2. Qual a função da etapa de amostragem em uma análise?
- *8-3. Que fatores determinam a massa de uma amostra bruta?
- 8-4. Os seguintes resultados foram obtidos na determinação de cálcio em uma amostra de calcário do NIST: % CaO = 50,38; 50,20; 50,31; 50,22 e 50,41. Cinco amostras brutas foram obtidas de um vagão de calcário. Os valores de porcentagem média de CaO encontrados para as amostras brutas foram 49,53; 50,12; 49,60 e 50,49. Calcule o desvio padrão relativo associado à etapa de amostragem.
- *8-5. Um recobrimento que pese pelo menos 3,00 mg é necessário para assegurar um tempo de prateleira adequado para um comprimido farmacêutico. Uma amostragem aleatória de 250 comprimidos revelou que 14 falharam no cumprimento do requisito.
- Use essa informação para estimar o desvio padrão relativo da medida.
 - Qual é o intervalo de confiança, a 90%, para o número de comprimidos não satisfatórios?
 - Considerando que a fração de rejeitados permaneça imutável, quantos comprimidos devem ser tomados para assegurar um desvio relativo de 10% na medida?
- 8-6. As alterações no método empregado para embalar comprimidos diminuíram a porcentagem de rejeição de 5,6% (ver o Problema 8-5) para 2,0%. Quantos comprimidos devem ser tomados para a inspeção se o desvio padrão relativo permitido para a medida for de
- *(a) 25%? (b) 10%? *(c) 5%? (d) 1%?
- *8-7. A manipulação errada de uma carga de navio carregado com 750 caixas de vinho provocou a quebra de algumas garrafas. A seguradora propôs um reembolso de 20,8% do valor do carregamento, baseado em uma amostra de 250 garrafas na qual 52 estavam trincadas ou quebradas. Calcule.
- O desvio padrão relativo da avaliação da seguradora.
 - O desvio padrão absoluto para as 750 caixas (12 garrafas por caixa).
 - O intervalo de confiança, a 90%, para o número total de garrafas.
 - A dimensão da amostragem aleatória necessária para se obter um desvio padrão relativo de 5,0%, considerando-se uma taxa de quebra de cerca de 21%.

8-8. Acredita-se que aproximadamente 15% das partículas contidas em um carregamento de um minério de prata são de argentinita, Ag_2S ($d = 7,3 \text{ g cm}^{-3}$, 87% em Ag); o restante é silício ($d = 2,6 \text{ g cm}^{-3}$) e essencialmente não contém prata.

- Calcule o número de partículas que deve ser tomado para a amostra bruta se for esperado que o desvio relativo devido à amostragem seja de 1% ou menos.
- Estime a massa da amostra bruta considerando que as partículas sejam esféricas e tenham um diâmetro médio de 4,0 mm.
- A amostra tomada para a análise deve pesar 0,600 g e deve conter o mesmo número de partículas que a amostra bruta. Que diâmetro devem ter as partículas para satisfazer estes critérios?

*8-9. Na determinação de chumbo em uma amostra de pintura, sabe-se que a variância da amostra é de 10 ppm e a da medida é de 4 ppm. Dois esquemas de amostragem estão sendo considerados:

Esquema a: Tome cinco incrementos da amostra e misture-os. Realize uma análise em duplicata da amostra composta.

Esquema b: Tome três incrementos da amostra e realize uma análise em duplicata de cada um deles.

Que esquema de amostragem, se existir algum, deve ter a menor variância em relação à média?

8-10. Os dados a seguir representam a concentração de glicose no soro sanguíneo de um paciente adulto. Em quatro dias consecutivos, uma amostra de sangue foi coletada do paciente e analisada em triplicata. A variância para uma dada amostra é uma estimativa da variância da medida, enquanto a variância dia a dia reflete as variâncias da medida e da amostragem.

Dia	Concentração de Glicose, mg/100 mL		
	1	62	60
2	58	57	57
3	51	47	48
4	54	59	57

- Desenvolva uma análise de variância e veja se as concentrações médias variam

significativamente de um dia para o outro.

- Estime a variância da amostragem.
- Qual é a melhor maneira de diminuir a variância total?

*8-11. O vendedor de uma lavra de mineração tomou uma amostra do minério que pesava 5,0 kg e que tinha um diâmetro médio de partícula de 5,0 mm. Uma inspeção revelou que cerca de 1% da amostra era de argentinita (ver Problema 8-8) e o restante tinha uma densidade de cerca de $2,6 \text{ g cm}^{-3}$ e não continha prata. O potencial comprador insistiu em saber o conteúdo em prata da lavra com um erro relativo não superior a 5%. O vendedor forneceu uma amostra suficientemente grande para permitir essa avaliação?

8-12. Um método para a determinação do corticoide acetato de metilprednisolona em solução, obtido de uma preparação farmacêutica, gerou um valor médio de $3,5 \text{ mg mL}^{-1}$ com um desvio padrão de $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$. Para finalidades de controle de qualidade, a incerteza relativa na concentração não deve ser maior que 5%. Quantas amostras de cada batelada devem ser analisadas para assegurar que o desvio padrão relativo não exceda a 5% em um nível de confiança de 95%?

8-13. A concentração do íon sulfato em águas naturais pode ser determinada pela medida da turbidez que resulta quando um excesso de BaCl_2 é adicionado a uma quantidade medida da amostra. Um turbidímetro, instrumento usado para essa análise, foi calibrado com uma série de padrões de soluções padrão de Na_2SO_4 . Os seguintes dados foram obtidos na calibração:

$\text{SO}_4^{2-} \text{ mgL}^{-1}, C_x$	Leitura do Turbidímetro, R
0,00	0,06
5,00	1,48
10,00	2,28
15,0	3,98
20,0	4,61

Considere que existe uma relação linear entre as leituras no instrumento e as concentrações.

- Construa um gráfico e trace visualmente uma linha reta entre os pontos.

- (b) Calcule a inclinação e o intercepto da melhor linha reta pelo método dos mínimos quadrados.
- (c) Compare a linha reta da relação determinada em (b) com aquela determinada em (a).
- (d) Execute a ANOVA e encontre o valor de R^2 , o valor ajustado de R^2 e a significância da regressão. Comente sobre a interpretação desses valores.
- (e) Obtenha a concentração de sulfato em uma amostra que gerou uma leitura de 2,84 no turbidímetro. Encontre o desvio padrão absoluto e o coeficiente de variação.
- (f) Repita os cálculos para (e) considerando que 2,84 foi o valor médio de seis leituras no turbidímetro.

8-14. Os dados que seguem foram obtidos em uma calibração de um eletrodo íon-seletivo sensível a cálcio empregado para a determinação de pCa. Sabe-se que existe uma relação linear entre o potencial e pCa.

pCa = $-\log [\text{Ca}^{2+}]$	E, mV
5,00	-53,8
4,00	-27,7
3,00	+2,7
2,00	+31,9
1,00	+65,1

- (a) Construa um gráfico com os dados e trace visualmente uma linha através dos pontos.
- (b) Encontre a expressão dos mínimos quadrados para a melhor linha reta existente entre os pontos. Faça um gráfico com essa linha.
- (c) Execute a ANOVA e apresente os parâmetros estatísticos dados pela tabela ANOVA. Comente sobre o significado da ANOVA.
- (d) Calcule pCa de uma solução de soro na qual o potencial medido do eletrodo foi de 10,7 mV. Encontre os desvios padrão absoluto e relativo para pCa se o resultado foi gerado a partir de uma única medida do potencial.
- (e) Encontre os desvios padrão absoluto e relativo para pCa se a leitura em milivolts no item (d) foi a média de duas réplicas de medidas. Repita os cálculos baseando-se em uma média de oito medidas.

8-15. Os dados que seguem representam áreas relativas de picos obtidas para cromatogramas de soluções padrão de metilvinilcetona (MVC).

Concentração de MVC, mmol/L	Área Relativa de Pico
0,500	3,76
1,50	9,16
2,50	15,03
3,50	20,42
4,50	25,33
5,50	31,97

- (a) Determine os coeficientes da melhor linha reta obtida pelo método dos mínimos quadrados.
- (b) Faça uma tabela ANOVA.
- (c) Construa um gráfico contendo a linha dos mínimos quadrados e também os dados experimentais.
- (d) Uma amostra contendo MVC gerou uma área relativa de pico de 10,3. Calcule a concentração de MVC nessa solução.
- (e) Considere que o resultado obtido para o item (d) represente uma única medida ou a média de quatro medidas. Calcule os respectivos desvios padrão absoluto e relativo.
- (f) Repita os cálculos dos itens (d) e (e) para uma amostra cuja área de pico é 22,8.

8-16. Os dados na tabela que segue foram obtidos durante uma determinação colorimétrica de glicose em soro sanguíneo.

Concentração de Glicose, mmol L ⁻¹	Absorbância, A
0,0	0,002
2,0	0,150
4,0	0,294
6,0	0,434
8,0	0,570
10,0	0,704

- (a) Considerando que existe uma relação linear, encontre as estimativas para a inclinação e para o intercepto com base nos mínimos quadrados.
- (b) Quais os desvios padrão para a inclinação e o intercepto? Qual o erro padrão para a estimativa?
- (c) Determine os intervalos de confiança, a 95%, para a inclinação e para o intercepto.

(d) Uma amostra de soro forneceu uma absorbância de 0,350. Encontre o intervalo de confiança para a glicose na amostra a 95%.

8-17. Os dados na tabela a seguir representam o potencial de eletro E versus a concentração c .

E , mV	Concentração c em mol L ⁻¹
106	0,20000
115	0,07940
121	0,06310
139	0,03160
153	0,02000
158	0,01260
174	0,00794
182	0,00631
187	0,00398
211	0,00200
220	0,00126
226	0,00100

*(a) Transforme os dados em valores de E versus $-\log c$.

(b) Construa um gráfico de E versus $-\log c$ e encontre a estimativa dos mínimos quadrados para a inclinação e para o intercepto. Escreva a equação dos mínimos quadrados.

*(c) Encontre os limites de confiança para a inclinação e para o intercepto a 95%.

(d) Use o teste F para comentar sobre a significância da regressão.

*(e) Encontre o erro padrão para a estimativa, o coeficiente de correlação e o coeficiente de correlação múltiplo.

8-18. Foi realizado um estudo para determinar a energia de ativação E_A para uma reação química. A constante de velocidade k foi determinada em função da temperatura T e foram obtidos os dados contidos na tabela que segue.

Temperatura, T , K	k , s ⁻¹
599	0,00054
629	0,0025
647	0,0052
666	0,014
683	0,025
700	0,064

Os dados devem estar de acordo com um modelo linear de forma $\log k = \log A - E_A/(2,303RT)$, em que A é um fator pré-exponencial e R é a constante universal dos gases.

(a) Ajuste os dados por meio de uma função linear de forma que $\log k = a - 1.000b/T$.

(b) Encontre a inclinação, o intercepto e o erro padrão da estimativa.

(c) Considerando que $E_A = -b \times 2,303R \times 1.000$, encontre a energia de ativação e seu desvio padrão. (Use $R = 1,987$ cal mol⁻¹ K⁻¹.)

(d) Uma previsão teórica forneceu $E_A = 41,00$ kcal mol⁻¹ K⁻¹. Teste a hipótese nula em que E_A seja igual a esse valor num nível de confiança de 95%.

*8-19. A água pode ser determinada em amostras sólidas por espectroscopia no infravermelho. O conteúdo de água do sulfato de cálcio hidratado deve ser medido empregando-se carbonato de cálcio como padrão interno para compensar alguns erros sistemáticos do procedimento. Uma série de soluções padrão contendo sulfato de cálcio diidratado e uma quantidade constante conhecida do padrão interno é preparada. A solução com conteúdo desconhecido de água também é preparada contendo a mesma quantidade do padrão interno. A absorbância do composto diidratado é medida em um comprimento de onda (A_{amostra}) juntamente com aquela do padrão interno em outro comprimento de onda ($A_{\text{padrão}}$). Os seguintes resultados foram obtidos.

A_{amostra}	$A_{\text{padrão}}$	% de Água
0,15	0,75	4,0
0,23	0,60	8,0
0,19	0,31	12,0
0,57	0,70	16,0
0,43	0,45	20,0
0,37	0,47	Desconhecida

(a) Construa um gráfico da absorbância da amostra (A_{amostra}) versus % de água e determine se o gráfico é linear a partir da regressão estatística.

(b) Faça um gráfico da razão $A_{\text{amostra}}/A_{\text{padrão}}$ versus % de água e comente se o uso do padrão interno melhora a linearidade

obtida na parte (a). Se há melhoria na linearidade, explique por quê.

- (c) Calcule a porcentagem de água na amostra desconhecida usando os dados do padrão interno.

- 8-20.** O potássio pode ser determinado por espectrometria de emissão em chama (fotometria de chama) usando um padrão interno de lítio. Os seguintes dados foram obtidos para soluções padrão de KCl e uma solução desconhecida contendo uma quantidade constante de LiCl como padrão interno. Todas as intensidades foram corrigidas pela subtração da intensidade de emissão do branco.

Concentração de K, ppm	Intensidade de Emissão de K	Intensidade de Emissão de Li
1,0	10,0	10,0
2,0	15,3	7,5
5,0	34,7	6,8
7,5	65,2	8,5
10,0	95,8	10,0
20,0	110,2	5,8
Amostra	47,3	9,1

- (a) Construa um gráfico da intensidade de emissão de K *versus* a concentração de K e determine a linearidade a partir da regressão estatística.
- (b) Faça um gráfico da razão da intensidade de K e da intensidade de Li *versus* a concentração de K e compare a linearidade resultante com aquela da parte (a). Por que o padrão interno melhora a linearidade?
- (c) Calcule a concentração de K na amostra.

- *8-21.** O cobre foi determinado em uma amostra de água de rio por espectrometria de absorção atômica e pelo método das adições de padrão. Para a adição, 100,0 μL de uma solução de 1.000,0 $\mu\text{g/mL}$ de um padrão de cobre foram adicionados a 100,0 mL de solução. Os seguintes dados foram obtidos:

Absorbância do branco do reagente = 0,020

Absorbância da amostra = 0,520

Absorbância da amostra mais adição – branco = 1,020

- (a) Calcule a concentração de cobre na amostra.

- (b) Estudos posteriores mostraram que o branco do reagente usado para obter esses dados foi inadequado e que a real absorbância do branco era de 0,100. Encontre a concentração de cobre utilizando o branco apropriado e determine o erro provocado pelo uso de um branco inadequado.

- 8-22.** O método das adições de padrão foi empregado para determinar o nitrito em uma amostra de solo. Uma alíquota de 1,00 mL da amostra foi misturada com 24,00 mL de um reagente colorimétrico e o nitrito foi convertido para um produto colorido com uma absorbância corrigida pelo branco de 0,300. Para 50,00 mL da amostra original, 1,00 mL da solução padrão de $1,00 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} de nitrito foi adicionado. O mesmo procedimento de formação do composto colorido foi seguido e a nova absorbância foi de 0,530. Qual a concentração de nitrito na amostra original?

- *8-23.** Os seguintes resultados de absorção atômica foram obtidos para a determinação de Zn em um comprimido de multivitaminas. Todos os valores de absorbância foram corrigidos por um branco apropriado ($c_{\text{Zn}} = 0,0$ ng/mL). O valor médio para o branco foi 0,0000 com um desvio padrão de 0,0047 unidades de absorção.

c_{Zn} , ng/mL	A
5,0	0,0519
5,0	0,0463
5,0	0,0485
10,0	0,0980
10,0	0,1033
10,0	0,0925
Amostra de comprimido	0,0672
Amostra de comprimido	0,0614
Amostra de comprimido	0,0661

- (a) Encontre o valor médio de absorbância para os padrões de 5,0 e 10,0 ng/mL e para amostras de comprimidos. Determine os desvios padrão desses valores.
- (b) Determine a melhor linha dos mínimos quadrados para os pontos de $c_{\text{Zn}} = 0,0$; 5,0 e 10,0 ng/mL. Encontre a sensibilidade da calibração e a sensibilidade analítica.

- (c) Encontre o limite de detecção para um valor de k de 3. A que nível de confiança isto corresponde?
- (d) Determine a concentração de Zn na amostra de comprimido e o desvio padrão da concentração.

8-24. Medidas de emissão atômica foram feitas para se determinar o sódio em uma amostra de soro sanguíneo. Os seguintes dados de intensidade de emissão foram obtidos para os padrões de 5,0 e 10,0 ng/mL e para a amostra de soro. Todas as intensidades de emissão foram corrigidas para qualquer emissão do branco. O valor médio para a intensidade do branco ($c_{\text{Na}} = 0,0$) foi 0,000 com um desvio padrão de 0,0071 (unidades arbitrárias).

c_{Na} , ng/mL	Intensidade de Emissão
5,0	0,51
5,0	0,49
5,0	0,48
10,0	1,02
10,0	1,00
10,0	0,99
Amostra de comprimido	0,71
Amostra de comprimido	0,77
Amostra de comprimido	0,78

- (a) Determine os valores da intensidade de emissão média para os padrões de 5,0 e 10,0 ng/mL e para a amostra de soro sanguíneo. Encontre os desvios padrão desses valores.
- (b) Encontre a melhor linha dos mínimos quadrados para os pontos de $c_{\text{Na}} = 0,0, 5,0$ e 10,0 ng/mL. Encontre a sensibilidade da calibração e a sensibilidade analítica.
- (c) Encontre o limite de detecção para um valor de k de 2 e 3. A que nível de confiança isto corresponde?
- (d) Determine a concentração de Na na amostra de soro sanguíneo e o desvio padrão na concentração.
- *8-25.** Os seguintes dados representam as medidas feitas em um processo por 30 dias. Foi feita uma medida a cada dia. Considerando que 30 medidas são suficientes para que $\bar{x} \rightarrow \mu$ e $s \rightarrow \sigma$, encontre a média dos valores, o

desvio padrão e os limites de controle superior e inferior. Construa um gráfico com os pontos juntamente com as quantidades estatísticas e determine se o processo esteve sempre sob controle estatístico.

Dia	Valor	Dia	Valor	Dia	Valor
1	49,8	11	49,5	21	58,8
2	48,4	12	50,5	22	51,3
3	49,8	13	48,9	23	50,6
4	50,8	14	49,7	24	48,8
5	49,6	15	48,9	25	52,6
6	50,2	16	48,8	26	54,2
7	51,7	17	48,6	27	49,3
8	50,5	18	48,1	28	47,9
9	47,7	19	53,8	29	51,3
10	50,3	20	49,6	30	49,3

8-26. A seguinte tabela fornece as médias das amostras e desvios padrão para seis medidas da pureza de um polímero em um processo realizadas a cada dia. A pureza foi monitorada por 24 dias. Determine a média e o desvio padrão globais das medidas e construa um gráfico de controle com os limites de controle superior e inferior. Alguma das médias indica uma perda de controle estatístico?

Dia	Média	DP	Dia	Média	DP
1	96,50	0,80	13	96,64	1,59
2	97,38	0,88	14	96,87	1,52
3	96,85	1,43	15	95,52	1,27
4	96,64	1,59	16	96,08	1,16
5	96,87	1,52	17	96,48	0,79
6	95,52	1,27	18	96,63	1,48
7	96,08	1,16	19	95,47	1,30
8	96,48	0,79	20	96,43	0,75
9	96,63	1,48	21	97,06	1,34
10	95,47	1,30	22	98,34	1,60
11	97,38	0,88	23	96,42	1,22
12	96,85	1,43	24	95,99	1,18

8-27. Problema Desafiador. Zwanziger e Sârbu²⁵ conduziram um estudo para validar os métodos analíticos e instrumentos. Os seguintes dados são os resultados obtidos na determinação de mercúrio em resíduos sólidos por espectroscopia de absorção atômica usando dois métodos de preparação diferentes: um método de digestão por microondas e um método tradicional de digestão.

²⁵ H. W. Zwanziger e C. Sârbu, *Anal. Chem.*, 1998, v. 70, p. 1277.

<i>x</i> , Concentração de Mercúrio, ppm (tradicional)	<i>y</i> , Concentração de Mercúrio, ppm (microondas)
7,32	5,48
15,80	13,00
4,60	3,29
9,04	6,84
7,16	6,00
6,80	5,84
9,90	14,30
28,70	18,80

- (a) Efetue uma análise de mínimos quadrados com os dados da tabela considerando que o método tradicional (*x*) é a variável independente. Determine a inclinação, o intercepto, o valor de R^2 , o erro padrão e qualquer outro parâmetro estatístico relevante.
- (b) Construa um gráfico com os resultados obtidos na parte (a) e forneça a equação para a reta de regressão.
- (c) Agora considere que o método de digestão por microondas (*y*) é a variável independente; novamente desenvolva uma análise de regressão e determine os parâmetros estatísticos relevantes.
- (d) Faça um gráfico com os dados da parte (c) e determine a equação da regressão.
- (e) Compare a equação da regressão obtida em (b) com a equação obtida em (d). Por que essas equações são diferentes?
- (f) Há algum conflito entre o procedimento que você acabou de desenvolver e as considerações do método dos mínimos quadrados? Que tipo de análise estatística seria mais apropriado que o dos mínimos quadrados para lidar com dados como estes?
- (g) Veja a referência número 25 do artigo e compare seus resultados com aqueles apresentados no artigo para o Exemplo 4 da Tabela 2. Você notará que seus resultados para o item (d) diferem dos resultados dos autores. Qual a explicação mais provável para essa discrepância?
- (h) Carregue os dados de teste da Tabela 1 da referência 25 do endereço no site do livro <http://www.thomsonlearning.com.br>, efetue o mesmo tipo de análise para o Exemplo 1 e o Exemplo 3 e compare seus resultados com aqueles da Tabela 2 do artigo. Observe que no Exemplo 3 você deve incluir todos os 37 pares de dados.
- (i) Quais outras técnicas para lidar com a comparação de métodos são sugeridas no artigo?
- (j) O que está implícito quando comparamos dois métodos por regressão linear e a inclinação não é igual à unidade? O que está implícito quando o intercepto não é igual a zero?

PARTE II

Equilíbrios Químicos

Capítulo 9

Soluções Aquosas e Equilíbrios Químicos

Capítulo 10

Os Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos

Capítulo 11

Resolução de Problemas de Equilíbrio de Sistemas Complexos

Sylvia Daunert mora em Kentucky, mas seu sotaque não é sulista: isso reflete sua formação cosmopolita. Ela é de Barcelona, Espanha, e tem origem alemã. Frequentou uma escola alemã e passou os verões em escolas da Europa e dos Estados Unidos. Daunert estudou na Universidade de Barcelona para ser uma farmacêutica; como bolsista da Fundação Fulbright, recebeu o título de mestre em química medicinal na Universidade de Michigan. Lá ela conheceu seu marido, Leonidas Bachas, que é grego. Após Leonidas ter aceito o emprego como professor de química na Universidade de Kentucky, ela viajou entre Lexington e a Espanha até obter seu doutorado na Universidade de Barcelona. Agora também é professora de química na Universidade de Kentucky. Daunert está interessada no uso da tecnologia de recombinação de DNA para desenvolver novas técnicas bioanalíticas. Atualmente ela está desenvolvendo ensaios baseados em bioluminescência para detectar biomoléculas e compostos tóxicos. Brevemente, os produtos de sua pesquisa serão implantados em pacientes com doenças crônicas ou serão utilizados para manter a saúde de astronautas em missões espaciais de longa duração. Para somar a sua vida frenética, Daunert tem três filhos, dois adolescentes e um bebê.

