

PARTE VII

Aspectos Práticos da Análise Química

Capítulo 34

Análises de Amostras Reais

Capítulo 35

Preparação de Amostras para Análise

Capítulo 36

Decomposição e Dissolução da Amostra

Capítulo 37

Métodos Seleccionados de Análise

Este capítulo somente está disponível como arquivo PDF do Adobe Acrobat® na página do site do livro em <http://www.thomsonlearning.com.br>, no item **material suplementar para estudantes**.

Julie Leary cresceu em uma pequena cidade, economicamente pouco desenvolvida no leste dos Estados Unidos. Como primeira pessoa de sua extensa família a ir à faculdade, ela se tornou bacharel em psicologia pela Universidade de Massachusetts. Todavia, ela não era feliz na psicologia e logo descobriu a paixão pela química. Leary voltou à faculdade para se formar bacharel em química pelo Instituto Técnico Lowell e de novo para obter seu Ph.D. em química analítica no Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). Após um ano no MIT como estagiária de pós-doutorado, mudou-se para Berkeley para trabalhar como docente na Universidade da Califórnia, na qual atualmente é professora adjunta e diretora dos Laboratórios Analíticos da Faculdade de Química – a uma longa distância da pequena cidade onde ela cresceu. No ano 2000, Leary recebeu a medalha Biemann da American Chemical Society na área de espectrometria de massas, um prêmio concedido a pesquisadores em início de carreira. A medalha a premia pelo emprego da coordenação metal-ligante a carboidratos para análises estereoquímicas.

P: Sabemos que originalmente você estudou psicologia. Você gostou dessa área do conhecimento?

R: Iniciei com o grau de bacharel em psicologia e trabalhei com pacientes com síndrome de Korsakoff. (A síndrome de Korsakoff é uma desordem neurológica caracterizada por uma severa amnésia.) Eu não gostei dessa carreira e acabei como secretária em uma empresa de pesquisa biomédica. Então fiquei bastante interessada neste assunto e freqüentei um curso intensivo de verão em química orgânica. Saí-me bem e realmente apreciei o curso, daí decidi prosseguir na carreira de química.

P: Qual foi seu treinamento subsequente em química?

R: Após ter me formado, tornei-me uma técnica especialista nos Laboratórios SmithKline Clinical. Eu estava envolvida com o desenvolvimento de um novo laboratório para teste de novas drogas do Departamento de Saúde do Estado de Nova York. O laboratório foi planejado para a análise de overdoses de drogas em soro sanguíneo e urina de pacientes hospitalizados e na determinação dos teores das drogas em cavalos de corrida. Adquiri uma boa experiência prática, mas, para mim, estava claro que, se eu almejasse uma posição mais elevada na indústria ou na academia, em uma universidade que desenvolvesse pesquisa, eu necessitaria do título de doutora. Após estar inserida no mercado de trabalho e de ter um salário considerável, foi difícil tomar a decisão de voltar para a escola. Mas valeu muito a pena.

P: Atualmente você leciona?

R: Sim, sou professora-adjunta e diretora dos laboratórios analíticos da Faculdade de Química. Eu ponho dois chapéus na maior parte do tempo. Metade do meu tempo é gasto na condução de pesquisa com estudantes de pós-graduação e estagiários de pós-doutorado, e a outra metade, na supervisão dos laboratórios analíticos. Também dou aulas durante um semes-

tre por ano. Em minha função administrativa, estabeleço e supervisiono os orçamentos para cada um dos cinco laboratórios de instrumentação (RMN, difração de raios X, micro-análise, computação gráfica e espectrometria de massas), e dirijo o pessoal e projetos institucionais, quando necessário. Por exemplo, determino que equipamento precisamos ter em nossos laboratórios que seja realmente de ponta. Se uma parte de um equipamento é necessária, inicio o processo de organização e redação de um projeto a ser enviado para a *National Science Foundation (NSF)*¹ ou para os Institutos Nacionais de Saúde para a obtenção de financiamento. Como professora-adjunta, lidero um grupo de pesquisa, obtenho financiamento externo para a pesquisa e participo de vários comitês acadêmicos.

P: Uma das áreas de seu interesse é a espectrometria de massas. Você poderia explicar esse assunto?

R: A espectrometria de massas fornece a massa molar de um composto e a espectrometria de massas de alta resolução permite que você determine a massa exata com quatro algarismos significativos. Existem vários tipos diferentes de espectrômetros de massas – temos sete ou oito em Berkeley – e várias formas diferentes pelas quais você pode ionizar uma amostra; por exemplo, o bombardeamento por átomos rápidos ou ainda a ionização por *spray* eletrônico. Basicamente, você introduz a amostra no instrumento de forma que ele lhe forneça informações acerca da massa molecular. Então, empregando diversos métodos sofisticados para perturbar os elétrons, você pega um íon que represente a massa molecular e o força a ser separado em seus componentes. Após essa etapa, você pode utilizar dados de alta resolução para trabalhar no sentido inverso para determinar a composição elementar. Quando você faz que um composto seja separado em seus componentes, pode obter informações sobre como o composto é estruturado.

¹ NT: A *National Science Foundation (NSF)* é uma agência que financia pesquisa científica nos Estados Unidos.

P: Como você tem usado a espectrometria de massas na superfície de células?

R: Temos caracterizado carboidratos na superfície de células. Isso é importante porque muitas doenças têm origem em interações entre células. Compostos presentes na superfície de células são utilizados na comunicação com outras células para iniciar ou finalizar certos processos bioquímicos. Em particular, temos olhado os carboidratos presentes na superfície de bactérias. Fatores sinalizadores das bactérias podem disparar respostas nos seres humanos tanto para iniciar uma reação do sistema imunológico quanto para permitir a infiltração de bactérias. Com o objetivo de caracterizar esses carboidratos, desenvolvemos um método que utiliza metais e ligantes metálicos que são sintetizados nos carboidratos – eles são empregados como etiquetas nos carboidratos. Isso nos permite obter informações estereoquímicas empregando a espectrometria de massas. O ligante metálico ajuda na confirmação dos carboidratos marcados em fase gasosa de maneira que a memória em solução seja mantida em fase gasosa. Este é o trabalho pelo qual ganhei a medalha Biemann.

P: Você também está envolvida com a química sintética?

R: Durante as investigações envolvendo esses oligômeros metálicos, descobrimos um composto que é único; quando coordenado à glicose, deu origem a um ligante que formou uma ponte entre duas glicoses. Isolamos e purificamos o composto e o enviamos para o Instituto Nacional do Câncer. Eles estão interessados em estudar compostos puros para testar em suas 60 linhagens celulares cancerosas na procura por agentes quimioterápicos. Nosso composto mostrou atividade contra linhagens celulares relacionadas com câncer de mama e ovário. De fato, mostrou atividade quatro vezes superior ao tamoxifeno contra o câncer de mama *in vitro*, o que nos colocou na busca pelo mecanismo do efeito quimioterápico do composto. Nossos dados preliminares indicam que ele se liga ao receptor de estrogênio. Isso está nos levando para uma área de síntese fora da química analítica para preparar vários análogos e testar sua eficácia contra o receptor de estrogênio.

P: Como você emprega a espectrometria de massas para medir constantes cinéticas?

R: Atualmente nosso laboratório está muito envolvido na medida de constantes cinéticas de possíveis inibidores de várias enzimas usando a espectrometria de massas. Utilizando um método baseado na espectrometria de massas, temos medido K_m , $V_{máx}$ e K_i de enzimas, substratos e inibidores sem o emprego de curvas de calibração. Agora, estamos testando uma variedade de bibliotecas combinatórias sintetizadas pelo grupo de Bertozzi em Berkeley. A intenção consiste em utilizar a biblioteca de compostos para gerar um ou mais inibidores de algumas das enzimas sulfotransferases mais importantes. Por exemplo, uma das enzimas é a estrogênio sulfotransferase, que

O emprego da química analítica está revolucionando a biologia celular. Grandes avanços têm sido obtidos na compreensão nos campos da genômica e da proteômica, e as técnicas que fundamentam todas essas novas descobertas têm origem na química analítica.

envolve a sulfatação no estrodial. Esse processo está relacionado com o início do câncer de ovário. Uma vez que identifiquemos os inibidores, mediremos suas constantes cinéticas.

P: Na sua avaliação, qual o valor da química analítica?

R: O emprego da química analítica está revolucionando a biologia celular. Grandes avanços têm sido obtidos no entendimento da genômica e da proteômica, e as técnicas que fundamentam todas essas novas descobertas têm origem na química analítica. A espectrometria de massas tem sido particularmente importante na área da proteômica e agora atenção especial tem sido dada a especialidades da química analítica na maioria dos livros-texto de bioquímica. A química analítica realmente permeia todas as áreas da ciência.

P: Você tem visto mudanças envolvendo as mulheres na ciência?

R: Quando eu era menina, as mulheres eram ensinadas a serem zelosas e tinham a tendência de migrar para aquelas carreiras que envolviam cuidar de alguma coisa. Não éramos encorajadas a almejar carreiras na ciência. Quando eu era uma estudante de pós-graduação, existiam poucas mulheres ao meu redor para conversar sobre a química e minha vida como estudante do sexo feminino. Nesse caso, ou eu conversava com meus colegas rapazes ou não conversava com ninguém. O número de mulheres envolvidas com a ciência mudou consideravelmente durante os últimos 20 anos. Quando comparei ao nosso encontro nacional sobre espectrometria de massas, em 1980, as mulheres presentes podiam ser contadas nos dedos da mão; agora um terço ou mais entre os 3 mil membros são mulheres. Tenho tentado encorajar as mulheres a não serem tímidas ou não terem medo de almejar uma carreira dentro da química analítica se isto é o que elas querem fazer. Existem tantas oportunidades disponíveis.

P: Como você concilia ser química e ser mãe?

R: Tanto como mãe quanto como mulher com uma carreira exigente, as duas coisas são realmente importantes. No tipo de trabalho que eu faço, você precisa estabelecer os objetivos e priorizar seu tempo; assim, uma boa capacidade organizacional é imperativa. É bastante compensador saber que ao final da semana você alcançou a maioria dos objetivos estabelecidos para aquele período. Dessa forma, estabelecer objetivos razoáveis e alcançá-los é essencial tanto psicológica quanto realisticamente. A segunda coisa extremamente importante se você for casada e tiver uma família é ter um marido que deseja lhe dar suporte e que carregue metade da carga. Em nossa família, o trabalho diário e a atenção às crianças são divididos quase à metade. Sem esse tipo de suporte é extremamente difícil – senão impossível – ter sucesso e eficiência no trabalho e ainda fazer da sua família uma prioridade.

CAPÍTULO 34

Análise de Amostras Reais

A análise de amostras reais, tais como aquelas de solo e de rochas trazidas da Lua para a Terra pelos astronautas da Apollo, é geralmente bastante complexa, quando comparada com amostras analisadas em laboratórios de ensino. Como discutido neste capítulo, a escolha do método analítico para amostras reais não é simples, normalmente requer consulta à literatura, modificação de métodos existentes e testes extensivos para determinar a validade do método.

As amostras de solo lunar coletadas pelos astronautas da Apollo foram valiosas na determinação da história geológica da Lua e sua relação com a história de nosso planeta.

Bem no início deste livro-texto (Seção 1C) evidenciamos que uma análise quantitativa envolve uma seqüência de etapas: (1) seleção do método, (2) amostragem, (3) preparação da amostra de laboratório, (4) definição do número de réplicas por medidas de massa ou volume, (5) preparação de soluções contendo as amostras, (6) eliminação de interferências, (7) realização das análises por meio das medidas que se relacionam, de forma conhecida, com a concentração do analito e (8) cálculos dos resultados e estimativa de sua confiabilidade.

Até aqui focamos fortemente nas etapas 6, 7 e 8 e, com menor detalhe, nas etapas 2 e 4. Não escolhemos essa ênfase em razão de as primeiras etapas serem fáceis ou menos importantes. De fato, as etapas preliminares podem ser mais difíceis e demoradas que as duas etapas finais de uma análise e podem ainda ser as maiores fontes de erros.

As razões para adiarmos uma discussão sobre as etapas preliminares até este ponto são pedagógicas. A experiência tem mostrado que é mais fácil introduzir os estudantes às técnicas analíticas pela realização de experimentos envolvendo materiais mais simples, para os quais é desnecessário selecionar o método e para os quais não existem problemas relacionados com a preparação e dissolução da amostra. Portanto, até o momento, estivemos mais preocupados com a medida da concentração de analitos em soluções aquosas simples contendo poucas espécies interferentes.

34A AMOSTRAS REAIS

A determinação de um analito em uma amostra simples é freqüentemente mais fácil que em materiais complexos porque o número de variáveis que devem ser controladas é menor e as ferramentas disponíveis são numerosas e fáceis de serem utilizadas. Da mesma forma, em sistemas simples, nossos conhecimentos dos fundamentos químicos e das medidas permitem-nos antecipar os problemas para podermos corrigi-los.

Na verdade, porém, na academia ou na indústria, os químicos estão sempre interessados em materiais que, geralmente, não são simples. Ao contrário, em sua maioria, as amostras analíticas são misturas complexas de espécies; em alguns casos, centenas de espécies. Esses materiais têm comportamentos frequentemente longe do ideal quanto à solubilidade, volatilidade, estabilidade e homogeneidade e, assim sendo, muitas etapas devem preceder à etapa final de medida. Mais do que isso, a medida final pode ser mais fácil e menos demorada que todas as etapas precedentes.

Em capítulos anteriores, por exemplo, mostramos que a concentração de íons cálcio em uma solução aquosa é prontamente determinada pela titulação com uma solução padrão de EDTA ou pela medida do potencial realizada com um eletrodo íon-seletivo. De maneira alternativa, a quantidade de cálcio em uma solução pode ser estabelecida tanto por medidas envolvendo absorção atômica quanto emissão atômica, ou por precipitação de oxalato de cálcio, seguida de pesagem, ou por titulação com uma solução padrão de permanganato de potássio.

Todos esses métodos podem ser empregados na determinação da quantidade de cálcio de um sal simples, como o carbonato. Entretanto, raramente os químicos estão interessados na quantidade de cálcio presente no carbonato de cálcio. Geralmente, o que é necessário é o porcentual desse elemento em um tecido animal, em uma rocha à base de silicato ou em um pedaço de vidro. Dessa forma, a análise adquire um novo nível de complexidade. Por exemplo, nenhum desses materiais é solúvel em água ou em soluções diluídas. Antes de o cálcio ser determinado, portanto, a amostra precisa ser decomposta por um tratamento sob temperaturas elevadas com reagentes concentrados. Se não tomarmos cuidado, podemos perder parte do cálcio presente durante essa etapa, ou, de maneira igualmente prejudicial, podemos introduzir cálcio como um contaminante em decorrência de quantidades relativamente elevadas de reagentes normalmente necessários na decomposição da amostra.

Mesmo após a amostra ter sido decomposta para gerar uma solução contendo íons cálcio, os procedimentos mencionados nos dois parágrafos anteriores não podem ser aplicados imediatamente para completar a análise, uma vez que as reações ou propriedades utilizadas não são específicas para o cálcio. Assim, uma amostra de tecido animal, rocha de silicato ou vidro quase certamente contém um ou mais componentes que também reagem com EDTA, que age como um interferente químico em uma medida de absorção atômica ou que forma um precipitado com o íon oxalato. Além disso, a elevada força iônica resultante dos reagentes empregados na decomposição da amostra poderia complicar uma medida potenciométrica direta. Por causa dessas complicações, várias operações adicionais são requeridas para eliminar as interferências antes que a medida final seja feita.

Escolhemos o termo **amostras reais** para descrever materiais como aqueles citados nos exemplos anteriores. Nesse contexto, a maioria das amostras encontradas em uma disciplina de laboratório de análise quantitativa elementar não são definitivamente reais; ao contrário, são homogêneas, estáveis, prontamente solúveis e quimicamente simples. Igualmente, existem métodos bem estabelecidos e extensivamente testados para suas análises. Há uma importância considerável na introdução dessas técnicas analíticas porque elas permitem que você se concentre nas operações e manipulações necessárias a uma análise. Mesmo os analistas experientes empregam tais amostras quando estão aprendendo uma nova técnica, calibrando um instrumento ou padronizando uma solução.

Amostras reais são muito mais complexas que a maioria das amostras empregadas em laboratórios de ensino.

No mundo real, a determinação da composição de amostras reais frequentemente demanda mais habilidade intelectual e intuição química do que aptidão manual. Geralmente, deve-se estabelecer um compromisso entre o tempo disponível e a exatidão considerada necessária. Ficamos normalmente satisfeitos em estabelecer uma exatidão de uma ou duas partes por cem em vez de uma ou duas partes por mil, sabendo que uma exatidão como esta última pode demandar várias horas, ou até mesmo dias, de esforços adicionais. De fato, quando se trabalha com amostras reais, mesmo uma exatidão em níveis porcentuais pode ser pouco realística.

As dificuldades encontradas na análise de amostras reais ocorrem em razão de sua complexidade. Em conseqüência, a literatura pode não conter uma rota analítica bem estabelecida para o tipo de amostra que está sendo considerado. Nesses casos, um procedimento existente precisa ser modificado para levar em

conta as diferenças de composição existentes entre a amostra em questão e as amostras originais. Alternativamente, pode ser necessário desenvolver um método analítico inteiramente novo. Em ambos os casos, o número de variáveis que deve ser considerado geralmente aumenta exponencialmente com o número de espécies contido na amostra.

Como exemplo, compare os problemas associados à análise de carbonato de cálcio empregando plasma acoplado indutivamente com aqueles relacionados a uma amostra *real* contendo cálcio. No primeiro, o número de componentes é pequeno e as variáveis que podem afetar os resultados são relativamente poucas. As principais variáveis estão relacionadas às perdas físicas pela evolução de gás carbônico em consequência da dissolução ácida da amostra; o efeito do ânion do ácido e da potência da radiofrequência na intensidade da linha de emissão de cálcio; a posição do plasma em relação à fenda de entrada do espectrômetro e a qualidade da solução padrão de cálcio empregada na calibração.

A determinação de cálcio em uma amostra real, como um pedaço de osso ou uma rocha de silicato, é muito mais complexa, dado que a amostra é insolúvel em solventes comuns e contém inúmeras espécies. A amostra de rocha à base de silicato, por exemplo, só pode ser dissolvida por fusão em temperatura elevada com grande excesso de um reagente tal como carbonato de sódio. A perda física do analito em decorrência desse tratamento é bastante provável, a menos que certas precauções sejam tomadas. Além disso, a introdução de cálcio decorrente do excesso de carbonato de sódio ou do frasco de fusão é motivo de preocupação. Após a fusão, a amostra e os reagentes são dissolvidos em ácido. Nessa etapa, todas as variáveis que afetam a amostra de carbonato de cálcio estão presentes, mas, além disso, um elenco de novas variáveis é introduzido por conta dos inúmeros componentes presentes na matriz contendo a amostra. Agora, medidas são necessárias para minimizar as interferências instrumentais e químicas conseqüentes da presença de vários ânions e cátions na solução que está sendo introduzida no plasma.

Em geral, a análise de amostras reais é um problema desafiador, que requer conhecimento, intuição e experiência. O desenvolvimento de um procedimento para tais materiais é uma tarefa difícil mesmo para um químico experiente.

34B A ESCOLHA DO MÉTODO ANALÍTICO

A escolha de um método para a análise de substâncias complexas requer um bom julgamento, que se baseia no conhecimento adequado das vantagens e limitações das várias ferramentas analíticas disponíveis. Além disso, a familiaridade com a literatura química analítica mostra-se essencial. Não podemos ser muito explícitos em relação a como um método analítico é selecionado, porque não existe uma única solução ótima para todas as circunstâncias. Porém, podemos sugerir uma abordagem sistemática para o problema, assim como podemos apresentar alguns aspectos gerais que podem ajudar na tomada de decisões inteligentes.

34B-1 Definição do Problema

► Os objetivos de uma análise precisam ser claramente definidos antes que o trabalho tenha início.

Uma primeira etapa, que necessita preceder qualquer escolha de método, envolve uma clara definição do problema analítico. O método de abordagem selecionado será fortemente controlado pelas respostas obtidas para as seguintes perguntas:

- Qual a faixa de concentração da espécie a ser determinada?
- Que nível de exatidão é desejado?
- Que outros componentes estão presentes na amostra?
- Quais são as propriedades físicas e químicas da amostra bruta?
- Quantas amostras serão analisadas?

A faixa de concentração do analito pode limitar o número de métodos viáveis. Se, por exemplo, desejarmos determinar um elemento presente em níveis de concentração da ordem de partes por bilhão, os métodos volumétricos e gravimétricos podem ser descartados e outros métodos mais sensíveis como o espectrofotométrico ou o potenciométrico tornam-se candidatos. Para componentes na faixa de partes por milhão e partes por bilhão, mesmo pequenas perdas decorrentes da co-precipitação ou volatilização, assim como a contaminação a partir de reagentes e aparatos, tornam-se motivos de preocupação. Em contraste, se o analito é o componente majoritário na amostra, essas considerações são menos importantes e um método analítico clássico pode ser o preferido.

A resposta à questão da exatidão requerida é bastante importante na escolha do método e na forma em que ele é desenvolvido, uma vez que o tempo requerido para completar uma análise aumenta muito com as demandas por maior exatidão. Portanto o aumento da confiabilidade dos resultados analíticos de 2% para 0,2% pode demandar aumento no tempo da análise por um fator igual ou superior a 100. Conseqüentemente, devemos sempre considerar, cuidadosamente, o grau de exatidão realmente necessário *antes* de iniciarmos uma análise.

◀ O tempo requerido na condução de uma análise aumenta, geralmente de forma exponencial, com o nível de exatidão desejado.

As demandas por exatidão freqüentemente determinam o procedimento escolhido para uma análise. Por exemplo, se o erro aceitável na determinação de alumínio for de apenas algumas partes por mil, um procedimento gravimétrico deve ser requerido. Se um erro de 50 partes por mil pode ser tolerado, entretanto, um método espectroscópico ou eletroanalítico pode ser preferível.

A maneira pela qual a análise é conduzida também é afetada pelas demandas relacionadas à exatidão. Se a precipitação com amônia for escolhida para a análise de uma amostra contendo 20% de alumínio, a presença de 0,2% de ferro representa uma séria preocupação se uma exatidão na faixa de partes por mil for requerida e uma separação preliminar dos dois elementos torna-se necessária. Contudo, se um erro de 50 partes por mil pode ser tolerado, a separação do ferro torna-se desnecessária. Essa tolerância também pode controlar outros aspectos do método. Por exemplo, amostras de 1 g podem ser pesadas com precisão de 10 mg e certamente não com precisão de 1 mg. Além disso, um menor cuidado é necessário na transferência e lavagem de precipitados e em outras etapas demoradas do método gravimétrico. O uso inteligente de simplificações não é um sinal de descuido, mas um reconhecimento da realidade vinculada a tempo e esforço. A questão da exatidão, então, precisa ser claramente resolvida antes do início da análise.

◀ Frequentemente, você pode economizar um tempo considerável pelo uso de simplificações permitidas em um procedimento analítico.

Na escolha de um método para a determinação de uma ou mais espécies presentes em uma amostra, é necessário conhecer quais outros elementos ou compostos existem ali. Se essas informações não são conhecidas, uma análise qualitativa precisa ser realizada para identificar componentes que podem interferir nos vários métodos considerados. Como temos observado repetidamente, a maioria dos métodos analíticos são baseados em reações e propriedades físicas que são comuns a diversos elementos ou compostos. Portanto, a medida da concentração de um dado elemento por um método simples e direto na presença de um grupo de elementos ou compostos pode requerer inúmeras separações tediosas e demoradas na presença de outros. Um solvente adequado para uma combinação de compostos pode ser totalmente insatisfatório quando aplicado a outros compostos. É muito importante conhecer a composição química aproximada de uma amostra antes de selecionar um método para a determinação quantitativa de um ou mais componentes.

◀ Normalmente é necessário identificar os componentes de uma amostra antes da realização de uma análise quantitativa.

Precisamos considerar, também, o estado físico da amostra para determinar se ela precisa ser homogeneizada, se podem ocorrer perdas por volatilidade e se sua composição pode se alterar sob as condições de laboratório em função da absorção ou perda de água.

E precisamos determinar ainda como decompor ou dissolver a amostra sem perda do analito. Testes preliminares de um tipo ou outro podem ser necessários para fornecer esse tipo de informação.

Finalmente, o número de amostras a serem analisadas é um critério importante na seleção de um método. Se existem muitas amostras, um tempo considerável pode ser gasto na calibração de instrumentos,

preparação de reagentes, montagem de equipamentos e investigação de atalhos, uma vez que o custo dessas operações pode ser amortizado pelo grande número de amostras. Se, entretanto, umas poucas amostras devem ser analisadas, um procedimento mais demorado e tedioso envolvendo um mínimo destas operações preparatórias pode constituir uma escolha mais inteligente do ponto de vista econômico.

Uma vez que tenhamos respondido a essas perguntas preliminares, podemos então considerar possíveis estratégias para o problema. Algumas vezes, baseado na experiência prévia, a rota a ser seguida é óbvia. Em outros casos, devemos investigar aqueles problemas que podem ser encontrados na análise e como eles podem ser resolvidos. Nesse momento, alguns métodos serão provavelmente eliminados e outros colocados em uma lista na condição de duvidosos. Normalmente, contudo, primeiro lançamos mão da literatura para tirar proveito da experiência de terceiros.

► Um pouco de tempo extra gasto na biblioteca pode economizar uma tremenda quantidade de tempo e esforço no laboratório.

34B-2 Investigando a Literatura

No Apêndice 1 consta uma lista de livros de referência e de periódicos relacionados a vários aspectos da química analítica. Essa lista não está completa, mas mostra-se adequada para a maior parte do assunto. Ela está dividida em várias categorias. Em muitos casos, a divisão é arbitrária, uma vez que alguns trabalhos podem ser colocados em mais de uma categoria.