P: Como você se interessou pela química?

R: Quando eu era jovem, gostava de misturar coisas, especialmente na cozinha. Os químicos costumam ser cozinheiros. Sempre tivemos um cozinheiro em casa, mas nos fins de semana eu costumava cozinhar. Meus pais sempre me disseram que o fato de eu ser uma mulher não devia me limitar. Eles me diziam que eu poderia fazer qualquer coisa que quisesse e alcançar o que desejasse.

P: Onde você recebeu seu treinamento?

R: Como bolsista da Fundação Fulbright, eu poderia ir para qualquer lugar. Estava interessada na Universidade de Michigan porque queria trabalhar na interface entre farmácia e química e eles tinham o melhor programa. A coisa mais importante que aconteceu comigo lá – além de conhecer meu marido – foi ter sido apresentada aos biossensores. Eu os amei e decidi trabalhar nessa área do conhecimento.

Meu marido estava três anos à minha frente. Após ter terminado seu doutorado, ele conseguiu um emprego permanente na Universidade de Kentucky. Eu tive de decidir entre ficar em Michigan para terminar meu doutorado e viver longe dele por três anos ou terminar meu mestrado em ciências, ir com ele e pensar em como fazer meu doutorado. É claro que eu fui com ele! Eu consegui uma colaboração com um professor na Espanha e voei de um lado para outro fazendo pesquisa no laboratório do meu orientador na Espanha e no laboratório do meu marido, em Kentucky. Durante esse período, dei à luz aos meus dois filhos mais velhos – no início eu viajava grávida, depois viajava grávida e com uma criança pequena! Quando meu segundo filho estava com quatro meses, defendi minha tese. Foi muito compensador porque recebi um prêmio da Academia Real Espanhola de Doutores pela minha dissertação.

Então me tornei professora e pesquisadora na Universidade de Kentucky. Como tive sucesso trazendo recursos para a instituição, eles criaram uma vaga permanente para mim. Iniciei em 1994 e tive uma das promoções mais rápidas do departamento para professor associado e uma das mais rápidas para professor titular. Em 2002, recebi o título de Professor Eminente Gill* em Química Analítica e Biológica.

P: Quais os focos de interesse da pesquisa em seu laboratório?

R: No meu laboratório, projetamos geneticamente proteínas e células para fazer química analítica. Usamos proteínas de uma água-viva bioluminescente encontrada nas proximidades de Seattle. Quando um predador está próximo ou se o organismo está interessado em acasalar-se, ocorre uma reação interna iniciada por cálcio fazendo que a água-viva emita um *flash* de luz azul muito forte. A bioluminescência vem de uma proteína contida em certas células no “guarda-chuva” da água-viva. Quando a água-viva está em águas profundas ou muito geladas a água é azul e a luz azul não pode ser vista. Portanto, essa luz excita outra proteína bioluminescente que emite luz verde fluorescente, que pode ser vista. Em nosso laboratório, imitamos a natureza. Projetamos geneticamente as proteínas para que elas desenvolvam ensaios para biomoléculas – drogas, hormônios, neuropeptídeos – que são difíceis de serem detectados devido às suas baixas concentrações. Como o sinal da bioluminescência é bastante forte, podemos detectá-los em níveis extremamente baixos de concentração, que alcançam uma única célula. Sangue, saliva e urina são coloridos, então a detecção por métodos ópticos apresenta sinais basais que precisam ser levados em consideração. Com a bioluminescência, praticamente não há sinais de fundo, assim não há qualquer interferência na amostra. Além disso, a emissão na forma de um *flash* permite

* NT: O prêmio Professor Eminente Gill é oferecido pelo Gill Heart Institute, órgão da Universidade de Kentucky, para pesquisadores que atuam na área de cardiologia preventiva.

uma detecção rápida, que é vantajosa quando uma resposta rápida se faz necessária, como na situação de uma sala de emergência.

P: Existem outras aplicações potenciais para a bioluminescência?

R: Projetamos células inteiras geneticamente – de bactérias, leveduras ou mesmo de mamíferos – para detectar moléculas no meio ambiente. Em bactérias, desenvolvemos um plasmídeo para abrigar uma proteína capaz de detectar um composto tóxico juntamente com uma proteína que atua como repórter. A proteína de detecção reconhece o composto tóxico, então permite que a proteína repórter seja produzida e gera um sinal, geralmente luz. A intensidade da luz é diretamente proporcional à quantidade do composto tóxico. Podemos desenvolver as células para brilhar em um arranjo de cores – diferentes cores para diferentes compostos.

Também estamos trabalhando com engenheiros na microfabricação de canais em um disco, como um CD, que usamos em um dispositivo semelhante a um *discman*. Os canais são micrométricos ou submicrométricos; colocamos neles sistemas biossensíveis baseados tanto em bactérias geneticamente desenvolvidas quanto proteínas ligantes racionalmente planejadas. Dispomos de uma câmara de detecção no final do sistema e o sinal de luminescência nos diz quanto nós temos do composto. Estamos interessados no desenvolvimento desses detectores para a Nasa para monitorar a saúde de astronautas e o ambiente das espaçonaves. Eles estão sendo projetados para ir à estação espacial ou para Marte, algum dia, onde é preciso monitorar continuamente os compostos bioquímicos nos fluidos corporais dos astronautas. Em última instância, esses sistemas poderão ser utilizados para detectar organismos em outros planetas.

P: Em quais produtos sua empresa, a ChipRx, tem trabalhado?

R: Sou uma das fundadoras da ChipRx. Estamos desenvolvendo sistemas de resposta terapêuticos para tratamentos individuais de pacientes. Esses sistemas integram biossensores e tecnologias de liberação de medicamentos para produzir dispositivos inteligentes implantáveis. Os biossensores são baseados em diferentes tipos de proteínas geneticamente projetadas. Quando se ligam a um analito, eles se abrem e se fecham como uma dobradiça e geram um sinal muito específico. Como não existem dois pacientes que respondam de maneira semelhante ante a fármacos, a detecção de uma molécula em particular permite que você administre a quantidade exata do medicamento. Um exemplo é a proteína que se liga à glicose. Estamos prontos para incorporar um biossensor a um dispositivo, que será posteriormente implantado subcutaneamente, que monitora continuamente os níveis de glicose. Quando esses níveis estão muito elevados, o biossensor emite um sinal que ordena a liberação da quantidade correta de insulina. A droga encontra-se em câmaras microfabricadas presentes no dispositivo,

Os avanços na química analítica serão obtidos importando-se técnicas de outras áreas: ciência dos materiais, nanotecnologia, microfabricação, microeletrônica e, certamente, proteômica e genômica

que são explodidas e abertas. O dispositivo opera com uma pequena bateria e funciona por telemetria, então, não necessita de fios. Os pacientes diabéticos que precisam testar os níveis de insulina muitas vezes ao dia podem ser acometidos de hipoglicemia durante a noite e podem entrar em coma diabético. Esses indivíduos serão muito beneficiados com esse dispositivo, pois atuará como um alarme no início da hipoglicemia. Outras aplicações

que nós estamos buscando estão na área de cardiologia, tratamento da dor e tratamentos com hormônios.

P: Você tem algum conselho para os estudantes interessados em química analítica?

R: Estudantes ingressantes no campo da química analítica precisam ter a mente aberta. Se você é um químico analítico bem treinado, não pode ter medo de tocar outras áreas para resolver seus problemas. Não existem fronteiras! Os avanços na química analítica serão obtidos importando-se de técnicas de outras áreas: ciência dos materiais, nanotecnologia, microfabricação, microeletrônica e, certamente, proteômica e genômica. Os estudantes precisam aprender a falar com as pessoas de outras áreas.

P: Você tem obtido reconhecimento pelo seu trabalho?

R: Em 2001, ganhei o prêmio Findeis da Divisão de Química Analítica da American Chemical Society, que é oferecido para um químico analítico jovem que é doutor há menos de dez anos. Foi especial porque foi dado pelos meus colegas da comunidade de química analítica. Houve uma sessão científica em minha homenagem e eu escolhi os palestrantes que queria. Foi realmente maravilhoso! Fez-me lembrar do primeiro artigo que enviei para o periódico *Analytical Chemistry*. Um dos revisores enviou-me um comentário dizendo que meu artigo não era sobre química analítica, mas o outro disse que era uma ciência linda. Afortunadamente, o editor gostou. Ele pensou que seria o futuro da química analítica e aceitou o artigo. Naquela época não havia praticamente nada relacionado com o DNA no jornal; minha pesquisa era alienígena. Agora você vê tantos trabalhos envolvendo o DNA quando abre um livro sobre química analítica!

P: É difícil compatibilizar sua carreira e sua vida familiar?

R: Meu marido tem me encorajado sempre em minha carreira e ele me ajuda muito com as crianças. Para darmos conta de tudo, temos que nos coordenar muito bem. Mas ainda assim é difícil. Eu trabalho muito em casa à noite e nos fins de semana. Nas férias, sempre levo meu computador e todos os meus dispositivos eletrônicos e trabalho no meu tempo livre. Nunca há um momento no qual eu não esteja trabalhando. Gosto tremendamente da minha pesquisa, então trabalhar nela não me parece trabalho! ■

CAPÍTULO 9

Soluções Aquosas e Equilíbrios Químicos

A maioria das técnicas analíticas requer o estado de equilíbrio químico. No equilíbrio, as velocidades das reações direta e inversa são iguais. Na bela formação natural chamada “Niagra Congelada” no Parque Nacional Mammoth Cave, em Kentucky, Estados Unidos, à medida que a água flui lentamente sobre a superfície calcária da caverna, o carbonato de cálcio se dissolve, de acordo com o equilíbrio químico



Essa água torna-se saturada em carbonato de cálcio; conforme o dióxido de carbono é removido, a reação inversa torna-se favorecida e o calcário é depositado em formações cujas formas são governadas pelo caminho percorrido pela água corrente. As estalactites e estalagmites são exemplos de formações similares encontradas onde a água saturada em carbonato de cálcio goteja do teto para o chão de cavernas durante longos períodos de tempo.

Este capítulo fornece uma abordagem fundamental para o equilíbrio químico, incluindo cálculos de composições químicas e de concentrações de equilíbrio para sistemas ácido-base monopróticos. As soluções tampão, que são extremamente importantes em muitas áreas da ciência, também são discutidas; as propriedades das soluções tampão são descritas.

9A A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS

A água é o solvente mais disponível na Terra; é facilmente purificada e não é tóxica. Encontra, portanto, amplo uso como meio para a realização de análises químicas.

9A-1 Classificação de Soluções de Eletrólitos

A maioria dos solutos que discutiremos são *eletrólitos*, os quais formam íons quando dissolvidos em água (ou em alguns outros solventes) e assim produzem soluções que conduzem eletricidade. Essencialmente, os *eletrólitos fortes* ionizam-se completamente em um solvente, enquanto os *eletrólitos fracos* ionizam-se apenas parcialmente. Isso significa que uma solução de um eletrólito fraco não conduzirá eletricidade tão

Um **sal** é produzido na reação de um ácido com uma base.

Os exemplos incluem NaCl, Na₂SO₄ e NaOOCCH₃ (acetato de sódio).

bem quanto uma solução contendo uma concentração igual de um eletrólito forte. A Tabela 9-1 apresenta vários solutos que agem como eletrólitos fortes e fracos em água. Entre os eletrólitos fortes listados encontram-se ácidos, bases e **sais**.

TABELA 9-1

Classificação de Eletrólitos	
Fortes	Fracos
1. Ácidos inorgânicos como HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ ,* HCl, HI, HBr, HClO ₃ , HBrO ₃	1. Muitos ácidos inorgânicos, incluindo H ₂ CO ₃ , H ₃ BO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₂ S, H ₂ SO ₃
2. Hidróxidos alcalinos e alcalino-terrosos	2. A maioria dos ácidos orgânicos
3. A maioria dos sais	3. Amônia e a maioria das bases orgânicas
	4. Haletos, cianetos e tiocianatos e Hg, Zn e Cd

*H₂SO₄ é completamente dissociado para formar os íons HSO₄⁻ e H₃O⁺ e, por essa razão, é considerado um eletrólito forte. Deve-se observar, entretanto, que o íon HSO₄⁻ é um eletrólito fraco, sendo apenas parcialmente dissociado para formar SO₄²⁻ e H₃O⁺.

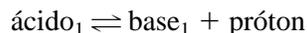
9A-2 Ácidos e Bases

Em 1923, dois químicos, J. N. Brønsted, na Dinamarca, e J. M. Lowry, na Inglaterra, propuseram independentemente uma teoria sobre o comportamento ácido-base que é particularmente útil na química analítica. De acordo com a teoria de Brønsted-Lowry, um **ácido** é um doador de próton e uma **base** é um receptor de próton. Para uma molécula se comportar como um ácido, ela necessita da presença de um receptor de próton (ou base). Da mesma forma, uma molécula que pode receber um próton comporta-se como uma base se estiver diante de um ácido.

Um **ácido** doa prótons; uma **base** aceita prótons.

Ácidos e Bases Conjugados

Um aspecto importante do conceito de Brønsted-Lowry é a idéia de que o produto formado quando um ácido fornece um próton é um potencial receptor de próton e é chamado de **base conjugada** do ácido original. Por exemplo, quando a espécie ácido₁ cede um próton, a espécie base₁ é formada, como mostrado pela reação



Aqui, o ácido₁ e a base₁ formam um par ácido-base conjugado.

Similarmente, toda base produz um **ácido conjugado** como resultado de aceitar um próton. Isto é,



Quando esses dois processos são combinados, o resultado é uma reação ácido-base, ou de **neutralização**:



A extensão em que essa reação ocorre depende das tendências relativas das duas bases de receber um próton (ou dos dois ácidos de doar um próton).

Os exemplos de relações ácido-base conjugados são apresentados nas Equações 9-1 a 9-4.

Muitos solventes são doadores de prótons ou receptores de prótons e assim podem induzir a comportamentos básicos ou ácidos em solutos dissolvidos neles. Por exemplo, em uma solução aquosa de amônia, a água pode doar um próton, agindo assim como um ácido em relação ao soluto:



◀ Um ácido doa prótons apenas na presença de um receptor de próton (uma base). Da mesma forma, uma base recebe prótons somente diante de um doador de próton (um ácido).

Uma **base conjugada** é formada quando um ácido cede um próton. Por exemplo, o íon acetato é a base conjugada do ácido acético; similarmente, o íon amônio é o ácido conjugado da base amônia.

Um **ácido conjugado** é formado quando uma base recebe um próton.

◀ Uma substância age como um ácido apenas na presença de uma base e vice-versa.

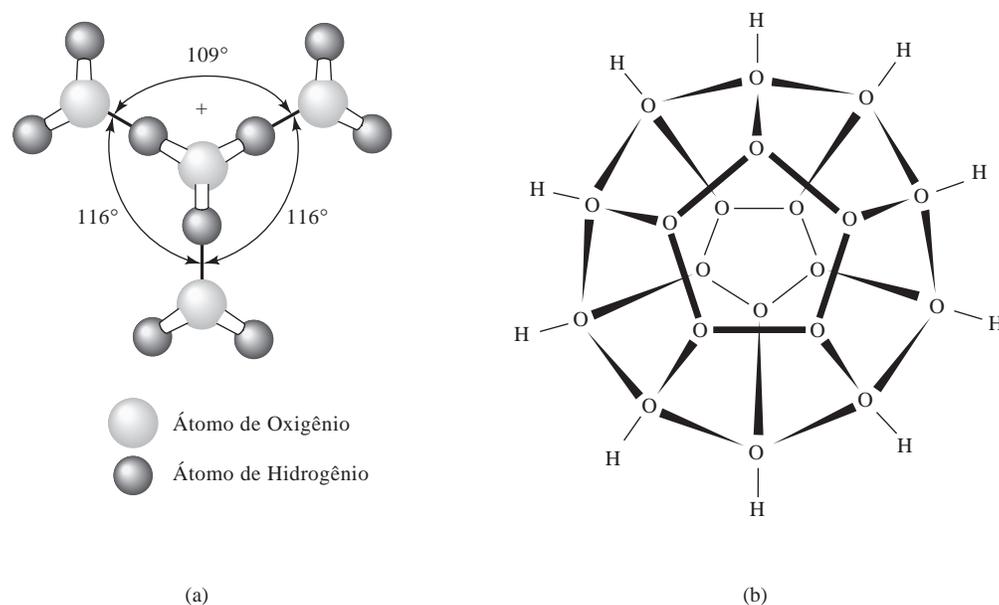
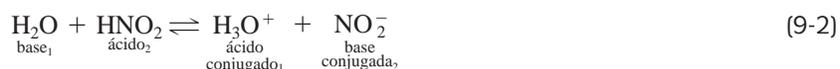


Figura 9-1 Estruturas possíveis para o íon hidrônio. (a) A espécie H_9O_4^+ foi observada no estado sólido e pode ser uma espécie importante em soluções aquosas. (b) A espécie $(\text{H}_2\text{O})_{21}\text{H}^+$ exibe uma estrutura dodecaédrica em forma de gaiola em uma mistura contendo água e *clusters* iônicos de trimetilamina. O íon hidrônio (não mostrado) fica aprisionado na gaiola formada pelas ligações de hidrogênio com dez prótons que não formam ligações de hidrogênio projetados da sua superfície. S. Wei, Z. Shi e A. W. Castleman Jr., *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, p. 3268. Estrutura reproduzida por cortesia do American Institute of Physics.

Nessa reação, a amônia (base_1) reage com a água, que é denominada ácido₂, para formar o ácido conjugado (ácido₁), que é o íon amônio, e o íon hidróxido, que é a base conjugada (base_2) da água, que, por sua vez, atua como ácido. Em contraste, a água age como um receptor de próton, ou base, em uma solução aquosa de ácido nitroso:



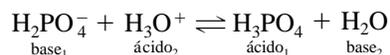
A base conjugada do ácido HNO_2 é o íon nitrito. O ácido conjugado da água é o próton hidratado representado por H_3O^+ . Essa espécie é chamada **íon hidrônio** e consiste em um próton ligado covalentemente a uma molécula de água. Os hidratos superiores como H_5O_2^+ , H_9O_4^+ e a estrutura em forma de gaiola mostrada na Figura 9-1 também podem existir em uma solução aquosa de prótons. Por conveniência, entretanto, os químicos geralmente usam a notação H_3O^+ ou, mais simplesmente, H^+ , na representação de equações químicas nas quais o próton está envolvido.

Um ácido que tenha doado um próton torna-se uma base conjugada capaz de aceitar um próton para regenerar o ácido original; o inverso funciona igualmente bem. Assim, o íon nitrito, a espécie produzida pela perda de um próton do ácido nitroso, é um potencial receptor de um próton de um doador adequado. É essa reação que faz que uma solução de nitrito de sódio seja levemente alcalina:

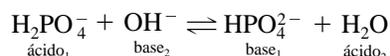


9A-3 Espécies Anfipróticas

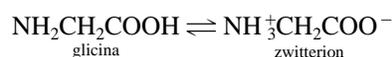
As espécies que possuem ambas as propriedades ácidas e básicas são chamadas **anfipróticas**. Um exemplo é o íon hidrogênio fosfato, H_2PO_4^- , que se comporta como uma base na presença de um doador de próton como o H_3O^+ .



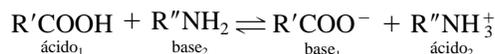
Nesse caso, o H_3PO_4 é o ácido conjugado da base original. Na presença de um receptor de próton, como o íon hidróxido, entretanto, o H_2PO_4^- comporta-se como um ácido e doa um próton para formar a base conjugada HPO_4^{2-} .



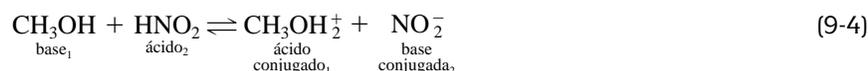
Os aminoácidos simples são uma classe importante de compostos anfipróticos que contêm tanto grupos funcionais de um ácido fraco quanto de uma base fraca. Quando dissolvido em água, um aminoácido como a glicina sofre uma reação interna do tipo ácido-base para produzir um **zwitterion** – uma espécie que possui tanto uma carga positiva quanto uma carga negativa. Assim,



Essa reação é análoga à reação ácido-base que ocorre entre um ácido carboxílico e uma amina:



A água é o exemplo clássico de um **solvente anfiprótico** – isto é, um solvente que pode tanto agir como um ácido (Equação 9-1) quanto como uma base (Equação 9-2), dependendo do soluto. Outros solventes anfipróticos comuns são o metanol, o etanol e o ácido acético anidro. No metanol, por exemplo, os equilíbrios análogos àqueles mostrados nas Equações 9-1 e 9-2 são



Svante Arrhenius (1859-1927), um químico sueco, formulou muitas das idéias iniciais sobre a dissociação iônica em solução. Suas idéias não foram prontamente aceitas; de fato, ele teve a menor nota possível para ser aprovado em sua defesa de tese de doutorado. Em 1903, Arrhenius ganhou o Prêmio Nobel de química por suas idéias revolucionárias. Foi um dos primeiros cientistas a sugerir a relação entre a quantidade de dióxido de carbono na atmosfera e a temperatura global, um fenômeno que ficou conhecido como **efeito estufa**. Você pode desejar ler o artigo original de Arrhenius intitulado “On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground”, *London Edinburgh Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, 1896, n. 41, p. 237-276.

Um **zwitterion** é um íon que apresenta simultaneamente tanto uma carga positiva quanto uma carga negativa.

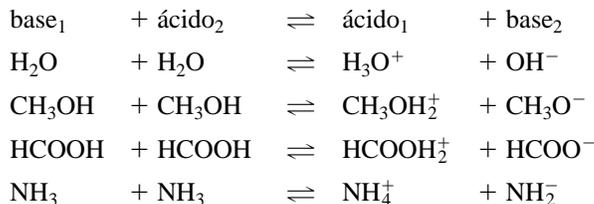
◀ A água pode agir tanto como um ácido quanto como uma base.

Solventes anfipróticos comportam-se como ácidos na presença de solutos básicos e como bases diante de solutos ácidos.

A **autoprotólise** (também chamada auto-ionização) envolve a reação espontânea de moléculas de uma substância para formar um par de íons.

9A-4 Autoprotólise

Os solventes anfipróticos sofrem auto-ionização, ou **autoprotólise**, para formar um par de espécies iônicas. A autoprotólise é outro exemplo de comportamento ácido-base, como ilustrado pelas seguintes equações.



O **íon hidrônio** é o próton hidratado formado quando a água reage com um ácido. Geralmente é representado como H_3O^+ , embora existam vários hidratos superiores possíveis, como mostrado na Figura 9-1.

A extensão na qual a água sofre autoprotólise é pequena à temperatura ambiente. Assim, as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em água pura são apenas de cerca de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Não obstante os pequenos valores dessas concentrações, essa reação de dissociação é de suma importância para a compreensão do comportamento das soluções aquosas.

► Neste livro, vamos usar o símbolo H_3O^+ nos capítulos que lidam com equilíbrios ácido-base e cálculos envolvendo equilíbrios ácido-base. Nos capítulos remanescentes, simplificaremos para a representação mais conveniente H^+ , com a compreensão que esse símbolo representa o próton hidratado.

► As bases fortes comuns incluem NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ e o hidróxido de amônio quaternário R_4NOH , em que R é um grupo alquila como o CH_3 ou o C_2H_5 .

► Os ácidos fortes comuns incluem HCl , HClO_4 , HNO_3 , o primeiro próton do H_2SO_4 , HBr , HI e o ácido sulfônico orgânico RSO_3H .

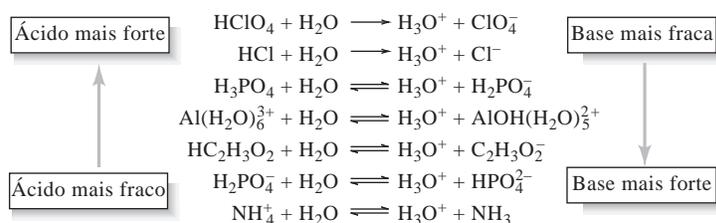
9A-5 Forças de Ácidos e Bases

A Figura 9-2 mostra as reações de dissociação de alguns ácidos comuns em água. Os dois primeiros são *ácidos fortes* porque a reação com o solvente é suficientemente completa de forma que não restem moléculas do soluto não dissociadas na solução aquosa. Os restantes são *ácidos fracos*, que reagem de forma incompleta com a água para gerar soluções que contêm quantidades significativas tanto do ácido original quanto da base conjugada. Observe que os ácidos podem ser catiônicos, aniônicos ou eletricamente neutros. O mesmo acontece com as bases.

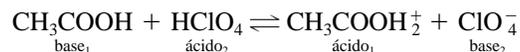
Os ácidos apresentados na Figura 9-2 tornam-se progressivamente mais fracos de cima para baixo. Os ácidos perclórico e clorídrico dissociam-se completamente, mas apenas 1% do ácido acético ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) sofre dissociação. O íon amônio é um ácido ainda mais fraco; apenas cerca de 0,01% desse íon dissocia-se para formar íons hidrônio e moléculas de amônia. Outra generalidade ilustrada na Figura 9-2 é que os ácidos mais fracos formam as bases conjugadas mais fortes; isto é, a amônia tem uma afinidade muito maior por prótons que qualquer base acima dela. Os íons perclorato e cloreto não têm afinidade por prótons.

A tendência de um solvente de aceitar ou doar prótons determina a força do soluto ácido ou básico dissolvido nele. Por exemplo, os ácidos perclórico e clorídrico são ácidos fortes em água. Se o ácido acético anidro, um receptor de prótons mais fraco, substituir a água *como sol-*

Figura 9-2 Reações de dissociação e forças relativas de alguns ácidos comuns e suas bases conjugadas. Observe que o HCl e o HClO_4 dissociam-se completamente em água.



vente, nenhum desses ácidos sofrerá uma dissociação total; ao contrário, equilíbrios como os que seguem serão estabelecidos:



O ácido perclórico é, entretanto, consideravelmente mais forte que o ácido clorídrico nesse solvente, com sua dissociação sendo cerca de 5 mil vezes maior. Portanto, o ácido acético age como um **solvente diferenciador** perante os dois ácidos revelando as diferenças em suas acidez. A água, por outro lado, é um **solvente nivelador** para os ácidos perclórico, clorídrico e nítrico porque todos os três dissociam-se completamente nesse solvente e não exibem diferenças em suas forças. Os solventes diferenciadores e niveladores também existem para as bases.

Em um **solvente diferenciador**, vários ácidos se dissociam em níveis diferentes e têm forças diferentes. Em um **solvente nivelador**, vários ácidos dissociam-se completamente e exibem a mesma força.

◀ De todos os ácidos listados na nota da margem da página 218 e na Figura 9-2, apenas o ácido perclórico é um ácido forte em metanol e etanol. Esses dois álcoois também são, portanto, solventes diferenciadores.

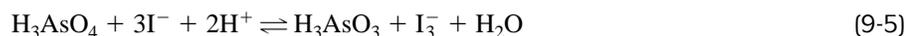
9B EQUILÍBRIO QUÍMICO

As reações usadas na química analítica nunca resultam na completa conversão de reagentes em produtos. Ao contrário, elas procedem para um estado de **equilíbrio químico** no qual a razão das concentrações de reagentes e produtos é constante. As **expressões das constantes de equilíbrio** são equações *algébricas* que descrevem as relações de concentrações existentes entre reagentes e produtos no equilíbrio. Entre outras coisas, as expressões de constantes de equilíbrio permitem realizar o cálculo do erro em uma análise resultante da quantidade de analito que não reagiu e que resta quando o equilíbrio for atingido.

A discussão que segue lida com o uso de expressões de constante de equilíbrio para obter informações sobre os sistemas analíticos nos quais não mais que um ou dois equilíbrios estão presentes. O Capítulo 11 estende esses métodos para os sistemas contendo vários equilíbrios simultâneos. Esses sistemas complexos são freqüentemente encontrados na química analítica.

9B-1 O Estado de Equilíbrio

Considere a reação química



A velocidade dessa reação e a extensão na qual ela procede para a direita podem ser prontamente avaliadas pela observação da cor vermelho-laranja do íon triiodeto I_3^- . (Os outros participantes da reação são incolores.) Se, por exemplo, 1 mmol de ácido arsênico, H_3AsO_4 , for adicionado a 100 mL de uma solução contendo 3 mmol de iodeto de potássio, a cor vermelha do íon triiodeto vai aparecer quase imediatamente. Em poucos segundos, a intensidade da cor torna-se constante, o que mostra que a concentração de triiodeto tornou-se constante (ver os encartes 1b e 2b).

Uma solução de intensidade de cor idêntica (e portanto com a mesma concentração de triiodeto) também pode ser produzida adicionando-se 1 mmol de ácido arsenioso, H_3AsO_3 , a 100 mL de uma solução contendo 1 mmol de íon triiodeto (ver encarte 1a). Nesse caso, a intensidade da cor é inicialmente maior que na primeira solução, mas decresce rapidamente como resultado da reação



Finalmente, a cor das duas soluções torna-se idêntica. Muitas outras combinações dos quatro reagentes podem ser usadas para gerar soluções que são indistinguíveis das duas aqui descritas.

► A posição de um equilíbrio químico é independente do caminho pelo qual o equilíbrio é atingido.

O **princípio Le Châtelier** diz que a posição de um equilíbrio sempre é deslocada na direção que alivia a perturbação que é aplicada a um sistema.

O **efeito da ação das massas** representa um deslocamento na posição do equilíbrio provocada pela adição de um dos reagentes ou produtos a um sistema.

► As reações químicas não cessam no equilíbrio. Em vez disso, as quantidades de reagentes e produtos são constantes porque as velocidades das reações direta e inversa são idênticas.

A **termodinâmica** é um ramo da ciência química que lida com o fluxo de calor e energia nas reações químicas. A posição de um equilíbrio químico está relacionada a essas variações de energia.

► As expressões da constante de equilíbrio *não* fornecem informações sobre se uma reação é rápida o suficiente para ser útil em um procedimento analítico.

Cato Gulberg (1836-1902) e Peter Waage (1833-1900) eram químicos noruegueses cujos principais interesses encontravam-se na área da termodinâmica. Em 1864, esses cientistas foram os primeiros a propor a lei de ação das massas, que está representada na Equação 9-7. Se você deseja aprender mais sobre Gulberg e Waage e ler uma tradução (para o inglês) do seu artigo original sobre a lei da ação das massas, faça uso do seu navegador da internet para se conectar à <http://thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, selecione *Web Works*, encontre o Capítulo 9 e clique na conexão com o artigo.

Os resultados dos experimentos mostrados nos encartes 1 e 2 ilustram que a relação de concentração no equilíbrio químico (isto é, a *posição do equilíbrio*) é independente do caminho pelo qual o estado de equilíbrio é alcançado. Entretanto, essa relação é alterada pela aplicação de uma perturbação ao sistema. Tais perturbações incluem variações na temperatura, na pressão (se um dos reagentes ou produto for um gás), ou na concentração total de um reagente ou produto.

Esses efeitos podem ser previstos qualitativamente a partir do **princípio Le Châtelier**, o qual define que a posição do equilíbrio químico sempre se altera na direção que tende a minimizar o efeito da perturbação aplicada. Por exemplo, uma elevação na temperatura altera a relação de concentração na direção que tende a absorver calor e um aumento na pressão favorece aqueles participantes que ocupam um volume total menor.

Em uma análise, o efeito de introduzir uma quantidade adicional de uma espécie participante na mistura reacional é particularmente importante. Aqui, a perturbação resultante é minimizada por um deslocamento no equilíbrio na direção que consome parcialmente a substância adicionada. Assim, para o equilíbrio que temos considerado (Equação 9-5), a adição de ácido arsênico (H_3AsO_4) ou de íons hidrogênio provoca um aumento da cor à medida que mais íons triiodeto e ácido arsenioso são formados; a adição de ácido arsenioso tem o efeito inverso. Um deslocamento do equilíbrio decorrente da variação na quantidade de uma das espécies participantes é chamado **efeito da ação das massas**.

Os estudos teóricos e experimentais envolvendo os sistemas com reações que ocorrem em nível molecular mostram que as reações entre as espécies participantes continuam mesmo após o equilíbrio ter sido alcançado. A razão constante entre as concentrações de reagentes e produtos resulta da igualdade nas velocidades das reações direta e inversa. Em outras palavras, o equilíbrio químico é um estado dinâmico no qual as velocidades das reações direta e inversa são idênticas.

9B-2 Expressões da Constante de Equilíbrio

A influência da concentração (ou pressão se as espécies forem gases) na posição de um equilíbrio químico é convenientemente descrita em termos quantitativos por uma *expressão da constante de equilíbrio*. Essas expressões têm origem na termodinâmica. Elas são muito importantes porque permitem que os químicos possam prever a direção e a extensão de uma reação química. Entretanto, uma expressão da constante de equilíbrio não fornece informações relacionadas à *velocidade* na qual o equilíbrio é alcançado. Na verdade, algumas vezes encontramos reações que têm constantes de equilíbrio altamente favoráveis, mas que são de pouca utilidade analítica porque suas velocidades são baixas. Essa limitação pode, muitas vezes, ser superada pelo uso de catalisadores, que aumentam a velocidade da reação na direção do equilíbrio sem alterar sua posição.

Considere uma equação geral para um equilíbrio químico



em que as letras maiúsculas representam as fórmulas das espécies químicas participantes e as letras minúsculas em itálico representam os números inteiros pequenos necessários para balancear a equação. Portanto, a equação diz que w mols de W reagem com x mols de X para formar y mols de Y e z mols de Z . A expressão da constante de equilíbrio para essa reação é

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x} \quad (9-7)$$

na qual os termos em colchete têm o seguinte significado:

1. Concentração molar se a espécie for um soluto dissolvido.
2. Pressão parcial, em atmosferas, se a espécie for um gás; de fato, muitas vezes substituímos os colchetes (digamos $[Z]$ no caso da Equação 9-7) pelo símbolo p_z , que representa a pressão parcial do gás Z em atmosferas.

Se uma (ou mais) das espécies participantes na Equação 9-7 for um líquido puro, um sólido puro ou um solvente presente em excesso, o termo referente a essa espécie não aparece na expressão da constante de equilíbrio. Por exemplo, se a espécie Z apresentada na Equação 9-6 for o solvente H_2O , a expressão da constante de equilíbrio será simplificada para

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w [X]^x}$$

Discutiremos a razão para essa simplificação nas seções a seguir.

Na Equação 9-7, a constante K é uma grandeza numérica dependente da temperatura denominada *constante de equilíbrio*. Por convenção, as concentrações dos produtos, *na forma como a equação química está escrita*, são sempre colocadas no numerador e as concentrações dos reagentes, no denominador.

A Equação 9-7 é apenas uma forma aproximada de uma expressão da constante de equilíbrio termodinâmica. A forma exata é dada pela Equação 9-8 (mostrada à margem). Geralmente usamos a forma aproximada dessa equação porque isso é menos tedioso e consome menos tempo. Na Seção 10B mostramos quando o uso da Equação 9-7 pode levar a erros sérios em cálculos de equilíbrio e como a Equação 9-8 é modificada, nesses casos.

◀ Na Equação 9-7, $[Z]^z$ é substituído por p_z em atmosferas se Z for um gás. Z não será incluído na equação se essa espécie for um sólido puro, um líquido puro ou o solvente em uma solução diluída.

◀ Lembre-se: a Equação 9-7 é apenas uma forma aproximada de uma expressão da constante de equilíbrio. A expressão exata tem a forma

$$K = \frac{a_Y^y \times a_Z^z}{a_W^w \times a_X^x} \quad (9-8)$$

em que a_Y , a_Z , a_W e a_X são as *atividades* das espécies Y , Z , W e X (ver Seção 10B).

9B-3 Tipos de Constantes de Equilíbrio Encontrados em Química Analítica

A Tabela 9-2 resume os tipos de equilíbrios químicos e as constantes de equilíbrio que são de importância na química analítica. As aplicações simples de algumas dessas constantes são ilustradas nas três seções a seguir.

9B-4 Aplicações da Constante do Produto Iônico da Água

As soluções aquosas contêm pequenas concentrações de íons hidrônio e hidróxido como consequência da reação de dissociação



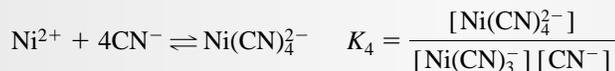
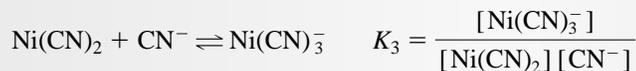
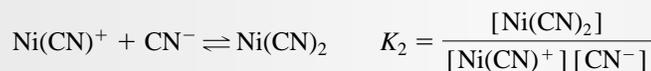
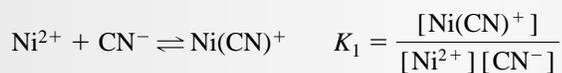
TABELA 9-2

Equilíbrios e Constantes de Equilíbrios Importantes na Química Analítica			
Tipo de equilíbrio	Nome e Símbolo da Constante de Equilíbrio	Exemplo Típico	Expressão da Constante de Equilíbrio
Dissociação da água	Constante do produto iônico, K_w	$2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$	$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
Equilíbrios heterogêneos entre uma substância pouco solúvel e seus íons em uma solução saturada	Produto de solubilidade, K_{ps}	$\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$
Dissociação de um ácido ou base fraca	Constante de dissociação, K_a ou K_b	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$
		$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH}$	$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$
Formação de um íon complexo	Constante de formação, β_n	$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\beta_4 = \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{CN}^-]^4}$
Equilíbrio de oxidação-redução	K_{redox}	$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$K_{\text{redox}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$
Equilíbrio de partição para um soluto entre solventes imiscíveis	K_d	$\text{I}_2(aq) \rightleftharpoons \text{I}_2(org)$	$K_d = \frac{[\text{I}_2]_{org}}{[\text{I}_2]_{aq}}$

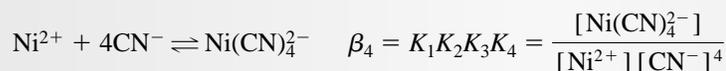
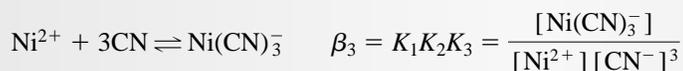
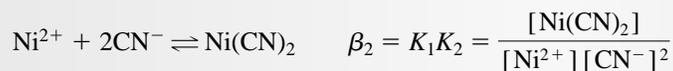
DESTAQUE 9-1

Constantes de Formação Parciais e Globais para Íons Complexos

A formação do $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (Tabela 9-2) é típica no sentido de que ocorre em etapas, como mostrado. Observe que as constantes de *formação parciais* são representadas por K_1 , K_2 e assim por diante.



Constantes globais são representadas pelo símbolo β_n . Assim,



Uma constante de equilíbrio para essa reação pode ser formulada como mostrado na Equação 9-7:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (9-10)$$

A concentração da água em soluções aquosas diluídas é enorme, especialmente quando comparada com as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido. Como consequência, o termo $[\text{H}_2\text{O}]^2$ que está presente na Equação 9-10 pode ser considerado como constante, e então escrevemos

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (9-11)$$

◀ Uma relação útil é obtida tomando-se o logaritmo da Equação 9-11.

$$-\log K_w = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{OH}^-]$$

Pela definição da função p (ver Seção 4B-1)

$$pK_w = \text{pH} + \text{pOH} \quad (9-12)$$

A 25 °C, $pK_w = 14,00$.

em que a nova constante K_w recebe um nome especial, o *produto iônico da água*.

A 25 °C a constante do produto iônico da água é $1,008 \times 10^{-14}$. Por conveniência, usamos a aproximação de que à temperatura ambiente $K_w \approx 1,00 \times 10^{-14}$. A Tabela 9-3 mostra a dependência dessa constante com a temperatura. A constante do produto iônico da água permite o cálculo rápido das concentrações dos íons hidrônio e hidróxido em soluções aquosas.

TABELA 9-3

Variação de K_w com a Temperatura	
Temperatura, °C	K_w
0	$0,114 \times 10^{-14}$
25	$1,01 \times 10^{-14}$
50	$5,47 \times 10^{-14}$
100	49×10^{-14}

DESTAQUE 9-2

Por que $[\text{H}_2\text{O}]$ Não Aparece na Expressão da Constante de Equilíbrio para Soluções Aquosas

Em uma solução diluída, a concentração molar da água é

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,0 \text{ g H}_2\text{O}} = 55,6 \text{ mol L}^{-1}$$

Considere que temos 0,1 mol de HCl em 1 L de água. A presença desse ácido deverá alterar o equilíbrio mostrado na Equação 9-9 para a esquerda. Originalmente, entretanto, havia apenas 10^{-7} mol/L de OH^- para consumir os prótons adicionados. Assim, mesmo que todos os íons OH^- sejam convertidos em H_2O , a concentração da água vai aumentar apenas para

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,6 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{L H}_2\text{O}} + 1 \times 10^{-7} \frac{\text{mol OH}^-}{\text{L H}_2\text{O}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{mol OH}^-} \approx 55,6 \text{ mol L}^{-1}$$

A variação na concentração da água em termos percentuais é

$$\frac{10^{-7} \text{ mol L}^{-1}}{55,6 \text{ mol L}^{-1}} \times 100\% = 2 \times 10^{-7}\%$$

o que certamente é desprezível. Assim, o termo $K[\text{H}_2\text{O}]^2$ na Equação 9-10, do ponto de vista prático, é uma constante. Isto é,

$$K(55,6)^2 = K_w = 1,00 \times 10^{-14} \text{ a } 25 \text{ °C}$$

EXEMPLO 9-1

Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido na água pura a 25 °C e a 100 °C.

Como OH^- e H_3O^+ são formados apenas a partir da dissociação da água, suas concentrações devem ser iguais.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

Substituindo na Equação 9-11 temos

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]^2 &= [\text{OH}^-]^2 = K_w \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} \end{aligned}$$

A 25 °C,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

A 100 °C, a partir da Tabela 9-3, temos,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 9-2

Calcule as concentrações dos íons hidrônio e hidróxido e o pH e o pOH de uma solução aquosa de NaOH 0,200 mol L⁻¹, a 25 °C.

O hidróxido de sódio é um eletrólito forte e sua contribuição para a concentração de íons hidróxido nessa solução é 0,200 mol L⁻¹. Assim como no Exemplo 9-1, os íons hidróxido e os íons hidrônio são formados em *quantidades iguais* a partir da dissociação da água. Portanto, escrevemos

$$[\text{OH}^-] = 0,200 + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

em que $[\text{H}_3\text{O}^+]$ representa a concentração de íons hidróxido derivada do solvente. Contudo, a concentração de OH^- proveniente da água é insignificante quando comparada com 0,200, assim podemos escrever

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &\approx 0,200 \\ \text{pOH} &= -\log 0,200 = 0,699 \end{aligned}$$

Então, a Equação 9-11 é empregada para calcular a concentração de íons hidrônio:

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,200} = 5,00 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \\ \text{pH} &= -\log 5,00 \times 10^{-14} = 13,301 \end{aligned}$$

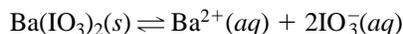
Observe que a aproximação

$$[\text{OH}^-] = 0,200 + 5,00 \times 10^{-14} \approx 0,200 \text{ mol L}^{-1}$$

não resulta em um erro significativo.

9B-5 Aplicações das Constantes do Produto de Solubilidade

Quase todos os sais pouco solúveis encontram-se essencial e totalmente dissociados em soluções aquosas saturadas. Por exemplo, quando um excesso de iodato de bário está em equilíbrio com a água, o processo de dissociação é descrito de forma adequada pela equação



Usando a Equação 9-7, escrevemos

$$K = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2}{[\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)]}$$

O denominador representa a concentração molar de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ no sólido, que é a fase que está separada mas em contato com a solução saturada. A concentração de um composto em seu estado sólido é, contudo, constante. Em outras palavras, o número de mols de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dividido pelo *volume* do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ sólido é constante, independentemente do excesso de sólido presente. Portanto, a equação anterior pode ser reescrita na forma

$$K [\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)] = K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 \quad (9-12)$$

em que a nova constante é chamada **constante do produto de solubilidade** ou **produto de solubilidade**. É importante notar que a Equação 9-12 mostra que a posição do equilíbrio é independente da *quantidade* de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ enquanto o sólido estiver presente; isto é, não importa se a quantidade for alguns miligramas ou vários gramas.

Uma tabela de constantes de produtos de solubilidade para inúmeros sais inorgânicos pode ser encontrada no Apêndice 2. Os exemplos que seguem demonstram alguns usos típicos de expressões dos produtos de solubilidade. Outras aplicações são consideradas nos capítulos seguintes.

A Solubilidade de um Precipitado em Água Pura

A expressão do produto de solubilidade permite o cálculo rápido da solubilidade de substâncias pouco solúveis que se ionizam completamente em água.

EXEMPLO 9-3

Quantos gramas de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (487 g/mol) podem ser dissolvidos em 500 mL de água a 25 °C?

A constante do produto de solubilidade para o $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ é $1,57 \times 10^{-9}$ (ver Apêndice 2). O equilíbrio entre o sólido e seus íons presentes na solução é descrito pela equação



e assim

$$K_{\text{ps}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \times 10^{-9}$$

A equação que descreve o equilíbrio revela que 1 mol de Ba^{2+} é formado para cada mol do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ que se dissolve. Portanto,

$$\text{solubilidade molar do } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

(continua)

◀ Quando dizemos que um sal pouco solúvel está completamente dissociado, *não significa* que todo o sal se dissolve. Ao contrário, a pequena quantidade que *realmente* se solubiliza dissocia-se totalmente.

◀ Para a Equação 9-13 ser válida, é necessário que apenas *algum sólido esteja presente*. Você deve ter sempre em mente que na ausência de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2(s)$, a Equação 9-12 não se aplica.

Como dois mols de iodato são produzidos para cada mol de íons bário, a concentração de iodato é o dobro da concentração de íons bário:

$$[\text{IO}_3^-] = 2[\text{Ba}^{2+}]$$

► Observe que a solubilidade molar é igual a $[\text{Ba}^{2+}]$ ou a $\frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$.