Em geral, iniciamos uma pesquisa na literatura por um ou mais dos tratados em química analítica ou aqueles voltados para a análise de tipos específicos de materiais. Além disso, é frequentemente útil consultar um trabalho geral de referência relacionado ao composto ou elemento de interesse. A partir dessa pesquisa, é possível estabelecer uma visão mais clara do problema que se tem em mãos, incluindo as etapas que podem ser consideradas mais difíceis, as separações que necessitam ser feitas, e as armadilhas a serem evitadas. Ocasionalmente, todas as respostas necessárias, ou mesmo um conjunto de instruções específicas

► A tecnologia para a busca de informações científicas baseada no uso de computadores representa uma maneira eficiente de pesquisar a literatura analítica. Por exemplo, arquivos completos de *todos* os periódicos veiculados pela American Chemical Society tornaram-se recentemente disponíveis.

para a análise, podem ser encontradas. De forma inversa, podem ser encontradas referências em periódicos que levam diretamente a essas informações. Algumas vezes, encontramos apenas uma noção geral de como proceder. Vários métodos podem parecer adequados; outros podem ser eliminados. Nesse ponto, pode ser útil considerar trabalhos de referência relacionados a substâncias específicas ou técnicas específicas. Os vários periódicos sobre química analítica podem ser consultados. Monografias sobre métodos de realização de análises são normalmente valiosas para se decidir entre várias técnicas disponíveis.

Um grande problema associado à utilização das revistas analíticas relaciona-se à localização de artigos pertinentes ao problema em questão. Os vários livros de referência são úteis, visto que a maioria deles contém diversas referências sobre os artigos originais. A chave para uma pesquisa completa na literatura, entretanto, é o *Chemical Abstracts*. Pesquisas manuais envolvem o gasto de um longo tempo e com frequência podem ser desnecessárias se substituídas pela consulta a trabalhos de referência confiáveis. A busca na literatura baseada no uso de computadores tem minimizado de forma significativa o tempo requerido para uma pesquisa cuidadosa.

34B-3 A Escolha ou Desenvolvimento do Método

Após definir o problema e investigar a literatura quanto a possíveis abordagens, precisamos decidir sobre a rota a ser seguida no laboratório. Se a escolha for simples e óbvia, a análise poderá ser realizada diretamente. Frequentemente, todavia, a decisão requer o exercício de uma dose considerável de avaliação e engenhosidade; a experiência, um certo conhecimento de princípios sobre química e, talvez, a intuição são aspectos que devem ser levados em conta.

Se a substância a ser analisada ocorre amplamente, a pesquisa na literatura normalmente gera diversos métodos alternativos para a análise. Considerações do ponto de vista econômico podem ditar um método que

fornecerá a confiabilidade desejada com um gasto mínimo de tempo e esforços. Como mencionado anteriormente, o número de amostras a serem analisadas é, às vezes, um fator determinante na escolha do método.

A investigação na literatura não revela, invariavelmente, um método desenvolvido especificamente para o tipo de amostra em questão. Entretanto, encontraremos procedimentos para materiais que são, no mínimo, similares em composição àquele em questão. Então precisamos decidir se as variáveis introduzidas pelas diferenças de composição deverão apresentar qualquer influência sobre os resultados. Essa avaliação pode ser difícil e ainda podemos nos sentir inseguros em relação a esses efeitos. Experimentos de laboratório podem constituir a única maneira de se tomar uma decisão inteligente.

◀ Testes preliminares de laboratório podem ser necessários para se avaliar propostas de alterações de métodos estabelecidos.

Se concluímos que os procedimentos existentes não se aplicam, devemos considerar as modificações que podem superar os problemas impostos pelas variações de composição da amostra. Novamente, a complexidade do sistema químico pode indicar que podemos propor apenas alterações provisórias. Se essas modificações vão satisfazer seus propósitos sem a introdução de novas dificuldades é uma questão que só poderá ser respondida no laboratório.

Após considerarmos os métodos existentes e suas modificações, podemos vir a decidir que nenhum deles se ajusta ao problema e que um procedimento inteiramente novo precisa ser desenvolvido. Se esse for o caso, todos os aspectos relacionados com as propriedades físicas e químicas do analito devem ser organizados e levados em consideração. Várias maneiras possíveis de se realizar a medida requerida podem tornar-se evidentes a partir dessas informações. Cada possibilidade deve ser criticamente examinada, levando-se em conta as influências de outros componentes presentes na amostra, assim como os reagentes que devem ser empregados para dissolução ou decomposição. Nesse ponto, precisamos tentar antecipar as fontes de erros e possíveis interferências decorrentes de interações entre os componentes da amostra e reagentes; pode ser necessário desenvolver estratégias para contornar tais problemas. A conclusão dessa pesquisa preliminar geralmente resulta em um ou mais métodos a serem testados. Geralmente, a viabilidade de algumas das etapas do procedimento não pode ser determinada sem um teste preliminar de laboratório. Certamente, a avaliação crítica do procedimento completo só pode ser realizada a partir de um cuidadoso trabalho no laboratório.

34B-4 Testando o Procedimento

Uma vez que o procedimento de análise tenha sido selecionado, precisamos decidir se ele pode ser aplicado diretamente ao problema em questão ou se precisa ser testado. A resposta a essa pergunta não é simples e depende de várias considerações. Se o método escolhido for assunto de uma única referência na literatura, ou de poucas, uma avaliação preliminar no laboratório deve ser levada em consideração. Com a experiência, nos tornamos mais e mais precavidos no sentido de aceitar argumentos relacionados à exatidão e aplicabilidade relatadas para um método novo. Geralmente, as afirmações encontradas na literatura tendem a ser excessivamente otimistas; umas poucas horas gastas testando o procedimento no laboratório podem ser esclarecedoras.

Quando se realiza uma modificação significativa de um procedimento, ou quando é feita uma tentativa de se aplicar um procedimento a uma amostra diferente daquela para a qual o procedimento foi desenvolvido, recomenda-se a realização de um teste preliminar no laboratório. Os efeitos dessas alterações simplesmente não podem ser previstos com segurança.

Finalmente, um método recém-desenvolvido precisa ser testado extensivamente antes de ser adaptado para uso geral. Agora consideraremos as maneiras pelas quais um novo método, ou modificações de um método já existente, podem ser testadas em termos de confiabilidade.

A Análise de Amostras Padrão

A melhor maneira de avaliar um método analítico consiste em analisar uma ou mais amostras padrão cuja composição do analito seja exatamente conhecida. Entretanto, para que essa técnica seja efetiva, é essen-

cial que o padrão seja bastante parecido com as amostras a serem analisadas, tanto em relação à faixa de concentração do analito quanto em termos da composição global da amostra.

Ocasionalmente, padrões adequados para testar os métodos podem ser sintetizados pela completa homogeneização de quantidades pesadas de compostos puros. Esse procedimento é geralmente impraticável, contudo, quando as amostras a serem analisadas são complexas; por exemplo, materiais biológicos, amostras de solo e muitas amostras forenses.

A Seção 8D-3 discute os métodos gerais de validação de resultados analíticos. O National Institute of Standards and Technology (NIST) vende uma variedade de materiais de referência padrão que tem sido preparados especificamente para validação.¹ Em sua maioria, os materiais de referência padrão são substâncias comumente encontradas em estudos comerciais ou ambientais, de poluição, clínicos, biológicos ou forenses. A concentração de um ou mais componentes nesses materiais é certificada pelo instituto com base em medidas empregando (1) um método de referência previamente validado, (2) dois ou mais métodos de medida independentes confiáveis, ou (3) resultados obtidos de uma rede de laboratórios cooperados que são tecnicamente competentes e familiarizados com o material que está sendo testado. Mais de 1.200 desses materiais estão disponíveis, incluindo substâncias como metais ferrosos e não ferrosos; minérios, cerâmicas e cimentos; gases, líquidos e sólidos ambientais; substâncias químicas primárias ou secundárias; amostras clínicas, biológicas e botânicas; fertilizantes; e vidros. Diversas organizações industriais também oferecem vários tipos de materiais padrão desenvolvidos para a validação de procedimentos analíticos.

► O National Institute of Standards and Technology é uma importante fonte de materiais padrão de referência. Para ter acesso à literatura que descreve materiais padrão de referência, veja as notas de rodapé 4 e 5 do Capítulo 5. Veja também <http://www.nist.gov>.

Quando materiais padrão de referência não se encontram disponíveis, o melhor que se pode fazer é preparar soluções com concentrações conhecidas, cuja composição se aproxime daquela da amostra após a mesma ter sido decomposta e dissolvida. Obviamente, esse tipo de padrão não fornece quaisquer informações sobre o que ocorre com a substância que está sendo determinada durante as importantes etapas de decomposição e dissolução.

O Uso de Outros Métodos

Os resultados de um método analítico podem, algumas vezes, ser avaliados pela comparação com dados obtidos a partir de um método completamente diferente, particularmente se tivermos conhecimento prévio acerca da confiabilidade do método de referência. O segundo método deve basear-se em princípios químicos ou instrumentais que sejam o mais diferente possível do método que está sendo considerado. Como é pouco provável que os mesmos erros influenciem ambos os métodos, se obtemos resultados comparáveis ao método de referência podemos geralmente concluir que nosso novo método é satisfatório. Tal conclusão não se aplica àqueles aspectos dos dois métodos que sejam similares.

Adição de Padrão sobre a Amostra

Quando materiais padrão de referência e métodos analíticos diferentes não são aplicáveis, o método da adição de padrão pode ser útil. Aqui, além de ser empregado para analisar a amostra, o procedimento proposto é testado contra porções da amostra às quais quantidades conhecidas do analito tenham sido adicionadas. Então, a eficiência do método pode ser estabelecida pela avaliação da extensão da recuperação da quantidade adicionada. O método da adição de padrão pode revelar erros que surgem pela maneira como a amostra foi tratada ou em razão da presença de outros elementos ou compostos na matriz.

O método da adição de padrão é descrito na Seção 8C-3. As aplicações dos métodos de adição de padrão são apresentadas nos Capítulos 21, 26 e 28.

¹Veja no Departamento de Comércio dos Estados Unidos, *NIST Standard Reference Materials Catalog*. Ed. 1998-99. NIST Special Publication 260-98-99. Washington, D.C.: U.S. Government Printing Office, 1998. Informações mais recentes podem ser encontradas no site do NIST, no endereço <http://www.nist.gov>.

34C EXATIDÃO NA ANÁLISE DE MATERIAIS COMPLEXOS

Para fornecer uma idéia clara da exatidão que pode ser esperada na análise de um material complexo, dados relacionados à determinação de quatro elementos em uma variedade de materiais são apresentados nas Tabelas 34-1 a 34-4. Esses dados foram tirados de um conjunto muito mais amplo de resultados obtidos por W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell, do National Bureau of Standards* e publicado na primeira edição de seu livro clássico sobre análise inorgânica.²

TABELA 34-1

Determinação de Ferro em Vários Materiais*				
Material	Ferro, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Vidro alcalino	0,064 (Fe ₂ O ₃)	13	0,01	15,6
Bronze	0,12	14	0,02	16,7
Chromel	0,45	6	0,03	6,7
Refratário	0,90 (Fe ₂ O ₃)	7	0,07	7,8
Bronze de manganês	1,13	12	0,02	1,8
Refratário	2,38 (Fe ₂ O ₃)	7	0,07	2,9
Bauxita	5,66	5	0,06	1,1
Chromel	22,8	5	0,17	0,75
Minério de ferro	68,57	19	0,05	0,07

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*, Nova York: Wiley, p. 878, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

TABELA 34-2

Determinação de Manganês em Vários Materiais*				
Material	Manganês, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Ferro-crômio	0,225	4	0,013	5,8
Ferro metálico	0,478	8	0,006	1,3
	0,897	10	0,005	0,56
Bronze de manganês	1,59	12	0,02	1,3
Ferro-vanádio	3,57	12	0,06	1,7
Ferro de Spiegel	19,93	11	0,06	0,30
Minério de manganês	58,35	3	0,06	0,10
Ferro-manganês	80,67	11	0,11	0,14

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 880, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

TABELA 34-3

Determinação de Fósforo em Vários Materiais*				
Material	Fósforo, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Ferro-tungstênio	0,015	9	0,003	20
Minério de ferro	0,014	31	0,001	2,5
Refratário	0,069 (P ₂ O ₅)	5	0,011	16
Ferro-vanádio	0,243	11	0,013	5,4
Refratário	0,45	4	0,10	22
Ferro metálico	0,88	7	0,01	1,1
Rocha de fosfato	43,77 (P ₂ O ₅)	11	0,5	1,1
Misturas sintéticas	52,18 (P ₂ O ₅)	11	0,14	0,27
Rocha fosfática	77,56 [Ca ₃ (PO ₄) ₂]	30	0,85	1,1

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 882, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

*N.T.: National Bureau of Standards é o antigo nome do atual National Institute of Standards and Technology, NIST.

²W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 874-887, 1929.

TABELA 34-4

Determinação de Potássio em Vários Materiais*				
Material	Potássio, %	Número de Análises	Erro Absoluto Médio	Erro Relativo Médio, %
Vidro alcalino	0,04	8	0,02	50
Rocha calcária	1,15	15	0,11	9,6
Refratário	1,37	6	0,09	6,6
	2,11	6	0,04	1,9
	2,83	6	0,10	3,5
Vidro chumbo-bário	8,38	6	0,16	1,9

*W. F. Hillebrand e G. E. F. Lundell. *Applied Inorganic Analysis*. Nova York: Wiley, p. 883, 1929. Reimpresso com permissão de Ernst D. Lundell.

Esses materiais analisados incluem substâncias de ocorrência natural e itens comerciais; foram especialmente preparados para gerar amostras uniformes e homogêneas e distribuídos entre químicos que estavam, em sua maioria, fortemente engajados na análise de materiais similares. Era permitido aos analistas utilizar os métodos que eles consideravam os mais confiáveis e mais adequados para o problema que tinham em mãos. Na maior parte dos casos, foram tomadas precauções especiais e os resultados obtidos foram, conseqüentemente, melhores que aqueles esperados para análises rotineiras.

Os números contidos na segunda coluna das Tabelas 34-1 a 34-4 representam os melhores valores obtidos pela análise mais cuidadosa e demorada da quantidade medida. Cada um é considerado como o valor verdadeiro para o cálculo dos erros relativos e absolutos mostrados na quarta e quinta colunas. A quarta coluna foi obtida descartando-se resultados extremamente divergentes, determinando-se o desvio entre os dados individuais remanescentes e o melhor valor (segunda coluna), e determinando-se a média entre os desvios. A quinta coluna foi obtida dividindo-se os dados contidos na quarta coluna pelo melhor valor (segunda coluna) e multiplicando por 100%.

Os resultados mostrados nessas tabelas são aqueles típicos dos dados para 26 elementos relatados na publicação original. Podemos concluir que (1) análises com confiabilidade de alguns décimos percentuais, em termos relativos, representam a exceção, em vez de serem a regra na análise de misturas complexas por métodos comuns e (2) a menos que desejemos investir enorme quantidade de tempo na análise, erros da ordem de 1% ou 2% devem ser aceitos. Se a amostra contiver menos que 1% do analito, devemos esperar erros relativos ainda maiores.

TABELA 34-5

Desvio Padrão de Resultados para Silica*			
Ano do Relato	Tipo de Amostra	Número de Resultados	Desvio Padrão Absoluto (%)
1931	Vidro 5	0,28†	
1951	Granito	34	0,37
1963	Tonalita	14	0,26
1970	Feldspato	9	0,10
1972	Granito	30	0,18
1972	Sienita36	1,06	
1974	Granodiorita	35	0,46

*De S. Abbey. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 529A, 1981.

†0,09 após eliminar um resultado.

Os dados apresentados nas Tabelas 34-1 a 34-4 mostram que a exatidão a ser obtida na determinação de um elemento é fortemente dependente da natureza e complexidade do substrato. Portanto, o erro relativo na determinação de fósforo em duas rochas fosfáticas foi 1,1%; em uma mistura sintética, foi apenas 0,27%. O erro relativo na determinação de ferro em um refratário foi 7,8%; em um bronze de manganês que tinha aproximadamente a mesma quantidade de ferro foi de apenas 1,8%. Nesse exemplo, o fator limitante na exatidão não estava associado à etapa final da análise, mas sim na dissolução das amostras e eliminação das interferências.

Os dados contidos nas primeiras quatro tabelas têm mais de 70 anos e assim podemos nos sentir tentados a imaginar que as análises realizadas com ferramentas mais modernas e com experiência adicional poderiam ser significativamente melhores em termos de exatidão e precisão. Contudo, um estudo conduzido por S. Abbey sugere que essa suposição não é válida.³ Por exemplo, os dados da Tabela 34-5, que foram retirados desse artigo, revelam a inexistência de uma melhora considerável na análise de sílica em vidro padrão de referência e amostras de rochas em um período de 43 anos, de 1931 a 1974. Além disso, o desvio padrão entre os laboratórios participantes parece ser superior nos últimos anos.

◀ Fontes fundamentais de erros sistemáticos e aleatórios que estavam conosco há 70 anos ainda permanecem nos dias atuais.

Os dados contidos nas Tabelas 34-1 a 34-5 mostram que estamos sendo bem orientados ao adotarmos uma atitude crítica em relação à exatidão de resultados analíticos envolvendo amostras reais, mesmo quando somos nós que realizamos as análises.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá para o endereço <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes** e, no menu *Chapter Resources*, escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 34*, clique no *link* para o NIST e encontre as páginas sobre *Standard Reference Materials (SRMs)*. Vá para as seções *Health Care* e *Nutrition*. Encontre os *Clinical Laboratory Materials (Materiais de Laboratórios Clínicos)* disponíveis como SRMs. Localize a informação sobre glicose em amostras congeladas de sangue humano e observe o Certificado de Análise. Determine as incertezas relativas (tal como definidas pelo NIST) das concentrações de glicose em mg/dL, para os três níveis diferentes disponíveis.

XXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXX
XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

³S. Abbey. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 529A; 1981.

CAPÍTULO 35

Preparação de Amostras para Análise

Normalmente, antes da análise, o tamanho das partículas das amostras de laboratório é reduzido por operações envolvendo trituração e moagem. As técnicas empregadas no laboratório são similares àquelas utilizadas em operações de larga escala, como a do misturador/triturador do tipo V, usado em uma planta de urânio. Um misturador em V, para laboratório, é descrito na Seção 35A. Além disso, este capítulo considera vários outros métodos de preparação de amostras para análise, incluindo vários métodos de pulverização e mistura. O capítulo também trata das formas nas quais a umidade pode estar presente em amostras sólidas e os métodos de secagem dessas amostras.

Na Seção 8B levamos em conta a estatística envolvida na amostragem e manuseio da amostra. Neste capítulo, vamos considerar alguns dos detalhes de preparação de amostras de laboratório. Além disso, será discutida a influência da umidade sobre as amostras e a determinação de água em amostras.

35A PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE LABORATÓRIO

Na Seção 8B-4 apresentamos as considerações estatísticas envolvidas na redução do tamanho de partículas de uma amostra bruta para se obter uma amostra de laboratório. Aqui, algumas das técnicas específicas são descritas.

35A-1 Trituração e Moagem de Amostras

Certa quantidade de trituração e moagem é normalmente requerida para diminuir o tamanho de partículas de amostras de laboratório. Como essas operações tendem a alterar a composição da amostra, o tamanho

▶ A trituração e a moagem de amostras freqüentemente altera sua composição.

das partículas não deve ser reduzido além daquele requerido para obter sua homogeneidade (veja a Seção 8B-4) e permitir seu pronto ataque por reagentes.

Diversos fatores podem provocar alterações apreciáveis na composição da amostra, como resultado da trituração. O calor inevitavelmente gerado pode provocar perda dos componentes voláteis. Além disso, a trituração aumenta a área superficial do sólido e, portanto, aumenta a suscetibilidade de reações com a atmosfera. Por exemplo, tem sido observado que a quantidade de ferro(II) de uma rocha pode ser diminuída em até 40% durante a trituração – aparentemente como resultado direto da oxidação do ferro para o estado +3.

Em geral, a quantidade de água de uma amostra pode ser alterada substancialmente durante a trituração. Aumentos são observados como consequência da elevação da área superficial que acompanha a diminuição no tamanho das partículas (página 322). O aumento da área superficial proporciona elevação na quantidade de água adsorvida. Por exemplo, a quantidade de água de uma peça de porcelana variou de 0 a 0,6% quando a peça foi triturada até formar um pó fino.

Em contraste, diminuições na quantidade de água de certos compostos hidratados geralmente ocorrem durante a trituração, como resultado do aquecimento localizado provocado pela fricção. Por exemplo, a quantidade de água do sulfato de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) diminuiu de cerca de 21% para 5% quando o composto é triturado para gerar um pó fino.

Diferenças na dureza do componente também podem introduzir erros durante a moagem e trituração. Materiais mais moles são triturados mais rapidamente que os mais duros e podem ser perdidos na forma de poeira à medida que a trituração prossegue. Além disso, os fragmentos mais leves tendem a conter maior fração dos componentes mais duros.

O peneiramento intermitente geralmente aumenta a eficiência da trituração. O peneiramento envolve a agitação do material triturado em uma peneira de arame ou de tecido que permitirá a passagem das partículas de um tamanho desejado. Então, as partículas remanescentes são novamente trituradas; a operação é repetida até que toda a amostra passe através da peneira. O material mais duro, que normalmente difere em composição da maior parte da amostra, é o último a ser reduzido em tamanho e, assim sendo, é o último a passar pela peneira. Portanto, a trituração deve ser mantida até que todas as partículas passem pela peneira, se se espera que toda a amostra peneirada tenha a mesma composição de antes de ser triturada.

Um sério erro por contaminação pode surgir durante a trituração e moagem em razão do desgaste mecânico e abrasão das superfícies de trituração. Embora essas superfícies sejam fabricadas de aço endurecido, ágata ou carbetto de boro, a contaminação da amostra ocasionalmente ocorre. O problema é particularmente sério nas análises envolvendo constituintes minoritários.

Uma variedade de ferramentas é utilizada para reduzir o tamanho de partículas de sólidos, incluindo o triturador tipo alicate e pulverizadores de disco para amostras volumosas contendo grandes agregados, moinhos de bolas para amostras e partículas de tamanho médio e vários tipos de almofarizes para pequenas quantidades de material.

O **moinho de bolas** é um dispositivo útil para a trituração de sólidos que não são muito duros. Ele consiste em um tambor de porcelana com capacidade de cerca de dois litros que pode ser fechado e girado mecanicamente. O contêiner é carregado com aproximadamente a mesma quantidade de amostra e de bolas de porcelana com diâmetros de 20 a 50 mm. A moagem e trituração ocorrem à medida que as bolas se movimentam com a rotação do tambor. Um pó finamente triturado e bem misturado pode ser produzido dessa forma.

Em um **misturador/moinho** comercial de laboratório combina-se agitação para a frente e para trás com um movimento lateral para a trituração vigorosa de amostras. O **almofariz Plattner de diamante**, apresentado na Figura 35-1, é utilizado para moer materiais duros e quebradiços. É construído de aço endurecido e consiste em uma base, um colar removível e um pistilo. A amostra é colocada na base dentro do colar. Então, o pistilo é encaixado no lugar e é golpeado por várias vezes com um martelo, reduzindo o sólido a um pó fino que é coletado em um papel laminado após o desmonte do dispositivo.

◀ A moagem e o peneiramento devem ser mantidos até que toda a amostra passe pela peneira de um tamanho de malha desejado.

◀ A abrasão mecânica das superfícies do dispositivo de trituração pode contaminar a amostra.

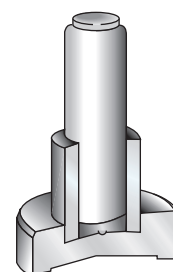


Figura 35-1 Um almofariz de diamante tipo Plattner.

35A-2 Mistura de Amostras Sólidas

É essencial que materiais sólidos sejam completamente misturados para assegurar a distribuição aleatória dos componentes nas amostras analíticas. Um método comum de misturar materiais na forma de pós envolve tombar a amostra sobre um pedaço de papel laminado. Uma quantidade da substância é colocada no centro do pedaço de papel e é misturada levantando-se um dos cantos do papel até que as partículas da amostra rolem para o canto oposto. Essa operação é repetida várias vezes, com os quatro cantos do papel sendo levantados alternadamente.

A mistura eficiente de sólidos também é realizada girando-se a amostra por algum tempo em um moinho de bolas ou um misturador V de compartimentos gêmeos. Este último consiste em dois cilindros conectados que formam um contêiner de amostra em forma de V. À medida que o misturador gira, a amostra é dividida e recombinada após cada rotação completa, resultando em uma mistura bastante eficiente.

É importante observar que, com o repouso prolongado, materiais homogêneos finamente triturados podem se segregar em razão das diferenças de tamanho e densidade. Por exemplo, análises das camadas de um conjunto de amostras desconhecidas que não foram utilizadas por vários anos revelaram uma variação regular na concentração do analito, do topo para a base do contêiner. Aparentemente, a segregação ocorreu como conseqüência de vibrações e das diferenças nas densidades dos componentes da amostra.

► Materiais finamente triturados podem segregar-se após um longo período em repouso.

35B UMIDADE EM AMOSTRAS

Amostras de sólidos de laboratório geralmente contêm água que está em equilíbrio com a atmosfera. Como conseqüência, a menos que sejam tomados cuidados especiais, a composição da amostra depende da umidade relativa e da temperatura ambiente no momento de realização da análise. Para lidar com essa variabilidade na composição, uma prática comum consiste em remover a umidade das amostras sólidas antes da sua pesagem ou, se isso não for possível, fazer que os teores de água estejam situados em um nível que possa ser reproduzido mais tarde, se necessário. Tradicionalmente, a secagem era realizada pelo aquecimento da amostra em uma estufa convencional ou a vácuo, ou ainda pela sua estocagem em um dessecador, sob umidade fixa. Tais processos eram realizados até que o material atingisse uma massa constante. Esses tratamentos eram demorados, requerendo normalmente várias horas ou mesmo vários dias. Para acelerar a secagem de amostras, fornos microondas ou lâmpadas infravermelhas são empregados atualmente na preparação de amostras.¹ Hoje, diversas companhias oferecem equipamentos para esse tipo de tratamento de amostras (veja a Seção 36C).