A substituição dessa última equação na expressão da constante de equilíbrio fornece

$$[\text{Ba}^{2+}](2[\text{Ba}^{2+}])^2 = 4[\text{Ba}^{2+}]^3 = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = \left(\frac{1,57 \times 10^{-9}}{4} \right)^{1/3} = 7,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Dado que 1 mol de Ba^{2+} é produzido para cada mol do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$,

$$\text{solubilidade} = 7,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Para contabilizar o número de milimols de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ dissolvidos em 500 mL de solução, escrevemos

$$n^\circ \text{ mmol Ba}(\text{IO}_3)_2 = 7,32 \times 10^{-4} \frac{\text{mmol Ba}(\text{IO}_3)_2}{\text{mL}} \times 500 \text{ mL}$$

A massa de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ presente em 500 mL é dada por

$$\text{massa de Ba}(\text{IO}_3)_2 = (7,32 \times 10^{-4} \times 500) \text{ mmol Ba}(\text{IO}_3)_2 \times 0,487 \frac{\text{g Ba}(\text{IO}_3)_2}{\text{mmol Ba}(\text{IO}_3)_2} = 0,178 \text{ g}$$

O **efeito do íon comum** é responsável pela redução da solubilidade de um precipitado iônico quando um composto solúvel contendo um dos dois íons do precipitado é adicionado à solução que está em equilíbrio com o precipitado (ver o encarte número 4).

O Efeito de um Íon Comum na Solubilidade de um Precipitado

O **efeito do íon comum** é um efeito da ação das massas previsto a partir do princípio de Le Châtelier e é demonstrado pelos exemplos seguintes.

EXEMPLO 9-4

Calcule a solubilidade molar do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ em uma solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$.

A solubilidade não é mais igual a $[\text{Ba}^{2+}]$ dado que o $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ também é uma fonte de íons bário. Entretanto, sabemos que a solubilidade está relacionada com $[\text{IO}_3^-]$:

$$\text{solubilidade molar de Ba}(\text{IO}_3)_2 = \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$$

Existem duas fontes de íons bário: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. A contribuição do primeiro é $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto a do último é igual à solubilidade molar, ou $\frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$. Assim,

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,0200 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$$

A substituição dessas quantidades na expressão do produto de solubilidade gera

$$\left(0,0200 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]\right) [\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \times 10^{-9}$$

Dado que a solução exata para $[\text{IO}_3^-]$ requer a resolução de uma equação cúbica, procuramos uma aproximação que simplifique os cálculos matemáticos. O valor numérico pequeno de K_{ps} sugere que a solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ não é grande e isso é confirmado pelo resultado obtido no Exemplo 9-3. Além disso, os íons bário do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ vão diminuir a solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Dessa forma, é razoável procurar uma resposta aproximada para o problema considerando que $0,0200$ é grande em relação a $\frac{1}{2} [\text{IO}_3^-]$. Isto é, $\frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] \ll 0,0200$ e

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0,0200 + \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] \approx 0,0200 \text{ mol L}^{-1}$$

A equação original na forma simplificada será

$$0,0200 [\text{IO}_3^-]^2 = 1,57 \times 10^{-9}$$

$$[\text{IO}_3^-] = \sqrt{1,57 \times 10^{-9}/0,0200} = \sqrt{7,85 \times 10^{-8}} = 2,80 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

A condição de que $(0,0200 + \frac{1}{2} \times 2,80 \times 10^{-4}) \approx 0,0200$ não parece causar erros significativos, uma vez que o segundo termo, que representa a quantidade de Ba^{2+} , a qual é proveniente da dissociação do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$, é apenas cerca de 0,7% de 0,0200. Normalmente, consideramos uma aproximação desse tipo satisfatória se a discrepância for menor que 10%.¹ Finalmente, então,

$$\text{solubilidade do } \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \frac{1}{2} [\text{IO}_3^-] = \frac{1}{2} \times 2,80 \times 10^{-4} = 1,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

Se comparamos esse resultado com a solubilidade do iodato de bário em água pura (Exemplo 9-3), vemos que a presença de uma pequena concentração do íon comum reduziu a solubilidade molar do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ por um fator de cerca de cinco vezes.

¹ Um erro de 10% representa um valor arbitrário, mas uma vez que não estamos considerando os coeficientes de atividade em nossos cálculos, o que freqüentemente gera erros de pelo menos 10%, nossa escolha é razoável. Muitos livros sobre química geral e química analítica sugerem que um erro de 5% seja apropriado, mas essas decisões devem ser baseadas nos objetivos dos cálculos. Se você necessita de uma resposta exata, o método das aproximações sucessivas apresentado no Destaque 9-4 pode ser empregado; uma solução usando planilha eletrônica pode ser adequada para casos complexos.

EXEMPLO 9-5

Calcule a solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ em uma solução preparada pela mistura de 200 mL de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ com 100 mL de NaIO_3 $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

Primeiramente deve ser determinado qual reagente estará presente em excesso no equilíbrio. As quantidades tomadas são

$$n^\circ \text{ mmol Ba}^{2+} = 200 \text{ mL} \times 0,0100 \text{ mmol/mL} = 2,00$$

$$n^\circ \text{ mmol IO}_3^- = 100 \text{ mL} \times 0,100 \text{ mmol/mL} = 10,0$$

Se a formação do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ for completa,

$$n^\circ \text{ mol do excesso de NaIO}_3 = 10,0 - (2 \times 2,00) = 6,00$$

► A incerteza em $[\text{IO}_3^-]$ é de 0,1 parte em 6,0 ou 1 parte em 60. Dessa forma, $0,0200 \times (1/60) = 0,0003$ e podemos arredondar a $[\text{IO}_3^-]$ para $0,0200 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim,

$$[\text{IO}_3^-] = \frac{6,00 \text{ mmol}}{200 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = \frac{6,00 \text{ mmol}}{300 \text{ mL}} = 0,0200 \text{ mol L}^{-1}$$

Como no Exemplo 9-3,

$$\text{solubilidade molar do Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}]$$

Aqui, entretanto,

$$[\text{IO}_3^-] = 0,0200 + 2[\text{Ba}^{2+}]$$

em que $2[\text{Ba}^{2+}]$ representa a contribuição do iodato do sal pouco solúvel $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$. Podemos obter uma resposta aproximada após considerarmos que $[\text{IO}_3^-] \approx 0,0200$; assim

$$\begin{aligned} \text{solubilidade do Ba}(\text{IO}_3)_2 = [\text{Ba}^{2+}] &= \frac{K_{ps}}{[\text{IO}_3^-]^2} = \frac{1,57 \times 10^{-9}}{(0,0200)^2} \\ &= 3,93 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

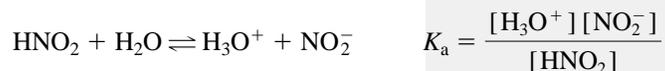
Uma vez que a resposta aproximada é cerca de quatro ordens de grandeza menor que $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, a assunção é justificada e a solução não precisa ser refinada.

► Um excesso de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de Ba^{2+} diminui a solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ por um fator de cerca de cinco vezes; esse mesmo excesso de IO_3^- diminui a solubilidade por um fator de cerca de 200 vezes.

Observe que os resultados dos dois últimos exemplos demonstram que um excesso de íons iodato é mais eficiente na diminuição da solubilidade do $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ do que o mesmo excesso de íons bário.

9B-6 Aplicação das Constantes de Dissociação Ácido-Base

Quando um ácido fraco ou uma base fraca se dissolve em água, ocorre uma dissociação parcial. Portanto, para o ácido nitroso, podemos escrever



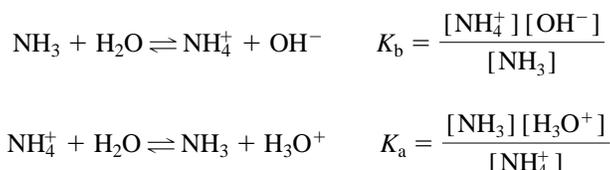
em que K_a é a **constante de dissociação do ácido** para o ácido nitroso. De maneira análoga, a **constante de dissociação da base** para a amônia é



Observe que $[\text{H}_2\text{O}]$ não aparece no denominador nas duas equações porque a concentração da água é tão grande em relação à concentração do ácido fraco ou da base fraca, que a dissociação não altera $[\text{H}_2\text{O}]$ de maneira significativa (ver Destaque 9-2). Assim como na obtenção da expressão do produto iônico da água, $[\text{H}_2\text{O}]$ é incorporada às constantes de equilíbrio K_a e K_b . Constantes de dissociação para ácidos fracos podem ser encontradas no Apêndice 3.

Constantes de Dissociação para Pares Ácido-Base Conjugados

Considere a expressão da constante de dissociação da base para a amônia e a expressão da constante de dissociação para o seu ácido conjugado, o íon amônio:



A multiplicação de uma expressão da constante de equilíbrio pela outra gera

$$K_a K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

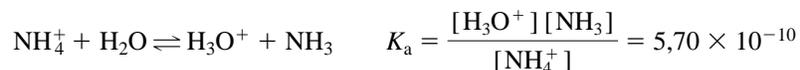
mas

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

e portanto

$$K_w = K_a K_b \quad (9-13)$$

Essa relação é geral para todos os pares ácido-base conjugados. Inúmeras compilações de dados de constantes de equilíbrio listam apenas as constantes de dissociação ácidas, uma vez que é muito fácil calcular as constantes de dissociação das bases empregando a Equação 9-13. Por exemplo, no Apêndice 3, não encontramos dados para a constante de dissociação da amônia (nem de qualquer outra base). Em vez disso, encontramos constantes de dissociação para o seu ácido conjugado, o íon amônio. Isto é,



e assim podemos escrever

$$\begin{aligned} \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \\ K_b &= \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,70 \times 10^{-10}} = 1,75 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

◀ Para encontrar uma constante de dissociação para uma base a 25 °C, tomamos a constante de dissociação para seu ácido conjugado e dividimos $1,00 \times 10^{-14}$ pelo valor de K_a .

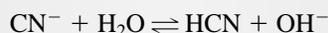
DESTAQUE 9-3

Forças Relativas de Pares Ácido-Base Conjugados

A Equação 9-14 confirma a observação contida na Figura 9-2 de que à medida que o ácido de um par ácido-base conjugado se torna mais fraco, sua base conjugada se torna mais forte e vice-versa. Portanto, a base conjugada de um ácido, com uma constante de dissociação de 10^{-2} , tem uma constante de dissociação de 10^{-12} , enquanto um ácido com uma constante de dissociação de 10^{-9} tem uma base conjugada com uma constante de dissociação de 10^{-5} .

EXEMPLO 9-6

Qual o valor de K_b para o equilíbrio



O Apêndice 3 lista um valor de K_a de $6,2 \times 10^{-10}$ para o HCN. Portanto,

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]}$$

$$K_b = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,61 \times 10^{-5}$$

Concentração do Íon Hidróxido em Soluções de Ácidos Fracos

Quando o ácido fraco HA se dissolve em água, dois equilíbrios são estabelecidos e geram íons hidrônio:



Geralmente os íons hidrônio gerados a partir da primeira reação suprimem a dissociação da água em tal extensão que a contribuição do segundo equilíbrio para a geração de íons hidrônio é desprezível. Sob essas condições, um íon H_3O^+ é formado para cada íon A^- , e assim escrevemos

$$[\text{A}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (9-14)$$

Além disso, a soma das concentrações molares do ácido fraco e de sua base conjugada precisa ser igual à concentração analítica do ácido c_{HA} uma vez que a solução não tem outra fonte de íons A^- . Portanto,

$$c_{\text{HA}} = [\text{A}^-] + [\text{HA}] \quad (9-15)$$

A substituição de $[\text{A}^-]$ por $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (ver Equação 9-14) na Equação 9-15 fornece

$$c_{\text{HA}} = [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{HA}]$$

que pode ser rearranjada para

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (9-16)$$

Quando $[\text{A}^-]$ e $[\text{HA}]$ são substituídos por seus termos equivalentes a partir das Equações 9-14 e 9-16, a expressão da constante de equilíbrio torna-se

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (9-17)$$

a qual pode ser rearranjada para

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a [\text{H}_3\text{O}^+] - K_a c_{\text{HA}} = 0 \quad (9-18)$$

A solução positiva para essa equação quadrática é

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{\text{HA}}}}{2} \quad (9-19)$$

Como uma alternativa ao uso da Equação 9-19, a Equação 9-18 pode ser resolvida pelo método das aproximações sucessivas, como mostrado no Destaque 9-4.

A Equação 9-16 pode ser freqüentemente simplificada considerando-se que a dissociação não diminui significativamente a concentração de HA. Portanto, uma vez que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$, $c_{\text{HA}} - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_{\text{HA}}$ e a Equação 9-17 fica reduzida a

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_{\text{HA}}} \quad (9-20)$$

e

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HA}}} \quad (9-21)$$

A grandeza do erro introduzido pela consideração de que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HA}}$ aumenta à medida que a concentração molar do ácido torna-se menor e sua constante de dissociação se torna maior. Essa afirmativa é sustentada pelos dados apresentados na Tabela 9-4. Observe que o erro introduzido em decorrência dessa consideração é de cerca de 0,5% quando a razão c_{HA}/K_a é 10^4 . O erro aumenta para um valor próximo de 1,6% quando a razão é igual a 10^3 , para 5% quando ela for 10^2 e para cerca de 17% quando a razão é 10. A Figura 9-3 ilustra o efeito em forma de gráfico. Observe também que a concentração do íon hidrônio calculada a partir da aproximação torna-se igual ou maior que a concentração molar do ácido quando a razão é menor ou igual a 1, o que claramente representa um resultado sem sentido.

Em geral, é uma boa prática fazer as aproximações e obter um valor estimado de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que possa ser comparado com c_{HA} a partir da Equação 9-16. Se o valor estimado altera $[\text{HA}]$ por uma quantidade menor que o erro permitido para o cálculo, a solução pode ser considerada satisfatória. Caso contrário, a equação quadrática precisa ser resolvida para se obter um valor mais apropriado para $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Alternativamente, o método das aproximações sucessivas (ver Destaque 9-4) pode ser utilizado.

TABELA 9-4

Erro Introduzido pela Aproximação que Considera que a Concentração de H_3O^+ é Pequena quando Comparada com c_{HA} na Equação 9-15					
K_a	c_{HA}	$[H_3O^+]$ Empregando a Aproximação	$\frac{c_{HA}}{K_a}$	$[H_3O^+]$ Usando a Equação Mais Exata	Erro Porcentual, %
$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-3}$	10^{-1}	$0,92 \times 10^{-3}$	244
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	10^0	$0,62 \times 10^{-2}$	61
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-2}$	10^1	$2,70 \times 10^{-2}$	17
$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4}$	10^0	$0,62 \times 10^{-4}$	61
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-4}$	10^1	$2,70 \times 10^{-4}$	17
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$	10^2	$0,95 \times 10^{-3}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-3}$	10^3	$3,11 \times 10^{-3}$	1,6
$1,00 \times 10^{-6}$	$1,00 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-6}$	10^1	$2,70 \times 10^{-6}$	17
	$1,00 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-5}$	10^2	$0,95 \times 10^{-5}$	5,3
	$1,00 \times 10^{-3}$	$3,16 \times 10^{-5}$	10^3	$3,11 \times 10^{-5}$	1,6
	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-4}$	10^4	$9,95 \times 10^{-5}$	0,5
	$1,00 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-4}$	10^5	$3,16 \times 10^{-4}$	0,0

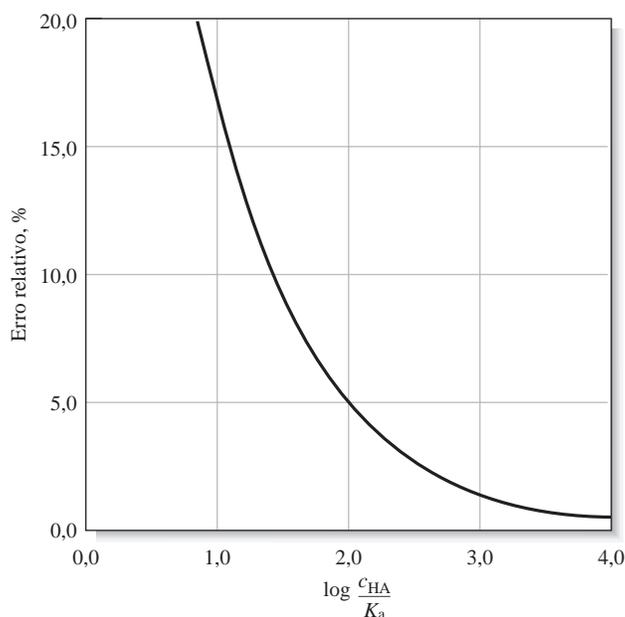
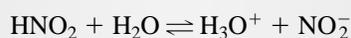


Figura 9-3 Erro relativo resultante da aproximação que considera $[H_3O^+] \ll c_{HA}$ na Equação 9-17.

EXEMPLO 9-7

Calcule a concentração de íon hidrônio presente em uma solução de ácido nitroso $0,120 \text{ mol L}^{-1}$. O equilíbrio principal é



para o qual (ver Apêndice 2)

$$K_a = 7,1 \times 10^{-4} = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

A substituição nas Equações 9-14 e 9-16 fornece

$$\begin{aligned}[\text{NO}_2^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] \\ [\text{HNO}_2] &= 0,120 - [\text{H}_3\text{O}^+]\end{aligned}$$

Quando essas relações são introduzidas na expressão para K_a , obtemos

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,120 - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 7,1 \times 10^{-4}$$

Se agora considerarmos que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 0,120$, encontramos

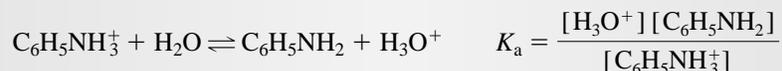
$$\begin{aligned}\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0,120} &= 7,1 \times 10^{-4} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{0,120 \times 7,1 \times 10^{-4}} = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Agora examinamos a aproximação que $0,120 - 0,0092 \approx 0,120$ e vemos que o erro é de cerca de 8%. O erro relativo em termos da $[\text{H}_3\text{O}^+]$ é realmente menor que esse valor, contudo, como podemos ver calculando $\log(c_{\text{HA}}/K_a) = 2,2$, o que, a partir da Figura 9-3, sugere um erro de cerca de 4%. Se um valor mais exato for necessário, a solução da equação quadrática fornecerá o valor $8,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para a concentração do íon hidrônio.

EXEMPLO 9-8

Calcule a concentração do íon hidrônio em uma solução de cloreto de anilina, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Em solução aquosa, a dissociação do sal para formar Cl^- e $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ é completa. O ácido fraco $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ se dissocia de acordo com o que segue:



Se procurarmos no Apêndice 3, descobriremos que o K_a para o $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ é $2,51 \times 10^{-5}$. Prosseguindo como no Exemplo 9-7, temos

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+] &= 2,0 \times 10^{-4} - [\text{H}_3\text{O}^+]\end{aligned}$$

Considerando que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll 2,0 \times 10^{-4}$ e substituindo o valor estimado para $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+]$ na expressão para a constante de dissociação obtemos (ver Equação 9-20)

$$\begin{aligned}\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,0 \times 10^{-4}} &= 2,51 \times 10^{-5} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{5,02 \times 10^{-9}} = 7,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

A comparação de $7,09 \times 10^{-5}$ com $2,0 \times 10^{-4}$ sugere que um erro significativo pode ser introduzido pela aproximação que considera $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+}$. (A Figura 9-3 indica que esse erro é de cerca de

(continua)

20%.) Portanto, a menos que seja necessário apenas um valor bastante aproximado para $[\text{H}_3\text{O}^+]$, é preciso utilizar uma expressão mais exata (Equação 9-18)

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{2,0 \times 10^{-4} - [\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,51 \times 10^{-5}$$

que se rearranja para

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 2,51 \times 10^{-5} [\text{H}_3\text{O}^+] - 5,02 \times 10^{-9} = 0$$

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{-2,51 \times 10^{-5} + \sqrt{(2,51 \times 10^{-5})^2 + 4 \times 5,02 \times 10^{-9}}}{2} \\ &= 5,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

A equação quadrática também pode ser resolvida pelo método iterativo mostrado no Destaque 9-4.

DESTAQUE 9-4

O Método das Aproximações Sucessivas

Por conveniência, escreva a equação quadrática do Exemplo 9-8 na forma

$$x^2 + 2,51 \times 10^{-5}x - 5,02 \times 10^{-9} = 0$$

em que $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Como um primeiro passo, rearranje a equação para a forma

$$x = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5}x}$$

Então consideramos que x localizado ao lado direito da equação seja zero e calculamos um primeiro valor, x_1 .

$$x_1 = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} \times 0} = 7,09 \times 10^{-5}$$

Nesse caso, substituímos esse valor na equação original e obtemos um segundo valor, x_2 . Isto é,

$$x_2 = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} \times 7,09 \times 10^{-5}} = 5,69 \times 10^{-5}$$

A repetição desse cálculo fornece

$$x_3 = \sqrt{5,02 \times 10^{-9} - 2,51 \times 10^{-5} \times 5,69 \times 10^{-5}} = 5,99 \times 10^{-5}$$

Continuando da mesma maneira, obtemos

$$x_4 = 5,93 \times 10^{-5}$$

$$x_5 = 5,94 \times 10^{-5}$$

$$x_6 = 5,94 \times 10^{-5}$$

Observe que após três iterações, x_3 é $5,99 \times 10^{-5}$, que difere de cerca de 0,8% do valor final $5,94 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

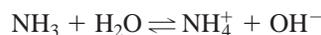
O método das aproximações sucessivas é particularmente útil quando equações cúbicas ou com potência superiores precisam ser resolvidas.

Soluções iterativas podem ser prontamente obtidas com o uso de uma planilha de cálculo.

Concentração do Íon Hidróxido em Soluções de Bases Fracas

As técnicas discutidas nas seções anteriores são prontamente adaptadas para o cálculo da concentração do íon hidróxido, ou do íon hidrônio, em soluções de bases fracas.

A amônia aquosa é alcalina em virtude da seguinte reação

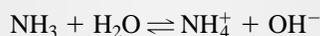


A espécie predominante nesse equilíbrio, de acordo com o que já foi demonstrado, é a NH_3 . Apesar disso, as soluções de amônia ainda são chamadas, ocasionalmente, hidróxido de amônio, porque há algum tempo os químicos acreditavam que o NH_4OH era a espécie não dissociada que formava a base, em vez de NH_3 . A aplicação da lei das massas ao equilíbrio descrito anteriormente fornece

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

EXEMPLO 9-9

Calcule a concentração de íons hidróxido presentes em uma solução de NH_3 $0,0750 \text{ mol L}^{-1}$. O equilíbrio predominante é



como mostrado na página 230.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,70 \times 10^{-10}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

A equação química revela que

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

Ambos o NH_4^+ e a NH_3 são provenientes da solução de concentração $0,0750 \text{ mol L}^{-1}$. Portanto,

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} = 0,0750 \text{ mol L}^{-1}$$

Se substituirmos $[\text{NH}_4^+]$ por $[\text{OH}^-]$ na segunda equação e a rearranjarmos, temos que

$$[\text{NH}_3] = 0,0750 - [\text{OH}^-]$$

A substituição dessas quantidades na expressão da constante de dissociação fornece

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{7,50 \times 10^{-2} - [\text{OH}^-]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

a qual é análoga à Equação 9-16 para ácidos fracos. Uma vez que $[\text{OH}^-] \ll 7,50 \times 10^{-2}$, essa equação pode ser simplificada para

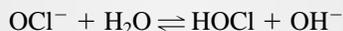
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 &\approx 7,50 \times 10^{-2} \times 1,75 \times 10^{-5} \\ [\text{OH}^-] &= 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Comparando o valor calculado para $[\text{OH}^-]$ com $7,50 \times 10^{-2}$, vemos que o erro no valor de $[\text{OH}^-]$ é menor que 2%. Se necessário, um valor mais exato para $[\text{OH}^-]$ pode ser obtido por meio da resolução da equação quadrática.

EXEMPLO 9-10

Calcule a concentração de íons hidróxido presentes em uma solução de hipoclorito de sódio $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$.

O equilíbrio entre OCl^- e a água é



para a qual

$$K_b = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]}$$

O Apêndice 3 mostra que a constante de dissociação ácida para o HOCl é $3,0 \times 10^{-8}$. Portanto, rearranjamos a Equação 9-13 e escrevemos

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{3,0 \times 10^{-8}} = 3,33 \times 10^{-7}$$

Procedendo como no Exemplo 9-9, temos

$$[\text{OH}^-] = [\text{HOCl}]$$

$$[\text{OCl}^-] + [\text{HOCl}] = 0,0100$$

$$[\text{OCl}^-] = 0,0100 - [\text{OH}^-] \approx 0,0100$$

Nesse caso consideramos que $[\text{OH}^-] \ll 0,0100$. A substituição dos valores na expressão da constante de equilíbrio fornece

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0,0100} = 3,33 \times 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Observe que o erro resultante da aproximação é pequeno.

9C SOLUÇÕES TAMPÃO

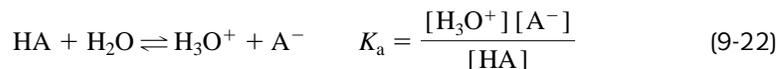
Um **tampão** é uma mistura de um ácido fraco e sua base conjugada ou uma base fraca e seu ácido conjugado, que resiste a variações no pH.

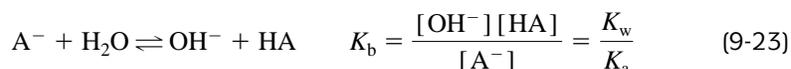
► Tampões são empregados em inúmeras situações envolvendo a química, quando é desejável manter o pH de uma solução em um valor predeterminado e relativamente constante.

Por definição, uma *solução tampão* resiste a variações no pH decorrentes da diluição ou da adição de ácidos ou bases. Geralmente as soluções tampão são preparadas a partir de um par ácido-base conjugado como ácido acético/acetato de sódio ou cloreto de amônio/amônia. Os químicos empregam as soluções tampão para manter o pH de soluções sob níveis predeterminados relativamente constantes.

9C-1 Cálculos do pH de Soluções Tampão

Uma solução contendo um ácido fraco, HA, e sua base conjugada, A^- , pode ser ácida, neutra ou básica, dependendo da posição dos dois equilíbrios envolvidos:





Se o primeiro equilíbrio está mais deslocado para a direita que o segundo, a solução é ácida. Se o segundo equilíbrio é mais favorecido, a solução é alcalina. Essas duas expressões das constantes de equilíbrio mostram que as concentrações relativas dos íons hidrônio e hidróxido dependem não apenas das grandezas de K_a e K_b , como também da razão entre a concentração do ácido e de sua base conjugada.

Para encontrar o pH de uma solução contendo tanto um ácido, HA, quanto sua base conjugada, NaA, precisamos expressar as concentrações de HA e NaA, no equilíbrio, em termos de suas concentrações analíticas, c_{HA} e c_{NaA} . Um exame dos dois equilíbrios revela que a primeira reação decresce a concentração de HA por uma quantidade igual a $[H_3O^+]$, enquanto a segunda aumenta a concentração de HA por uma quantidade igual a $[OH^-]$. Assim, a concentração de espécie do HA está relacionada à sua concentração analítica pela equação

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-] \quad (9-24)$$

De maneira similar, o primeiro equilíbrio vai aumentar a concentração de A^- por uma quantidade igual a $[H_3O^+]$ e o segundo vai diminuir sua concentração pela quantidade $[OH^-]$. Assim, a concentração no equilíbrio é dada por uma segunda equação similar à Equação 9-24.

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (9-25)$$

Por causa da relação inversa entre $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$, *sempre* é possível eliminar um ou outro das Equações 9-24 e 9-25. Mais do que isto, a *diferença* de concentração entre essas duas espécies é geralmente tão pequena em relação às concentrações molares do ácido e da base conjugada que as Equações 9-24 e 9-25 podem ser simplificadas para

$$[HA] \approx c_{HA} \quad (9-26)$$

$$[A^-] \approx c_{NaA} \quad (9-27)$$

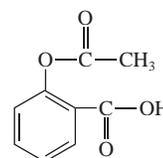
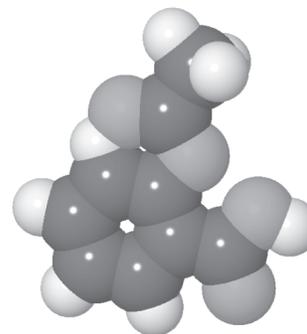
A substituição das Equações 9-26 e 9-27 na expressão da constante de dissociação e seu rearranjo gera

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \quad (9-28)$$

Algumas vezes a suposição que leva às Equações 9-26 e 9-27 não funciona para ácidos ou bases que têm constantes de dissociação maiores que 10^{-3} ou quando a concentração molar tanto do ácido quanto de sua base conjugada (ou ambas) é muito pequena. Sob essas circunstâncias, tanto $[OH^-]$ quanto $[H_3O^+]$ precisam ser mantidos nas Equações 9-24 e 9-25, dependendo se a solução for ácida ou básica. Em qualquer desses casos as Equações 9-26 e 9-27 sempre devem ser utilizadas inicialmente. Os valores aproximados para $[H_3O^+]$ e $[OH^-]$ podem então ser empregados para testar as hipóteses.

Dentro dos limites impostos pelas hipóteses feitas em seu desenvolvimento, a Equação 9-28 afirma que a concentração de íons hidrônio em uma solução contendo um ácido fraco e sua base conjugada é dependente apenas da *razão* entre as concentrações molares dos dois solutos. Além disso, essa razão é *independente da diluição* uma vez que a concentração de cada componente varia proporcionalmente quando o volume se altera.

◀ A aspirina tamponada contém um tampão para prevenir a irritação estomacal devido à acidez do grupo ácido carboxílico presente na aspirina.



Modelo molecular e estrutura da aspirina. Acredita-se que a ação analgésica ocorre porque a aspirina interfere na síntese de prostaglandinas, que são hormônios envolvidos na transmissão dos sinais da dor.

DESTAQUE 9-5

A Equação de Henderson-Hasselbalch

A equação de Henderson-Hasselbalch, que é empregada para calcular o pH de soluções tampão, é frequentemente encontrada na literatura biológica e em textos de bioquímica. Ela é obtida representando-se cada termo presente na Equação 9-28 na forma de seu logaritmo negativo e invertendo a razão das concentrações para manter todos os sinais positivos:

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_a + \log \frac{c_{\text{NaA}}}{c_{\text{HA}}}$$

Portanto,

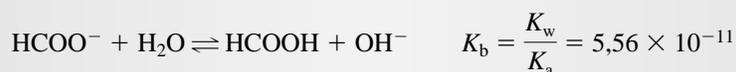
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{NaA}}}{c_{\text{HA}}} \quad (9-29)$$

Se as considerações que levam à Equação 9-27 não são válidas, os valores de $[\text{HA}]$ e $[\text{A}^-]$ são dados pelas Equações 9-23 e 9-24, respectivamente. Se tomarmos os logaritmos negativos dessas expressões, derivamos equações estendidas de Henderson-Hasselbalch.

EXEMPLO 9-11

Qual o pH de uma solução que é $0,400 \text{ mol L}^{-1}$ em ácido fórmico e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ em formiato de sódio?

O pH dessa solução será afetado pelo K_w do ácido fórmico e pelo K_b do íon formiato.



Dado que K_a para o ácido fórmico são várias ordens de grandeza maior que K_b para o formiato, a solução será ácida e K_a vai determinar a concentração de H_3O^+ . Assim, podemos escrever

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = 1,80 \times 10^{-4}$$

$$[\text{HCOO}^-] \approx c_{\text{HCOO}^-} = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}] \approx c_{\text{HCOOH}} = 0,400 \text{ mol L}^{-1}$$

A substituição na Equação 9-28 fornece, após o rearranjo,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,80 \times 10^{-4} \times \frac{0,400}{1,00} = 7,20 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

Observe que as suposições de que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HCOOH}}$ e que $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll c_{\text{HCOO}^-}$ são válidas. Assim,

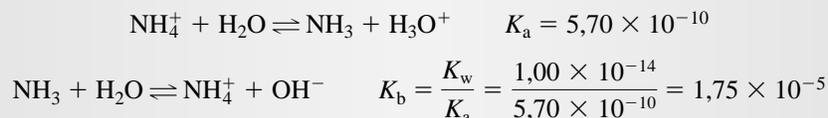
$$\text{pH} = -\log (7,20 \times 10^{-5}) = 4,14$$

Como mostrado no Exemplo 9-12, as Equações 9-24 e 9-25 também se aplicam a sistemas tampão que consistem em uma base fraca e seu ácido conjugado. Além disso, na maioria dos casos é possível simplificar essas equações para que a Equação 9-28 possa ser utilizada.

EXEMPLO 9-12

Calcule o pH de uma solução $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ em NH_3 e $0,300 \text{ mol L}^{-1}$ em NH_4Cl . Do Apêndice 3 obtemos que a constante de dissociação ácida K_a para NH_4^+ é $5,70 \times 10^{-10}$.

Os equilíbrios que precisamos considerar são



Utilizando as considerações que levaram às Equações 9-24 e 9-25, obtemos

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &= c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_{\text{NH}_4\text{Cl}} + [\text{OH}^-] \\ [\text{NH}_3] &= c_{\text{NH}_3} + [\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \approx c_{\text{NH}_3} - [\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Como K_b é várias ordens de grandeza maior que K_a , podemos considerar que a solução seja alcalina e que $[\text{OH}^-]$ seja muito maior que $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Portanto, desprezamos a concentração de H_3O^+ nessas aproximações.

Também consideramos que $[\text{OH}^-]$ seja muito menor que $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ e c_{NH_3} de forma que

$$\begin{aligned} [\text{NH}_4^+] &\approx c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,300 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{NH}_3] &\approx c_{\text{NH}_3} = 0,200 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Substituindo NH_4^+ na equação da constante de dissociação, obtemos uma relação similar à da Equação 9-28. Isto é,

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_a \times [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{5,70 \times 10^{-10} \times c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{c_{\text{NH}_3}} \\ &= \frac{5,70 \times 10^{-10} \times 0,300}{0,200} = 8,55 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Para verificar a validade das aproximações, calculamos $[\text{OH}^-]$. Assim,

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{8,55 \times 10^{-10}} = 1,17 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

o que certamente é muito menor que $c_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ ou c_{NH_3} . Dessa forma, podemos escrever

$$\text{pH} = -\log(8,55 \times 10^{-10}) = 9,07$$

9C-2 Propriedades das Soluções Tampão

Nesta seção ilustramos a resistência de tampões a variações de pH produzidas pela diluição ou adição de ácidos ou bases fortes.

O Efeito da Diluição

O pH de uma solução tampão permanece essencialmente independente da diluição até que as concentrações das espécies que ela contém sejam diminuídas a um ponto no qual as aproximações utilizadas para desenvolver as Equações 9-26 e 9-27 tornem-se inválidas. A Figura 9-4 evidencia o contraste dos compor-

tamentos de soluções tamponadas e não tamponadas em função da diluição. Para cada uma delas, a concentração inicial do soluto é $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. A resistência da solução tampão a variações no pH durante a diluição é clara.

O Efeito da Adição de Ácidos e Bases

O Exemplo 9-13 ilustra uma segunda propriedade das soluções tampão, sua resistência a variações no pH após a adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases fortes.

EXEMPLO 9-13

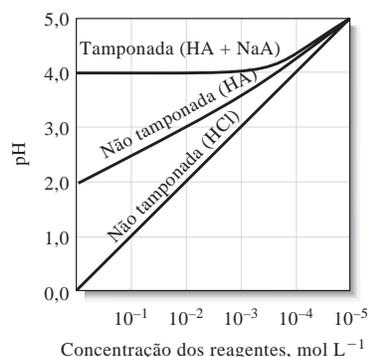
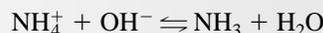


Figura 9-4 O efeito da diluição sobre o pH de soluções tamponadas e não tamponadas. A constante de dissociação para HA é $1,00 \times 10^{-4}$. A concentração inicial dos solutos é $1,00 \text{ mol L}^{-1}$.

► Tampões não mantêm o pH a um valor absolutamente constante, mas as variações no pH são relativamente pequenas quando quantidades pequenas de ácidos ou bases são adicionadas a eles.

Calcule a variação no pH que ocorre quando uma porção de 100 mL de (a) NaOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) HCl $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ é adicionada a 400 mL da solução tampão que foi descrita no Exemplo 9-12.

(a) A adição de NaOH converte parte do NH_4^+ do tampão em NH_3 :



Então, as concentrações analíticas de NH_3 e NH_4Cl tornam-se

$$c_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0,200 + 100 \times 0,0500}{500} = \frac{85,0}{500} = 0,170 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{400 \times 0,300 - 100 \times 0,0500}{500} = \frac{115}{500} = 0,230 \text{ mol L}^{-1}$$

Quando são inseridos na expressão da constante de dissociação do NH_4^+ , esses valores geram

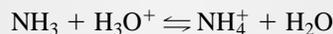
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times \frac{0,230}{0,170} = 7,71 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log 7,71 \times 10^{-10} = 9,11$$

e a variação no pH é

$$\Delta \text{pH} = 9,11 - 9,07 = 0,04$$

(b) A adição de HCl converte parte de NH_3 em NH_4^+ ; assim,



$$c_{\text{NH}_3} = \frac{400 \times 0,200 - 100 \times 0,0500}{500} = \frac{75}{500} = 0,150 \text{ mol L}^{-1}$$

$$c_{\text{NH}_4^+} = \frac{400 \times 0,300 + 100 \times 0,0500}{500} = \frac{125}{500} = 0,250 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,70 \times 10^{-10} \times \frac{0,250}{0,150} = 9,50 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = -\log 9,50 \times 10^{-10} = 9,02$$

$$\Delta \text{pH} = 9,02 - 9,07 = -0,05$$

É interessante comparar o comportamento de uma solução não tamponada com um pH igual a 9,07 com aquele do tampão citado no Exemplo 9-13. Pode ser prontamente demonstrado que a adição de pequena quantidade de base à solução não tamponada aumentaria o pH para 12,00 – uma variação de pH de 2,93 unidades. A adição de ácido diminuiria o pH por aproximadamente sete unidades.

A Composição de Soluções Tampão em Função do pH; Coeficientes Alfa

A composição de soluções tampão pode ser visualizada graficando-se as concentrações relativas no equilíbrio dos dois componentes de um par ácido-base conjugado como função do pH da solução. Essas concentrações relativas são chamadas de *coeficientes alfa*. Por exemplo, se considerarmos c_T a soma das concentrações analíticas de ácido acético e acetato de sódio em uma solução tampão típica, podemos escrever

$$c_T = c_{\text{HOAc}} + c_{\text{NaOAc}} \quad (9-30)$$

Então definimos α_0 , a fração da concentração total do ácido que permanece não dissociada, como

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HOAc}]}{c_T} \quad (9-31)$$

e α_1 , a fração dissociada, como

$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}^-]}{c_T} \quad (9-32)$$

Os coeficientes alfa são razões adimensionais cujas somas devem ser iguais à unidade. Isto é,

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

Os coeficientes alfa dependem *apenas* de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e K_a e são independentes de c_T . Para obter as expressões para α_0 , rearranjamos a expressão da constante de dissociação para α_1 . ◀ Coeficientes alfa não dependem de c_T .

$$[\text{OAc}^-] = \frac{K_a[\text{HOAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

A concentração total de ácido acético, c_T , se encontra na forma de HOAc ou OAc⁻. Assim,

$$c_T = [\text{HOAc}] + [\text{OAc}^-] \quad (9-33)$$

Substituindo na Equação 9-33 temos

$$c_T = [\text{HOAc}] + \frac{K_a[\text{HOAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{HOAc}] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

Após o rearranjo, obtemos

$$\frac{[\text{HOAc}]}{c_T} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}$$

Mas, por definição, $[\text{HOAc}]/c_T = \alpha_0$ (ver Equação 9-31), ou

$$\alpha_0 = \frac{[\text{HOAc}]}{c_T} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (9-34)$$

A fim de obter uma expressão para α_1 , rearranjamos a expressão da constante de dissociação para

$$[\text{HOAc}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a}$$

e substituímos na Equação 9-34

$$c_T = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{K_a} + [\text{OAc}^-] = [\text{OAc}^-] \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a}{K_a} \right)$$

O rearranjo dessa equação fornece α_1 , como definido pela Equação 9-32

$$\alpha_1 = \frac{[\text{OAc}^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+] + K_a} \quad (9-35)$$

Note que o denominador é o mesmo nas Equações 9-34 e 9-35.

A Figura 9-5 ilustra como α_0 e α_1 variam em função do pH. Os dados para esses gráficos foram calculados a partir das Equações 9-34 e 9-35.

Observe que as duas curvas cruzam no ponto onde $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HOAc}} = 4,74$. Nesse ponto, as concentrações do ácido acético e do íon acetato são iguais e ambas as frações da concentração analítica total do ácido são iguais a meio.

Capacidade Tamponante

A Figura 9-4 e o Exemplo 9-13 demonstram que uma solução contendo um par ácido-base conjugado possui uma resistência marcante a variações do pH. A habilidade de um tampão de prevenir uma variação significativa do pH está diretamente relacionada à concentração das espécies tamponantes, assim como da razão entre as suas concentrações. Por exemplo, o pH de uma porção contendo 400 mL de um tampão formado pela diluição da solução descrita no Exemplo 9-13 por um fator de dez vezes variaria de cerca de 0,4 a 0,5 unidades quando tratada com 100 mL de hidróxido de sódio $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ ou ácido clorídrico $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$. Mostramos no Exemplo 9-13 que a variação é de apenas 0,04 a 0,05 unidades para o tampão mais concentrado.

A **capacidade tamponante** de um tampão é o número de mols do ácido forte, ou da base forte, que 1 L do tampão pode absorver sem variar o pH de mais de 1 unidade.

A **capacidade tamponante**, β , de uma solução é definida como o número de mols de um ácido forte, ou de uma base forte, que provoca uma variação de 1,00 unidade no pH em 1,00 L de um tampão. Matematicamente, a capacidade tamponante é dada por

$$\beta = \frac{dc_b}{dpH} = -\frac{dc_a}{dpH}$$

em que dc_b é o número de mols por litro da base forte e dc_a é o número de mols por litro do ácido forte adicionado ao tampão. Dado que a adição do ácido forte a um tampão provoca uma diminuição no pH, dc_a/dpH é negativo e a *capacidade tamponante é sempre positiva*.

A capacidade de um tampão não depende apenas da concentração total dos dois componentes do tampão, mas também da razão entre suas concentrações. A capacidade tamponante diminui rapidamente à medida que a razão entre as concentrações do ácido e da base conjugada se torna maior ou menor que a unidade (Figura 9-6). Por essa razão, o $\text{p}K_a$ do ácido escolhido para uma dada aplicação deve estar entre ± 1 unidade do pH desejado para que o tampão tenha uma capacidade razoável.

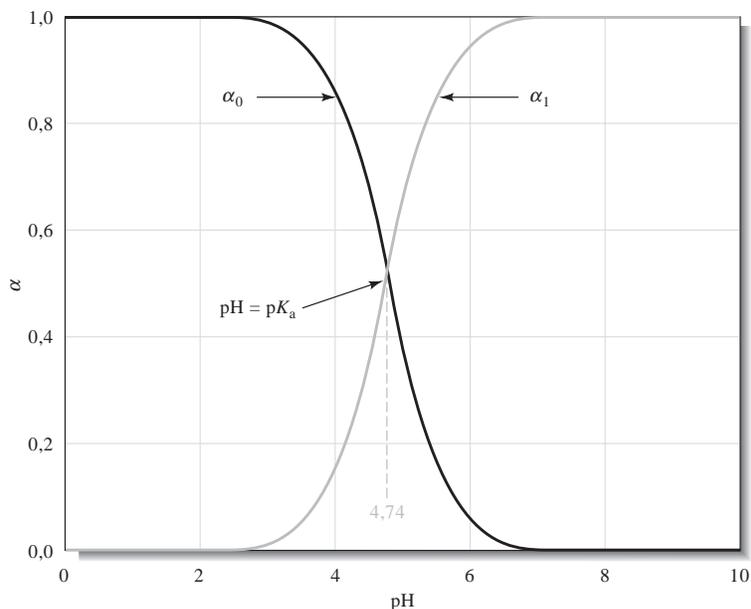


Figura 9-5 Variação de α com o pH. Observe que a maior parte da transição entre α_0 e α_1 ocorre entre ± 1 unidade de pH do ponto de interseção das duas curvas. O ponto de interseção onde $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$ ocorre quando o $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HOAc}} = 4,74$.

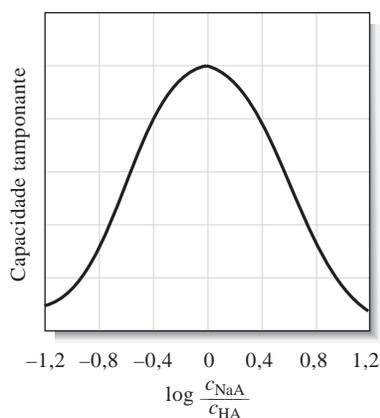


Figura 9-6 Capacidade tamponante em função do logaritmo da razão $c_{\text{NaA}}/c_{\text{HA}}$. A capacidade tamponante máxima ocorre quando as concentrações do ácido e da base conjugada são iguais; isto é, quando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$.

Preparação de Tampões

A princípio, uma solução tampão de qualquer pH desejado pode ser preparada pela combinação de quantidades calculadas de um par ácido-base conjugado adequado. Na prática, porém, os valores de pH de tampões preparados a partir de receitas geradas teoricamente diferem dos valores previstos por conta das incertezas nos valores numéricos de muitas constantes de dissociação e das simplificações utilizadas nos cálculos. Em virtude dessas incertezas, preparamos tampões gerando uma solução cujo pH seja aproximadamente aquele desejado (ver Exemplo 9-14) e então o ajustamos pela adição de um ácido forte ou base forte até que o pH requerido seja indicado por um pH-metro. Alternativamente, as receitas para a preparação de soluções tampão de pH conhecido geradas empiricamente estão disponíveis em *manuals de laboratório* e publicações de referência.²

Os tampões são de suma importância em estudos biológicos e bioquímicos nos quais uma concentração baixa mas constante de íons hidrônio (10^{-6} a 10^{-10} mol L⁻¹) precisa ser mantida durante a realização dos experimentos. Os fornecedores de produtos químicos e biológicos oferecem grande variedade desses tampões.

EXEMPLO 9-14

Descreva como você poderia preparar aproximadamente 500,0 mL de uma solução tampão com pH 4,5 a partir de ácido acético (HOAc) e acetato de sódio (NaOAc) 1,0 mol L⁻¹.