Uma alternativa à secagem de amostras antes do início de uma análise consiste em determinar a quantidade de água quando as amostras são pesadas, assim os resultados podem ser corrigidos em relação a uma base seca. Em qualquer um dos casos, muitas análises são precedidas por algum tipo de tratamento preliminar para levar em consideração a presença de água.

35B-1 Formas de Água em Sólidos

Água Essencial

A **água essencial** forma uma parte integral da estrutura cristalina ou molecular de um composto em seu estado sólido. Portanto, a água de cristalização em um sólido hidratado estável (por exemplo $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se caracteriza como um tipo de água essencial.

A **água essencial** é parte integrante de um composto químico sólido em uma quantidade estequiométrica em um sólido hidratado como o $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A **água de constituição** é um segundo tipo de água essencial; é encontrada em compostos que geram quantidades estequiométricas de água quando aquecidos ou decompostos. Exemplos desse tipo de água são

¹Para uma comparação da reprodutibilidade dos vários métodos de secagem, veja E. S. Berry. *Anal. Chem.*, v. 60, p. 742, 1988.

encontrados no hidrogenossulfato de potássio e hidróxido de cálcio, os quais, ao serem aquecidos, chegam a um equilíbrio com a umidade presente na atmosfera, conforme mostram as reações



Água Não-essencial

A **água não-essencial** é retida pelo sólido como consequência de forças físicas. Não é necessária na caracterização dos constituintes químicos da amostra e, portanto, não ocorre em qualquer tipo de proporção estequiométrica.

A **água absorvida** é um tipo de água não-essencial retida na superfície de sólidos. A quantidade de água adsorvida depende da umidade, temperatura e área superficial específica do sólido. A adsorção de água ocorre em alguma extensão em todos os sólidos.

Um segundo tipo de água não-essencial é chamado **água absorvida** e é encontrada em muitas substâncias coloidais, como amido, proteínas, carvão, zeólitas minerais e sílica gel. Em contraste com a adsorção, a quantidade de água absorvida é normalmente grande, chegando a corresponder a 20% ou mais da massa total do sólido. Mesmo contendo essa quantidade de água alguns sólidos podem *parecer* perfeitamente secos. A água absorvida é mantida como uma fase condensada nos interstícios ou capilares do sólido coloidal. A quantidade contida no sólido depende bastante da temperatura e umidade.

Um terceiro tipo de umidade não-essencial é a **água de oclusão**, água líquida aprisionada em bolsas microscópicas posicionadas irregularmente nos cristais sólidos. Tais cavidades geralmente ocorrem em minerais e rochas (e em precipitados gravimétricos).

A **água de constituição** é formada quando um sólido puro é decomposto pelo calor ou outro tratamento químico.

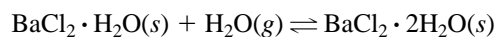
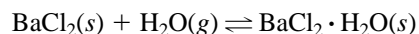
A **água não-essencial** é retida fisicamente por um sólido.

35B-2 O Efeito da Temperatura e Umidade na Quantidade de Água em Sólidos

Em geral, a concentração de água em um sólido tende a diminuir com o aumento da temperatura e diminuição da umidade. A intensidade desses efeitos e a velocidade na qual eles se manifestam difere consideravelmente de acordo com a forma pela qual a água é retida.

Compostos Contendo Água Essencial

A composição química de um composto contendo água essencial depende da temperatura e umidade relativa. Por exemplo, o cloreto de bário anidro tende a absorver a umidade atmosférica para gerar um dos dois hidratos estáveis, conforme a temperatura e umidade relativa.



À temperatura ambiente e umidade relativa entre 25% e 90%, o $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é a espécie estável. Como a umidade relativa na maioria dos laboratórios encontra-se entre esses limites, a quantidade de água essencial de diidratos é, em geral, independente das condições atmosféricas. A exposição tanto do BaCl_2 como do $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a essas condições provoca alterações na composição que levam, em última instância, à formação do diidrato. Em um dia muito seco de inverno (umidade relativa < 25%), entretanto, a situação se altera; o diidrato torna-se instável em relação à atmosfera e a molécula de água é perdida para formar a nova espécie estável $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Em umidades relativas

A **umidade relativa** é a razão entre a pressão de vapor da água na atmosfera e sua pressão de vapor no ar saturado com umidade. A 25 °C, a pressão parcial da água no ar saturado é 23,76 torr. Portanto, quando o ar contém água a uma pressão parcial de 6 torr, a umidade relativa é

$$\frac{6,00}{23,76} = 0,253 \text{ (ou a umidade relativa percentual é 25,3\%).}$$

◀ A quantidade de água essencial de um composto depende da temperatura e da umidade relativa de sua vizinhança.

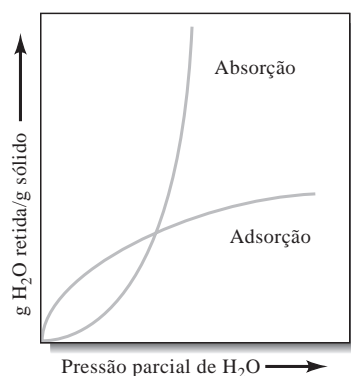


Figura 35-2 Isotermas de adsorção e absorção típicas.

a extensão da adsorção é particularmente sensível a variações na pressão de vapor da água a baixas pressões parciais.

A quantidade de água adsorvida em um sólido diminui com o aumento da temperatura do sólido e geralmente se aproxima de zero quando o sólido é aquecido acima de 100 °C. A adsorção ou dessorção de umidade, em geral, ocorre rapidamente, com o equilíbrio sendo atingido após 5 ou 10 min. A velocidade do processo é

A **água adsorvida** reside na superfície das partículas de um material.

frequentemente observável durante a pesagem de sólidos anidros finamente divididos, quando um aumento contínuo da massa ocorrerá, a menos que o sólido seja mantido em um frasco muito bem tampado.

Compostos Contendo Água Absorvida

A quantidade de umidade absorvida por um sólido coloidal varia muito com as condições atmosféricas, como mostra a Figura 35-2. Em contraste ao comportamento da água adsorvida, entretanto, o processo de absorção pode requerer dias, ou mesmo semanas, para atingir o equilíbrio, particularmente à temperatura ambiente. Além disso, as quantidades de água retidas pelos dois processos são normalmente muito diferentes entre si. Tipicamente, as quantidades de umidade adsorvidas são da ordem de alguns décimos de porcentagem da massa do sólido, enquanto a água absorvida pode atingir valores entre 10% e 20%.

A quantidade de água absorvida em um sólido também decresce à medida que o sólido é aquecido. No entanto, a remoção completa desse tipo de umidade a 100 °C nunca é completamente certa, como indicado pelas curvas de secagem de um composto orgânico ilustradas na Figura 35-3. Após esse material secar por cerca de 70 min a 105 °C, sua massa torna-se aparentemente constante. Note, contudo, que umidade adicional foi removida pelo aumento adicional da temperatura. Mesmo a 230 °C, a desidratação provavelmente não foi completa. Analisadores comerciais de vapor absorvido podem automatizar a obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de umidade.

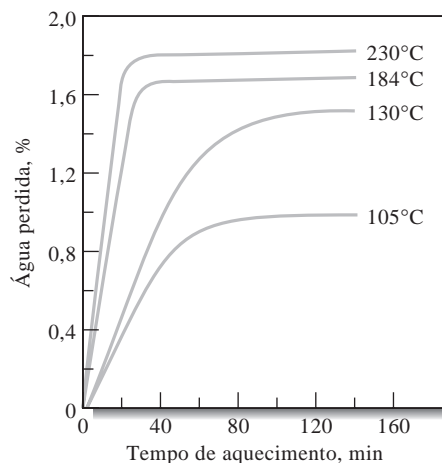


Figura 35-3 Remoção de água absorvida de um composto orgânico sob várias temperaturas. (Dados com permissão de C. O. Willits. *Anal. Chem.*, v. 23, p. 1.058, 1951. Copyright, em 1958, da American Chemical Society.)

Compostos Contendo Água de Oclusão

A **água de oclusão** não se encontra em equilíbrio com a atmosfera e, portanto, não é sensível a variações na umidade. O aquecimento de um sólido contendo água de oclusão pode provocar a difusão gradual da umidade para a superfície, onde ela se evapora. Frequentemente, o aquecimento é acompanhado pela **crepitação**, na qual os cristais do sólido são repentinamente fragmentados pela pressão criada pela vaporização da umidade contida nas cavidades internas.

A **água de oclusão** fica aprisionada em bolsas microscópicas aleatoriamente distribuídas em sólidos, particularmente minerais e rochas.

35B-3 Secagem da Amostra Analítica

A maneira como lidamos com a umidade presente em amostras sólidas depende da informação desejada. Quando a composição do material necessária for aquela na forma em que foi ele recebido, a principal preocupação é que a umidade contida nele não seja alterada, como consequência da trituração, ou outro tratamento preliminar, e armazenamento. Se essas alterações forem inevitáveis ou prováveis, normalmente será vantajoso determinar a massa perdida durante a secagem por algum procedimento reprodutível (digamos, aquecimento a 105 °C até massa constante) imediatamente após a amostra ter sido recebida. Então, quando chegar o momento de realizar a análise, a amostra é novamente seca a essa temperatura, assim os dados podem ser corrigidos em função da condição inicial.

Crepitação é um processo no qual um material cristalino contendo água de oclusão explode repentinamente durante o aquecimento em razão do aumento na pressão interna resultante da formação de vapor.

De fato, observamos que a quantidade de umidade de algumas substâncias é consideravelmente alterada por variações na umidade e temperatura. Materiais coloidais contendo grandes quantidades de umidade absorvida são particularmente suscetíveis aos efeitos dessas variáveis. Por exemplo, a quantidade de umidade de um amido de batata tem sido determinada na faixa entre 10% e 21%, como consequência de um aumento na umidade relativa de 20% para 70%. Com substâncias desse tipo, a comparação de dados analíticos de um laboratório para outro, ou até mesmo dentro do próprio laboratório, só pode ser realizada especificando-se cuidadosamente um procedimento para se levar o teor de umidade em consideração. Por exemplo, amostras são frequentemente secas até massa constante a 105 °C ou sob alguma outra temperatura especificada. Então são realizadas análises e os resultados são relatados considerando-se a massa seca. Apesar de esse procedimento não tornar o sólido completamente livre de água, geralmente ele diminui os teores de umidade a um nível reprodutível.

35C DETERMINAÇÃO DE ÁGUA EM AMOSTRAS

Normalmente, a única forma segura de se obter um resultado em termos da base seca consiste em determinar a umidade em um conjunto de amostras tomadas ao mesmo tempo que as amostras a serem analisadas. Existem vários métodos de determinação de água em amostras sólidas. O mais simples envolve a determinação da perda de massa após a amostra ter sido aquecida entre 100 °C e 110 °C (ou alguma outra temperatura especificada) até que a massa da amostra seca se torne constante. Infelizmente, esse procedimento simples não é específico para a água e grandes erros sistemáticos positivos ocorrem em amostras que produzem produtos de decomposição voláteis (outros além da água) quando elas são aquecidas. Esse método também pode gerar erros negativos quando aplicado a amostras contendo umidade absorvida (por exemplo, veja a Figura 35-4). Métodos de análise térmica modernos, tais como a análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e a calorimetria diferencial de varredura também são amplamente utilizados no estudo da perda de água e várias reações de decomposição em amostras sólidas.²

Vários métodos altamente seletivos têm sido desenvolvidos para a determinação de água em amostras sólidas e líquidas. Um deles, o método de Karl Fischer, é apresentado na Seção 20C-5. Diversos outros são descritos nas monografias de Mitchell e Smith.³

²Veja D. A. Skoog et al. *Principles of Instrumental Analysis*. Belmont, CA: Brooks/Cole, 1998, cap. 31.

³J. J. Mitchell, Jr. e D. M. Smith. *Aquametry*. 2. ed. V. 1-3. Nova York: Wiley, 1977-1980.

EXERCÍCIOS NA WEB

Vá ao endereço <http://www.thomsonlearning.com.br> com seu navegador. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no menu *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 35* e encontre o link para o *Handbook of Sample Preparation and Handling Spex CertiPrep*. Encontre a seção sobre *Pulverising and Blending* (Pulverização e Mistura). Procure informações sobre pulverização e mistura. Descreva como o triturador *shatterbox* pulveriza amostras. Como o *shatterbox* difere de um misturador/moinho? Que tipos de amostras são trituradas em moinhos criogênicos?

WWW
WWW
WWW

QUESTÕES E PROBLEMAS

*35-1. Descreva alguns dos erros que podem surgir durante o estágio de preparação de amostras.

35-2. Diferencie entre

*(a) água absorvida, água adsorvida, água de oclusão.

(b) água de cristalização e água de constituição.

*(c) água essencial e água não-essencial.

(d) a amostra bruta e a amostra de laboratório (veja a Seção 8B).

35-3. Por que é geralmente recomendado diminuir o tamanho das partículas de uma amostra bruta antes da produção de uma amostra de laboratório para análise?

*35-4. Que tipos de contaminação e alteração na composição podem ocorrer durante a moagem e trituração?

35-5. **Problema Desafiador.** Dois métodos diferentes de preparação de amostras são comparados, em uma mesma amostra, para determinar se os resultados de ambos são diferentes.



Método 1, ppm de Pb	Método 2, ppm de Pb
10,5	9,7
11,7	10,8
11,1	9,9
10,6	11,8
11,4	10,2
10,2	9,8
10,4	9,6

(a) Determine se as médias para as concentrações de Pb obtidas pelos dois métodos diferem em um nível de confiança de 95%.

(b) A média verdadeira para essa amostra, conhecida a partir de resultados prévios, é de 11,3 ppm de Pb. Existe diferença, em um nível de confiança de 95%, entre a média obtida pelo método 1 e a média verdadeira? E quanto ao método 2?

(c) Se as médias na Parte (a) não diferem em um nível de confiança de 95%, pode um dos métodos diferir do valor verdadeiro se o outro não difere? Por que sim ou por que não?

(d) A partir dos dados apresentados, determine se o valor de 11,8 obtido pelo método 2 é um valor anômalo ao nível de confiança de 95%.

(e) Quão discrepante do valor verdadeiro um valor obtido pelo método 1 deveria ser para ser considerado um valor anômalo?

CAPÍTULO 36

Decomposição e Dissolução da Amostra

Sistemas de digestão por microondas têm-se tornado muito popular na decomposição de amostras. Nesses sistemas, frascos de Teflon para amostras podem ser empregados em temperaturas de até 2.300 °C e 625 psi.

Este capítulo considera os métodos de decomposição e dissolução de amostras reais. São considerados também os métodos de decomposição ácida, por microondas, por combustão e por fusão.

A maioria das medidas analíticas é realizada em soluções (geralmente aquosas) do analito. Enquanto algumas amostras se dissolvem prontamente em água para formar soluções aquosas de ácidos e bases comuns, outras requerem reagentes mais poderosos e um tratamento mais drástico. Por exemplo, quando enxofre ou halogênios devem ser determinados em um composto orgânico, a amostra deve ser submetida a elevadas temperaturas e a reagentes potentes para romper as fortes ligações existentes entre esses elementos e o carbono. De maneira similar, condições drásticas são normalmente requeridas para destruir a estrutura de silicato de um mineral à base de silício liberando os íons para a análise.

A escolha apropriada entre os vários reagentes e técnicas para a decomposição e dissolução de amostras analíticas pode ser o aspecto crítico no sucesso de uma análise, particularmente quando substâncias refratárias estão envolvidas ou quando o analito está presente em quantidades-traço. Neste capítulo, primeiro vamos considerar os tipos de erros que podem surgir na decomposição e dissolução de uma amostra analítica. Então descreveremos quatro métodos gerais de decomposição de amostras sólidas e líquidas, para a obtenção de uma solução aquosa do analito. Os quatro métodos incluem (1) aquecimento com ácidos fortes aquosos (ou, ocasionalmente, bases) em frascos abertos; (2) aquecimento por microondas na presença de ácidos; (3) ignição sob altas temperaturas na presença de ar ou oxigênio; (4) fusão em meios salinos fundidos.¹ Esses métodos diferem na temperatura na qual são desenvolvidos e na força dos reagentes utilizados.

Uma **substância refratária** é um material que é resistente ao calor e ao ataque por agentes químicos fortes.

¹Para uma discussão extensiva sobre esse assunto, veja R. Bock. *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 1979; Z. Sulcek e P. Povondra. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1989; J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*. Seção 1.7. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

36A FONTES DE ERROS NA DECOMPOSIÇÃO E DISSOLUÇÃO

► Idealmente, o reagente selecionado deve dissolver completamente a amostra e não somente o analito.

Podemos encontrar várias fontes de erros associados à etapa de decomposição da amostra. De fato, tais erros frequentemente limitam a exatidão que pode ser alcançada em uma análise. As fontes desses erros incluem os seguintes aspectos:

1. **Dissolução incompleta dos analitos.** Idealmente, o tratamento da amostra deveria dissolvê-la completamente. Geralmente, as tentativas de lixiviar analitos quantitativamente de um resíduo insolúvel não são bem-sucedidas porque porções do analito podem permanecer retidas dentro do resíduo.
2. **Perdas do analito por volatilização.** Uma preocupação importante na dissolução de amostras é a possibilidade de que uma porção do analito possa se volatilizar. Por exemplo, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, seleneto de hidrogênio e telureto de hidrogênio são, em geral, volatilizados quando uma amostra é dissolvida em ácido forte, enquanto amônia é normalmente perdida quando um reagente alcalino é empregado. Similarmente, o ácido fluorídrico reage com silicatos e compostos contendo boro para produzir fluoretos voláteis. Com frequência, solventes oxidantes poderosos provocam a evolução de cloro, bromo ou iodo; solventes redutores podem provocar a volatilização de compostos tais como a arsina, fosfina e estibina.

Vários elementos formam cloretos voláteis que são parcialmente ou completamente perdidos a partir de soluções de ácido clorídrico. Entre estes estão os cloretos de estanho(IV), germânio(IV), antimônio(III), arsênio(III) e mercúrio(II). Os oxicloretos de selênio e telúrio também volatilizam em alguma extensão a partir de soluções de ácido clorídrico a quente. A presença do íon cloreto em soluções concentradas de ácido sulfúrico ou perclórico pode provocar perdas por volatilização de bismuto, manganês, molibdênio, tálio, vanádio e cromo.

Ácido bórico, ácido nítrico e os ácidos de halogênios são perdidos de soluções aquosas em ebulição. Certos óxidos voláteis também podem ser perdidos de soluções ácidas quentes, incluindo tetróxidos de ósmio e de rutênio e o heptóxido de rênio.

3. **Introdução do analito como um contaminante do solvente.** Muitas vezes, a massa de solvente requerida para dissolver uma amostra excede àquela da amostra por uma ou duas ordens de grandeza. Como consequência, a presença de espécies do analito no solvente, mesmo em baixas concentrações, pode gerar erros significativos, particularmente quando o analito está presente em quantidade-traço na amostra.
4. **Introdução de contaminantes a partir da reação do solvente com as paredes do frasco.** Essa fonte de erro é normalmente encontrada nas decomposições envolvendo fusão a temperaturas elevadas. Novamente, essa fonte de erro torna-se de particular preocupação na análise de traços.

36B DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS COM ÁCIDOS INORGÂNICOS EM FRASCOS ABERTOS

Os reagentes mais comuns para a decomposição de analitos inorgânicos em frasco aberto são os ácidos minerais. A amônia e soluções de hidróxidos de metais alcalinos são empregadas de forma muito menos frequente. Em geral, uma suspensão da amostra em ácido é aquecida em uma chama ou em uma placa de aquecimento até que a dissolução seja considerada completa pelo total desaparecimento de uma fase sólida. A temperatura de decomposição é o ponto de ebulição (ou decomposição) do reagente ácido.

36B-1 Ácido Clorídrico

O ácido clorídrico concentrado é um excelente solvente para amostras inorgânicas, mas tem aplicação limitada na decomposição de materiais orgânicos. É amplamente utilizado para dissolver muitos óxidos metálicos.

cos, assim como metais mais facilmente oxidáveis que o hidrogênio; geralmente é um solvente melhor para óxidos que os ácidos oxidantes. O ácido clorídrico concentrado tem concentração de cerca de 12 mol L^{-1} . Sob aquecimento, contudo, o gás HCl é perdido até que, sob ebulição constante, reste uma solução de concentração próxima a 6 mol L^{-1} (ponto de ebulição próximo de $110 \text{ }^\circ\text{C}$).

36B-2 Ácido Nítrico

O ácido nítrico concentrado a quente é um oxidante forte que dissolve todos os metais mais comuns, com exceção do alumínio e cromo, que se tornam passivos a esse reagente em virtude da formação de uma superfície de óxido. Quando ligas contendo estanho, tungstênio ou antimônio são tratadas com esse reagente a quente, são formados óxidos hidratados pouco solúveis tais como $\text{SnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Após a coagulação, esses materiais coloidais podem ser separados de outras espécies metálicas por filtração.

O ácido nítrico a quente sozinho, ou em combinação com outros ácidos e agentes oxidantes tais como o peróxido de hidrogênio e o bromo, é amplamente empregado na decomposição de amostras para a determinação da concentração de metais. Esse processo de decomposição, que é chamado **digestão por via úmida**, converte a amostra orgânica a dióxido de carbono e água. A menos que o processo seja conduzido em um frasco fechado, elementos não metálicos tais como os halogênios, enxofre e nitrogênio são completa ou parcialmente perdidos por volatilização.

36B-3 Ácido Sulfúrico

Muitos materiais são decompostos e dissolvidos pelo uso do ácido sulfúrico a quente, que deve parte de sua eficiência como solvente ao seu elevado ponto de ebulição (cerca de $340 \text{ }^\circ\text{C}$). Em sua maioria, os compostos inorgânicos são desidratados e oxidados nessa temperatura e são, portanto, eliminados da amostra na forma de dióxido de carbono e água por esse tratamento de digestão por via úmida. Muitos metais e ligas metálicas são atacados por esse reagente a quente.

36B-4 Ácido Perclórico

O ácido perclórico concentrado a quente, um poderoso agente oxidante, ataca inúmeras ligas de ferro e aços inoxidáveis que não são afetados por outros ácidos minerais. Todavia, deve-se tomar cuidado no uso desse reagente, por causa de sua *natureza potencialmente explosiva*. O ácido concentrado a frio não é explosivo, bem como suas soluções diluídas aquecidas. Entretanto *ocorrem explosões violentas quando o ácido perclórico a quente entra em contato com materiais orgânicos ou com substâncias inorgânicas facilmente oxidáveis*. Em decorrência dessa propriedade, o reagente concentrado deve ser aquecido apenas em capelas especiais que são revestidas com vidro ou aço inox, sem emendas, e que tenham um sistema de lavagem das paredes com água na forma de névoa. Uma capela para ácido perclórico deve ter seu próprio sistema de ventilação, que seja independente de todos os outros sistemas.²

O ácido perclórico é vendido na forma do ácido de 60% a 72%. Uma mistura (72,4% HClO_4) de ponto de ebulição constante é obtida a $203 \text{ }^\circ\text{C}$.

A **digestão por via úmida** é o processo de decomposição oxidativa de amostras orgânicas por reagentes oxidantes líquidos tais como HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , ou misturas desses ácidos.

36B-5 Misturas Oxidantes

Algumas vezes uma digestão por via úmida mais rápida pode ser obtida pelo uso de uma mistura de ácidos ou pela adição de agentes oxidantes a um ácido mineral. A **água régia**, uma mistura contendo três volumes de ácido clorídrico e um volume de ácido nítrico, é muito conhecida. Normalmente, a adição de

²Veja A. A. Schilt, *Perchloric Acid and Perchlorates*. Columbus, OH: G. Frederick Smith Chemical Company, 1979.

bromo ou peróxido de hidrogênio a ácidos minerais aumenta sua ação solvente e acelera a oxidação de materiais orgânicos presentes na amostra. Misturas de ácido nítrico e ácido perclórico também são úteis para esses propósitos, sendo menos perigosas que o ácido perclórico sozinho. Todavia, é preciso tomar cuidado com essas misturas de forma a prevenir a evaporação de todo o ácido nítrico antes do término da oxidação de todo o material orgânico. *A ausência de cuidados em relação a esses aspectos tem resultado na ocorrência de graves explosões e ferimentos.*

36B-6 Ácido Fluorídrico

O principal uso do ácido fluorídrico está associado à decomposição de rochas e minerais à base de silicatos, na determinação de espécies outras que a sílica. Nesse tratamento, o silício é liberado na forma do tetrafluoreto. Após a completa decomposição, o excesso de ácido fluorídrico é removido por evaporação por meio da adição de ácido sulfúrico ou ácido perclórico. A remoção completa é normalmente essencial para o sucesso de uma análise porque o íon fluoreto reage com vários cátions para formar complexos extraordinariamente estáveis que interferem na determinação dos cátions. Por exemplo, a precipitação do alumínio (como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) com amônia é incompleta se o fluoreto estiver presente, mesmo em pequenas quantidades. Frequentemente, a remoção dos últimos traços de fluoreto é tão difícil e demorada que as vantagens do uso do ácido fluorídrico acabam sendo desprezadas.