É razoável considerar que ocorre uma variação desprezível de volume se adicionarmos acetato de sódio sólido à solução de ácido acético. Então podemos calcular a massa de NaOAc a ser adicionada a 500,0 mL de HOAc 1,0 mol L⁻¹. A concentração de H₃O⁺ deve ser

(continua)

² Ver, por exemplo, J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, 1995, p. 14.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4.5} = 3,16 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = \frac{1,75 \times 10^{-5}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,75 \times 10^{-5}}{3,16 \times 10^{-5}} = 0,5534$$

A concentração de acetato deve ser

$$[\text{OAc}^-] = 0,5534 \times 1,0 \text{ mol L}^{-1} = 0,5534 \text{ mol L}^{-1}$$

Então, massa de NaOAc necessária é

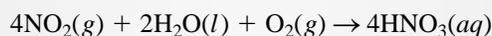
$$\text{massa de NaOAc} = \frac{0,5534 \text{ mol NaOAc}}{\text{L}} \times 0,500 \text{ L} \times \frac{82,034 \text{ g NaOAc}}{\text{mol NaOAc}} = 22,7 \text{ g de NaOAc}$$

Após dissolver essa quantidade de NaOAc na solução de ácido acético, devemos verificar o pH com um pHmetro e, se necessário, ajustar ligeiramente o pH pela adição de uma pequena quantidade de ácido ou base.

DESTAQUE 9-6

Chuva Ácida e a Capacidade Tamponante de Lagos

A chuva ácida tem sido objeto de considerável controvérsia ao longo das últimas duas décadas. A chuva ácida é formada quando óxidos gasosos de nitrogênio e enxofre se dissolvem em gotas de água presentes no ar. Esses gases são formados a altas temperaturas em usinas termelétricas de geração de energia, automóveis e outras fontes de combustão. Os produtos da combustão passam para a atmosfera na qual reagem com a água para formar o ácido nítrico e o ácido sulfúrico como mostrado pelas equações



Finalmente, as gotas combinam-se com outras para formar a chuva ácida. Os efeitos profundos da chuva ácida têm sido largamente divulgados. As construções e os monumentos feitos de rochas literalmente se dissolvem à medida que a chuva ácida lava suas superfícies. As florestas têm sido lentamente devastadas em algumas localidades. Para ilustrar os efeitos sobre a vida aquática, considere as variações no pH que têm ocorrido na área dos lagos das Montanhas Adirondack, em Nova York, expostas no gráfico de barras da Figura 9D-1.

Os gráficos mostram a distribuição do pH nesses lagos, que foram primeiramente estudados nos anos 1930 e novamente em 1975.³ A variação no pH dos lagos ao longo de 40 anos é drástica. O pH médio dos lagos mudou de 6,4 para cerca de 5,1, o que representa uma variação de 20 vezes na concentração de íons hidrônio. Essas variações do pH têm um profundo efeito sobre a vida aquática, como apontado por um estudo sobre a população de peixes de lagos da mesma área.⁴ No gráfico da Figura 9D-2, o número de lagos está representado em forma de gráfico em função do pH. As barras mais escuras representam os lagos contendo peixes, aqueles que não contêm peixes têm coloração mais fraca. Existe uma correlação clara entre as variações no pH dos lagos e a diminuição na população de peixes.

³ R. F. Wright e E. T. Gjessing, *Ambio*, 1976, n. 5, p. 219.

⁴ C. L. Schofield, *Ambio*, 1976, n. 5, p. 228.

Muitos aspectos contribuem para com as variações no pH de águas subterrâneas e de lagos em uma dada área geográfica. Esses aspectos incluem os padrões de vento e clima prevalentes, tipos de solos, fontes de água, natureza do terreno, características das plantas, atividades humanas e características geológicas. A suscetibilidade de águas naturais à acidificação é fortemente determinada pela sua capacidade tamponante e o principal tampão de águas naturais é uma mistura contendo o íon bicarbonato e o ácido carbônico. Lembre-se de que a capacidade tamponante de uma solução é

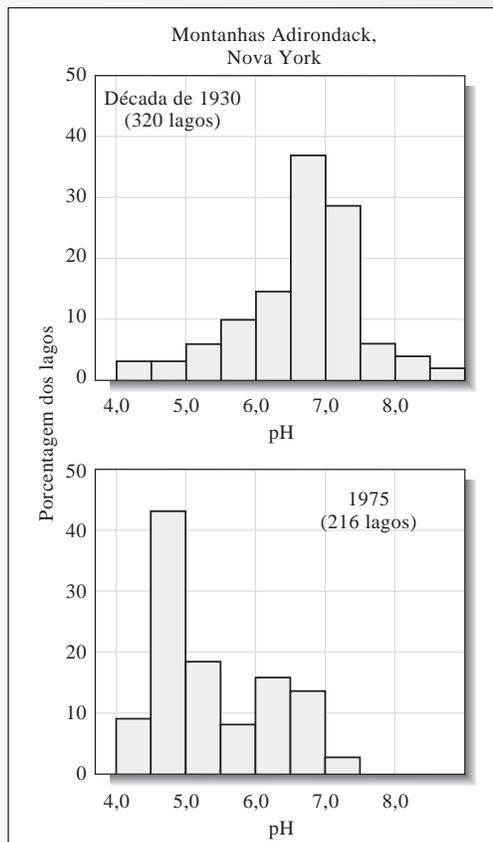


Figura 9D-1 Variações no pH de lagos entre 1930 e 1975.

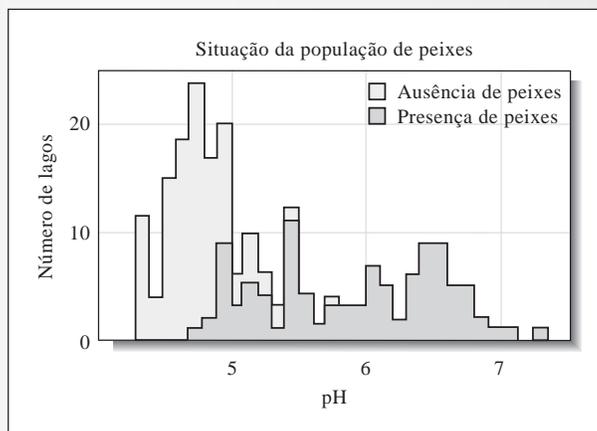


Figura 9D-2 Efeito do pH dos lagos sobre suas populações de peixes.

(continua)

proporcional à concentração do agente tamponante. Assim, quanto maior a concentração de bicarbonato dissolvido, maior é a capacidade da água de neutralizar ácidos presentes na chuva ácida. A fonte mais importante de íons bicarbonato em águas naturais é o calcário, ou carbonato de cálcio, que reage com o íon hidrônio como mostrado na seguinte equação:



As áreas ricas em calcário têm lagos com concentrações relativamente elevadas de bicarbonato dissolvido e, portanto, baixa suscetibilidade à acidificação. Granito, arenito, argila e outras rochas que não contêm ou contêm pouco carbonato de cálcio estão associadas a lagos que possuem alta suscetibilidade à acidificação.

O mapa dos Estados Unidos apresentado na Figura 9D-3 ilustra de modo claro a correlação entre a ausência de rochas calcárias e a acidificação de águas subterrâneas.⁵ As áreas contendo pouco calcário estão sombreadas; as áreas ricas em calcário são brancas. As linhas de contorno de pHs iguais para águas subterrâneas durante o período de 1978-1979 estão superpostas no mapa. A área das Montanhas Adirondack, localizadas no nordeste do estado de Nova York, contém pouco calcário e exibe pHs na faixa de 4,2 a 4,4. A baixa capacidade tamponante dos lagos dessa região, combinada com o baixo pH da precipitação, parece ter provocado o declínio na população de peixes. Correlações similares entre a chuva ácida, capacidade tamponante dos lagos e o declínio na vida selvagem ocorrem por todo o mundo industrializado.

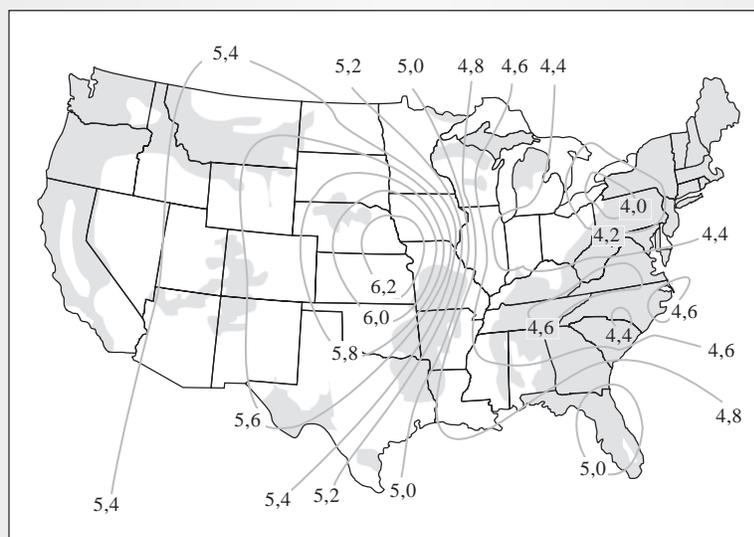


Figura 9D-3 Efeito da presença de calcário sobre o pH de lagos localizados nos Estados Unidos. As áreas sombreadas contêm pouco calcário.

Embora as fontes naturais como vulcões produzam o trióxido de enxofre e os relâmpagos gerem o dióxido de nitrogênio, grandes quantidades desses compostos são produzidas a partir da queima de carvão contendo altos teores de enxofre e de emissões automotivas. Para minimizar as emissões desses poluentes, alguns estados têm promulgado leis impondo padrões restritivos aos automóveis vendidos e utilizados em seus limites territoriais. Alguns estados norte-americanos têm exigido a

⁵ J. Root et al., citado em *The Effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats – Introduction*. U.S. Fish and Wildlife Service, Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, M. A. Peterson, Ed., p. 63. Publicação do Governo dos Estados Unidos FWS/OBS-80/40.3.

instalação de sistemas de abate para remover os óxidos de enxofre das emissões de usinas termelétricas movidas a carvão. Para minimizar os efeitos da chuva ácida sobre os lagos, o calcário em pó tem sido aplicado em suas águas para aumentar sua capacidade tamponante. As soluções para esses problemas requerem investimentos que envolvem tempo, recursos financeiros e energia. Algumas vezes tomamos decisões onerosas, em termos econômicos, para preservar a qualidade do meio ambiente e para reverter tendências que têm sido observadas por muitas décadas.

As emendas do Código do Ar norte-americano (Clean Air Act), de 1990, forneceram uma nova maneira de regulamentar o dióxido de enxofre. O Congresso estabeleceu limites de emissão específicos para as usinas termelétricas, como mostrado na Figura 9D-4, mas não foram propostos os métodos específicos para se atingir esses padrões. O Congresso norte-americano estabeleceu um sistema de bônus pelo qual as usinas de geração de energia compram, vendem e negociam direitos para poluir. Embora uma análise científica e econômica detalhada dos efeitos dessas medidas políticas ainda esteja sendo realizada, está claro a partir dos resultados obtidos até o presente momento que as emendas do Clean Air Act têm provocado um profundo efeito positivo nas causas e efeitos da chuva ácida.⁶

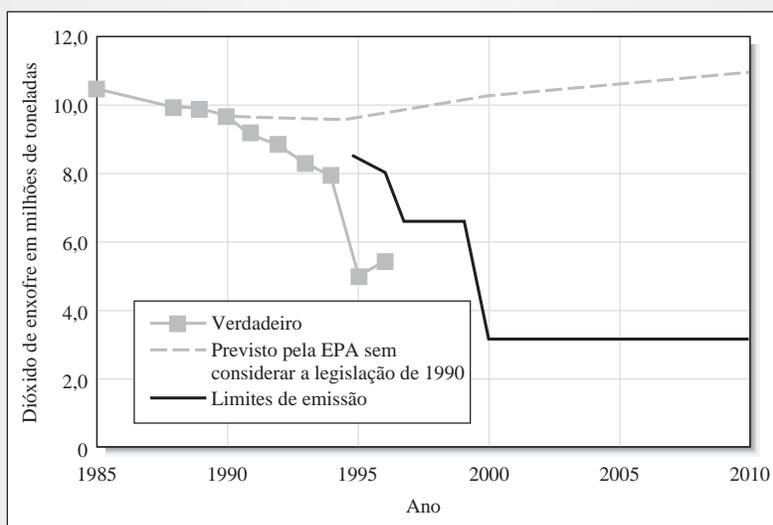


Figura 9D-4 As emissões de dióxido de enxofre de usinas selecionadas dos Estados Unidos têm diminuído para níveis abaixo daqueles requeridos pela legislação. (Reimpresso com a permissão de R. A. Kerr, *Science*, 1998, n. 282, p. 1024. Copyright 1998 da American Association of the Advancement of Science. Fonte: A. E. Smith et al., 1998, e D. Burtaw, 1998.)

A Figura 9D-4 mostra que as emissões de dióxido de enxofre têm diminuído drasticamente desde 1990 e que estão bem abaixo dos níveis recomendados pela EPA (Agência de Proteção Ambiental norte-americana) e dentro dos limites estabelecidos pelo Congresso dos Estados Unidos. Os efeitos dessas medidas sobre a chuva ácida são apresentados no mapa da Figura 9D-5, que mostra mudanças percentuais na acidez de várias regiões do leste dos Estados Unidos de 1983 até 1994. Os avanços significativos na questão da chuva ácida indicados no mapa têm sido atribuídos à flexibilidade dos estatutos normativos impostos em 1990. Outro resultado surpreendente dos estatutos é que

(continua)

⁶ R. A. Kerr, *Science*, 1998, n. 282, p. 1024.

aparentemente sua implementação tem sido muito menos onerosa financeiramente do que originalmente foi previsto. As estimativas iniciais dos custos necessários para alcançar os padrões de emissão eram de U\$ 10 bilhões por ano, mas as pesquisas recentes indicam que os custos reais podem ser da ordem de U\$ 1 bilhão ao ano.⁷

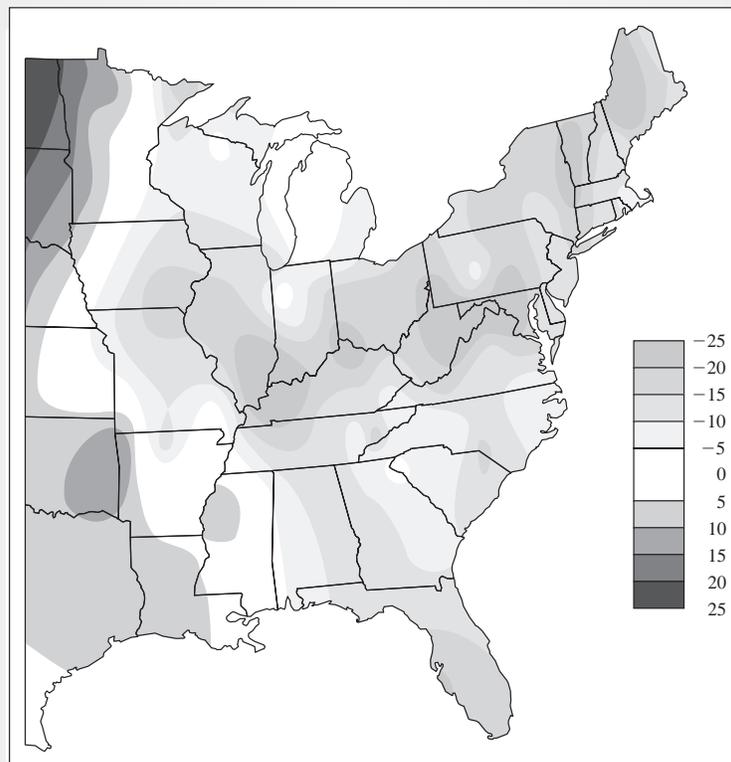


Figura 9D-5 A precipitação sobre a maior parte do leste dos Estados Unidos tem se tornado menos ácida, como mostrado pela variação percentual de 1983 a 1994. (Reimpresso com a permissão de R. A. Kerr, *Science*, 1998, n. 282, p. 1024. Copyright 1998 da American Association of the Advancement of Science. Fonte: James A. Lynch/Penn State University.)

EXERCÍCIOS NA WEB

Use seu navegador para conectar-se a <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção com o *Chapter 9* e clique no *link* para o site da (Agência de Proteção Ambiental Sueca) Swedish Environmental Protection Agency. Clique no *link* para os *Pollutants* (Poluentes), localizado à esquerda da página, e então siga para o *link* que trata de *Acidification and Liming* (acidificação e calagem). Leia o artigo contido nessa página e responda às seguintes questões. De acordo com o artigo, de onde vem a maior parte da poluição na Suécia? O artigo descreve uma carga crítica para a acidez.

XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXX

⁷ C. C. Park, *Acid Rain*. Nova York: Methuen, 1987.

Qual o significado deste termo? Grosseiramente, qual a alteração no pH dos solos suecos ao longo das últimas décadas? Por que a Suécia ocidental tem sido afetada mais que o norte da Suécia? Caracterize o efeito da calagem sobre a acidificação dos lagos da Suécia.

Para uma visão não usual sobre a chuva ácida, navegue pelo *site* da *Scientific American* e realize uma pesquisa usando as palavras “acid rain” (chuva ácida). Uma das dicas deve ser um artigo sobre os efeitos da chuva ácida após o impacto de um cometa com a Terra. Como os efeitos de um impacto desse tipo seriam comparados com a poluição que temos observado ao longo das últimas décadas?

QUESTÕES E PROBLEMAS

9-1. Descreva ou defina brevemente e dê um exemplo de:

- *(a) um eletrólito fraco.
- (b) um ácido de Brønsted-Lowry.
- *(c) o ácido conjugado de uma base de Brønsted-Lowry.
- (d) neutralização, em termos do conceito de Brønsted-Lowry.
- *(e) um solvente anfiprótico.
- (f) um zwitterion.
- *(g) autoprotólise.
- (h) um ácido forte.
- *(i) o princípio Le Châtelier.
- (j) o efeito do íon comum.

9-2. Descreva ou defina brevemente e dê um exemplo de

- *(a) um soluto anfiprótico.
- (b) um solvente diferenciador.
- *(c) um solvente nivelador.
- (d) um efeito da ação das massas.

***9-3.** Explique brevemente por que não há um termo para a água ou para um sólido puro em uma expressão da constante de equilíbrio, embora um (ou ambos) apareçam na equação líquida balanceada do equilíbrio.

9-4. Identifique o ácido do lado esquerdo e sua base conjugada do lado direito nas seguintes equações:

- *(a) $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCl}^-$
- (b) $\text{HONH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HONH}_3^+ + \text{OH}^-$
- *(c) $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$
- (d) $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$
- *(e) $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{HPO}_4^{2-}$

***9-5.** Identifique a base do lado esquerdo e seu ácido conjugado do lado direito nas equações do Problema 9-4.

9-6. Escreva as expressões para a autoprotólise de:

- *(a) H_2O .
- (b) CH_3COOH .
- *(c) CH_3NH_2 .
- (d) CH_3OH .

9-7. Escreva as expressões das constantes de equilíbrio e obtenha os valores numéricos para cada constante para

- *(a) a dissociação básica da etilamina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.
- (b) a dissociação ácida do cianeto de hidrogênio, HCN .
- *(c) a dissociação ácida do cloreto de piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$.
- (d) a dissociação básica do NaCN .
- *(e) a dissociação do H_3AsO_4 em H_3O^+ e AsO_4^{3-} .
- (f) a reação do CO_3^{2-} em água para formar H_2CO_3 e OH^- .

9-8. Gere a expressão do produto de solubilidade para

- *(a) CuI .
- *(b) PbClF .
- *(c) PbI_2 .
- (d) BiI_3 .
- (e) MgNH_4PO_4 .

9-9. Expresse a constante do produto de solubilidade para cada substância do Problema 9-8 em termos de sua solubilidade molar S .

9-10. Calcule a constante do produto de solubilidade para cada uma das seguintes substâncias, dadas as concentrações molares de suas soluções saturadas:

- (a) CuSeO_3 ($1,42 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).
- *(b) $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ($4,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).
- (c) SrF_2 ($8,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).
- *(d) $\text{Th}(\text{OH})_4$ ($3,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

9-11. Calcule a solubilidade dos solutos do Problema 9-10 para soluções nas quais a concentração do cátion é $0,050 \text{ mol L}^{-1}$.

9-12. Calcule a solubilidade dos solutos do Problema 9-10 para soluções nas quais a concentração do ânion é $0,050 \text{ mol L}^{-1}$.

*9-13. Que concentração de CrO_4^{2-} é necessária para

(a) iniciar a precipitação do Ag_2CrO_4 a partir de uma solução de Ag^+ $3,41 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$?

(b) diminuir a concentração de Ag^+ em uma solução para $2,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$?

9-14. Que concentração de hidróxido é necessária para

(a) iniciar a precipitação do Al^{3+} a partir de uma solução de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $2,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$?

(b) diminuir a concentração de Al^{3+} em uma solução para $2,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$?

*9-15. A constante do produto de solubilidade do $\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$ é $3,2 \times 10^{-10}$. Qual a concentração de Ce^{3+} em uma solução preparada pela mistura de 50,0 mL de Ce^{3+} $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ com 50 mL de

(a) água?

(b) IO_3^- $0,040 \text{ mol L}^{-1}$?

(c) IO_3^- $0,250 \text{ mol L}^{-1}$?

(d) IO_3^- $0,150 \text{ mol L}^{-1}$?

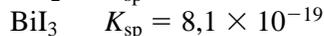
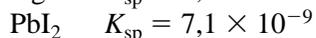
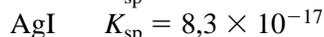
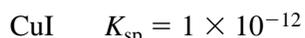
9-16. A constante do produto de solubilidade do K_2PdCl_6 é $6,0 \times 10^{-6}$ ($\text{K}_2\text{PdCl}_6 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{PdCl}_6^{2-}$). Qual a concentração de K^+ de uma solução preparada pela mistura de 50,0 mL de uma solução de KCl $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ com

(a) $0,0500 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_6^{2-}$?

(b) $0,100 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_6^{2-}$?

(c) $0,200 \text{ mol L}^{-1} \text{ PdCl}_6^{2-}$?

*9-17. Os produtos de solubilidade de uma série de iodetos são



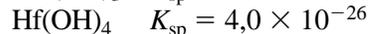
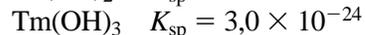
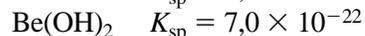
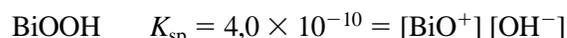
Liste esses quatro compostos em ordem decrescente de sua solubilidade molar em

(a) água.

(b) NaI $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

(c) solução $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ do cátion do soluto.

9-18. Os produtos de solubilidade de uma série de hidróxidos são



Que hidróxido possui

(a) a menor solubilidade molar em H_2O ?

(b) a menor solubilidade em uma solução de NaOH $0,10 \text{ mol L}^{-1}$?

9-19. Calcule o pH da água a 0°C e 100°C .

9-20. Quais as concentrações molares do H_3O^+ e do OH^- a 25°C em

*(a) HOCl $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$?

(b) ácido butanóico $0,0600 \text{ mol L}^{-1}$?

*(c) etilamina $0,100 \text{ mol L}^{-1}$?

(d) trimetilamina $0,200 \text{ mol L}^{-1}$?

*(e) NaOCl $0,200 \text{ mol L}^{-1}$?

(f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ $0,0860 \text{ mol L}^{-1}$?

*(g) cloreto de hidroxilamina $0,250 \text{ mol L}^{-1}$?

(h) cloreto de etanolamina $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$?

9-21. Qual a concentração de íons hidrônio a 25°C em

*(a) ácido cloroacético $0,100 \text{ mol L}^{-1}$?

*(b) cloroacetato de sódio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$?

(c) metilamina $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$?

(d) cloreto de metilamina $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$?

*(e) cloreto de anilina $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$?

(f) HIO_3 $0,200 \text{ mol L}^{-1}$?

9-22. O que é uma solução tampão e quais são suas propriedades?

*9-23. Defina capacidade tamponante.

9-24. Qual solução tem capacidade tamponante mais elevada: (a) uma mistura contendo $0,100 \text{ mol}$ de NH_3 e $0,200 \text{ mol}$ de NH_4Cl ou (b) uma mistura contendo $0,0500 \text{ mol}$ de NH_3 e $0,100 \text{ mol}$ de NH_4Cl ?

*9-25. Considere as soluções preparadas pela

(a) dissolução de $8,00 \text{ mmol}$ de NaOAc em 200 mL de HOAc $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

(b) adição de 100 mL de NaOH $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mL de HOAc $0,175 \text{ mol L}^{-1}$.

(c) adição de $40,0 \text{ mL}$ de HCl $0,1200 \text{ mol L}^{-1}$ a $160,0 \text{ mL}$ de NaOAc $0,0420 \text{ mol L}^{-1}$.

Em quais aspectos cada uma dessas soluções se relaciona com as outras? Como elas se diferem?

9-26. Consulte o Apêndice 3 e escolha um par ácido-base adequado para preparar um tampão com um pH igual a

*(a) 3,5. (b) 7,6. *(c) 9,3. (d) 5,1.

- *9-27. Qual massa de formiato de sódio precisa ser adicionada a 400,0 mL de ácido fórmico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 3,50?
- 9-28. Que massa de glicolato de sódio deve ser adicionada a 300,0 mL de ácido glicólico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 4,00?
- *9-29. Que volume de HCl $0,200 \text{ mol L}^{-1}$ precisa ser adicionado a 250,0 mL de mandelato de sódio para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 3,37?
- 9-30. Que volume de NaOH $2,00 \text{ mol L}^{-1}$ precisa ser adicionado a 300,0 mL de ácido glicólico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ para produzir uma solução tampão que tenha um pH de 4,00?
- 9-31. A seguinte afirmativa é verdadeira ou falsa, ou ambas? Defina sua resposta com equações, exemplos ou gráficos. “Um tampão mantém o pH de uma solução constante.”

- 9-32. **Problema Desafiador:** Pode ser demonstrado⁸ que a capacidade tamponante é

$$\beta = 2,303 \left(\frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{H}_3\text{O}^+] + \frac{c_T K_a [\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2} \right)$$

em que c_T é a concentração analítica molar do tampão.

- (a) Mostre que

$$\beta = 2,303 ([\text{OH}^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] + c_T \alpha_0 \alpha_1)$$

- (b) Use a equação em (a) para explicar a forma da Figura 9-6.
- (c) Obtenha a primeira derivada da equação apresentada no início do problema e mostre que a capacidade tamponante é máxima quando $\alpha_0 = \alpha_1 = 0,5$.
- (d) Descreva as condições sob as quais essas relações se aplicam.

⁸ J. N. Butler, *Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach*. Menlo Park, CA: Addison-Wesley, 1964, p. 151.

CAPÍTULO 10

O Efeito de Eletrólitos nos Equilíbrios Químicos

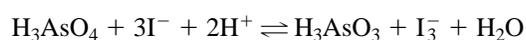
O calotipo (um predecessor da fotografia) da folha de uma planta foi obtido pelo inventor do processo, William Henry Fox Talbot, em 1844. Em sua forma original, o papel fotossensível foi criado a partir do recobrimento com uma solução de cloreto de sódio, permitindo que secasse e depois aplicando-se um segundo revestimento de nitrato de prata, que produzia um filme de cloreto de prata. Então a folha foi colocada sobre o papel e exposta à luz, gerando a imagem. O cloreto de prata impregnado no papel foi produzido pelo equilíbrio químico $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(s)$, que é governado pelas atividades dos produtos e reagentes.

Neste capítulo exploramos em detalhe os efeitos de eletrólitos nos equilíbrios químicos. As constantes de equilíbrio para as reações químicas devem ser estritamente escritas em termos das atividades das espécies participantes. A **atividade** de uma espécie está relacionada à sua concentração por um parâmetro chamado **coeficiente de atividade**. Em alguns casos, a atividade de um reagente é essencialmente igual à sua concentração e podemos escrever a constante de equilíbrio em termos das concentrações das espécies participantes. No caso de equilíbrios iônicos, entretanto, as atividades e as concentrações podem ser substancialmente diferentes. Esses equilíbrios também são afetados pelas concentrações de eletrólitos presentes nas soluções, que podem não participar diretamente da reação.

A constante de equilíbrio com base na concentração incorporada na Equação 9-7, na página 221, fornece apenas uma aproximação para as medidas laboratoriais reais. Neste capítulo mostramos como a forma aproximada da constante de equilíbrio normalmente leva a erros significativos. Exploramos as diferenças entre a atividade de um soluto e sua concentração, calculamos os coeficientes de atividade e os empregamos para modificar a expressão aproximada para calcular as concentrações das espécies que representam mais fielmente os sistemas reais encontrados nos laboratórios e que se encontram em equilíbrio químico.

10A O EFEITO DE ELETRÓLITOS NOS EQUILÍBRIOS QUÍMICOS

Experimentalmente, observamos que a posição da maioria dos equilíbrios químicos depende da concentração do eletrólito no meio, mesmo quando o eletrólito adicionado não contém um íon comum em relação àqueles envolvidos no equilíbrio. Por exemplo, considere novamente a oxidação do íon iodeto pelo ácido arsênico que descrevemos na Seção 9B-1:



Se um eletrólito, como, por exemplo, nitrato de bário, sulfato de potássio ou perclorato de sódio, é adicionado a essa solução, a cor do triiodeto torna-se menos intensa.

Essa diminuição da intensidade da cor indica que a concentração de I_3^- diminuiu e que o equilíbrio deslocou-se para a esquerda em decorrência da adição do eletrólito.

A Figura 10-1 ilustra mais detalhadamente o efeito de eletrólitos. A Curva A é um gráfico do produto das concentrações molares dos íons hidrônio e hidróxido ($\times 10^{14}$) em função da concentração de cloreto de sódio. Esse produto iônico baseado na concentração é denominado K'_w . A baixas concentrações de cloreto de sódio, K'_w torna-se independente da concentração do eletrólito e é igual a $1,00 \times 10^{-14}$, que é a constante termodinâmica do produto iônico da água, K_w . A relação que se aproxima de um valor constante à medida que algum parâmetro (aqui, a concentração do eletrólito) se aproxima de zero é chamada de **lei-limite**; o valor numérico constante observado nesse limite é denominado **valor-limite**.

O eixo vertical para a curva B, mostrado na Figura 10-1, é o produto da concentração molar dos íons bário e sulfato ($\times 10^{10}$) em soluções saturadas de sulfato de bário. Esse produto de solubilidade baseado na concentração é representado por K'_{ps} . A concentrações baixas de eletrólitos, K'_{ps} tem um valor-limite de $1,1 \times 10^{-10}$, que é o valor termodinamicamente aceito para o K_{ps} do sulfato de bário.

A curva C é um gráfico de K'_a ($\times 10^5$), o cociente da concentração para o equilíbrio envolvendo a dissociação do ácido acético, em função da concentração do eletrólito. Aqui, novamente, a função na ordenada se aproxima do valor-limite K_a , que é a constante de dissociação ácida termodinâmica para o ácido acético.

As linhas tracejadas exibidas na Figura 10-1 representam o comportamento ideal dos solutos. Observe que os desvios da idealidade podem ser significativos. Por exemplo, o produto das concentrações molares do hidrogênio e do íon hidróxido aumenta de $1,0 \times 10^{-14}$, em água pura, para $1,7 \times 10^{-14}$ em uma solução de cloreto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, um aumento de 70%. O efeito é ainda mais pronunciado com o sulfato de bário; aqui, o K'_{ps} em cloreto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é mais que o dobro do seu valor-limite.

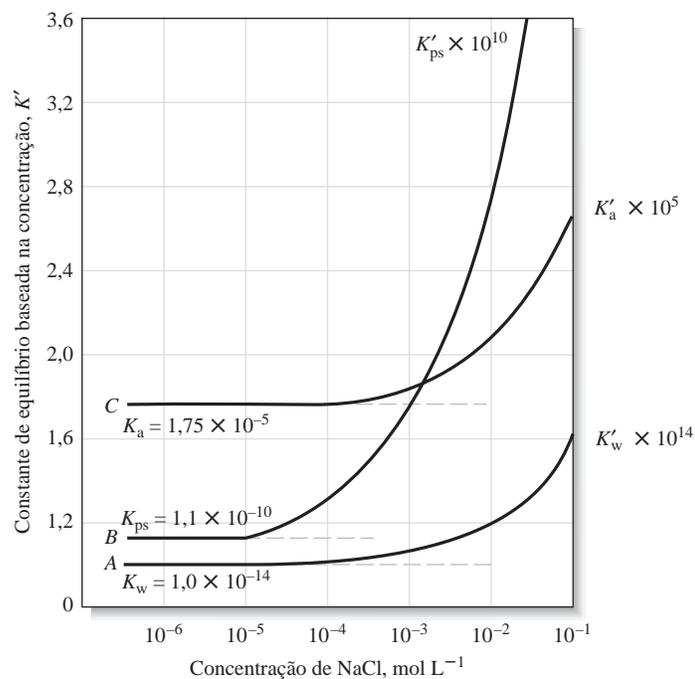


Figura 10-1 O efeito da concentração do eletrólito na constante de equilíbrio baseada na concentração.

◀ As constantes de equilíbrio baseadas na concentração são freqüentemente indicadas pela adição de apóstrofe, por exemplo K'_w , K'_{ps} , K'_a .

◀ À medida que a concentração do eletrólito se torna muito baixa, as constantes de equilíbrio baseadas na concentração se aproximam de seus valores termodinâmicos: K_w , K_{ps} , K_a .

O efeito do eletrólito apontado na Figura 10-1 não é específico para o cloreto de sódio. De fato, poderíamos obter curvas idênticas se nitrato de potássio ou perclorato de sódio substituíssem o cloreto de sódio. Em cada caso, a origem do efeito é a atração eletrostática que ocorre entre os íons do eletrólito e os da espécie reagente de carga oposta. Uma vez que as forças eletrostáticas associadas a todos os íons de carga simples são aproximadamente iguais, os três sais exibem essencialmente efeitos idênticos sobre os equilíbrios.

A seguir, veremos como levar o efeito do eletrólito em consideração quando pretendemos fazer cálculos de equilíbrio mais exatos.

10A-1 O Efeito de Cargas Iônicas nos Equilíbrios

Estudos extensivos têm revelado que a grandeza do efeito de eletrólitos é altamente dependente das cargas dos participantes de um equilíbrio. Quando apenas as espécies neutras estão envolvidas, a posição do equilíbrio é essencialmente independente da concentração do eletrólito. No caso de participantes iônicos, a grandeza do efeito do eletrólito aumenta com a carga. Geralmente isso é demonstrado pelas três curvas de solubilidade mostradas na Figura 10-2. Observe, por exemplo, que em uma solução de nitrato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, a solubilidade do sulfato de bário, com seus pares de íons duplamente carregados, é maior que em água pura por um fator de 2. Essa mesma alteração aumenta a solubilidade do iodato de bário por um fator de apenas 1,25 e a do cloreto de prata por 1,2. O efeito mais pronunciado devido aos íons com dupla carga também se reflete na maior inclinação da curva *B* na Figura 10-1.

10A-2 O Efeito da Força Iônica

Estudos sistemáticos têm mostrado que o efeito da adição de eletrólitos sobre os equilíbrios é *independente* da natureza química do eletrólito, mas que depende de uma propriedade da solução denominada **força iônica**. Essa grandeza é definida como

$$\text{força iônica} = \mu = \frac{1}{2} ([A] Z_A^2 + [B] Z_B^2 + [C] Z_C^2 + \dots) \quad (10-1)$$

em que $[A]$, $[B]$, $[C]$, ... representam as concentrações molares de espécie dos íons A, B, C, ... e Z_A , Z_B , Z_C , ... correspondem às suas cargas.

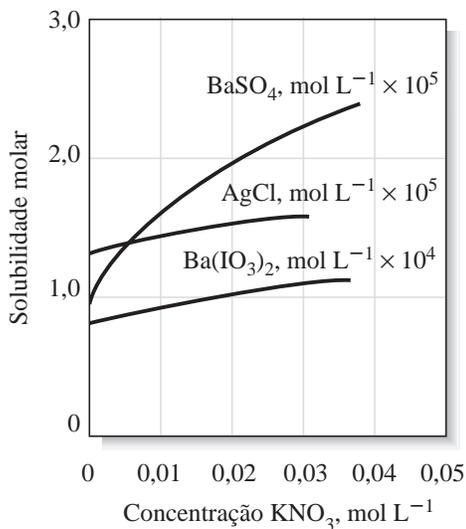


Figura 10-2 O efeito da concentração do eletrólito sobre a solubilidade de alguns sais.

EXEMPLO 10-1

Calcule a força iônica de (a) uma solução de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (b) uma solução de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

(a) Para a solução de KNO_3 , $[\text{K}^+]$ e $[\text{NO}_3^-]$ são $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e

$$\mu = \frac{1}{2} (0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

(b) Para a solução de Na_2SO_4 , $[\text{Na}^+] = 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Portanto,

$$\mu = \frac{1}{2} (0,2 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 2^2) = 0,3 \text{ mol L}^{-1}$$

EXEMPLO 10-2

Qual é a força iônica de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em KNO_3 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 ?

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2} (0,05 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0,05 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0,2 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0,1 \text{ mol L}^{-1} \times 2^2) \\ &= 0,35 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Estes exemplos mostram que a força iônica de uma solução de um eletrólito forte constituído apenas de íons de cargas simples é idêntica à sua concentração molar total. Todavia, a força iônica é maior que a concentração molar se a solução contém íons com múltiplas cargas (Tabela 10-1).

Para as soluções com forças iônicas iguais ou menores que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o efeito do eletrólito é *independente dos tipos de íons e dependente apenas da força iônica*. Assim, a solubilidade do sulfato de bário é a mesma em iodeto de sódio, nitrato de potássio ou cloreto de alumínio aquosos, contanto que as concentrações dessas espécies levem a que as forças iônicas sejam idênticas. Observe que essa não dependência em relação ao tipo de eletrólito desaparece a forças iônicas elevadas.

TABELA 10-1

Efeito da Carga na Força Iônica		
Tipo de Eletrólito	Exemplo	Força Iônica*
1:1	NaCl	c
1:2	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_4	$3c$
1:3	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Na_3PO_4	$6c$
2:2	MgSO_4	$4c$

* c = concentração molar do sal.

10A-3 O Efeito Salino

O efeito do eletrólito (também chamado **efeito salino**), que acabamos de descrever, resulta das forças atrativas e repulsivas que existem entre os íons de um eletrólito e os íons envolvidos em um equilíbrio. Essas forças fazem que cada íon do reagente dissociado esteja rodeado por uma solução que contém um leve excesso de íons de eletrólitos de carga oposta. Por exemplo, quando o precipitado de sulfato de bário está em equilíbrio com uma solução de cloreto de sódio, cada íon bário dissolvido está rodeado por um ambiente iônico que (em virtude da atração e repulsão eletrostática) carrega uma pequena carga negativa líquida média devido à repulsão dos íons sódio e atração dos íons cloreto. De maneira similar, cada íon sulfato está rodeado por um ambiente iônico que tende a ser levemente positivo. Essas camadas carregadas fazem que os íons bário pareçam menos positivos e os íons sulfato menos negativos que na ausência do eletrólito. A consequência desse efeito de blindagem é uma diminuição na atração global que ocorre entre os íons bário e sulfato e um aumento em sua solubilidade, que se torna mais elevada à medida que o número de íons do eletrólito presentes na solução se torna maior. Ou seja, as *concentrações efetivas* de íons bário e sulfato tornam-se menor conforme a força iônica do meio se torna maior.

10B COEFICIENTES DE ATIVIDADE

Os químicos empregam um termo denominado atividade, a , para contabilizar os efeitos de eletrólitos sobre os equilíbrios químicos. A atividade, ou concentração efetiva, de uma espécie X depende da força iônica do meio e é definida por

$$a_X = [X] \gamma_X \quad (10-2)$$

► A atividade de uma espécie é a medida de sua concentração efetiva da forma como determinada por propriedades coligativas (tais como o aumento do ponto de ebulição ou diminuição do ponto de congelamento da água), por condutividade elétrica e pelo efeito da ação das massas.

em que a_X é a atividade da espécie X, $[X]$, a sua concentração molar e γ_X é uma grandeza adimensional chamada **coeficiente de atividade**. O coeficiente de atividade γ , portanto, a atividade de X varia com a força iônica de forma que a substituição de $[X]$ por a_X em qualquer expressão da constante de equilíbrio torna a constante de equilíbrio independente da força iônica. Para ilustrar, se $X_m Y_n$ for um precipitado, a expressão do produto de solubilidade termodinâmico será definida pela equação

$$K_{ps} = a_X^m \cdot a_Y^n \quad (10-3)$$

A aplicação da Equação 10-2 fornece

$$K_{ps} = [X]^m [Y]^n \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n = K'_{ps} \cdot \gamma_X^m \gamma_Y^n \quad (10-4)$$

Aqui, K'_{ps} é a **constante do produto de solubilidade baseada em concentração** e K_{ps} é a constante de equilíbrio termodinâmica.¹ Os coeficientes de atividade γ_X e γ_Y variam com a força iônica de maneira que o valor de K_{ps} se mantém numericamente constante e independente da força iônica (em contraste com a constante baseada na concentração K'_{ps}).

¹ Nos capítulos que seguem, usaremos a notação com apóstrofe apenas quando for necessário distinguir entre as constantes de equilíbrio termodinâmica e baseada em concentração.

10B-1 Propriedades dos Coeficientes de Atividade

Os coeficientes de atividade apresentam as seguintes propriedades:

1. O coeficiente de atividade de uma espécie representa a medida da efetividade com que uma espécie influencia um equilíbrio no qual ela é participante. Em soluções muito diluídas, nas quais a força iônica é mínima, essa efetividade torna-se constante, e o coeficiente de atividade é igual à unidade. Sob essas condições, a atividade e a concentração molar são idênticas (assim como também são a constante de equilíbrio termodinâmica e aquela baseada em concentração). À medida que a força iônica aumenta, contudo, um íon perde um pouco de sua efetividade e seu coeficiente de atividade diminui. Podemos resumir esse comportamento em termos das Equações 10-2 e 10-3. Sob forças iônicas moderadas, $\gamma_X < 1$; conforme a solução se aproxima da diluição infinita, entretanto, $\gamma_X \rightarrow 1$ e assim $a_X \rightarrow [X]$ e $K'_{ps} \rightarrow K_{ps}$. Sob forças iônicas elevadas ($\mu > 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), muitas vezes os coeficientes de atividade aumentam e podem inclusive tornar-se maiores que a unidade. Como a interpretação do comportamento de soluções nessa região é difícil, manteremos nossa discussão nas regiões de forças iônicas moderadas ou baixas (isto é, onde $\mu \leq 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As variações típicas de coeficientes de atividade, em função da força iônica, são mostradas na Figura 10-3.
2. Em soluções que não são muito concentradas, o coeficiente de atividade para uma dada espécie é independente da natureza do eletrólito e dependente apenas da força iônica.
3. Para uma determinada força iônica, o coeficiente de atividade de um íon se distancia cada vez mais da unidade à medida que a carga da espécie aumenta. Esse efeito é mostrado na Figura 10-3.
4. O coeficiente de atividade de uma molécula não carregada é aproximadamente igual à unidade, independentemente da força iônica.
5. A uma certa força iônica os coeficientes de atividade de íons de mesma carga são aproximadamente iguais. Pequenas variações observadas podem ser correlacionadas com os diâmetros efetivos dos íons hidratados.
6. O coeficiente de atividade de um determinado íon descreve seu comportamento efetivo em todos os equilíbrios nos quais ele participa. Por exemplo, a uma dada força iônica, um único coeficiente de atividade para o íon cianeto descreve sua influência em qualquer um dos seguintes equilíbrios:

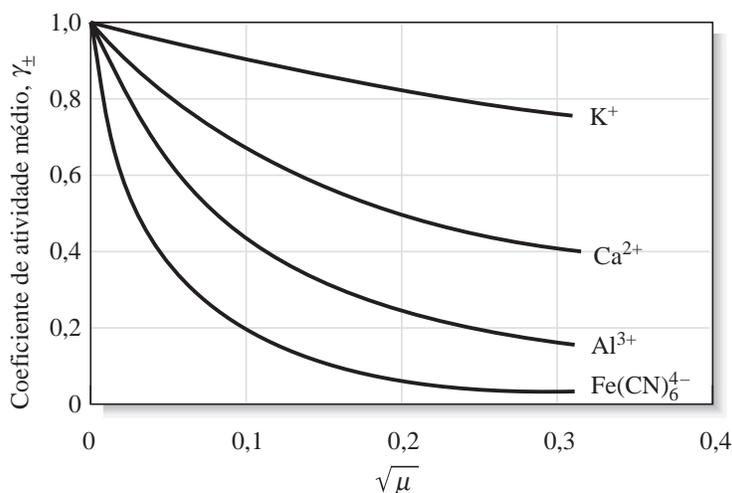
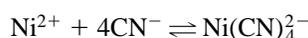
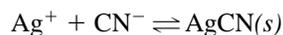


Figura 10-3 O efeito da força iônica sobre os coeficientes de atividade.

10B-2 A Equação de Debye-Hückel

Em 1923, P. Debye e E. Hückel empregaram o modelo do ambiente iônico, descrito na Seção 10A-3, para desenvolver uma equação que permitisse o cálculo dos coeficientes de atividade dos íons a partir de suas cargas e de seu tamanho médio.² Essa equação, que se tornou conhecida como **equação de Debye-Hückel**, tem a forma

$$-\log \gamma_X = \frac{0,51 Z_X^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \alpha_X \sqrt{\mu}} \quad (10-5)$$

em que

γ_X = coeficiente de atividade da espécie X

Z_X = carga da espécie X

μ = força iônica da solução

α_X = diâmetro efetivo do íon X hidratado em nanômetros (10^{-9} m)

Peter Debye (1884-1996). Nascido e educado na Europa, tornou-se professor de Química na Universidade Cornell (Estados Unidos) em 1940. É reconhecido por seu trabalho em várias áreas da química, incluindo soluções de eletrólitos, difração de raios X e propriedades de moléculas polares. Debye recebeu o Prêmio Nobel de Química em 1936.

► Quando μ é menor que $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $1 + \sqrt{\mu} \approx 1$ e a Equação 10-5 torna-se

$$-\log \gamma_X = 0,51 Z_X^2 \sqrt{\mu}.$$

Essa equação é conhecida como Lei Limite de Debye-Hückel (LLDH). Assim, em soluções com força iônica muito baixa ($\mu < 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), a LLDH pode ser utilizada para calcular os coeficientes de atividade aproximados.

medir as propriedades de íons individuais na presença de contra-íons de cargas opostas e de moléculas do solvente. Devemos ressaltar, contudo, que os coeficientes de atividade médios calculados a partir dos dados da Tabela 10-2 concordam satisfatoriamente com valores experimentais.

As constantes 0,51 e 3,3 aplicam-se para soluções aquosas a 25°C ; outros valores precisam ser usados em outras temperaturas.