O ácido fluorídrico encontra emprego ocasional, em conjunto com outros ácidos, no ataque a aços que se dissolvem com dificuldade em outros solventes. Uma vez que o ácido fluorídrico é extremamente tóxico, a dissolução de amostras e a evaporação para remover o excesso de reagente *devem ser feitas sempre em uma capela de exaustão bem ventilada.* O ácido fluorídrico *provoca sérios danos e ferimentos dolorosos* quando entra em contato com a pele. Seus efeitos podem não se tornar evidentes até horas após a ocorrência da exposição. Se o ácido entrar em contato com a pele, a área afetada deve ser imediatamente lavada com grandes quantidades de água. O tratamento com uma solução diluída de íons cálcio, que precipita com o íon fluoreto, também pode ajudar.

36C DECOMPOSIÇÕES POR MICROONDAS

Nos dias atuais o emprego de fornos de microondas na decomposição tanto de amostras inorgânicas quanto orgânicas, proposto primeiramente na metade dos anos 1970, constitui um importante método de preparação de amostras.³ A digestão por microondas pode ser realizada tanto em frascos abertos quanto fechados, mas frascos fechados são mais populares porque podem ser alcançadas pressões e temperaturas mais altas.

Uma das maiores vantagens da decomposição por microondas, comparada com os métodos convencionais empregando chama ou placa de aquecimento (a despeito do uso de frascos fechados ou abertos) é a velocidade. Tipicamente, mesmo as decomposições por microondas de amostras difíceis podem ser realizadas em cinco a dez minutos. Ao contrário, os mesmos resultados requerem várias horas quando se emprega aquecimento em chama ou placa. A diferença se deve aos vários mecanismos pelos quais a energia é transferida para as moléculas da solução pelos dois métodos. No método convencional a transferência de calor ocorre por condução. Como os frascos utilizados em aquecimento por condução são, na verdade, condutores pobres, requer-se tempo para se aquecer e então transferir calor para a solução por meio de condução. Além disso, em decorrência da convecção o interior da solução, apenas uma pequena fração do líquido é mantida na temperatura do frasco e, portanto, no ponto de ebulição. Em contraste, a energia das microondas é transferida diretamente para todas as moléculas da solução quase simultaneamente sem o aquecimento do frasco. Dessa forma, a temperatura de ebulição é alcançada em toda a solução muito rapidamente.

³Para discussões mais detalhadas sobre preparo de amostras por microondas e instrumentação comercial, veja H. M. Kingston e S. J. Haswell. *Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications*. Washington, DC: American Chemical Society, 1997; B. E. Erickson. *Anal. Chem.*, V. 70, p. 467A-471A, 1998; R. C. Richter, D. Link e H. M. Kingston. *Anal. Chem.*, 73, 31A-37A, 2001.

Como observado anteriormente, uma vantagem associada ao uso de frascos fechados na decomposição por microondas está nas temperaturas mais altas que se desenvolvem como conseqüência do aumento da pressão. Mais que isso, como as perdas por evaporação são evitadas, quantidades significativamente menores de reagentes podem ser empregadas, reduzindo assim as interferências provocadas por contaminantes neles presentes. Uma vantagem adicional das decomposições desse tipo é que a perda de componentes voláteis de amostras é virtualmente eliminada. Finalmente, a decomposição por microondas em frascos fechados é fácil de ser automatizada, reduzindo dessa maneira o tempo requerido para que o operador prepare as amostras para análise.

36C-1 Frascos para Digestões sob Pressão Moderada

Frascos para digestão por microondas são construídos de materiais de baixa perda que são transparentes às microondas. Esses materiais também precisam ser termicamente estáveis e resistentes ao ataque químico pelos vários ácidos empregados na decomposição. O Teflon é o material quase ideal para muitos dos ácidos comumente empregados nas dissoluções. Ele é transparente às microondas, tem um ponto de fusão de cerca de 300 °C e não é atacado pela maioria dos ácidos comuns. O ácido fosfórico e sulfúrico, contudo, têm pontos de ebulição acima do Teflon, o que significa que é necessário ter cuidado no controle da temperatura durante as decomposições. Para esses ácidos, em lugar dos contêineres de Teflon são empregados frascos de quartzo ou borossilicato. Entretanto, os frascos de quartzo ou vidro apresentam a desvantagem de serem atacados pelo ácido fluorídrico, um reagente freqüentemente utilizado para decompor silicatos e ligas refratárias.

A Figura 36-1 é uma representação esquemática de um frasco de digestão disponível no mercado para uso em fornos de microondas. Ele consiste em um corpo de Teflon, uma tampa e uma válvula de segurança que foi desenvolvida para operar a 120 ± 10 psi. Sob essa pressão, a válvula de segurança se abre e então se fecha.

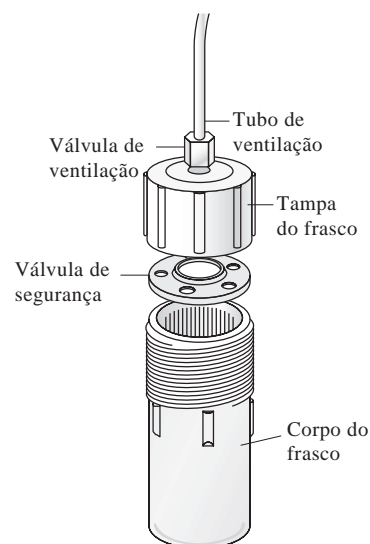


Figura 36-1 Um frasco para decomposição por microondas sob pressão moderada. (Cortesia de CEM Corp., Matthews, NC.)

36C-2 Frascos de Alta Pressão para Microondas

A Figura 36-2 exibe um esquema de uma bomba comercial para microondas projetada para operar a 80 atm, ou cerca de dez vezes a pressão que pode ser tolerada pelos frascos para pressões moderadas descritos na seção anterior. Para esse dispositivo a temperatura máxima recomendada é de 250 °C. O corpo de paredes espessas da bomba é construído com um material polimérico que é transparente às microondas. A decomposição é realizada em um frasco de Teflon encaixado no corpo da bomba. A bomba para microondas incorpora um anel de vedação de Teflon, localizado na tampa do revestimento que fica posicionada sobre sua estreita borda exterior e de sua tampa quando esta é colocada no lugar. Quando ocorre uma superpressurização, o anel de vedação se deforma e então o excesso de pressão comprime o disco de vedação, permitindo que os gases escapem.

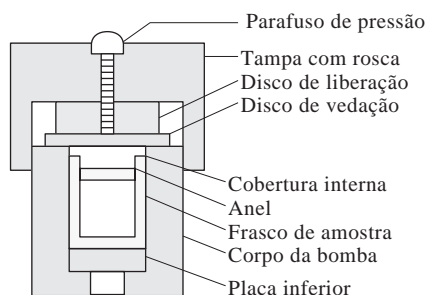


Figura 36-2 Bomba para digestão por microondas empregando alta pressão. (Cortesia de Parr Instrument Co., Moline, IL.)

A amostra fica comprometida quando isso acontece. A pressão interna na bomba pode ser estimada pela distância que o parafuso de pressão se desloca em relação à tampa. Essa bomba para microondas é particularmente útil na dissolução de materiais altamente refratários, que são decompostos de forma incompleta nos frascos de pressão moderada descritos anteriormente.

Quando ligas e metais são digeridos em frascos de alta pressão, existe um risco de explosão provocado pela produção de gás hidrogênio. Materiais poliméricos lineares comuns podem não ser capazes de atingir as temperaturas necessárias para decompor totalmente materiais orgânicos. Outra limitação é que a maioria dos frascos para alta pressão é limitada em relação à quantidade de amostra, que deve ser de menos de 1 g de material. Também é necessário esperar um tempo para o resfriamento e despressurização do sistema.

36C-3 Digestores à Pressão Atmosférica

As limitações dos sistemas de digestão por microondas em frascos fechados levaram ao desenvolvimento de unidades que funcionam sob pressão atmosférica, freqüentemente denominados sistemas de frascos abertos. Esses sistemas não têm um forno e, ao contrário, empregam uma cavidade de microondas focalizadas. Eles podem ser purgados com gases e podem ser equipados com tubos que permitem a inserção ou remoção de reagentes. Não existem preocupações relacionadas à formação de gases durante o processo de digestão, uma vez que o sistema opera sob pressão atmosférica. Existem até mesmo sistemas em fluxo disponíveis para dissolução em linha antes da introdução de amostras em chamas ou ICP para determinações espectroscópicas atômicas.

36C-4 Fornos de Microondas

A Figura 36-3 é um esquema de um forno de microondas projetado para aquecer simultaneamente 12 dos frascos sob pressão moderada descritos na Seção 36C-1. Os frascos são mantidos em um suporte que gira continuamente para que os frascos recebam aproximadamente a mesma energia.

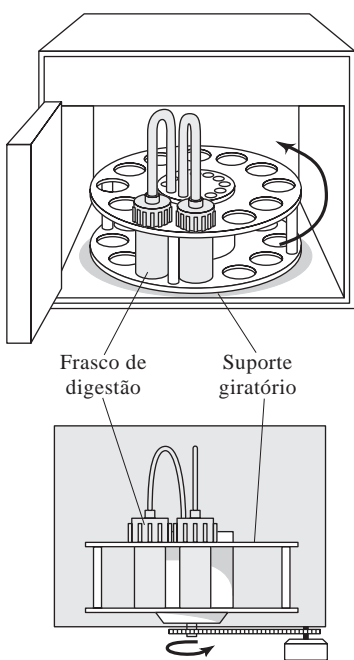


Figura 36-3 Um forno microondas projetado para utilizar 12 frascos do tipo mostrado na Figura 36-1. (Cortesia da CEM Corp., Matthews, NC.)

36C-5 Muflas de Microondas

Recentemente, foram desenvolvidas muflas de microondas para a realização de fusões e para a digestão a seco de amostras contendo grandes quantidades de matéria orgânica, antes da dissolução ácida. Essas muflas consistem em uma pequena câmara construída com carbeto de silício, que é recoberta por um sistema de isolamento de quartzo. Quando as microondas são dirigidas para essa câmara, temperaturas de 1.000 °C podem ser alcançadas em dois minutos. A vantagem desse tipo de mufla, em relação às convencionais, é a velocidade com a qual temperaturas elevadas são alcançadas. Em contraste, as muflas convencionais são geralmente operadas de forma contínua por causa do tempo necessário para levá-las à temperatura desejada. Além disso, com a mufla de microondas não ocorre queima de resistências que normalmente acontece com as muflas convencionais. Finalmente, o operador não fica exposto a altas temperaturas quando as amostras são introduzidas ou removidas da mufla. Uma desvantagem das muflas de microondas é o pequeno volume da cavidade de aquecimento, que acomoda apenas um único cadinho de tamanho normal.

36C-6 Aplicações das Decomposições por Microondas

Durante os últimos 25 anos, têm aparecido centenas de relatos na literatura relacionados ao emprego de decomposições realizadas em fornos

de microondas, com os reagentes descritos na Seção 36B. Essas aplicações podem ser enquadradas em duas categorias: (1) decomposições oxidativas de amostras orgânicas ou biológicas (digestão por via úmida) e (2) decomposição de materiais inorgânicos refratários encontrados na indústria. Em ambos os casos, essa nova técnica está substituindo os métodos convencionais mais antigos, em virtude de grandes ganhos econômicos resultantes da economia significativa de tempo. As digestões sob pressão atmosférica também têm se tornado popular nos últimos anos, e suas aplicações estão aumentando.

36D MÉTODOS DE COMBUSTÃO PARA A DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS ORGÂNICAS⁴

36D-1 Combustão em Chama Aberta (Mineralização a seco)

O método mais simples de se decompor uma amostra orgânica antes de se determinar os cátions nela contidos consiste em aquecer a amostra de um cadinho aberto até que todo o material carbonáceo tenha sido oxidado a dióxido de carbono. O aquecimento ao rubro é com frequência requerido para uma oxidação completa. A análise dos componentes não-voláteis é realizada após a dissolução do sólido residual. Infelizmente, existe sempre uma incerteza significativa sobre a extensão da recuperação dos elementos supostamente não-voláteis de uma amostra mineralizada a seco. Alguma perda provavelmente resulta do arraste de partículas finamente divididas pelas correntes convectivas existentes à volta do cadinho.

A **mineralização a seco** é o processo de oxidação de uma amostra orgânica com oxigênio ou ar a altas temperaturas, conservando os componentes inorgânicos para análise.

Além disso, os compostos metálicos voláteis podem ser perdidos durante a ignição. Por exemplo, o cobre, o ferro e o vanádio são significativamente volatilizados quando as amostras que contêm porfírina são mineralizadas.

Embora a mineralização a seco seja o método mais simples de decomposição de compostos orgânicos, ele é freqüentemente o menos confiável. Esse método não deve ser empregado a menos que testes tenham demonstrado sua aplicabilidade a um determinado tipo de amostra.

36D-2 Métodos de Combustão em Tubos

Diversos componentes elementares comuns e importantes de compostos orgânicos são convertidos a produtos gasosos à medida que uma amostra é pirolizada na presença de oxigênio. Pelo uso de dispositivos adequados, é possível aprisionar esses compostos voláteis quantitativamente, tornando-os assim disponíveis para a análise do elemento de interesse. O aquecimento é comumente realizado em um tubo de combustão de vidro ou quartzo, através do qual flui uma corrente de um gás carregador. A corrente transporta os produtos voláteis para as partes do equipamento onde eles são separados e retidos para serem medidos; o gás pode servir também de agente oxidante. Os elementos suscetíveis a esse tipo de tratamento são: o carbono, hidrogênio, nitrogênio, os halogênios, enxofre e oxigênio.

Analisadores automáticos de combustão em tubos estão atualmente disponíveis no mercado, tanto para a determinação de carbono, hidrogênio e nitrogênio quanto para carbono, hidrogênio e oxigênio, em uma única amostra.⁵ O sistema praticamente não requer atenção do operador, e a análise é finalizada em menos de 15 minutos. Em um analisador desse tipo, a amostra é submetida à combustão em um fluxo de hélio e oxigênio, passando por um catalisador que consiste em uma mistura de vanadato de prata e tungstato de prata. Os halogênios e o enxofre são removidos com uma mistura de sais de prata. Um cartucho com cobre aquecido, que fica localizado no final do sistema de combustão, é empregado na remoção de oxigênio e conversão de óxidos de nitrogênio a nitrogênio.

O gás de saída, que consiste em uma mistura de água, dióxido de carbono, nitrogênio e hélio, é coletado em um bulbo de vidro. A análise dessa mistura é realizada com três medidas de condutividade térmica

⁴Para um tratamento completo sobre esse tópico, veja T. S. Ma e R. C. Rittner. *Modern Organic Elemental Analysis*. Nova York, Marcel Dekker, 1979.

⁵Para uma descrição desses instrumentos, veja os Capítulos 2, 3 e 4 e a referência da nota de rodapé acima.

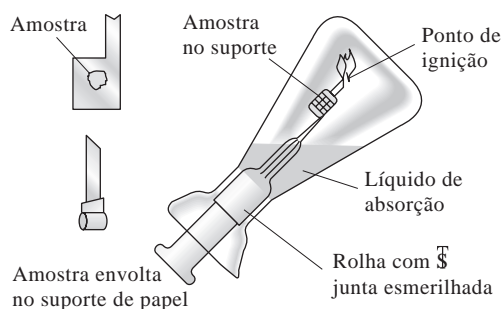


Figura 36-4 Sistema de combustão de Schöniger.
(Cortesia de Thomas Scientific, Swedesboro, NJ.)

(veja a Seção 31A-4). A primeira é feita na mistura intacta; a segunda, na mistura após a remoção de água feita pela passagem do gás por um agente secante; e a terceira é realizada na mistura após a remoção de dióxido de carbono por um sistema de absorção. A relação entre a condutividade térmica e a concentração é linear e a inclinação da curva para cada constituinte é estabelecida por calibração com um composto puro como a acetanilida.

36D-3 Combustão com Oxigênio em um Frasco Vedado

Um método relativamente direto de decomposição de muitas substâncias orgânicas envolve a combustão com oxigênio em um frasco vedado. Os produtos de reação são absorvidos em um solvente adequado antes de o frasco de reação ser aberto. Subseqüentemente eles são analisados por métodos comuns.

Um sistema extremamente simples para realizar tais oxidações foi sugerido por Schöniger (Figura 36-4).⁶ O sistema é composto por um frasco de paredes reforçadas de 300 a 1.000 mL de capacidade munido de uma rolha de vidro esmerilhado. Ligado à rolha há um pequeno cesto feito de malha de fios de platina que pode conter amostras de 2 a 200 mg. Se a substância a ser analisada for um sólido, ele fica embrulhado em um pedaço de papel-filtro virtualmente isento de cinzas, com formato semelhante ao mostrado na Figura 36-4. Amostras líquidas são pesadas em cápsulas de gelatina, que são embrulhadas de forma similar. A ponta do papel serve de ponto de ignição.

Um pequeno volume de uma solução absorvedora (normalmente carbonato de sódio) é colocado no frasco e o ar contido no interior do mesmo é substituído por oxigênio. A ponta do papel é acesa, a rolha é rapidamente colocada no frasco e este é invertido para prevenir o escape dos produtos de oxidação voláteis. Em geral, a reação ocorre rapidamente, sendo catalisada pela malha de platina que envolve a amostra. Durante a combustão, o frasco é blindado para minimizar danos provocados em caso de explosão.

Após o resfriamento, o frasco é agitado vigorosamente e desmontado, e as superfícies internas são cuidadosamente enxaguadas. Então, a análise é realizada na solução resultante. Esse procedimento tem sido aplicado em determinações de halogênios, enxofre, fósforo, flúor, arsênio, boro, carbono e vários metais presentes em compostos orgânicos.

36E DECOMPOSIÇÃO DE MATERIAIS INORGÂNICOS POR FUNDENTES

Várias substâncias comuns – notadamente silicatos, alguns óxidos minerais e algumas ligas de ferro – são atacadas vagarosamente, mesmo pelos métodos considerados anteriormente. Em tais casos, é indicado o emprego de um meio de fusão salino. Aqui, a amostra é misturada com sal de metal alcalino, chamado *fundente*, e então a combinação é levada à fusão para formar um produto solúvel em água, denominado *fundido*. Os fundentes decompõem a maioria das substâncias em decorrência de elevadas temperaturas

⁶W. Schöniger. *Mikrochim. Acta*, 1955, p. 123; 1956, p. 869. Veja também os artigos de revisão de A. M. G. MacDonald. In: *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*. C. N. Reilly. (Ed). Nova York: Interscience, V. 4, p. 75, 1965.

requeridas para seu emprego (300 °C a 1.000 °C) e em razão das concentrações elevadas dos reagentes que entram em contato com a amostra.

Quando possível, tentamos evitar o uso de fundentes em consequência de problemas de segurança e de várias desvantagens. Entre elas está a possível contaminação da amostra por impurezas presentes no fundente. Essa possibilidade é exacerbada pela quantidade relativamente grande de fundente (tipicamente pelo menos dez vezes a massa da amostra) necessária para se obter uma fusão bem-sucedida. Além disso, a solução aquosa que resulta quando o fundido é dissolvido tem uma elevada concentração de sais, o que pode causar dificuldades nas etapas subsequentes da análise. Adicionalmente, as elevadas temperaturas requeridas para uma fusão aumentam o risco de perdas por volatilização. Finalmente, o frasco no qual a fusão é realizada é quase inevitavelmente atacado em alguma extensão pelo fundente; novamente, o resultado é a contaminação da amostra.

◀ Embora sejam solventes muito eficientes, os fundentes introduzem elevadas concentrações de espécies iônicas nas soluções aquosas do material fundido.

Para uma amostra contendo apenas uma pequena fração de material que dissolve com dificuldade, uma prática comum consiste em utilizar primeiro um reagente líquido; então o resíduo não-decomposto é isolado por filtração e é fundido com uma quantidade relativamente menor do fundente. Após o resfriamento, o fundido é dissolvido e combinado com a porção principal da amostra.

36E-1 Realização da Fusão

A amostra, na forma de um pó bastante fino, é misturada intimamente com o fundente em um excesso de aproximadamente dez vezes. A mistura é normalmente realizada no cadinho em que a fusão será realizada. O tempo necessário para a fusão pode variar de uns poucos minutos a horas. A produção de um fundido límpido sinaliza a finalização da decomposição, embora essa condição nem sempre seja óbvia.

Quando a fusão está completa, deixa-se resfriar lentamente a massa; um pouco antes da solidificação, o cadinho é girado para distribuir o sólido ao redor de suas paredes para produzir um filme fino do fundido que seja fácil de ser removido.

36E-2 Tipos de Fundentes

Com algumas poucas exceções, os fundentes mais comuns empregados em análises são compostos de metais alcalinos. Carbonatos, hidróxidos, peróxidos e boratos de metais alcalinos são fundentes básicos empregados no ataque de materiais ácidos. Os fundentes ácidos são pirofosfatos, fluoretos ácidos e óxido de boro. Se um fundente oxidante é necessário, o peróxido de sódio pode ser utilizado. Como alternativa, pequenas quantidades de nitratos ou cloratos alcalinos podem ser misturadas ao carbonato de sódio.

As propriedades de fundentes comuns são resumidas na Tabela 36-1.

Carbonato de Sódio

Silicatos e outros materiais refratários podem ser decompostos pelo aquecimento entre 1.000 °C e 1.200 °C com carbonato de sódio. Geralmente esse tratamento converte os constituintes catiônicos da amostra em carbonatos ou óxidos solúveis em ácido; os constituintes não metálicos são convertidos a sais de sódio solúveis. Normalmente as fusões empregando carbonato são realizadas em cadinhos de platina.

Pirossulfato de Potássio

O pirossulfato de potássio é um fundente ácido poderoso particularmente útil no ataque de óxidos metálicos mais difíceis de serem tratados. Fusões com esse reagente são realizadas a cerca de 400 °C; nessa temperatura, ocorre a liberação lenta de trióxido de enxofre ácido:



O pirossulfato de potássio pode ser preparado por meio de aquecimento do hidrogenossulfato de potássio:

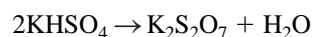


TABELA 36-1

Fundentes Comuns			
Fundente	Ponto de Fusão, °C	Tipo de Cadinho para Fusão	Tipo de Substância Decomposta
Na ₂ CO ₃	851	Pt	Silicatos e amostras contendo sílica, amostras contendo alumina, fosfatos e sulfatos pouco solúveis
Na ₂ CO ₃ + agente oxidante tal como KNO ₃ , KClO ₃ ou Na ₂ O ₂	—	Pt (não com Na ₂ O ₂), Ni	Amostras que requerem um ambiente oxidante; isto é, amostras contendo S, As, Sb, Cr etc.
LiBO ₂	849	Pt, Au, carbono vítreo	Fundentes básicos poderosos para a maioria dos minerais de silicatos, escórias e cerâmicas
NaOH ou KOH	318 380	Au, Ag, Ni	Fundentes básicos poderosos para silicatos, carbeto de silício e certos minerais (maior limitação é a pureza dos reagentes)
Na ₂ O ₂	Decompõe-se	Fe, Ni	Fundente básico oxidante poderoso para sulfetos; ligas de Fe, Ni, Cr, Mo, W, e Li insolúveis em ácido; ligas de platina; Cr, Sn, Zr; minerais
K ₂ S ₂ O ₇	300	Pt, porcelana	Fundente ácido para óxidos pouco solúveis e amostras contendo óxidos
B ₂ O ₃	577	Pt	Fundente ácido para silicatos e óxidos em que metais alcalinos devem ser determinados
CaCO ₃ + NH ₄ Cl	—	Ni	No aquecimento do fundente, uma mistura de CaO e CaCl ₂ é produzida; empregado para decompor silicatos para determinação de metais alcalinos

Metaborato de Lítio

Metaborato de lítio, LiBO₂, sozinho ou misturado com tetraborato de lítio, encontra uso considerável no ataque de silicatos refratários e minerais de alumina, especialmente para determinações empregando espectroscopia de absorção atômica (EAA), emissão por ICP e emissão e absorção de raios X.

Essas fusões são geralmente realizadas em cadinhos de grafite ou platina a cerca de 900 °C. O vidro resultante do resfriamento do fundido pode ser empregado diretamente em medidas de fluorescência de raios X. Ele também é prontamente solúvel em ácidos minerais. Após a dissolução do fundido, o óxido bórico é removido evaporando-se a solução até a secura com álcool metílico. O borato metílico, B(OCH₃)₃, é destilado no processo.

EXERCÍCIOS NA WEB

Direcione seu navegador para <http://www.thomsonlearning.com.br>. Acesse a página do livro e, no item **material suplementar para estudantes**, clique no item *Chapter Resources* e escolha *Web Works*. Localize a seção do *Chapter 36* e encontre os *links* para sistemas de digestão por microondas (*microwave digestion systems*). Procure informações sobre sistemas de digestão por microondas em frascos abertos *versus* sistemas em frascos fechados. Sumarize as vantagens e desvantagens dessas duas estratégias.

WWW
WWW
WWW

QUESTÕES E PROBLEMAS

- *36-1.** Explique a diferença entre digestão a seco e digestão por via úmida.
- 36-2.** O que é um fundente? Quando ele é empregado?
- *36-3.** Quais são os fundentes adequados para determinações de metais alcalinos em silicatos?
- 36-4.** Qual fundente é comumente utilizado na decomposição de certos óxidos refratários?
- *36-5.** Sob quais condições o emprego do ácido perclórico pode ser perigoso?
- 36-6.** Como compostos orgânicos são decompostos para a determinação de
- *(a)** halogênios?
 - (b)** enxofre?
 - *(c)** nitrogênio?
 - (d)** espécies contendo metais pesados?
- 36-7.** Apresente três vantagens principais da decomposição por microondas.
- 36-8.** Quais as maiores limitações das digestões por microondas em sistemas fechados de alta pressão?

APÊNDICE 1

A Literatura da Química Analítica

Tratados

Como usado aqui, o termo *tratado* significa uma apresentação completa de uma ou mais áreas abrangentes da química analítica.