Infelizmente, existem incertezas consideráveis em relação à grandeza de α_X na Equação 10-5. Seu valor parece ser aproximadamente 0,3 nm para a maioria dos íons monovalentes; para essas espécies, então, o denominador da equação de Debye-Hückel pode ser simplificado para $1 + \sqrt{\mu}$. Para íons com maior carga, α_X pode tornar-se tão grande quanto 1,0 nm. Esse aumento do tamanho com a elevação da carga faz sentido do ponto de vista químico. Quanto maior a carga do íon, maior o número de moléculas polares de água que serão mantidas na camada de solvatação ao redor do íon. O segundo termo do denominador é pequeno, em relação ao primeiro, quando a força iônica é menor que $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Sob essas forças iônicas, as incertezas em α_X têm pouco significado nos cálculos dos coeficientes de atividade.

Kielland³ estimou os valores de α_X para inúmeros íons a partir de uma variedade de dados experimentais. Seus melhores valores para os diâmetros efetivos são fornecidos na Tabela 10-2. Também são apresentados os coeficientes de atividade calculados a partir da Equação 10-5, usando esses valores para o parâmetro tamanho.

Infelizmente, determinações experimentais de coeficientes de atividade para íons simples como os mostrados na Tabela 10-2 são impossíveis porque todos os métodos experimentais fornecem apenas coeficientes de atividade médios para os íons positiva e negativamente carregados presentes em soluções. Em outras palavras, é impossível

² P. Debye e E. Hückel, *Physik. Z.*, 1923, n. 24, p. 185.

³ J. Kielland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, n. 59, p. 1675.

TABELA 10-2

Íon	Coeficiente de Atividade a Forças Iônicas Indicadas					
	α_X, nm	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ₃ O ⁺	0,9	0,967	0,934	0,913	0,85	0,83
Li ⁺ , C ₆ H ₅ COO ⁻	0,6	0,966	0,930	0,907	0,83	0,80
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , OAc ⁻	0,4-0,45	0,965	0,927	0,902	0,82	0,77
OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , MnO ₄ ⁻	0,35	0,965	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	0,3	0,965	0,925	0,899	0,81	0,75
Rb ⁺ , Cs ⁺ , TI ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	0,25	0,965	0,925	0,897	0,80	0,75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	0,8	0,872	0,756	0,690	0,52	0,44
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Ftalato ²⁻	0,6	0,870	0,748	0,676	0,48	0,40
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0,5	0,869	0,743	0,668	0,46	0,38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	0,45	0,868	0,741	0,665	0,45	0,36
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cr ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	0,40	0,867	0,738	0,661	0,44	0,35
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	0,9	0,737	0,540	0,443	0,24	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	0,4	0,726	0,505	0,394	0,16	0,095
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1,1	0,587	0,348	0,252	0,10	0,063
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,5	0,569	0,305	0,200	0,047	0,020

Fonte: Reimpresso com permissão de J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, n. 59, p. 1675. Copyright 1937 da American Chemical Society.

DESTAQUE 10-1

Coeficientes de Atividade Médios

O coeficiente de atividade médio do eletrólito A_mB_n é definido como

$$\gamma_{\pm} = \text{coeficiente de atividade médio} = (\gamma_A^m \gamma_B^n)^{1/(m+n)}$$

O coeficiente de atividade médio pode ser medido de várias formas, mas é experimentalmente impossível desmembrar esse termo nos coeficientes de atividade individuais γ_A e γ_B . Por exemplo, se

$$K_{ps} = [A]^m [B]^n \cdot \gamma_A^m \gamma_B^n = [A]^m [B]^n (\gamma_{\pm})^{m+n}$$

Podemos obter K_{ps} medindo a solubilidade de A_mB_n em uma solução na qual a concentração do eletrólito se aproxime de zero (isto é, ambos γ_A e $\gamma_B \rightarrow 1$). Uma segunda medida da solubilidade a uma certa força iônica μ_1 fornece valores para [A] e [B]. Esses dados permitem, então, o cálculo de $\gamma_A^m \gamma_B^n = (\gamma_{\pm})^{m+n}$ para a força iônica μ_1 .

É importante entender que esse procedimento não fornece dados experimentais suficientes para permitir o cálculo dos valores *individuais* γ_A e γ_B e que não parece haver informação experimental adicional que permita avaliar essas grandezas. Essa situação é geral e a determinação experimental de um coeficiente de atividade individual é impossível.

EXEMPLO 10-3

(a) Use a Equação 10-5 para calcular o coeficiente de atividade do Hg²⁺ em uma solução que tem uma força iônica de 0,085 mol L⁻¹. Use 0,5 nm para o diâmetro efetivo do íon. (b) Compare o valor obtido em (a) com o coeficiente de atividade obtido pela interpolação linear dos dados contidos na Tabela 10-2 para coeficientes de atividade do íon sob forças iônicas de 0,1 e 0,05 mol L⁻¹.

(continua)

► Os valores para coeficientes de atividade a forças iônicas não mostradas na Tabela 10-2 podem ser obtidos por interpolação, como exposto no Exemplo 10-3(b).

$$(a) -\log \gamma_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{(0,51)(2)^2 \sqrt{0,085}}{1 + (3,3)(0,5) \sqrt{0,085}} \approx 0,4016$$

$$\gamma_{\text{Hg}^{2+}} = 10^{-0,4016} = 0,397 \approx 0,40$$

(b) A partir da Tabela 10-1

μ	$\gamma_{\text{Hg}^{2+}}$
0,1 mol L ⁻¹	0,38
0,05 mol L ⁻¹	0,46

Assim, quando $\Delta\mu = (0,10 \text{ mol L}^{-1} - 0,05 \text{ mol L}^{-1}) = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\Delta\gamma_{\text{Hg}^{2+}} = 0,46 - 0,38 = 0,08$. Na força iônica igual a 0,085 mol L⁻¹,

$$\Delta\mu = (0,100 \text{ mol L}^{-1} - 0,085 \text{ mol L}^{-1}) = 0,015 \text{ mol L}^{-1}$$

e

$$\Delta\gamma_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{0,015}{0,05} \times 0,08 = 0,024$$

Assim,

$$\gamma_{\text{Hg}^{2+}} = 0,38 + 0,024 = 0,404 \approx 0,40$$

Considerando a concordância entre os valores calculados e experimentais de coeficientes de atividade médios iônicos, podemos inferir que a relação de Debye-Hückel e os dados contidos na Tabela 10-2 fornecem coeficientes de atividade satisfatórios para forças iônicas de até 0,1 mol L⁻¹. A partir desse valor a equação falha e precisamos determinar os coeficientes de atividade experimentalmente.

10B-3 Cálculos de Equilíbrio Usando Coeficientes de Atividade

Os cálculos de equilíbrio com atividades geram resultados que concordam com os dados experimentais de maneira mais próxima que aqueles obtidos com as concentrações molares. A menos que estejam especificadas, as constantes de equilíbrio encontradas em tabelas são geralmente baseadas em atividades e, portanto, são termodinâmicas. Os exemplos que seguem ilustram como os coeficientes de atividade apresentados na Tabela 10-2 são aplicados a esses dados.

EXEMPLO 10-4

Encontre o erro relativo introduzido quando se negligenciam as atividades no cálculo da solubilidade do Ba(IO₃)₂ em uma solução de Mg(IO₃)₂ 0,033 mol L⁻¹. O produto de solubilidade termodinâmico para o Ba(IO₃)₂ é $1,57 \times 10^{-9}$ (ver Apêndice 2).

Inicialmente, escrevemos a expressão do produto de solubilidade em termos das atividades

$$a_{\text{Ba}^{2+}} \cdot a_{\text{IO}_3^-}^2 = K_{\text{ps}} = 1,57 \times 10^{-9}$$

em que $a_{\text{Ba}^{2+}}$ e $a_{\text{IO}_3^-}$ são as atividades dos íons bário e iodato. A substituição das atividades pelos coeficientes de atividade e concentrações, nessa equação, a partir da Equação 10-2, fornece

$$[\text{Ba}^{2+}] \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot [\text{IO}_3^-]^2 \gamma_{\text{IO}_3^-}^2 = K_{\text{ps}}$$

na qual $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ e $\gamma_{\text{IO}_3^-}$ são os coeficientes de atividade para os dois íons. O rearranjo dessa expressão gera

$$K'_{\text{ps}} = \frac{K_{\text{ps}}}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \gamma_{\text{IO}_3^-}^2} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 \quad (10-6)$$

em que K'_{ps} é o *produto de solubilidade baseado na concentração*.

A força iônica da solução é obtida pela substituição dos valores na Equação 10-1:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}([\text{Mg}^{2+}] \times 2^2 + [\text{IO}_3^-] \times 1^2) \\ &= \frac{1}{2}(0,033 \text{ mol L}^{-1} \times 4 + 0,066 \text{ mol L}^{-1} \times 1) = 0,099 \text{ mol L}^{-1} \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

No cálculo de μ , consideramos que os íons Ba^{2+} e IO_3^- provenientes do precipitado não afetam significativamente a força iônica da solução. Essa simplificação parece justificável considerando-se a baixa solubilidade do iodato de bário e a concentração relativamente elevada do $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$. Em situações nas quais não é possível tecer tal consideração, as concentrações dos dois íons podem ser aproximadas por meio de cálculos de solubilidade nos quais as atividades e as concentrações são consideradas idênticas (como nos Exemplos 9-3, 9-4 e 9-5). Essas concentrações podem ser utilizadas para fornecer um valor mais exato para μ .

Voltando para a Tabela 10-2 descobrimos que a uma força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$,

$$\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,38 \quad \gamma_{\text{IO}_3^-} = 0,77$$

Se a força iônica calculada não for igual àquela das colunas da tabela, $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$ e $\gamma_{\text{IO}_3^-}$ podem ser calculados a partir da Equação 10-5.

A substituição na expressão termodinâmica do produto de solubilidade fornece

$$\begin{aligned} K'_{\text{ps}} &= \frac{1,57 \times 10^{-9}}{(0,38)(0,77)^2} = 6,97 \times 10^{-9} \\ [\text{Ba}^{2+}] [\text{IO}_3^-]^2 &= 6,97 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

Procedendo agora como em cálculos de solubilidade anteriores,

$$\begin{aligned} \text{solubilidade} &= [\text{Ba}^{2+}] \\ [\text{IO}_3^-] &= 2 \times 0,033 \text{ mol L}^{-1} + 2[\text{Ba}^{2+}] \approx 0,066 \text{ mol L}^{-1} \\ [\text{Ba}^{2+}] (0,066)^2 &= 6,97 \times 10^{-9} \\ [\text{Ba}^{2+}] = \text{solubilidade} &= 1,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \end{aligned}$$

Se negligenciarmos as atividades, a solubilidade é

$$\begin{aligned} [\text{Ba}^{2+}] (0,066)^2 &= 1,57 \times 10^{-9} \\ [\text{Ba}^{2+}] = \text{solubilidade} &= 3,60 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \\ \text{erro relativo} &= \frac{3,60 \times 10^{-7} - 1,60 \times 10^{-6}}{1,60 \times 10^{-6}} \times 100\% = -77\% \end{aligned}$$

EXEMPLO 10-5

Use as atividades para calcular a concentração de íons hidrônio em uma solução de HNO_2 $0,120 \text{ mol L}^{-1}$ que também tem NaCl $0,050 \text{ mol L}^{-1}$. Qual o erro relativo porcentual provocado por desconsiderar-se as correções devido às atividades?

A força iônica dessa solução é

$$\mu = \frac{1}{2} (0,0500 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2 + 0,0500 \text{ mol L}^{-1} \times 1^2) = 0,0500 \text{ mol L}^{-1}$$

Na Tabela 10-2, a uma força iônica de $0,050 \text{ mol L}^{-1}$, descobrimos

$$\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,85 \quad \gamma_{\text{NO}_2^-} = 0,81$$

De forma semelhante, a partir da regra 4 (página 257), podemos escrever

$$\gamma_{\text{HNO}_2} = 1,0$$

Esses três valores para γ permitem o cálculo de uma constante de dissociação baseada na concentração a partir da constante termodinâmica $7,1 \times 10^{-4}$ (ver Apêndice 3):

$$K'_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{K_a \cdot \gamma_{\text{HNO}_2}}{\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} \gamma_{\text{NO}_2^-}} = \frac{7,1 \times 10^{-4} \times 1,0}{0,85 \times 0,81} = 1,03 \times 10^{-3}$$

Procedendo como no Exemplo 9-7, escrevemos

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K'_a \times c_a} = \sqrt{1,03 \times 10^{-3} \times 0,120} = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

Observe que se considerando coeficientes de atividade unitários, temos $[\text{H}_3\text{O}^+] = 9,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{erro relativo} = \frac{9,2 \times 10^{-3} - 1,11 \times 10^{-2}}{1,11 \times 10^{-2}} \times 100\% = -17\%$$

Nesse exemplo, consideramos que a contribuição da dissociação do ácido para a força iônica foi desprezível. Além disso, empregamos uma solução aproximada para o cálculo da concentração dos íons hidrônio. Ver o Problema 10-18 para uma discussão dessas aproximações.

10B-4 A Omissão dos Coeficientes de Atividade nos Cálculos de Equilíbrio

Geralmente negligenciamos os coeficientes de atividade e simplesmente empregamos as concentrações molares em aplicações da lei do equilíbrio. Essa aproximação simplifica os cálculos e diminui enormemente a quantidade de dados necessários. Para a maioria dos propósitos, o erro introduzido por considerar-se os coeficientes de atividade iguais à unidade não é grande o suficiente para levar a conclusões falsas. Fica evidente, todavia, a partir dos exemplos anteriores, que a desconsideração dos coeficientes de atividade pode introduzir erros numéricos significativos nos cálculos desse tipo. Observe, por exemplo, que a desconsideração das atividades no Exemplo 10-4 resultou em um erro de cerca de -77% . Esteja alerta a situações nas quais a substituição da atividade pela concentração pode levar a erros significativos. Discrepâncias significativas ocorrem quando a força iônica é alta (maior ou igual a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$) ou quando os íons envolvidos têm múltiplas cargas (Tabela 10-2). Com soluções diluídas (força iônica

$< 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) de não eletrólitos e de íons de carga simples, o uso de concentrações em cálculos envolvendo a lei das massas muitas vezes fornece resultados razoavelmente exatos. Quando, como ocorre muitas vezes, as soluções têm forças iônicas superiores a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, as correções pelas atividades precisam ser feitas. Os aplicativos computacionais como o Excel reduzem grandemente o tempo e o esforço requeridos para se realizar esses cálculos.

Também é importante observar que a diminuição da solubilidade resultante da presença de um íon comum ao precipitado é, pelo menos em parte, compensada pela grande concentração eletrolítica associada à presença do sal que contém o íon comum.

EXERCÍCIOS NA WEB

Muitas vezes é interessante e instrutivo ler os artigos originais que descrevem descobertas importantes em sua área de interesse. Dois *sites*, *Selected Classic Papers from History of Chemistry* e *Classic Papers from the History of Chemistry (and Some Physics too)*, apresentam vários artigos originais ou suas traduções (para o inglês) para aqueles que desejam explorar os trabalhos pioneiros em química. Para saber mais sobre os trabalhos pioneiros referentes ao assunto deste capítulo, use seu navegador para conectar-se a <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção correspondente ao Capítulo 10. Clique no *link* para um dos *sites* apresentados anteriormente. Localize o *link* para o artigo famoso de 1923 de Debye e Hückel sobre a teoria das soluções de eletrólitos e clique nele. Leia o artigo e compare a notação nele contida e a que foi empregada neste capítulo. Que símbolo os autores utilizam para coeficiente de atividade? Que fenômenos importantes os autores relacionam à sua teoria? Observe que os detalhes matemáticos são perdidos na tradução do artigo.

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

QUESTÕES E PROBLEMAS

- *10-1. Faça uma distinção entre
- atividade e coeficiente de atividade.
 - constantes de equilíbrio termodinâmica e baseada em concentração.
- 10-2. Liste as propriedades gerais dos coeficientes de atividade.
- *10-3. Desconsiderando qualquer efeito provocado por variações de volume, você esperaria que a força iônica (1) aumentasse, (2) diminuísse ou (3) permanecesse essencialmente constante pela adição de NaOH a uma solução diluída de
- cloreto de magnésio [forma-se $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (s)]?
 - ácido clorídrico?
 - ácido acético?
- 10-4. Desconsiderando qualquer efeito provocado por variações de volume, você esperaria que a força iônica (1) aumentasse, (2) diminuísse
- ou (3) permanecesse essencialmente constante pela adição de cloreto de ferro(III) a
- HCl?
 - NaOH?
 - AgNO_3 ?
- *10-5. Explique por que a inclinação inicial para Ca^{2+} , mostrada na Figura 10-3, é mais acentuada que a do K^+ ?
- 10-6. Qual o valor numérico do coeficiente de atividade da amônia aquosa (NH_3) a uma força iônica de 0,1?
- 10-7. Calcule a força iônica para uma solução que seja
- 0,040 mol L^{-1} em FeSO_4 .
 - 0,20 mol L^{-1} em $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.
 - 0,10 mol L^{-1} em FeCl_3 e 0,20 mol L^{-1} em FeCl_2 .
 - 0,060 mol L^{-1} em $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ e 0,030 mol L^{-1} em $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

- 10-8.** Use a Equação 10-5 para calcular o coeficiente de atividade de
- *(a) Fe^{3+} a $\mu = 0,075$.
 - (b) Pb^{2+} a $\mu = 0,012$.
 - *(c) Ce^{4+} a $\mu = 0,080$.
 - (d) Sn^{4+} a $\mu = 0,060$.
- 10-9.** Calcule os coeficientes de atividade para as espécies do Problema 10-8 pela interpolação linear dos dados contidos na Tabela 10-2.
- 10-10.** Para uma solução na qual μ é $5,0 \times 10^{-2}$, calcule K'_{ps} para
- *(a) AgSCN .
 - (b) PbI_2 .
 - *(c) $\text{La}(\text{IO}_3)_3$.
 - (d) MgNH_4PO_4 .
- *10-11.** Use as atividades para calcular a solubilidade molar do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em
- (a) KCl $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$
 - (b) K_2SO_4 $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$
 - (c) a solução que resulta quando você mistura $20,0 \text{ mL}$ de KOH $0,250 \text{ mol L}^{-1}$ com $80,0 \text{ mL}$ de ZnCl_2 $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$.
 - (d) a solução que resulta quando você mistura $20,0 \text{ mL}$ de KOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ com $80,0 \text{ mL}$ de ZnCl_2 $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$.
- *10-12.** Calcule as solubilidades dos seguintes compostos em uma solução de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ $0,0333 \text{ mol L}^{-1}$ usando (1) as atividades e (2) as concentrações molares:
- (a) AgSCN .
 - (b) PbI_2 .
 - (c) BaSO_4 .
 - (d) $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.
- $$\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6(s) \rightleftharpoons 2\text{Cd}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$
- $$K_{ps} = 3,2 \times 10^{-17}$$
- *10-13.** Calcule as solubilidades dos seguintes compostos em uma solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $0,0167 \text{ mol L}^{-1}$ usando (1) as atividades e (2) as concentrações molares:
- (a) AgIO_3 .
 - (b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
 - (c) BaSO_4 .
 - (d) $\text{La}(\text{IO}_3)_3$.
- *10-14.** Calcule o erro relativo porcentual na solubilidade devido ao uso de concentrações em vez de atividades para os seguintes compostos presentes em KNO_3 $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando os produtos de solubilidade termodinâmicos listados no Apêndice 2.
- *(a) CuCl ($\alpha_{\text{Cu}^+} = 0,3 \text{ nm}$).
 - (b) $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
 - *(c) $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
 - (d) $\text{La}(\text{IO}_3)_3$.
 - *(e) Ag_3AsO_4 ($\alpha_{\text{AsO}_4} = 0,4 \text{ nm}$).
- 10-15.** Calcule o erro relativo porcentual na concentração do íon hidrônio devido ao uso de concentrações em vez de atividades no cálculo do pH da solução das seguintes espécies utilizando as constantes termodinâmicas listadas no Apêndice 3.
- *(a) HOAc $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOAc $0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
 - (b) NH_3 $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$ e NH_4Cl $0,200 \text{ mol L}^{-1}$.
 - (c) ClCH_2COOH $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ $0,0600 \text{ mol L}^{-1}$.
- 10-16.** (a) Repita os cálculos do Problema 10-15 usando uma planilha eletrônica. Varie a concentração do $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ de $0,0001$ a 1 mol L^{-1} de forma similar àquela utilizada no exercício com planilha.
- (b) Construa um gráfico de pS versus pc , em que pc é o logaritmo negativo da concentração de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
- 10-17.** Planeje e construa uma planilha para calcular coeficientes de atividade em um formato similar ao da Tabela 10-2. Insira valores de α_X nas células A3, A4 e A5, e assim por diante, e introduza cargas iônicas nas células B3, B4, B5 e assim por diante. Nas células C2:G2 insira os mesmos conjuntos de valores para as forças iônicas listadas na Tabela 10-2. Inclua a fórmula para os coeficientes de atividade nas células C3:G3. Assegure-se de utilizar células de referência absolutas para a força iônica em suas fórmulas para os coeficientes de atividade. Finalmente, copie as fórmulas para os coeficientes de atividade nas linhas abaixo da linha C destacando C3:G3 e arrastando o autopreenchimento. Compare os coeficientes de atividade que você calculou com aqueles contidos na Tabela 10-2. Você encontra alguma discrepância? Em caso afirmativo, explique a origem das mesmas.
- 10-18. Problema Desafiador.** No Exemplo 10-5, negligenciamos a contribuição do ácido nitroso para a força iônica. Também usa-

mos a solução simplificada para a concentração de íons hidrônio,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a}$$

- (a) Desenvolva uma solução iterativa para o problema na qual você calcule realmente a força iônica, primeiro sem levar em consideração a dissociação do ácido. Avalie então os coeficientes de atividade correspondentes para os íons usando a equação de Debye-Hückel, calcule um novo K_a e encontre um novo valor para $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Repita o processo, mas utilize as concentrações de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ e $[\text{NO}_2^-]$ juntamente com o NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ para calcular uma nova força iônica; uma vez mais, encontre os coeficientes de atividades, K_a , e um novo valor para $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Iteraja até que você obtenha dois valores para $[\text{H}_3\text{O}^+]$ que sejam iguais dentro de 0,1%. Quantas iterações você precisou realizar? Qual o erro relativo entre o seu valor final e o valor obtido no Exemplo 10-5 sem a correção para as atividades? Qual o erro relativo entre o primeiro valor que você calculou e o último? Talvez seja necessário utilizar

uma planilha eletrônica para auxiliá-lo nesses cálculos.

- (b) Agora realize os mesmos cálculos, porém, dessa vez, determine a concentração de íons hidrônio usando a equação quadrática ou o método das aproximações sucessivas a cada vez que você avaliar uma nova força iônica. Que melhoria você observou em relação aos resultados que obteve em (a)?
- (c) Quando as correções para as atividades, como as que você fez em (a), são necessárias? Que variáveis precisam ser consideradas para se decidir se é necessário fazer tais correções?
- (d) Quando as correções, como as que você fez em (b), são necessárias? Que critérios você empregou para decidir se essas correções deveriam ser feitas?
- (e) Suponha que você esteja tentando determinar as concentrações de íons presentes em uma matriz complexa, como, por exemplo, soro sanguíneo ou urina. É possível fazer correções para as atividades em sistemas como estes? Explique sua resposta.