FURMAN, N. H.; e WELCHER, F. J. (Eds.). *Standard Methods of Chemical Analysis*. 6. ed. Nova York: Van Nostrand, 1962-1966. (Em cinco partes; amplamente dedicado a aplicações específicas.)

KOLTHOFF, I. M.; ELVING, P. J., (Eds.). *Treatise on analytical Chemistry*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1961-1986. (Parte I, (14 volumes) – é dedicado à teoria. Parte II (17 volumes) – ocupa-se com métodos analíticos para compostos orgânicos e inorgânicos. Parte III (quatro volumes) – trata da química analítica industrial.)

MEYERS Robert A., (Ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications Theory and Instrumentation*. Nova York: Wiley, 2000. (Uma série de consulta com 15 volumes para todas as áreas de química analítica.)

ROSSITER, B. W.; BAETZOLD, R. C., (Eds.). *Physical Methods of Chemistry*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1986-1993. (Essa série consiste em 12 volumes dedicados a vários tipos de medidas físicas e químicas realizadas pelos químicos.)

WILSON, C. L. e WILSON D. W., (Eds.). *Comprehensive Analytical Chemistry*. Nova York: Elsevier, 1959-2003. (Em 2003, foram publicados 39 volumes desse trabalho.)

Métodos Oficiais de Análises

Essas publicações são frequentemente constituídas por um único volume e constituem uma fonte útil de métodos analíticos para a determinação de substâncias específicas em produtos comerciais. Os métodos têm sido desenvolvidos por várias sociedades científicas e servem como padrões tanto em arbitragens como em tribunais.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20. ed. CLESCERI L. S. et al., (Eds.) Nova York: Associação Americana de Saúde Pública, 1998.

Annual Book of ASTM Standard. Filadélfia: Sociedade Americana de Testes de Materiais. (Esse trabalho com 70 volumes é revisado anualmente e contém métodos não só para testes físicos, como também análises químicas. Os volumes 3.05 e 3.06, Analytical Chemistry for Metals, Ores and Related Materials são fontes particularmente úteis.)

WATSON C. A., *Official and Standardized Methods of Analysis*. 3. ed. Londres: Sociedade Real de Química, 1994.

Official Methods of Analysis, 17. ed.. Washington, DC: Association of Official Analytical Chemists, 2002. (Essa é uma fonte muito útil de métodos para análise de materiais tais como drogas, alimentos, pesticidas, materiais agrícolas, cosméticos, vitaminas e nutrientes.)

Revisões Seriadadas

As revisões listadas a seguir são revisões gerais no campo da Química Analítica. Além disso, há revisões seriadas específicas dedicadas a avanços em áreas tais como cromatografia, eletroquímica, espectrometria de massas, e muitas outras.

Analytical Chemistry, Fundamental Review. American Chemical Society. Washington, DC. (Essas revisões são publicadas em anos pares do *Analytical Chemistry* no fascículo do dia 15 de junho. Estão cobertos os desenvolvimentos mais significativos que ocorreram nos últimos dois anos em várias áreas da química analítica.)

Analytical Chemistry, Application Reviews. American Chemical Society. Washington, DC. (Essas revisões são publicadas nos anos ímpares do *Analytical Chemistry* no fascículo do dia 15 de junho. Estes artigos dedicam-se a trabalhos analíticos recentes em áreas específicas, tais como análise de águas, química clínica, produtos de petróleo e poluição do ar.)

Critical Reviews in Analytical Chemistry. Boca Raton, FL: CRC Press. (Essa publicação ocorre trimestralmente e provê artigos detalhados que cobrem os mais novos desenvolvimentos em análise de substâncias bioquímicas.)

Reviews in Analytical Chemistry. Tel-Aviv: Freund Publishing. (Um jornal dedicado a revisões na área.)

Compilações Tabulares

BARD A. J., et al. (Eds.). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Nova York: Marcel Dekker, 1985.

DEAN J. A., *Analytical Chemistry Handbook*. Nova York: McGraw-Hill, 1995.

MARTELL, A. E.; SMITH R. M., *Critical Stability Constants*. Nova York: Plenum Press, 1974-1989. (Seis volumes.)

Milazzo, et al. *Tables of Standard Electrode Potential*. Nova York: Wiley, 1978.

Livros-Textos de Analítica Avançada e Instrumental

BUTLER J. N., *Ionic Equilibrium: A mathematical Approach*. Reading, M.A: Addison-Wesley, 1964.

_____. *Ionic Equilibrium: Solubility and pH Calculations*. Nova York: Wiley, 1998.

CHRISTIAN, G. D.; O'Reilly, J. E. *Instrumental Analysis*. 2. ed. Boston: Allyn e Bacon, 1986.

GUENTHER, W. B. *Unified Equilibrium Calculations*. Nova York: Wiley, 1991.

LAITINEN H. A. e Harris W. E., *Chemical Analysis*. 2. ed. Nova York: McGraw-Hill, 1975.

SETTLE F. A., (Ed.), *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1977.

SKOOG D. A., et al., *Principles of Instrumental Analysis*. 5. ed. Filadélfia: Saunders College Publishing, 1998.

STROBEL, H.; HEINEMAN W. R., *Chemical Instrumentation: A Systematic Approach*. 3. ed. Boston: Addison-Wesley, 1989.

Monografias

Estão disponíveis centenas de monografias dedicadas a áreas especializadas da química analítica. Em geral, são escritas por especialistas e consistem em excelentes fontes de informação. Algumas monografias representativas em várias áreas são listadas a seguir.

Métodos Gravimétricos e Titulométricos

- ASHWORTH, M. R. F. *Titrimetric Organic Analysis*. Nova York: Interscience, 1965. (Dois volumes.)
- DELEVIE, R. *Aqueous Acid-Base Equilibria and Titrations*. Oxford: Oxford University Press, 1999.
- ERDEY, L. *Gravimetric Analysis*. Oxford: Pergamon, 1965.
- FRITZ J. S., *Acid-Base Titration in Nonaqueous Solvents*. Boston: Allyn e Bacon, 1973.
- HILLEBRAND, W. F. et al. *Applied Inorganic Analysis*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1953. (Reeditado em 1980.)
- KOLTHOFF, I. M., et al. *Volumetric Analysis*. Nova York: Interscience, 1942-1957. (Três volumes.)
- MA, T. S.; RITNER, R. C. *Modern Organic Elemental Analysis*. Nova York: Marcel Dekker, 1979.
- SAFARIK, L.; STRANSKY, Z. *Titrimetric Analysis in Organic Solvents*. Amsterdã: Elsevier, 1986.
- SERJEANT, E. P. *Potenciometry and Potentiometric Titrations*. Nova York: Wiley, 1984.
- WAGNER, W.; HULL, C. J. *Inorganic Titrimetric Analysis*. Nova York: Marcel Dekker, 1971.

Análise Orgânica

- SIGGIA, S.; HANNA, J. G. *Quantitative Organic Analysis via Functional Groups*. 4. ed. Nova York: Wiley, 1979.
- WEISS, F. T. *Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures*. Nova York: Wiley-Interscience, 1970.

Métodos Espectrométricos

- BOLTZ, D. F.; HOWELL, J. A. *Colorimetric Determination of Nonmetals*. 2. ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1978.
- BROEKAERT, Jose A. C. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Weinheim. Cambridge University Press: Wiley – VCH, 2002.
- HILL, S. J. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1999.
- INGLE, J. D.; CROUCH, S. R. *Spectrochemical Analysis*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1988.
- LAJUNEN, L. H. J. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1992.
- LAKOWIZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum Press, 1999.
- MONTASER, A.; Golightly, D. W. (Eds.), *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectroscopy*. 2. ed. Nova York: Wiley-VCH, 1992.
- MONTASER, A. (Ed.). *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Nova York: Wiley, 1998.
- SANDELL, E. B.; ONISHI, H. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*. 4. ed. Nova York: Wiley, 1978-1989. (Dois volumes.)
- SCHULMAN, S. G. (Ed.). *Molecular Luminescence Spectroscopy*. Nova York: Wiley, 1985. (Em duas partes.)
- SNELL, F. D. *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis*. Nova York: Wiley, 1978-1981. (Dois volumes.)

Métodos Eletroanalíticos

- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. 2. ed. Nova York: Wiley, 2001.
- KISSINGER, P. T.; HEINEMANN, W. R. (Eds.). *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1996.
- LINGANE, J. J. *Electroanalytical Chemistry*. 2. ed. Nova York: Interscience, 1954.
- SAWYER, D. T. et al. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1995.
- WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. Nova York: Wiley, 2000.

Separações Analíticas

- ANTON, K.; BERGER, C. (Eds.). *Supercritical Fluid Chromatography with Packed Columns, Techniques and Applications*. Nova York: Dekker, 1998.
- CAUDE, M.; THIEBAUT, D. (Eds.). *Practical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*. Amsterdã: Harwood, 2000.
- CAMILLERI, P. (Ed.). *Capillary Electrophoresis: Theory and Practice*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.
- FRIED, B.; SHERMA, J. *Thin Layer Chromatography*. 4. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1999.
- GIDDINGS, J. C. *Unified Separation Science*. Nova York: Wiley, 1991.
- KATZ, E. *Quantitative Analysis Using Chromatographic Techniques*. Nova York: Wiley, 1987.
- MCMMASTER, M.; MCMMASTER, C. *GC/MS: A Practical User's Guide*. Nova York: Wiley-VCH, 1998.
- MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. *Basic Gas Chromatography*. Nova York: Wiley, 1988.
- NIESSEN, W. M. A. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1999.
- SCHIMPF, et al. (Eds.). *Field-Flow Fractionation Handbook*. Nova York: Eiley, 2000.
- SCOTT, R. P. W. *Introduction to Analytical Gas Chromatography*. 2. ed. Nova York: Marcel Dekker, 1997.
- Liquid Chromatography for the Analyst*. Nova York: Marcel Dekker, 1995.
- SMITH, R. M. *Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 1988.
- SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 3. ed. Nova York: Wiley, 1996.
- WEINBERGER, R. *Practical Capillary Electrophoresis*. Nova York: Academic Press, 2000.

Miscelânea

- BATES, R. G. *Determination of pH: Theory and Practice*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1973.
- BOCK, R. *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 1979.
- CHRISTIAN, G. D.; CALLIS, J. B. *Trace Analysis*. Nova York: Wiley, 1986.
- DEVORE, J. L.; FARNUM, N. R. *Applied Statistic for Engineers and Scientists*. Belmont, CA: Duxbury Press at Brooks Cole Publishing Co., 1999.
- MOTTOLA, H. A. *Kinetic Aspects of Analytical Chemistry*. Nova York: Wiley, 1988.
- PEREZ-BENDITO, D.; SILVA, M. *Kinetic Methods in Analytical Chemistry*. Nova York: Halsted Press-Wiley, 1988.
- PERRIN, D. D. *Masking and Demasking Chemical Reactions*. Nova York: Wiley, 1970.
- RIEMAN, W.; WALTON, H. F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. Oxford: Pergamon, 1970.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. *Flow Injection Analysis*. 2. ed. Nova York: Wiley, 1988.
- WATSON, J. T. *Introduction to Mass Spectrometry*, 3. ed. Nova York: Lippincott-Raven, 1997.

Periódicos

Numerosos periódicos são dedicados à química analítica. São as principais fontes de informação no campo. Alguns dos melhores títulos conhecidos estão aqui listados. As partes em negrito dos títulos são as abreviaturas do Chemical Abstracts para os periódicos.

American Laboratory

Analyst, The

Analytical and Bioanalytical Chemistry

Analytical Biochemistry

Analytical Chemistry

Analytica Chimica Acta

Analytical Letters

Applied Spectroscopy

Clinical Chemistry

International Journal of Mass Spectrometry

Instrumentation Science and Technology

Journal of the American Society for Mass Spectrometry
Journal of the Association of Official Analytical Chemists
Journal of Chromatographic Science
Journal of Chromatography
Journal of Eletroanalytical Chemistry
Journal of Liquid Chromatography and Related Techniques
Journal of Microcolumn Separation
Microchemical Journal
Mikrochimica Acta
Separation Science
Spectrochimica Acta
Talanta

APÊNDICE 2

Constantes dos Produtos de Solubilidade a 25°C

Composto	Fórmula	K_{ps}	Notas
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	3×10^{-34}	
Carbonato de bário	$BaCO_3$	$5,0 \times 10^{-9}$	
Cromato de bário	$BaCrO_4$	$2,1 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de bário	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	3×10^{-4}	
Iodato de bário	$Ba(IO_3)_2$	$1,57 \times 10^{-9}$	
Oxalato de bário	BaC_2O_4	1×10^{-6}	
Sulfato de bário	$BaSO_4$	$1,1 \times 10^{-10}$	
Carbonato de cádmio	$CdCO_3$	$1,8 \times 10^{-14}$	
Hidróxido de cádmio	$Cd(OH)_2$	$4,5 \times 10^{-15}$	
Oxalato de cádmio	CdC_2O_4	9×10^{-8}	
Sulfeto de cádmio	CdS	1×10^{-27}	
Carbonato de cálcio	$CaCO_3$	$4,5 \times 10^{-9}$	Calcita
	$CaCO_3$	$6,0 \times 10^{-9}$	Aragonita
Fluoreto de cálcio	CaF_2	$3,9 \times 10^{-11}$	
Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	$6,5 \times 10^{-6}$	
Oxalato de cálcio	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	$1,7 \times 10^{-9}$	
Sulfato de cálcio	$CaSO_4$	$2,4 \times 10^{-5}$	
Carbonato de cobalto(II)	$CoCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de cobalto(II)	$Co(OH)_2$	$1,3 \times 10^{-15}$	
sulfeto de cobalto(II)	CoS	5×10^{-22}	α
	CoS	3×10^{-26}	β
Brometo de cobre(I)	$CuBr$	5×10^{-9}	
Cloreto de cobre(I)	$CuCl$	$1,9 \times 10^{-7}$	
Hidróxido de cobre(I)*	Cu_2O^*	2×10^{-15}	
Iodeto de cobre(I)	CuI	1×10^{-12}	
Tiocianato de cobre(I)	$CuSCN$	$4,0 \times 10^{-14}$	
Hidróxido de cobre(II)	$Cu(OH)_2$	$4,8 \times 10^{-20}$	
Sulfeto de cobre(II)	CuS	8×10^{-37}	
Carbonato de ferro(II)	$FeCO_3$	$2,1 \times 10^{-11}$	
Hidróxido de ferro(II)	$Fe(OH)_2$	$4,1 \times 10^{-15}$	
Sulfeto de ferro(II)	FeS	8×10^{-19}	
Hidróxido de ferro(III)	$Fe(OH)_3$	2×10^{-39}	
Iodato de lantânio	$La(IO_3)_3$	$1,0 \times 10^{-11}$	
Carbonato de chumbo	$PbCO_3$	$7,4 \times 10^{-14}$	
Cloreto de chumbo	$PbCl_2$	$1,7 \times 10^{-5}$	
Cromato de chumbo	$PbCrO_4$	3×10^{-13}	

Composto	Fórmula	K_{ps}	Notas
Hidróxido de chumbo	PbO^{\dagger}	8×10^{-16}	Amarelo
	PbO^{\ddagger}	5×10^{-16}	vermelho
Iodeto de chumbo	PbI_2	$7,9 \times 10^{-9}$	
Oxalato de chumbo	PbC_2O_4	$8,5 \times 10^{-9}$	$\mu = 0,05$
Sulfato de chumbo	$PbSO_4$	$1,6 \times 10^{-8}$	
Sulfeto de chumbo	PbS	3×10^{-28}	
Fosfato de magnésio e amônio	$MgNH_4PO_4$	3×10^{-13}	
Carbonato de magnésio	$MgCO_3$	$3,5 \times 10^{-8}$	
Hidróxido de magnésio	$Mg(OH)_2$	$7,1 \times 10^{-12}$	
Carbonato de manganês	$MnCO_3$	$5,0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de manganês	$Mn(OH)_2$	2×10^{-13}	
Sulfeto de manganês	MnS	3×10^{-11}	Rosa
	MnS	3×10^{-14}	Verde
Brometo de mercúrio(I)	Hg_2Br_2	$5,6 \times 10^{-23}$	
Carbonato de mercúrio(I)	Hg_2CO_3	$8,9 \times 10^{-17}$	
Cloreto de mercúrio(I)	Hg_2Cl_2	$1,2 \times 10^{-18}$	
Iodeto de mercúrio(I)	Hg_2I_2	$4,7 \times 10^{-29}$	
Tiocianato de mercúrio(I)	$Hg_2(SCN)_2$	$3,0 \times 10^{-20}$	
Hidróxido de mercúrio(II)	HgO^{\ddagger}	$3,6 \times 10^{-26}$	
Sulfeto de mercúrio(II)	HgS	2×10^{-53}	Preto
	HgS	5×10^{-54}	Vermelho
Carbonato de níquel	$NiCO_3$	$1,3 \times 10^{-7}$	
Hidróxido de níquel	$Ni(OH)_2$	6×10^{-16}	
Sulfeto de níquel	NiS	4×10^{-20}	α
	NiS	$1,3 \times 10^{-25}$	β
Arsenato de prata	Ag_3AsO_4	6×10^{-23}	
Brometo de prata	$AgBr$	$5,0 \times 10^{-13}$	
Carbonato de prata	Ag_2CO_3	$8,1 \times 10^{-12}$	
Cloreto de prata	$AgCl$	$1,82 \times 10^{-10}$	
Cromato de prata	Ag_2CrO_4	$1,2 \times 10^{-12}$	
Cianeto de prata	$AgCN$	$2,2 \times 10^{-16}$	
Iodato de prata	$AgIO_3$	$3,1 \times 10^{-8}$	
Iodeto de prata	AgI	$8,3 \times 10^{-17}$	
Oxalato de prata	$Ag_2C_2O_4$	$3,5 \times 10^{-11}$	
Sulfeto de prata	Ag_2S	8×10^{-51}	
Tiocianato de prata	$AgSCN$	$1,1 \times 10^{-12}$	
Carbonato de estrôncio	$SrCO_3$	$9,3 \times 10^{-10}$	
Oxalato de estrôncio	SrC_2O_4	5×10^{-8}	
Sulfato de estrôncio	$SrSO_4$	$3,2 \times 10^{-7}$	
Cloreto de tálio(I)	$TlCl$	$1,8 \times 10^{-4}$	
Sulfeto de tálio(I)	Tl_2S	6×10^{-22}	
Carbonato de zinco	$ZnCO_3$	$1,0 \times 10^{-10}$	
Hidróxido de zinco	$Zn(OH)_2$	$3,0 \times 10^{-16}$	Amorfo
Oxalato de zinco	ZnC_2O_4	8×10^{-9}	
Sulfeto de zinco	ZnS	2×10^{-25}	α
	ZnS	3×10^{-23}	β

A maioria desses dados foi retirada de A. E. Martell e R. M. Smith, *Critical Stability Constants*. v.3-6. Nova York: Plenum, 1976-1989. Na maioria dos casos, a força iônica era 0,0 e a temperatura 25 °C.

* $Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$

† $PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$

‡ $HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$

APÊNDICE 3

Constantes de Dissociação de Ácidos a 25°C

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido acético	CH ₃ COOH	$1,75 \times 10^{-5}$		
Íon amônio	NH ₄ ⁺	$5,70 \times 10^{-10}$		
Íon anilínio	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	$2,51 \times 10^{-5}$		
Ácido arsênico	H ₃ AsO ₄	$5,8 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,2 \times 10^{-12}$
Ácido arsenioso	H ₃ AsO ₃	$5,1 \times 10^{-10}$		
Ácido benzóico	C ₆ H ₅ COOH	$6,28 \times 10^{-5}$		
Ácido bórico	H ₃ BO ₃	$5,81 \times 10^{-10}$		
Ácido 1-Butanóico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	$1,52 \times 10^{-5}$		
Ácido carbônico	H ₂ CO ₃	$4,45 \times 10^{-7}$	$4,69 \times 10^{-11}$	
Ácido cloroacético	ClCH ₂ COOH	$1,36 \times 10^{-3}$		
Ácido cítrico	HOOC(OH)C(CH ₂ COOH) ₂	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,73 \times 10^{-5}$	$4,02 \times 10^{-7}$
Íon dimetil amônio	(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	$1,68 \times 10^{-11}$		
Íon etanol amônio	HOC ₂ H ₄ NH ₃ ⁺	$3,18 \times 10^{-10}$		
Íon etil amônio	C ₂ H ₅ NH ₃ ⁺	$2,31 \times 10^{-11}$		
Íon etileno diamônio	⁺ H ₃ NCH ₂ CH ₂ NH ₃ ⁺	$1,42 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-10}$	
Ácido fórmico	HCOOH	$1,80 \times 10^{-4}$		
Ácido fumárico	<i>trans</i> -HOOCCH:CHCOOH	$8,85 \times 10^{-4}$	$3,21 \times 10^{-5}$	
Ácido glicólico	HOCH ₂ COOH	$1,47 \times 10^{-4}$		
Íon hidrazina	H ₂ NNH ₃ ⁺	$1,05 \times 10^{-8}$		
Ácido hidrazóico	HN ₃	$2,2 \times 10^{-5}$		
Cianeto de hidrogênio	HCN	$6,2 \times 10^{-10}$		
Fluoreto de hidrogênio	HF	$6,8 \times 10^{-4}$		
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	$2,2 \times 10^{-12}$		
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	$9,6 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-14}$	
Íon hidroxil amônio	HONH ₃ ⁺	$1,10 \times 10^{-6}$		
Ácido hipocloroso	HOCl	$3,0 \times 10^{-8}$		
Ácido Iódico	HIO ₃	$1,7 \times 10^{-1}$		
Ácido láctico	CH ₃ CHOHCOOH	$1,38 \times 10^{-4}$		
Ácido maleico	<i>cis</i> -HOOCCH:CHCOOH	$1,3 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-7}$	
Ácido málico	HOOCCHOHCH ₂ COOH	$3,48 \times 10^{-4}$	$8,00 \times 10^{-6}$	
Ácido malônico	HOOCCH ₂ COOH	$1,42 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-6}$	
Ácido mandélico	C ₆ H ₅ CHOHCOOH	$4,0 \times 10^{-4}$		
Íon metil amônio	CH ₃ NH ₃ ⁺	$2,3 \times 10^{-11}$		
Ácido nitroso	HNO ₂	$7,1 \times 10^{-4}$		
Ácido oxálico	HOOC ₂ COOH	$5,60 \times 10^{-2}$	$5,42 \times 10^{-5}$	

Ácido	Fórmula	K_1	K_2	K_3
Ácido periódico	H_5IO_6	2×10^{-2}	5×10^{-9}	
Fenol	C_6H_5OH	$1,00 \times 10^{-10}$		
Ácido fosfórico	H_3PO_4	$7,11 \times 10^{-3}$	$6,32 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-13}$
Ácido fosforoso	H_3PO_3	3×10^{-2}	$1,62 \times 10^{-7}$	
Ácido <i>o</i> -ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$	$1,12 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{-6}$	
Ácido pícrico	$(NO_2)_3C_6H_2OH$	$4,3 \times 10^{-1}$		
Íon piperidínio	$C_5H_{11}NH^+$	$7,50 \times 10^{-12}$		
Ácido propanóico	CH_3CH_2COOH	$1,34 \times 10^{-5}$		
Íon piridínio	$C_5H_5NH^+$	$5,90 \times 10^{-6}$		
Ácido pirúvico	$CH_3COCOOH$	$3,2 \times 10^{-3}$		
Ácido salicílico	$C_6H_4(OH)COOH$	$1,06 \times 10^{-3}$		
Ácido sulfâmico	H_2NSO_3H	$1,03 \times 10^{-1}$		
Ácido succínico	$HOOCCH_2CH_2COOH$	$6,21 \times 10^{-5}$	$2,31 \times 10^{-6}$	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Forte	$1,02 \times 10^{-2}$	
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	$1,23 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-8}$	
Ácido tartárico	$HOOC(CHOH)_2COOH$	$9,20 \times 10^{-4}$	$4,31 \times 10^{-5}$	
Ácido tiociânico	$HSCN$	0,13		
Ácido tiosulfúrico	$H_2S_2O_3$	0,3	$2,5 \times 10^{-2}$	
Ácido tricloroacético	Cl_3CCOOH	3		
Íon trimetil amônio	$(CH_3)_3NH^+$	$1,58 \times 10^{-10}$		

A maioria dos dados é para força iônica igual a zero. (De A. E. Martell e R. M. Smith. *Critical Stability Constants*. v. 1-6. Nova York: Plenum Press, 1974-1989.)

APÊNDICE 4

Constantes de Formação a 25 °C

Ligante	Cátion	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	Força iônica
Acetato (CH ₃ COO ⁻)	Ag ⁺	0,73	-0,9			0,0
	Ca ²⁺	1,18				0,0
	Cd ²⁺	1,93	1,22			0,0
	Cu ²⁺	2,21	1,42			0,0
	Fe ³⁺	3,38*	3,1*	1,8*		0,1
	Hg ²⁺	log $K_1K_2 = 8,45$				0,0
	Mg ²⁺	1,27				0,0
	Pb ²⁺	2,68	1,40			0,0
	Amônia (NH ₃)	Ag ⁺	3,31	3,91		
Cd ²⁺		2,55	2,01	1,34	0,84	0,0
Co ²⁺		1,99*	1,51	0,93	0,64	0,0
		log $K_5 = 0,06$		log $K_6 = -0,74$		0,0
Cu ²⁺		4,04	3,43	2,80	1,48	0,0
Hg ²⁺		8,8	8,6	1,0	0,7	0,5
Ni ²⁺		2,72	2,17	1,66	1,12	0,0
		log $K_5 = 0,67$		log $K_6 = -0,03$		0,0
Zn ²⁺		2,21	2,29	2,36	2,03	0,0
Brometo (Br ⁻)		Ag ⁺	Ag ⁺ + 2Br ⁻ ⇌ AgBr ₂ ⁻		log $K_1K_2 = 7,5$	
	Hg ²⁺	9,00	8,1	2,3	1,6	0,5
	Pb ²⁺	1,77				0,0
Cloreto (Cl ⁻)	Ag ⁺	Ag ⁺ + 2Cl ⁻ ⇌ AgCl ₂ ⁻		log $K_1K_2 = 5,25$		0,0
		AgCl ₂ ⁻ + Cl ⁻ ⇌ AgCl ₃ ²⁻		log $K_3 = 0,37$		0,0
	Cu ⁺	Cu ⁺ + 2Cl ⁻ ⇌ CuCl ₂ ⁻		log = 5,5*		0,0
	Fe ³⁺	1,48	0,65			0,0
	Hg ²⁺	7,30	6,70	1,0	0,6	0,0
	Pb ²⁺	Pb ²⁺ + 3Cl ⁻ ⇌ PbCl ₃ ⁻		log $K_1K_2K_3 = 1,8$		0,0
	Sn ²⁺	1,51	0,74	-0,3	-0,5	0,0
	Cianeto (CN ⁻)	Ag ⁺	Ag ⁺ + 2CN ⁻ ⇌ Ag(CN) ₂ ⁻		log $K_1K_2 = 20,48$	
Cd ²⁺		6,01	5,11	4,53	2,27	0,0
Hg ²⁺		17,00	15,75	3,56	2,66	0,0
Ni ²⁺		Ni ²⁺ + 4CN ⁻ ⇌ Ni(CN) ₄ ²⁻		log $K_1K_2K_3K_4 = 30,22$		0,0
Zn ²⁺		log $K_1K_2 = 11,07$		4,98		3,57
EDTA	Ver tabela 17-3, pág 464					
Fluoreto (F ⁻)	Al ³⁺	7,0	5,6	4,1	2,4	0,0
	Fe ³⁺	5,18	3,89	3,03		0,0

Ligante	Cátion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log K_4$	Força iônica
Hidróxido (OH ⁻)	Al ³⁺	$\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$		$\log K_1 K_2 K_3 K_4 = 33,4$	0,0	
	Cd ²⁺	3,9	3,8			0,0
	Cu ²⁺	6,5				0,0
	Fe ²⁺	4,6				0,0
	Fe ³⁺	11,81	11,5			0,0
	Hg ²⁺	10,60	11,2			0,0
	Ni ²⁺	4,1	4,9	3		0,0
	Pb ²⁺	6,4	$\text{Pb}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_3^-$		$\log K_1 K_2 K_3 = 13,9$	0,0
Zn ²⁺	5,0	$\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$		$\log K_1 K_2 K_3 K_4 = 15,5$	0,0	
Iodeto (I ⁻)	Cd ²⁺	2,28	1,64	1,0	1,0	0,0
	Cu ⁺		$\text{Cu}^+ + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{CuI}_2^-$		$\log K_1 K_2 = 8,9$	0,0
	Hg ²⁺	12,87	10,95	3,8	2,2	0,5
	Pb ²⁺		$\text{Pb}^{2+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_3^-$		$\log K_1 K_2 K_3 = 3,9$	0,0
Oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻)	Al ³⁺	5,97	4,96	5,04		0,1
	Ca ²⁺	3,19				0,0
	Cd ²⁺	2,73	1,4	1,0		1,0
	Fe ³⁺	7,58	6,23	4,8		1,0
	Mg ²⁺	3,42(18°C)				
	Pb ²⁺	4,20	2,11			1,0
Sulfato (SO ₄ ²⁻)	Al ³⁺	3,89				0,0
	Ca ²⁺	2,13				0,0
	Cu ²⁺	2,34				0,0
	Fe ³⁺	4,04	1,34			0,0
	Mg ²⁺	2,23				0,0
	Pb ²⁺	4,20	2,11			1,0
Tiocianato (SCN ⁻)	Cd ²⁺	1,89	0,89	0,1		0,0
	Cu ⁺	$\text{Cu}^+ + 3\text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{SCN})_3^-$		$\log K_1 K_2 K_3 = 11,60$		0,0
	Fe ³⁺	3,02	0,62*			0,0
	Hg ²⁺	$\log K_1 K_2 = 17,26$		2,7	1,8	0,0
	Ni ²⁺	1,76				0,0
Tiosulfato (S ₂ O ₃ ²⁻)	Ag ⁺	8,82*	4,7	0,7		0,0
	Cu ²⁺	$\log K_1 K_2 = 6,3$				0,0
	Hg ²⁺	$\log K_1 K_2 = 29,23$		1,4		0,0

(De A. E. Martell e R. M. Smith. *Critical Stability Constants*. v. 3-6. Nova York: Plenum Press, 1974-1989.)

*20°C.

APÊNDICE 5

Potenciais de eletrodo padrão e formais

Meia-reação	E^0, V^*	Potencial formal, V^\dagger
Alumínio		
$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1,662	
Antimônio		
$Sb_2O_3(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$	+0,581	
Arsênico		
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$	+0,559	0,577 em HCl, HClO ₄ 1 mol L ⁻¹
Bário		
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$	-2,906	
Bismuto		
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$	+0,320	
$BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$	+0,16	
Bromo		
$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,065	1,05 em HCl ₄ mol L ⁻¹
$Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,087‡	
$BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Br_2(l) + 3H_2O$	+1,52	
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$	+1,44	
Cádmio		
$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0,403	
Cálcio		
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$	-2,866	
Carbono		
$C_6H_4O_2$ (quinona) + $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$	+0,699	0,696 em 1 mol L ⁻¹ HCl, HClO ₄ , H ₂ SO ₄
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,49	
Cério		
$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$		+1,70 em HClO ₄ ; +1,61 em 1 mol L ⁻¹ HNO ₃ ; 1,44 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Cloro		
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,359	
$HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + H_2O$	+1,63	
$ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	+1,47	
Cromo		
$Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,408	
$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$	-0,744	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	
Cobalto		
$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$	-0,277	
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1,808	

Meia-reação	E^0, V^*	Potencial formal, V^\dagger
Cobre		
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,337	
$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,153	
$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0,521	
$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$	+0,86	
$CuI(s) + e^- \rightleftharpoons Cu(s) + I^-$	-0,185	
Flúor		
$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF(aq)$	+3,06	
Hidrogênio		
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$	0,000	-0,005 em HCl, HClO ₄ 1 mol L ⁻¹
Iodo		
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,5355	
$I_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+0,615‡	
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	+0,536	
$ICl_2^- + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 2Cl^-$	+1,056	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(s) + 3H_2O$	+1,196	
$IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2(aq) + 3H_2O$	+1,178‡	
$IO_3^- + 2Cl^- + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	+1,24	
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	+1,601	
Ferro		
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0,440	
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,771	0,700 em 1 mol L ⁻¹ HCl; 0,732 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄ ; 0,68 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36	0,71 em 1 mol L ⁻¹ HCl; 0,72 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄ , H ₂ SO ₄
Chumbo		
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0,126	-0,14 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄ ; -0,29 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
$PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455	
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$	-0,350	
Lítio		
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$	-3,045	
Magnésio		
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2,363	
Manganês		
$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$	-1,180	
$Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$		1,51 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
$MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$	+1,695	
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0,564	
Mercúrio		
$Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$	+0,788	0,274 em 1 mol L ⁻¹ de HCl; 0,776 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄ ; 0,674 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0,920	0,907 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄
$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$	+0,854	
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$	+0,268	0,244 em satur, KCl; 0,282 em 1 mol L ⁻¹ KCl; 0,334 em 0,1 mol L ⁻¹ KCL
$Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$	+0,615	
Níquel		
$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0,250	
Nitrogênio		
$N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$	-0,23	
$HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$	+1,00	
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0,94	0,92 em 1 mol L ⁻¹ HNO ₃
Oxigênio		
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1,776	

(continua)

Meia-reação	E^0 , V*	Potencial formal, V†
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	+0,88	
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229	
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682	
$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	+2,07	
Paládio		
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s})$	+0,987	
Platina		
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-$	+0,73	
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+0,68	
Potássio		
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s})$	-2,925	
Selênio		
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,740	
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1,15	
Prata		
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$	+0,799	0,228 em 1 mol L ⁻¹ HCl; 0,792 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄ ; 0,77 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$	+0,073	
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$	+0,222	0,228 em 1 mol L ⁻¹ de KCl
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{CN}^-$	-0,31	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}$	+0,446	
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-$	-0,151	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,017	
Sódio		
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}(\text{s})$	-2,714	
Enxofre		
$\text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	+0,141	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,450	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08	
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2,01	
Tálio		
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{s})$	-0,336	-0,551 em 1 mol L ⁻¹ HCl; -0,33 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄ , H ₂ SO ₄
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+1,25	0,77 em 1 mol L ⁻¹ HCl
Estanho		
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0,136	-0,16 em 1 mol L ⁻¹ HClO ₄
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,154	0,14 in 1 M HCl
Titânio		
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0,369	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,099	0,04 em 1 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Urânio		
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,334	
Vanádio		
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255	
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,359	
$\text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,00	1,02 em 1 mol L ⁻¹ HCl, HClO ₄
Zinco		
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,763	

*G. Milazzo, S. Caroli e V. K. Sharma. *Tables of Standard Electrode Potentials*. Londres: Wiley, 1978.

†E. H. Swift e E. A. Butler. *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria*. Nova York: Freeman, 1972.

‡Esses potenciais são hipotéticos porque correspondem a soluções que são em Br₂ ou I₂ 1,00 mol L⁻¹. As solubilidades desses dois compostos a 25 °C são 0,18 mol L⁻¹ e 0,0020 mol L⁻¹, respectivamente. Em soluções saturadas contendo um excesso de Br₂(l) ou I₂(s), o potencial padrão para as meias-reações Br₂(l) + 2e⁻ ⇌ 2Br⁻ ou I₂(s) + 2e⁻ ⇌ 2I⁻ deveria ser usado. Ao contrário, nas concentrações de Br₂ e I₂ menores que a saturação, esses potenciais de eletrodos padrão hipotéticos deveriam ser empregados.

APÊNDICE 6

Uso de Números Exponenciais e Logaritmos

Freqüentemente os cientistas acham necessário (ou conveniente) usar a notação exponencial para expressar dados numéricos. Segue uma breve revisão dessa notação.

Notação Exponencial

O expoente é utilizado para descrever o processo de multiplicação ou divisão repetido. Por exemplo, 3^5 significa

$$3 \times 3 \times 3 \times 3 \times 3 = 3^5 = 243$$

O potencial 5 é o expoente do número (ou base) 3; assim, 3 elevado à potência 5 é igual a 243.

O expoente negativo representa divisões repetidas. Por exemplo, 3^{-5} significa

$$\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \times \frac{1}{3} = \frac{1}{3^5} = 3^{-5} = 0,00412$$

Note que, ao alterar o sinal do expoente, produz-se o *recíproco* do número, que é,

$$3^{-5} = \frac{1}{3^5} = \frac{1}{243} = 0,00412$$

É importante observar que um número elevado à potência 1, é o próprio número, e qualquer número elevado à potência zero tem um valor igual a 1. Por exemplo,

$$\begin{aligned}4^1 &= 4 \\4^0 &= 1 \\67^0 &= 1\end{aligned}$$

Expoentes Fracionários

Um expoente fracionário simboliza o processo de extração da raiz de um número. A raiz quinta de 243 é 3; esse processo é expresso exponencialmente como

$$(243)^{1/5} = 3$$

Outros exemplos

$$\begin{aligned}25^{1/2} &= 5 \\25^{-1/2} &= \frac{1}{25^{1/2}} = \frac{1}{5}\end{aligned}$$

Combinação de Números Exponenciais em Multiplicações e Divisões

A multiplicação e a divisão de números exponenciais de mesma base são efetuadas pela adição e subtração dos expoentes. Por exemplo,

$$3^3 \times 3^2 = (3 \times 3 \times 3)(3 \times 3) = 3^{(3+2)} = 3^5 = 243$$

$$3^4 \times 3^{-2} \times 3^0 = (3 \times 3 \times 3 \times 3) \left(\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \right) \times 1 = 3^{(4-2+0)} = 3^2 = 9$$

$$\frac{5^4}{5^2} = \frac{5 \times 5 \times 5 \times 5}{5 \times 5} = 5^{(4-2)} = 5^2 = 25$$

$$\frac{2^3}{2^{-1}} = \frac{(2 \times 2 \times 2)}{1/2} = 2^4 = 16$$

Observe que na última equação o expoente é dado pela relação

$$3 - (-1) = 3 + 1 = 4$$

Extração da Raiz de um Número Exponencial

Para obter a raiz de um número exponencial, o expoente é dividido pela raiz desejada. Assim,

$$(5^4)^{1/2} = (5 \times 5 \times 5 \times 5)^{1/2} = 5^{(4/2)} = 5^2 = 25$$

$$(10^{-8})^{1/4} = 10^{(-8/4)} = 10^{-2}$$

$$(10^9)^{1/2} = 10^{(9/2)} = 10^{4.5}$$

O Uso de Expoentes em Notação Científica

Os cientistas e os engenheiros são freqüentemente obrigados a usar números muito grandes ou muito pequenos para os quais o emprego da notação decimal ordinária é difícil ou impossível. Por exemplo, para expressar o número de Avogadro em notação decimal, seriam necessários 21 zeros após o número 602. Em notação científica o número é escrito como uma multiplicação de dois números, um em notação decimal e o outro expresso como uma potência de 10. Dessa forma, o número de Avogadro é escrito como $6,02 \times 10^{23}$. Outros exemplos são

$$4,32 \times 10^3 = 4,32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4,32 \times 10^{-3} = 4,32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0,00432$$

$$0,002002 = 2,002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2,002 \times 10^{-3}$$

$$375 = 3,75 \times 10 \times 10 = 3,75 \times 10^2$$

Deve-se observar que a notação científica para um número pode ser expressa em qualquer das várias formas equivalentes. Assim,

$$4,32 \times 10^3 = 43,2 \times 10^2 = 432 \times 10^1 = 0,432 \times 10^4 = 0,0432 \times 10^5$$

O número no expoente é igual ao número de casas decimais que devem ser deslocadas para converter o número da notação científica para a notação puramente decimal. O deslocamento é para a direita se o expoente for positivo e para a esquerda se o expoente for negativo. O processo é inverso quando o número decimal for convertido para notação científica.

Operações Aritméticas com Notação Científica

O uso da notação científica é útil para prevenir erros decimais em cálculos aritméticos. Seguem alguns exemplos.

Multiplicação

Aqui, as partes decimais dos números são multiplicadas e os expoentes, somados; assim,

$$\begin{aligned} 420,000 \times 0,0300 &= (4,20 \times 10^5)(3,00 \times 10^{-2}) \\ &= 12,60 \times 10^3 = 1,26 \times 10^4 \\ 0,0060 \times 0,000020 &= 6,0 \times 10^{-3} \times 2,0 \times 10^{-5} \\ &= 12 \times 10^{-8} = 1,2 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

Divisão

Aqui, as partes decimais dos números são divididas; o expoente no denominador é subtraído daquele do numerador. Por exemplo,

$$\frac{0,015}{5000} = \frac{15 \times 10^{-3}}{5,0 \times 10^3} 3,0 \times 10^{-6}$$

Adição e Subtração

Adição ou subtração na notação científica requer que todos os números sejam expressos em uma potência de 10 comum. As partes decimais então são somadas ou subtraídas apropriadamente. Assim,

$$\begin{aligned} 2,00 \times 10^{-11} + 4,00 \times 10^{-12} - 3,00 \times 10^{-10} \\ &= 2,00 \times 10^{-11} + 0,400 \times 10^{-11} - 30,0 \times 10^{-11} \\ &= -2,76 \times 10^{-10} = -27,6 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Elevando à Potência um Número Escrito em Notação Exponencial

Aqui, cada parte do número é elevada à potência separadamente. Por exemplo,

$$\begin{aligned} (2 \times 10^{-3})^4 &= (2,0)^4 \times (10^{-3})^4 = 16 \times 10^{-(3 \times 4)} \\ &= 16 \times 10^{-12} = 1,6 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

Extração da Raiz de um Número Escrito em Notação Exponencial

Aqui, o número é escrito de modo que o expoente de 10 seja igualmente divisível pela raiz. Portanto,

$$\begin{aligned} (4,0 \times 10^{-5})^{1/3} &= \sqrt[3]{40 \times 10^{-6}} = \sqrt[3]{40} \times \sqrt[3]{10^{-6}} \\ &= 3,4 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Logaritmos

FALTA TRADUÇÃO

Nesta discussão, assumiremos que você dispõe de uma calculadora eletrônica para obter logaritmos e antilogaritmos dos números (A tecla para a função antilogarítmica na maioria das calculadoras é designada por 10^x .) É desejável, entretanto, entender o que é logaritmo, bem como suas propriedades. A discussão que se segue fornece essas informações.

A logarithm (or log) of a number is the power to which some base number (usually 10) must be raised in order to give the desired number. Thus, a logarithm is an exponent of the base 10. From the discussion in the previous paragraphs about exponential numbers, we can draw the following conclusions with respect to logs:

1. O logaritmo de um produto é a soma dos logaritmos dos números individuais no produto.

$$\log (100 \times 1000) = \log 10^2 + \log 10^3 = 2 + 3 = 5$$

2. O logaritmo de um quociente é a diferença entre os logaritmos dos números individuais.

$$\log (100/1000) = \log 10^2 - \log 10^3 = 2 - 3 = -1$$

3. O logaritmo de um número elevado a alguma potência é o logaritmo do número multiplicado por esta potência.

$$\log (1000)^2 = 2 \times \log 10^3 = 2 \times 3 = 6$$

$$\log (0.01)^6 = 6 \times \log 10^{-2} = 6 \times (-2) = -12$$

4. O logaritmo da raiz de um número é o logaritmo deste número dividido pela raiz.

$$\log (1000)^{1/3} = \frac{1}{3} \times \log 10^3 = \frac{1}{3} \times 3 = 1$$

Os exemplos seguintes ilustram essas afirmações:

$$\begin{aligned} \log 40 \times 10^{20} &= \log 4,0 \times 10^{21} = \log 4,0 + \log 10^{21} \\ &= 0,60 + 21 = 21,60 \end{aligned}$$

$$\log 2,0 \times 10^{-6} = \log 2,0 + \log 10^{-6} = 0,30 + (-6) = -5,70$$

Para algumas aplicações é útil dispensar o passo da subtração mostrado no último exemplo e escrever o log como um número inteiro *negativo* e um número decimal *positivo*, isto é,

$$\log 2,0 \times 10^{-6} = \log 2,0 + \log 10^{-6} = \bar{6},30$$

Os últimos exemplos demonstram que o logaritmo de um número é a soma de duas partes, uma *característica* localizada à esquerda do ponto decimal e uma *mantissa* à direita. A característica é o logaritmo de 10 elevado a uma potência e indica a localização do ponto decimal no número original quando o número é expresso em notação decimal. A mantissa é o logaritmo de um número na faixa entre 0,00 e 9,99... Note que a mantissa *sempre é positiva*. Como consequência, a característica no último exemplo é -6 e a mantissa é $+0,30$.

APÊNDICE 7

Cálculos Volumétricos Usando Normalidade e Peso Equivalente¹

A *normalidade* de uma solução expressa o número de equivalentes de soluto contidos em 1 L de solução ou o número de miliequivalentes em 1 mL. O equivalente e o miliequivalente, assim como o mol e o mitemol, são unidades empregadas para descrever a quantidade de espécies químicas. Mas os dois primeiros, entretanto, são definidos de modo que possamos afirmar que, no ponto de equivalência de *qualquer*, titulação.

$$n^{\circ} \text{ meq. analito presente} = n^{\circ} \text{ meq reagente padrão adicionado} \quad (\text{A7-1})$$

ou

$$n^{\circ} \text{ eq. analito presente} = n^{\circ} \text{ eq reagente padrão adicionado} \quad (\text{A7-2})$$

Como consequência, proporções estequiométricas tais como as descritas na Seção 13C-3 (página 343) não necessitam ser derivadas a cada cálculo volumétrico realizado. Em vez disso, a estequiometria é levada em consideração na definição de equivalente ou miliequivalente.

7A-1 A Definição de Equivalente e Miliequivalente

Ao contrário do mol, a quantidade de substância contida em um equivalente pode variar de reação para reação. Conseqüentemente, o peso de um equivalente de um composto não pode ser computado *sem referência à reação química*, na qual o composto está, direta ou indiretamente, participando. Similarmente, a normalidade de uma solução não pode ser especificada *sem o conhecimento de como a solução será usada*.

Pesos Equivalentes em Reações de Neutralização

O peso equivalente de uma substância participante de uma reação de neutralização é a quantidade de substância (molécula, íon, ou par de íons tal como NaOH) que reagem com ou fornece 1 mol de íons hidrogênio naquela reação.² Um miliequivalente é simplesmente 1/1.000 de um equivalente.

A relação entre peso equivalente (eq) e a massa molar (\mathcal{M}) é direta para ácidos ou bases fortes e para outros ácidos e bases que contêm um único íon hidrogênio ou hidroxila reativos. Por exemplo, o peso equivalente do hidróxido de potássio, ácido clorídrico e ácido acético são iguais à suas massas molares porque cada um tem um único íon hidrogênio ou íon hidroxila reativos. O hidróxi-

◀ Uma vez mais nos encontramos usando o termo *peso* quando na realidade queremos dizer *massa*. O termo *peso equivalente* está tão firmemente arraigado na literatura e vocabulário do químico que o mantivemos.

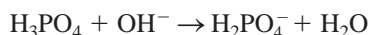
¹NRT: Em português utiliza-se também o termo equivalente grama.

²Uma definição alternativa, proposta pela IUPAC, é a seguinte: um equivalente é “aquela quantidade de substância, que em uma reação específica libera ou substitui a quantidade de hidrogênio que está combinado com 3 g de carbono-12 no metano $^{12}\text{CH}_4$ ” ver no *Boletim Informativo* n. 36, IUPAC, ago., 1974). Essa definição se aplica a ácidos. Para outros tipos de reações e reagentes, a quantidade de hidrogênio referida pode ser substituída pela quantidade de íons hidróxidos, elétrons ou cátions. A reação para a qual a definição é aplicada deve ser especificada.

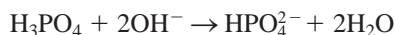
do de bário, que possui dois íons hidróxidos idênticos, reage com dois íons hidrogênio em qualquer reação ácido/base, e assim seu peso equivalente é a metade de sua massa molar:

$$\text{Eq Ba(OH)}_2 = \frac{\mathcal{M}_{\text{Ba(OH)}_2}}{2}$$

A situação torna-se mais complexa para ácidos e bases que contêm dois ou mais hidrogênios reativos ou íons hidróxidos com diferentes tendências a se dissociar. Com certos indicadores, por exemplo, somente o primeiro dos três prótons no ácido fosfórico é titulado:



Com outros indicadores, uma mudança de coloração ocorre somente após dois íons hidrogênio reagirem:



Para uma titulação envolvendo a primeira reação, o peso equivalente do ácido fosfórico é igual à sua massa molar; para a segunda, o peso equivalente é a metade disso. (Por não ser prática a titulação do terceiro próton, um peso equivalente igual a um terço da massa molar não é geralmente encontrado para H_3PO_4 .) Se não for conhecida qual dessas reações está envolvida, uma definição inequívoca do peso equivalente para o ácido fosfórico *não pode ser feita*.

Pesos equivalentes em Reações de Oxidação/Redução

O peso equivalente de uma espécie participante de uma reação de oxidação/redução é quantidade que direta ou indiretamente produz ou consome 1 mol de elétrons. O valor numérico para o peso equivalente é convenientemente estabelecido dividindo-se a massa molar da substância de interesse pela alteração do número de oxidação associado com a reação. Como exemplo, considere a oxidação do íon oxalato pelo íon permanganato:



Nessa reação, a mudança no número de oxidação do manganês é 5, porque o elemento passa do estado +7 para o estado +2; os pesos equivalentes para o MnO_4^- e Mn^{2+} são, portanto, um quinto de suas massas molares. Cada átomo de carbono no íon oxalato é oxidado do estado +3 para +4, levando a produção de dois elétrons para cada espécie. Assim, o peso equivalente do oxalato de sódio é a metade de sua massa molar. É também possível indicar um peso equivalente para o dióxido de carbono produzido pela reação. Uma vez que essa molécula contém apenas um único átomo de carbono e visto que o carbono sofre uma alteração no número de oxidação igual a 1, a massa molar e o peso equivalente dos dois são idênticos.

É importante notar que na avaliação do peso equivalente de uma substância, somente sua mudança no número de oxidação durante a titulação é considerada. Por exemplo, supondo que o teor de manganês de uma amostra contendo Mn_2O_3 deva ser determinado por titulação baseado na reação dada na Equação A7-3. O fato de que cada manganês no Mn_2O_3 tem um número de oxidação de +3 não é considerado na determinação do peso equivalente. Isto é, assumimos que, por tratamento adequado, todo manganês é oxidado para o estado +7 antes da titulação ser iniciada. Cada manganês do Mn_2O_3 é então reduzido do estado +7 para o estado +2 na titulação. O peso equivalente é então a massa molar do Mn_2O_3 dividido por $2 \times 5 = 10$.

Assim como nas reações de neutralização, o peso equivalente para um dado agente oxidante ou redutor não é invariável. O permanganato de potássio, por exemplo, reage sob determinadas condições para formar MnO_2 :



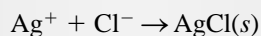
A mudança do estado de oxidação do manganês nessa reação é de +7 para +4, e o peso equivalente de permanganato de potássio é agora igual à sua massa molar dividida por 3 (em vez de 5, como no exemplo anterior).

Peso Equivalente em Reações de Precipitação e Formação de Complexos

O peso equivalente de uma espécie participante em uma reação de precipitação ou formação de um complexo é aquele que reage com ou fornece um mol do cátion *reativo* se ele for monovalente, meio-mol se ele for bivalente, um terço de mol se ele for trivalente e assim por diante. É importante notar que o cátion a que essa definição se refere é sempre o *cátion diretamente envolvido na reação analítica* e não necessariamente o cátion contido no composto cujo peso equivalente está sendo definido.

EXEMPLO A7-1

Definir o peso equivalente para AlCl_3 e BiOCl se os dois compostos forem determinados pela titulação de precipitação com AgNO_3 :



Nesse exemplo, o peso equivalente é baseado no número de mols de *íons prata* envolvidos na titulação de cada composto. Uma vez que 1 mol de Ag^+ reage com um mol de Cl^- fornecido por um terço do AlCl_3 , podemos escrever:

$$\text{eq. AlCl}_3 = \frac{\mathcal{M}_{\text{AlCl}_3}}{3}$$

Dado que cada mol de BiOCl reage com um único íon Ag^+ ,

$$\text{eq. BiOCl} = \frac{\mathcal{M}_{\text{BiOCl}}}{1}$$

Observe que o fato de Bi^{3+} (ou Al^{3+}) ser trivalente não significa nada porque a definição é baseada *no cátion envolvido na titulação*: Ag^+ .

A7-2 A Definição de Normalidade

A normalidade c_N de uma solução expressa o número de miliequivalente de soluto contido em 1 mL de solução ou o número de equivalentes contidos em 1 L. Desse modo, uma solução de ácido clorídrico 0,20 N contém 0,20 meq de HCl em cada mililitro de solução ou 0,20 eq em cada litro.

A concentração normal de uma solução é definida pela equação análoga à Equação 4-2. Assim, para uma solução da espécie A, a normalidade $c_{N(A)}$ é dada pelas equações

$$c_{N(A)} = \frac{n^\circ \text{ meq A}}{n^\circ \text{ mL de solução}} \quad (\text{A7-4})$$

$$c_{N(A)} = \frac{n^\circ \text{ eq A}}{n^\circ \text{ L de solução}} \quad (\text{A7-5})$$

A7-3 Algumas Relações Algébricas Úteis

Dois pares de equações algébricas, análogas às Equações 13-1 e 13-2, bem como as Equações 13-3 e 13-4, no Capítulo 13, podem ser aplicados quando se emprega a concentração normal:

$$\text{quantidade de A} = n^\circ \text{ meq. A} = \frac{\text{massa A (g)}}{\text{meq A (g/meq)}} \quad (\text{A7-6})$$

$$\text{quantidade de A} = n^\circ \text{ eq. A} = \frac{\text{massa A (g)}}{\text{eq A (g/eq)}} \quad (\text{A7-7})$$

$$\text{quantidade de A} = n^\circ \text{ meq. A} = V \text{ (mL)} \times c_{N(A)} \text{ (meq/mL)} \quad (\text{A7-8})$$

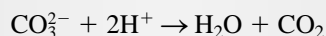
$$\text{quantidade de A} = n^\circ \text{ eq. A} = V \text{ (L)} \times c_{N(A)} \text{ (eq/L)} \quad (\text{A7-9})$$

A7-4 Cálculos da Normalidade de Soluções Padrão

O Exemplo A7-2 mostra como a normalidade de uma solução padrão é computada dos dados de preparação.

EXEMPLO A7-2

Descreva a preparação de 5,000 L de uma solução 0,1000 N de Na_2CO_3 (105,99 g/mol) de um padrão primário sólido, assumindo que esta será usada em titulações nas quais a reação será



Aplicando a Equação A7-9, temos

$$\begin{aligned} \text{quantidade Na}_2\text{CO}_3 &= V \text{ soln (L)} \times c_{\text{N}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}(\text{eq/L}) \\ &= 5,000 \text{ L} \times 0,1000 \text{ eq/L} = 0,5000 \text{ eq Na}_2\text{CO}_3 \end{aligned}$$

Rearranjando a Equação A7-7 temos

$$\text{massa Na}_2\text{CO}_3 = n^\circ \text{ eq. Na}_2\text{CO}_3 \times \text{eq. Na}_2\text{CO}_3$$

Mas 2 eq de Na_2CO_3 estão contidos em cada mol do composto, então,

$$\text{massa Na}_2\text{CO}_3 = 0,5000 \text{ eq. Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{105,99 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{2 \text{ eq Na}_2\text{CO}_3} = 26,50 \text{ g}$$

Portanto, dissolve-se 26,50 g de Na_2CO_3 em água e dilui-se até 5,000 L.

É importante observar que, quando o íon carbonato reage com dois prótons, o peso de carbonato de sódio requerido para preparar uma solução 0,10 N é apenas metade do que é preciso para preparar uma solução 0,10 mol L^{-1} .

A7-5 Tratamento dos Dados de Titulação Empregando-se Normalidades*Cálculo da Normalidade a Partir dos Dados de Titulações*

Os Exemplos A7-3 e A7-4 ilustram como são computados os dados da padronização. Note que esses exemplos são semelhantes aos Exemplos 13-4 e 13-5 no Capítulo 13.

EXEMPLO A7-3

Exatamente 50,00 mL de uma solução de HCl requerem 29,71 mL de uma solução 0,03926 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ para atingir o ponto final com o indicador verde de bromocresol. Calcular a normalidade do HCl.

Note que a molaridade do $\text{Ba}(\text{OH})_2$ é metade de sua normalidade. Isto é,

$$c_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = 0,03926 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times \frac{1 \text{ mmol}}{2 \text{ meq}} = 0,01963 \text{ mol L}^{-1}$$

Porque estamos baseando nosso cálculo em miliequivalente, escrevemos

$$n^\circ \text{ meq HCl} = n^\circ \text{ meq Ba}(\text{OH})_2$$

O número de miliequivalentes do padrão é obtido por substituição na Equação A7-8:

$$\text{quantidade de Ba}(\text{OH})_2 = 29,71 \text{ mL Ba}(\text{OH})_2 \times 0,03926 \frac{\text{meq Ba}(\text{OH})_2}{\text{mL Ba}(\text{OH})_2}$$

Para obter o número de miliequivalentes do HCl, escrevemos

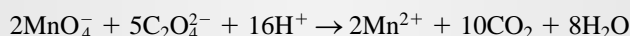
$$\text{quantidade de HCl} = (29,71 \times 0,03926) \text{ meq-Ba(OH)}_2 \times \frac{1 \text{ meq HCl}}{1 \text{ meq-Ba(OH)}_2}$$

Igualando esse resultado à Equação A7-8

$$\begin{aligned} \text{quantidade de HCl} &= 50,00 \text{ mL} \times c_{\text{N(HCl)}} \\ &= (29,71 \times 0,03926 \times 1) \text{ meq HCl} \\ c_{\text{N(HCl)}} &= \frac{(29,71 \times 0,03926 \times 1) \text{ meq HCl}}{50,00 \text{ mL HCl}} = 0,02333 \text{ N} \end{aligned}$$

EXEMPLO A7-4

Uma amostra de 0,2121 g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ puro (134,00 g/mol) foi titulada com 43,31 mL de KMnO_4 . Qual é a normalidade da solução de KMnO_4 ? A reação química é



Por definição, no ponto de equivalência da titulação,

$$\text{no. meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{no. meq KMnO}_4$$

Substituindo as Equações A7-8 e A7-6 nessa relação, temos

$$\begin{aligned} V_{\text{KMnO}_4} \times c_{\text{N(KMnO}_4)} &= \frac{\text{massa Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (g)}}{\text{meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (g/meq)}} \\ 43,31 \text{ mL KMnO}_4 \times c_{\text{N(KMnO}_4)} &= \frac{0,2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0,13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/2 \text{ meq}} \\ c_{\text{N(KMnO}_4)} &= \frac{0,2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{43,31 \text{ mL KMnO}_4 \times 0,1340 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4/2 \text{ meq}} \\ &= 0,073093 \text{ meq/mL KMnO}_4 = 0,07309 \text{ N} \end{aligned}$$

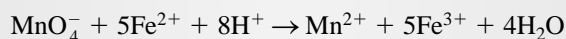
Observe que a normalidade encontrada é, nesse caso, cinco vezes a molaridade computada no Exemplo 13-5.

Cálculo da Quantidade de Analito a Partir dos Dados de uma Titulação

Os exemplos seguintes ilustram a forma como as concentrações de analitos são calculadas quando normalidades estão envolvidas. Observe que o exemplo A7-5 é similar ao Exemplo 13-6 do Capítulo 13.

EXEMPLO A7-5

Uma amostra de 0,8040 g de minério de ferro foi dissolvida em ácido. O ferro foi então reduzido a Fe^{2+} e titulado com 47,22 mL de uma solução 0,1121 N ($0,02242 \text{ mol L}^{-1}$) de KMnO_4 . Calcular o resultado dessa análise em termos de (a) porcentagem de Fe (55,847 g/mol) e (b) porcentagem de Fe_3O_4 (231,54 g/mol). A reação do analito com o reagente é descrito pela equação



(continua)

(a) No ponto de equivalência, sabemos que

$$n^{\circ} \text{ meq KMnO}_4 = n^{\circ} \text{ meq Fe}^{2+} = n^{\circ} \text{ meq Fe}_3\text{O}_4$$

Substituindo as Equações A7-8 e A7-6 conduz a

$$V_{\text{KMnO}_4}(\text{mL}) \times c_{\text{N}(\text{KMnO}_4)}(\text{meq/mL}) = \frac{\text{massa Fe}^{2+}(\text{g})}{\text{meq Fe}^{2+}(\text{g/meq})}$$

Substituindo dados numéricos nessa equação, temos, após rearranjo,

$$\text{massa Fe}^{2+} = 47,22 \text{ mL KMnO}_4 \times 0,1121 \frac{\text{meq}}{\text{mL KMnO}_4} \times \frac{0,055847 \text{ g}}{1 \text{ meq}}$$

Note que o peso miliequivalente do Fe^{2+} é igual à sua massa milimolar. A porcentagem de ferro é

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe}^{2+} &= \frac{(47,22 \times 0,1121 \times 0,055847) \text{ g Fe}^{2+}}{0,8040 \text{ g amostra}} \times 100\% \\ &= 36,77\% \end{aligned}$$

(b) Aqui,

$$n^{\circ} \text{ meq KMnO}_4 = n^{\circ} \text{ meq Fe}_3\text{O}_4$$

e

$$V_{\text{KMnO}_4}(\text{mL}) \times c_{\text{N}(\text{KMnO}_4)}(\text{meq/mL}) = \frac{\text{massa Fe}_3\text{O}_4(\text{g})}{\text{meq Fe}_3\text{O}_4(\text{g/meq})}$$

Substituindo os dados numéricos e rearranjando, temos

$$\text{massa Fe}_3\text{O}_4 = 47,22 \text{ mL} \times 0,1121 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} \times 0,23154 \frac{\text{g Fe}_3\text{O}_4}{3 \text{ meq}}$$

Note que o peso miliequivalente do Fe_3O_4 é um terço da sua massa milimolar, porque cada Fe^{2+} sofre uma alteração de um elétron e o composto é convertido para 3Fe^{2+} antes da titulação. A porcentagem do Fe_3O_4 , então é

$$\begin{aligned} \% \text{ Fe}_3\text{O}_4 &= \frac{(47,22 \times 0,1121 \times 0,23154/3) \text{ g Fe}_3\text{O}_4}{0,8040 \text{ g amostra}} \times 100\% \\ &= 58,81\% \end{aligned}$$

Observe que as respostas desse exemplo são idênticas àsquelas do Exemplo 13-6.

EXEMPLO A7-6

0,4755 g de uma amostra contendo $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ e outros compostos inertes foram dissolvidos em água e alcalinizada com KOH. O NH_3 liberado foi destilado e recolhido em 50,00 mL de uma solução 0,1007 N (0,05035 mol L^{-1}) de H_2SO_4 . O excesso de H_2SO_4 foi retrotitulado com 11,13 mL de solução 0,1214 N de NaOH. Calcular a porcentagem de nitrogênio (14,007 g/mol) e de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (124,10 g/mol) na amostra.

No ponto de equivalência, o número de miliequivalentes do ácido e da base é igual. Nessa titulação, entretanto, duas bases estão envolvidas: NaOH e NH_3 . Assim,

$$n^{\circ} \text{ meq H}_2\text{SO}_4 = n^{\circ} \text{ meq NH}_3 + n^{\circ} \text{ meq NaOH}$$

Após rearranjo,

$$n^{\circ} \text{ meq NH}_3 = n^{\circ} \text{ meq N} = n^{\circ} \text{ meq H}_2\text{SO}_4 - n^{\circ} \text{ meq NaOH}$$

Substituindo as Equações A7-6 e A7-8 para o número de miliequivalentes de N e H₂SO₄, respectivamente, temos

$$\frac{\text{massa N (g)}}{\text{meq N (g/meq)}} = 50,00 \text{ mL H}_2\text{SO}_4 \times 0,1007 \frac{\text{meq}}{\text{mL H}_2\text{SO}_4} - 11,13 \text{ mL NaOH} \times 0,1214 \frac{\text{meq}}{\text{mL NaOH}}$$

$$\text{massa N} = (50,00 \times 0,1007 - 11,13 \times 0,1214) \text{ meq} \times 0,014007 \text{ g N/meq}$$

$$\% \text{ N} = \frac{(50,00 \times 0,1007 - 11,13 \times 0,1214) \times 0,014007 \text{ g N}}{0,4755 \text{ g amostra}} \times 100\% = 10,85\%$$

O número de miliequivalentes de (NH₄)₂C₂O₄ é igual ao número de miliequivalentes do NH₃ e N, mas o peso miliequivalente do (NH₄)₂C₂O₄ é igual à metade de sua massa molar. Assim,

$$\text{massa de (NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4 = (50,00 \times 0,1007 - 11,13 \times 0,1214) \text{ meq} \times 0,12410 \text{ g/2 meq}$$

$$\% \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{(50,00 \times 0,1007 - 11,13 \times 0,1214) \times 0,06205 \text{ g(NH}_4\text{)}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0,4755 \text{ g amostra}} \times 100\% = 48,07\%$$

APÊNDICE 8

Compostos Recomendados para a Preparação de Soluções Padrão de Alguns Elementos Comuns*

Elemento	Composto	Massa Molar	Solvente†	Notas
Alumínio	Alumínio metálico	26,98	HCl dil a quente	a
Antimônio	KSbOC ₄ H ₄ O ₆ · ½H ₂ O	333,93	H ₂ O	c
Arsênio	As ₂ O ₃	197,84	HCl diluído	i,b,d
Bário	BaCO ₃	197,35	HCl diluído	
Bismuto	Bi ₂ O ₃	465,96	HNO ₃	
Boro	H ₃ BO ₃	61,83	H ₂ O	d,e
Bromo	KBr	119,01	H ₂ O	a
Cádmio	CdO	128,40	HNO ₃	
Cálcio	CaCO ₃	100,09	HCl diluído	i
Cério	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,23	H ₂ SO ₄	
Cromo	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	H ₂ O	i,d
Cobalto	Cobalto metálico	58,93	HNO ₃	a
Cobre	Cobre metálico	63,55	HNO ₃ diluído	a
Flúor	NaF	41,99	H ₂ O	b
Iodo	KIO ₃	214,00	H ₂ O	i
Ferro	Ferro metálico	55,85	HCl, a quente	a
Lantânio	La ₂ O ₃	325,82	HCl, a quente	f
Chumbo	Pb(NO ₃) ₂	331,20	H ₂ O	a
Lítio	Li ₂ CO ₃	73,89	HCl	a
Magnésio	MgO	40,31	HCl	
Manganês	MnSO ₄ · H ₂ O	169,01	H ₂ O	g
Mercúrio	HgCl ₂	271,50	H ₂ O	b
Molibdênio	MoO ₃	143,94	1 M NaOH	
Níquel	Níquel metálico	58,70	HNO ₃ , a quente	
Fósforo	KH ₂ PO ₄	136,09	H ₂ O	
Potássio	KCl	74,56	H ₂ O	a
	KHC ₈ H ₄ O ₄	204,23	H ₂ O	i,d
	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19	H ₂ O	i,d
Silício	Silício metálico	28,09	NaOH, conc.	
	SiO ₂	60,08	HF	j
Prata	AgNO ₃	169,87	H ₂ O	a
Sódio	NaCl	58,44	H ₂ O	i
	Na ₂ C ₂ O ₄	134,00	H ₂ O	i,d
Estrôncio	SrCO ₃	147,63	HCl	a
Enxofre	K ₂ SO ₄	174,27	H ₂ O	
Estanho	Estanho metálico	118,69	HCl	

Elemento	Composto	Massa Molar	Solvente [†]	Notas
Titânio	Titânio metálico	47,90	H ₂ SO ₄ ; 1 : 1	a
Tungstênio	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	329,86	H ₂ O	h
Urânio	U ₃ O ₈	842,09	HNO ₃	d
Vanádio	V ₂ O ₅	181,88	HCl, hot	
Zinco	ZnO	81,37	HCl	a

*Os dados dessa tabela foram tirados de uma lista mais completa elaborada por B. W. Smith e M. L. Parsons, *J. Chem. Educ.*, V. 50, p. 679, 1973. A menos que esteja especificado de outra forma, os compostos devem ser secados até peso constante a 110 °C.

[†]A menos que esteja especificado de outra forma, os ácidos são concentrados e de pureza analítica (PA).

[‡]Obedece aos critérios listados na Seção 12 A-2 e se aproxima da qualidade dos padrões primários.

^bAltamente tóxico.

^cPerde $\frac{1}{2}$ H₂O a 110 °C. Após a secagem a massa molar = 324,92. O composto seco deve ser pesado rapidamente após ser retirado do dessecador.

^dDisponível como padrão primário do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia.

^eH₃BO₃ deve ser pesado diretamente do frasco. Perde 1 mol de H₂O a 100 °C sendo difícil a secagem a peso constante.

^fAbsorve CO₂ e H₂O. Deve ser submetido a ignição imediatamente antes do uso.

^gPode ser seco a 110 °C sem perda de água.

^hPerde ambas as águas à 110°C. Massa molar = 293,82. Manter em dessecador após a secagem.

ⁱPadrão primário.

^jHF é altamente tóxico e dissolve o vidro.

APÊNDICE 9

Derivação das Equações de Propagação de Erros

Neste apêndice, derivamos várias equações que permitem o cálculo de desvio padrão para os resultados de vários tipos de cálculos aritméticos.

A9-A Propagação de Incertezas de Medidas

O resultado calculado para uma análise geralmente requer dados de várias medidas experimentais independentes, cada uma das quais está sujeita a incertezas aleatórias e cada uma contribui para o erro aleatório líquido do resultado final. Com o propósito de mostrar como cada incerteza afeta o resultado de uma análise, vamos assumir que um resultado é dependente das variáveis experimentais, a, b, c, \dots , assim podemos escrever

$$y = f(a, b, c, \dots) \quad (\text{A9-1})$$

A incerteza dy_i , é geralmente dada em termos do desvio da média ou $(y_i - \bar{y})$, que dependerá do tamanho e do sinal da incerteza correspondente da_i, db_i, dc_i, \dots . Isto é,

$$dy_i = (y_i - \bar{y}) = f(da_i, db_i, dc_i, \dots)$$

A variável em dy em função das incertezas em a, b, c, \dots pode ser derivada tomando-se a diferencial total da Equação A9-1. Isto é,

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\dots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\dots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\dots} dc + \dots \quad (\text{A9-2})$$

Para desenvolver uma relação entre o desvio padrão de y e o desvio padrão de a, b e c para N medidas em replicata, empregamos a Equação 6-4 (página 115), que requer que elevemos a Equação A9-2 ao quadrado, somemos entre $i = 0$ e $i = N$, dividamos por $N - 1$ e tiremos a raiz quadrada do resultado. O quadrado da Equação A9-2 forma

$$(dy)^2 = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c,\dots} da + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c,\dots} db + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b,\dots} dc + \dots \right]^2 \quad (\text{A9-3})$$

Essa equação deve então ser somada entre os limites de $i = 1$ e $i = N$.

Ao quadrar-se a Equação A9-2, dois tipos de termos surgem do lado direito da equação: (1) termos quadrados e (2) termos cruzados. Os termos quadrados tomam a forma

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 da^2, \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 db^2, \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 dc^2, \dots$$

Os termos quadrados são sempre positivos e então *nunca* podem ser cancelados quando somados. Ao contrário, os termos cruzados podem ter sinais tanto positivos como negativos. Por exemplo,

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial b}\right) dadb, \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) dadc, \dots$$

Se da , db e dc representam *incertezas aleatórias e independentes*, alguns dos termos cruzados serão negativos e outros, positivos. Assim, *a soma de todos os termos será próxima de zero*, particularmente quando N for grande.

Como consequência da tendência dos termos cruzados de serem cancelados, pode-se assumir que o somatório da Equação A9-3 de $i = 1$ para $i = N$ seja composto exclusivamente dos termos quadrados. Essa soma então forma

$$\sum (dy_i)^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \sum (da_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \sum (db_i)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \sum (dc_i)^2 + \dots \quad (\text{A9-4})$$

Dividindo-se por $N - 1$, temos,

$$\frac{\sum (dy_i)^2}{N - 1} = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 \frac{\sum (da_i)^2}{N - 1} + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 \frac{\sum (db_i)^2}{N - 1} + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 \frac{\sum (dc_i)^2}{N - 1} + \dots \quad (\text{A9-5})$$

Da Equação 6-4, entretanto, vemos que

$$\frac{\sum (dy_i)^2}{N - 1} = \sum \frac{(y_i - \bar{y})^2}{N - 1} = s_y^2$$

em que s_y^2 é a variância de y . De forma similar

$$\frac{\sum (dc_i)^2}{N - 1} = \frac{\sum (a_i - \bar{a})^2}{N - 1} = s_a^2$$

e assim por diante. Dessa forma, a Equação A9-5 pode ser escrita em termos de variâncias das variáveis; isto é,

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)^2 s_c^2 + \dots \quad (\text{A9-6})$$

A9-B Desvio Padrão de Resultados Calculados

Nesta seção, empregamos a Equação A9-6 para derivar as relações que permitem calcular o desvio padrão para resultados produzidos por cinco tipos de operações aritméticas.

A9-B.1 Adição e Subtração

Considere o caso no qual desejamos calcular a quantidade Y de três quantidades experimentais a , b , e c por meio da equação

$$y = a + b - c$$

Assumimos que os desvios padrão para essas quantidades são s_y , s_a , s_b e s_c . A aplicação da Equação A9-6 leva a

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c}^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c}^2 s_b^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b}^2 s_c^2$$

As derivadas parciais de y com respeito às três quantidades experimentais são

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = 1; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = 1; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right)_{a,b} = -1$$

Portanto, a variância de y é dada por

$$s_y^2 = (1)^2 s_a^2 + (1)^2 s_b^2 + (-1)^2 s_c^2 = s_a^2 + s_b^2 + s_c^2$$

ou o desvio padrão dos resultados é dado por

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2} \quad (\text{A9-7})$$

Assim, o desvio padrão *absoluto* da soma ou diferença é igual à raiz quadrada da soma dos quadrados dos desvios padrão *absolutos* dos números que são somados ou subtraídos.

A9-B.2 Multiplicação e Divisão

Vamos agora considerar o caso

$$y = \frac{ab}{c}$$

As derivadas parciais de y com respeito a a , b e c são

$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)_{b,c} = \frac{b}{c}; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial b}\right)_{a,c} = \frac{a}{c}; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial c}\right) = -\frac{ab}{c^2}$$

Substituindo na Equação A9-6, temos

$$s_y^2 = \left(\frac{b}{c}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 s_b^2 + \left(-\frac{ab}{c^2}\right)^2 s_c^2$$

Dividindo essa equação pelo quadrado da equação original ($y^2 = a^2 b^2 / c^2$), temos

$$\frac{s_y^2}{y^2} = \frac{s_a^2}{a^2} + \frac{s_b^2}{b^2} + \frac{s_c^2}{c^2}$$

ou

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \quad (\text{A9-8})$$

Desse modo, para produtos e quocientes, o quadrado do desvio padrão *relativo* do resultado é igual à soma dos quadrados dos desvios padrão *relativos* dos números que são multiplicados ou divididos.

A9-B.3 Cálculos Exponenciais

Considere o seguinte cálculo

$$y = a^x$$

Aqui, a Equação A9-6 toma a forma

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial a^x}{\partial y}\right)^2 s_a^2$$

ou

$$s_y = \frac{\partial a^x}{\partial y} s_a$$

Mas

$$\frac{\partial a^x}{\partial y} = x a^{(x-1)}$$

Assim

$$s_y = x a^{(x-1)} s_a$$

e dividindo pela equação original ($y = a^x$), temos

$$\frac{s_y}{y} = \frac{x a^{(x-1)} s_a}{a^x} = x \frac{s_a}{a} \quad (\text{A9-9})$$

Portanto, o erro relativo do resultado é igual ao erro relativo dos números a serem exponenciados, multiplicados pelo expoente.

É importante notar que o erro propagado ao se elevar um número a uma potência qualquer é diferente do erro propagado na multiplicação. Por exemplo, considere a incerteza no quadrado de $4,0(\pm 0,2)$. Aqui o erro relativo no resultado ($16,0$) é dado pela Equação A9-9

$$s_y/y = 2 \times (0,2/4) = 0.1 \quad \text{ou} \quad 10\%$$

Considere agora o caso quando y é o produto de dois números *medidos independentemente* que por acaso têm valores de $a = 4,0(\pm 0,2)$ e $b = 4,0(\pm 0,2)$. Nesse caso, o erro relativo do produto $ab = 16,0$ é dado pela Equação A(9-8):

$$s_y/y = \sqrt{(0,2/4)^2 + (0,2/4)^2} = 0,07 \quad \text{ou} \quad 7\%$$

A razão para essa aparente anormalidade é que no último caso o sinal associado com um erro pode ser o mesmo ou diferente do outro. Se acontecer de ser o mesmo, o erro é idêntico ao encontrado no primeiro em que, onde o sinal *deve* ser igual. Ao contrário, existe a possibilidade de que um sinal possa ser positivo e outro negativo; nesse caso, os erros relativos tendem a se cancelar mutuamente. Assim, o erro provável situa-se entre o máximo (10%) e zero.

A9-B.4 Cálculos de Logaritmos

Considere o cálculo

$$y = \log_{10} a$$

Nesse caso, podemos escrever a Equação A9-6 como

$$s_y^2 = \left(\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y} \right)^2 s_a^2$$

Mas,

$$\frac{\partial \log_{10} a}{\partial y} = \frac{0,434}{a}$$

e

$$s_y = 0,434 \frac{s_a}{a} \quad (\text{A9-10})$$

Assim, o desvio padrão absoluto de um logaritmo é determinado pelo desvio padrão *relativo* do número.

A9-B.5 Cálculos de Antilogaritmos

Considere a relação

$$y = \text{antilog}_{10} a = 10^a$$
$$\left(\frac{\partial y}{\partial a}\right) = 10^a \log_e 10 = 10^a \ln 10 = 2,303 \times 10^a$$
$$s_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial a}\right)^2 s_a^2$$

ou

$$s_y = \frac{\partial y}{\partial a} s_a = 2,303 \times 10^a s_a$$

Dividindo pela relação original temos

$$\frac{s_y}{y} = 2,303 s_a \tag{A9-11}$$

Assim, o desvio padrão *relativo* do antilog de um número é determinado pelo desvio padrão absoluto do número.

GLOSSÁRIO

A

Erro absoluto Medida da exatidão que é igual à diferença numérica entre uma medida experimental e o valor verdadeiro (ou aceito).

Desvio padrão absoluto Estimativa da precisão baseada nas diferenças entre membros individuais de um conjunto de dados e a média deste mesmo conjunto (ver a Equação 6-4).

Absorbância, A Logaritmo da razão entre a potência inicial de um feixe de radiação P_0 e sua potência, P , após ter atravessado um determinado meio. $A = \log(P_0/P)$.

Absorção Processo no qual uma substância é incorporada ou absorvida por outra; é também um processo no qual um feixe de radiação eletromagnética é atenuado durante a passagem através de um meio.

Absorção de radiação eletromagnética Processo no qual a radiação provoca transições para estados excitados em átomos e moléculas; a energia absorvida é geralmente perdida como calor quando a espécie excitada retorna ao estado fundamental.

Filtro de absorção Meio colorido (normalmente vidro) que transmite uma banda relativamente estreita do espectro visível.

Espectro de absorção Gráfico da absorbância em função do comprimento de onda.

Absortividade, a Constante de proporcionalidade na equação da lei de Beer, $A = abc$, em que b é o caminho óptico da radiação (normalmente em cm) e c é a concentração da espécie absorvente (usualmente em mol L⁻¹). Assim sendo, a tem a unidade de comprimento⁻¹ concentração⁻¹.

Exatidão Estimativa da concordância entre um resultado analítico e o valor verdadeiro ou aceito para uma quantidade medida; a concordância é estimada em termos do erro.

Constante de dissociação ácida, K_a Constante de equilíbrio para a reação de dissociação de um ácido fraco.

Erro ácido A tendência de um eletrodo de vidro de fornecer valores anômalos de pH mais elevados que o verdadeiro em soluções excessivamente ácidas.

Fundente ácido Sal que exhibe propriedades ácidas em seu estado fundido; é usado para converter substâncias refratárias em produtos solúveis em água.

Chuva ácida Água da chuva que se tornou ácida a partir da absorção de óxidos de nitrogênio e enxofre, presentes na atmosfera, produzidos por atividades antrópicas.

Ácidos Espécies que são capazes de doar prótons para outras espécies, que por seu turno são capazes de aceitar esses prótons.

Sal ácido Base conjugada que possui hidrogênio ácido.

Atividade, a Concentração efetiva de uma espécie participante de um equilíbrio químico; a atividade de uma espécie é dada pelo produto da sua concentração molar no equilíbrio pelo seu coeficiente de atividade.

Coefficiente de atividade, γ_x Quantidade adimensional cujo valor numérico depende da força iônica de uma solução; é a constante de proporcionalidade entre atividade e concentração.

Água adsorvida Água que fica retida na superfície de sólidos.

Adsorção Processo no qual uma substância torna-se fisicamente ligada à superfície de um sólido.

Cromatografia por adsorção Técnica de separação na qual o soluto se mantém em equilíbrio entre o eluente e a superfície de um sólido finamente dividido.

Agar Polissacarídeo que forma um gel condutor em soluções eletrolíticas; é utilizado em pontes salinas para prover contato elétrico em soluções diferentes que não estão em contato físico.

Amortecedor a ar Dispositivo que acelera a obtenção do equilíbrio do braço de uma balança analítica mecânica.

Alíquota Volume de um líquido que é uma fração conhecida de um volume maior.

Erro alcalino A tendência de muitos eletrodos de vidro de fornecer valores de pH mais baixos em soluções fortemente alcalinas.

Coefficiente alfa (α) Razão entre a concentração de uma espécie específica e a concentração analítica do soluto do qual ela é derivada.

Alumina Nome popular do óxido de alumínio. Na forma finamente dividida, é usada como fase estacionária na cromatografia adsorviva; também é utilizada como suporte para uma fase estacionária líquida em CLAE.

Aminas Derivados da amônia com um ou mais grupos orgânicos substitutos do hidrogênio.

Aminoácidos Ácidos orgânicos fracos que também contêm grupos amins básicos: o grupo amina está em posição α ao grupo carboxílico em aminoácidos derivados de proteínas.

1-pirrolidinacarboditiolato de amônio (PDCA) Agente de proteção, usado em espectroscopia atômica, que forma espécies voláteis com o analito.

Titulação amperométrica Método baseado na aplicação de um potencial constante sobre um eletrodo de trabalho, registrando-se a corrente resultante; uma curva com segmentos lineares é obtida.

Amperostato Instrumento que mantém uma corrente constante; usado em titulações coulométricas.

Substâncias anfipróticas Espécies que tanto podem doar quanto receber prótons, dependendo do ambiente.

Amilose Componente (β -amilose) do amido que serve de indicador específico para o iodo.

Análise de variância (ANOVA) Conjunto de procedimentos estatísticos para análise de respostas de experimentos. A ANOVA de fator único permite a comparação de mais de duas médias de populações.

Analito Espécie presente em uma amostra e sobre a qual informações analíticas estão sendo almejadas.

Balança analítica Instrumento para determinação exata da massa.

Molaridade analítica, c_X Número de mols do soluto, X, que foi dissolvido em um solvente adequado para formar 1.000 litro de solução; também é numericamente igual ao número de milimols de soluto por mililitro de solução. Compare com *molaridade de uma espécie*.

Angstrom, Å Unidade de comprimento igual a 1×10^{-10} m.

Dispersão angular, $dr/d\lambda$ Medida da variação no ângulo de reflexão ou refração da radiação provocada por um prisma ou grade, em função do comprimento de onda.

Anhydrona® Nome comercial do perclorato de magnésio, um agente secante.

Resinas de troca aniônica Polímeros de alta massa molar nos quais grupos amino estão ligados. Permitem a troca de ânions presentes em solução por íons hidróxido do trocador.

Ânodo Eletrodo de uma célula eletroquímica em que ocorre oxidação.

Água régia Mistura contendo três partes de ácido clorídrico e uma parte de ácido nítrico concentrados; solução fortemente oxidante.

Titulação argentimétrica Titulação na qual o reagente é uma solução de um sal de prata (normalmente AgNO_3).

Média aritmética sinônimo de *média*.

Asbestos (amianto) Materiais fibrosos dos quais algumas de suas variedades são carcinogênicas; foi utilizado no passado como meio de filtração em cadinhos Gooch. Atualmente seu uso está regulado e com sérias restrições.

Calcinação Processo no qual um material orgânico é queimado ao ar. Ver também *mineralização a seco* e *mineração por via úmida*.

Papel-filtro sem cinzas Papel produzido a partir de fibras de celulose, tratado para eliminar espécies inorgânicas, de forma a não deixar resíduos após a queima.

Aspirador Dispositivo para sugar fluidos de um dado meio.

Aspiração Processo pelo qual uma solução da amostra é atraída por sucção em espectroscopia atômica.

Dosagem Processo para determinar quanto de uma amostra é o material indicado pela sua descrição.

Potencial de assimetria Pequeno potencial que resulta de diferenças mínimas existentes entre as duas superfícies de um eletrodo de membrana de vidro.

Absorção atômica Processo pelo qual átomos não excitados presentes em uma chama, forno ou plasma, absorvem radiação específica de uma fonte atenuando a potência radiante dessa fonte.

Espectroscopia de absorção atômica (EAA) Método analítico baseado na absorção atômica.

Emissão atômica Emissão de radiação por átomos que tenham sido excitados no plasma, na chama, no arco elétrico ou centelha.

Espectroscopia de emissão atômica (EEA) Método analítico baseado na emissão atômica.

Fluorescência atômica Emissão radiante a partir de átomos que tenham sido excitados pela absorção de radiação eletromagnética.

Espectroscopia de fluorescência atômica (EFA) Método analítico baseado na fluorescência atômica.

Unidade de massa atômica Unidade de massa baseada em 1/12 da massa do isótopo de carbono mais abundante, ^{12}C ; é igual a 1 Dalton.

Atomização Processo de geração de um gás atômico devido à aplicação de energia a uma amostra.

Atomizador Meio ou dispositivo, como plasma, chama ou forno, que produz vapor atômico.

Atenuação Em espectroscopia de absorção, um decréscimo na potência de um feixe de energia radiante.

Atenuador Dispositivo para diminuir a potência radiante de um feixe em um instrumento óptico.

Autocatálise Condição na qual o produto de uma reação catalisa a própria reação.

Autoprotólise Processo no qual um solvente sofre uma autodissociação.

Balança técnica Termo genérico para uma balança que é menos sensível, porém mais robusta que uma balança analítica; sinônimo de *balança de laboratório*.

Média Número obtido pela soma dos valores de um conjunto dividido pelo número de valores do conjunto. Sinônimo de *média aritmética*. É usada para expressar o valor mais representativo de um conjunto de medidas.

Corrente média Corrente polarográfica dada pela divisão da carga total acumulada em uma gota de mercúrio pelo tempo de vida da gota.

Velocidade linear média, u Comprimento, L , de uma coluna cromatográfica, dividido pelo tempo requerido por uma espécie não retida, t_M , para passar através da coluna.

Indicadores azo Grupo de indicadores ácido-base que têm em comum a estrutura $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$.

B

Retrotitulação Titulação de um excesso de uma solução padrão que tenha reagido completamente com o analito.

Moinho de bolas Dispositivo para diminuição do tamanho das partículas de uma amostra.

Banda Idealmente, uma distribuição gaussiana (1) de comprimentos de onda adjacentes encontrados em espectroscopia, ou (2) da quantidade de um composto obtida na saída de uma coluna cromatográfica ou eletroforética.

Alargamento de banda Tendência de as zonas se espalharem ao passarem por uma coluna cromatográfica; é causado por vários processos de difusão e transferência de massa.

Espectro de bandas Espectro molecular constituído em uma ou mais regiões de comprimento de onda nas quais as linhas são numerosas e próximas devido a transições rotacionais e vibracionais.

Largura de banda Geralmente, é a faixa de comprimentos de onda ou frequências de um pico de absorção, ou de emissão

espectral, na metade da sua altura; é a faixa que passa por um dispositivo de isolamento de comprimento de onda.

Constante de dissociação de uma base, K_b Constante de equilíbrio da reação de uma base fraca com a água.

Região da base da chama Região na qual o solvente evapora-se, deixando o analito na forma de um sólido finamente dividido.

Bases Espécies que são capazes de aceitar prótons de espécies doadoras (ácidos).

Fundente alcalino Substância com características alcalinas no estado fundido; é usado para solubilizar amostras refratárias, principalmente silicatos.

Braço Principal parte móvel de uma balança analítica mecânica.

Trava Mecanismo que levanta o braço da sua superfície de apoio quando a balança analítica não está em uso ou quando sua carga está sendo alterada.

Divisor de feixe Dispositivo para dividir a radiação de um monocromador de forma que uma porção desta passe através da amostra, enquanto a outra passa pelo branco.

Lei de Beer Relação fundamental da absorção de radiação pela matéria; isto é, $A = abc$, em que a é a absorvidade; b , o caminho óptico percorrido pelo feixe de radiação; e c , a concentração da espécie absorvente.

Efeito Bernoulli Em espectroscopia atômica, o mecanismo pelo qual gotas de uma amostra são aspiradas para uma chama ou plasma.

β -amilose Componente do amido que serve como indicador específico para o iodo.

Viés Termo que descreve a ação de levar as estimativas na direção que favorece o resultado esperado. É usado ainda para descrever o efeito de um *erro sistemático* sobre um conjunto de medidas.

Radiação de corpo negro Radiação contínua produzida por um sólido aquecido.

Determinação em branco Processo de realização de todas as etapas de uma análise na ausência da amostra; é utilizada para detectar e compensar erros sistemáticos em uma análise.

Bolômetro Detector de radiação infravermelha baseado em variações na resistência em função de mudanças de temperatura.

Recheio com fase ligada Em CLAE, meio de suporte no qual a fase estacionária líquida está quimicamente ligada.

Fase estacionária ligada Fase líquida estacionária que está quimicamente ligada ao meio de suporte.

Potencial limite, E_b A resultante de dois potenciais que se desenvolvem nas superfícies de uma membrana de um eletrodo de vidro.

Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry Um ácido deste tipo é definido como um doador de próton e a base como um receptor de próton; a perda de um próton por um ácido resulta na formação de uma espécie que é um receptor de próton em potencial, ou *base conjugada* do ácido.

Capacidade tampão Número de mols de ácido forte (ou base forte) necessário para alterar o pH de 1,00 L de uma solução tampão em 1,00 unidade.

Soluções tampão Soluções que tendem a resistir a variações no pH como resultado de diluição ou da adição de pequenas quantidades de ácidos ou bases.

Empuxo Deslocamento do meio (geralmente ar) por um objeto que produz uma aparente perda de massa; fonte significativa de erros quando as densidades do objeto e dos padrões de comparação são diferentes.

Bureta Tubo graduado a partir do qual volumes exatos podem se liberados.

Queimadores Fontes de calor para operações de laboratório ou para espectroscopia atômica em chama.

C

Calibração Determinação empírica da relação entre a quantidade medida e uma referência conhecida ou valor padrão; é empregada para estabelecer relações entre o sinal analítico e as concentrações em uma curva de calibração ou curva analítica.

Calomelano O composto Hg_2Cl_2

Eletrodo de calomelano Um eletrodo de referência versátil baseado na semi-reação $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$.

Coluna capilar Coluna cromatográfica de pequeno tamanho para CG ou CLAE, fabricada de metal, vidro ou sílica fundida. Para CG, a fase estacionária é uma fina camada de líquido que recobre a parede interior de um tubo; para CLAE, as colunas capilares são frequentemente recheadas.

Constante de capilaridade Produto $m^{2/3}t^{1/6}$, no qual m é a massa de mercúrio (mg) liberada no tempo t (s) por um eletrodo gotejante de mercúrio.

Eletroforese capilar Eletroforese de alta velocidade e alta resolução realizada em tubos capilares ou *microchips*.

Erro devido ao carbonato Erro sistemático causado pela absorção de dióxido de carbono por soluções padrão de bases que serão utilizadas na titulação de ácidos fracos.

Gás de arraste Fase móvel na cromatografia gasosa.

Método catalítico Método analítico para determinação da concentração de um catalisador baseado na medida da velocidade de uma reação catalítica.

Reação catalítica Reação cujo deslocamento em direção ao equilíbrio é acelerado por uma substância que não é consumida no processo global.

Cátodo Na célula eletroquímica é o eletrodo no qual ocorre redução.

Despolarizador catódico Substância que é mais facilmente reduzida que o íon hidrogênio; usado para prevenir a deposição do hidrogênio durante uma eletrólise.

Análise por redissolução catódica Método eletroquímico no qual o analito é depositado por oxidação em um eletrodo de pequeno volume e depois é redissolvido por redução.

Resina de troca catiônica Polímeros de alta massa molar aos quais grupos ácidos são ligados; essas resinas permitem a substituição de cátions presentes em solução por íons hidrogênio do trocador.

Célula Termo com vários significados. (1) Em estatística, é a combinação de dados adjacentes para exibição de um histograma. (2) Em eletroquímica, significa um arranjo consistindo em um par de eletrodos imersos em soluções que estão em contato elétrico; os eletrodos estão conectados externamente por um condutor metálico. (3) Em espectroscopia, é o recipiente que contém a amostra mantendo-a no caminho óptico em um instrumento espectrométrico. (4) Em uma balança eletrônica, refere-se ao sistema de constritores que assegura o alinhamento do prato. (5) Em uma planilha de cálculo, corres-

ponde ao local de interseção de uma linha e uma coluna em que os dados podem ser inseridos.

Células sem junção líquida Células eletroquímicas nas quais o ânodo e o cátodo estão imersos em um mesmo eletrólito.

Equação de balanço de carga Expressão que relaciona as concentrações de ânions e cátions e que se baseia na neutralidade de carga de uma dada solução.

Dispositivo de acoplamento de carga (CCD) Detector bidimensional de estado sólido usado em espectroscopia e imagem.

Dispositivo de injeção de carga (CID) Fotodetector de estado sólido usado em espectroscopia.

Complexos de transferência de carga Complexos que são formados por um grupo doador de elétrons e por um grupo receptor de elétrons; a absorção de radiação por esses complexos envolve a transferência de elétrons do doador para o receptor.

Corrente de carga Corrente não faradaica positiva ou negativa que resulta de um excesso ou deficiência de elétrons em uma gota de mercúrio no instante de sua liberação.

Agentes quelantes Substâncias com múltiplos sítios capazes de coordenar ligações com íons metálicos; essas ligações resultam tipicamente na formação de anéis de cinco ou seis membros.

Quelação Reação entre um íon metálico e um agente quelante.

Chemical Abstracts Importante fonte mundial de informações sobre química; dá acesso a uma extensa base de dados.

Desvios químicos da lei de Beer Desvios da lei de Beer resultantes da associação ou dissociação de espécies absorventes, ou da interação com o solvente, gerando um produto que absorve diferentemente da espécie de interesse; em espectroscopia atômica, é a interação química do analito com interferentes, afetando suas propriedades de absorção.

Equilíbrio químico Estado dinâmico no qual as velocidades das reações direta e inversa são idênticas; um sistema em equilíbrio não sofre alterações desta condição espontaneamente.

Quimiluminescência Emissão de energia na forma de radiação eletromagnética durante uma reação química.

Modulador Dispositivo mecânico que transmite e bloqueia alternadamente a radiação de uma fonte.

Cromatograma Registro do sinal de concentração do analito em função do tempo de eluição ou volume de eluição.

Cromatógrafo Instrumento no qual se realizam separações cromatográficas.

Bandas cromatográficas Distribuição (idealmente gaussiana) da concentração de espécies eluídas, ao redor de um valor central; é o resultado das variações do tempo que a espécie de interesse reside na fase móvel.

Cromatografia Termo que designa os métodos de separação baseadas na interação das espécies com uma fase estacionária enquanto elas são transportadas por uma fase móvel.

Sensor de oxigênio de Clark Sensor voltamétrico para oxigênio dissolvido.

Coagulação Processo no qual partículas de dimensões coloidais formam agregados maiores.

Coefficiente de variação (CV) Desvio padrão relativo, expresso em termos percentuais.

Suspensão coloidal Mistura (geralmente de um sólido em um líquido) na qual as partículas são tão finamente divididas que elas têm a tendência de não decantarem.

Colorímetro Instrumento óptico para medidas de radiação eletromagnética na região visível do espectro.

Cromatografia em coluna Método cromatográfico em que a fase estacionária é retida no interior ou presa à superfície de um tubo estreito e a fase móvel é forçada a passar através do tubo, no qual acontece a separação dos compostos; comparar com *cromatografia em camada delgada*.

Eficiência da coluna Medida do grau de alargamento de uma banda cromatográfica; freqüentemente expressa em termos de altura de prato, H , ou número de pratos teóricos, N . Desde que a distribuição do analito na banda seja gaussiana, a altura de pratos é dada pela variância, σ^2 , dividida pelo comprimento, L , da coluna.

Resolução da coluna, R Medida da capacidade de uma coluna de separar as bandas de dois analitos.

Efeito do íon comum O deslocamento do equilíbrio causado pela adição de um íon dele participante.

Formação de complexo Processo pelo qual uma espécie com um ou mais pares de elétrons não compartilhados formam ligações de coordenação com íons metálicos.

Constante de equilíbrio baseada em concentração, K' Constante de equilíbrio baseada nas concentrações molares no equilíbrio; o valor numérico de K' depende da força iônica do meio.

Polarização de concentração Desvio do potencial de eletrodo de uma célula eletroquímica de seu valor Nernstiano devido à passagem de corrente como resultado do transporte lento de espécies para, ou da, superfície do eletrodo.

Perfil de concentração Distribuição das concentrações de analitos com o tempo à medida que eles emergem de uma coluna cromatográfica; também se refere a comportamento de reagentes ou produtos de uma reação em função do tempo.

Condução de eletricidade Movimento de cargas por meio de íons presentes em solução, por reações eletroquímicas na superfície de eletrodos, ou pelo movimento de elétrons em metais.

Detector de condutividade Detector para espécies carregadas; empregado em cromatografia.

Intervalo de confiança Define os limites ao redor da média experimental entre os quais o valor verdadeiro – para uma certa probabilidade – deve estar localizado.

Limites de confiança Valores que definem o intervalo de confiança.

Pares ácido-base conjugados Espécies que diferem uma da outra por um próton.

HCl de ponto de ebulição constante Soluções de ácido clorídrico cujas concentrações dependem da pressão atmosférica.

Erro constante Erro sistemático que independe do tamanho da amostra tomada para análise; seu efeito no resultado da análise aumenta com a diminuição do tamanho da amostra.

Massa constante Condição na qual a massa de um objeto não é mais alterada devido o aquecimento ou resfriamento.

Interferência construtiva Aumento na amplitude de uma onda na região onde duas ou mais ondas estão em fase uma com a outra.

Fonte contínua Fonte que emite radiação constantemente com o tempo.

Fonte de radiação contínua Fonte que emite um espectro contínuo de comprimentos de onda; exemplos incluem as lâmpadas de filamento de tungstênio e aquelas de deutério usadas em espectroscopia de absorção.

Espectro contínuo Radiação que consiste em uma banda de comprimentos de onda e não de linhas discretas. Sólidos incandescentes fornecem um sinal contínuo (*radiação de corpo negro*) nas regiões do visível e infravermelho; as lâmpadas de deutério e hidrogênio produzem espectros contínuos na região do ultravioleta.

Gráfico de controle Gráfico que demonstra o controle estatístico de um produto ou serviço em função do tempo.

Circuito de controle Dispositivo eletroquímico de três eletrodos que mantém um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência; ver *potenciostato*.

Métodos de potencial controlado Métodos eletroquímicos que usam um potenciostato para manter um potencial constante entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Convecção Transporte de uma espécie em um meio líquido ou gasoso por meio de movimento, agitação mecânica ou gradiente de temperatura.

Compostos de coordenação Espécies formadas entre íons metálicos e grupos doadores de pares de elétrons; o produto pode ser aniônico, catiônico ou neutro.

Co-precipitação Arraste de uma espécie solúvel no interior de um sólido ou na sua superfície quando este precipita.

Coulomb, C A quantidade de cargas fornecida por uma corrente constante de um ampère em um segundo.

Coulômetro Instrumento que permite a medida da quantidade de cargas. Coulômetros eletrônicos avaliam a integral da curva corrente-tempo; coulômetros químicos baseiam-se na extensão da reação em uma célula auxiliar.

Titulação coulométrica Tipo de análise coulométrica que envolve medidas do tempo necessário para uma corrente constante produzir reagente suficiente para reagir completamente com o analito.

Contra-eletrodo O eletrodo que juntamente com o eletrodo de trabalho forma o circuito de eletrólise em uma célula de três eletrodos.

Camada do contra-íon Região da solução ao redor de uma partícula coloidal onde existe uma quantidade de íons suficiente para balancear as cargas existentes na superfície da partícula.

Creeping Tendência de alguns precipitados de se espalharem sobre uma superfície úmida.

Temperatura crítica Temperatura acima da qual uma substância não pode mais existir no estado líquido, independentemente da pressão.

Fase estacionária com ligações entre cruzadas Fase estacionária polimérica em uma coluna cromatográfica na qual ligações covalentes unem diferentes cadeias do polímero, criando assim uma fase mais estável.

Eletrodo de membrana cristalina Eletrodo no qual o elemento sensível é um sólido cristalino que responde seletivamente perante a atividade de uma espécie iônica de interesse.

Precipitados cristalinos Sólidos que possuem a tendência de formar partículas grandes, facilmente filtráveis.

Suspensões cristalinas Partículas com dimensões maiores que as coloidais dispersas temporariamente em um líquido.

Corrente, i Quantidade de carga elétrica que passa através de um circuito elétrico por unidade de tempo; unidades são dadas em ampères, A.

Densidade de corrente Corrente por unidade de área de um eletrodo, em A/m².

Eficiência de corrente Medida da efetividade de uma quantidade de eletricidade necessária para produzir uma quantidade equivalente de uma alteração química em um analito; o método coulométrico requer uma eficiência de corrente de 100%.

Máximos de corrente Picos anômalos na corrente de uma célula polarográfica; podem ser eliminados pela introdução de um agente tensoativo.

Conversor corrente-voltagem Dispositivo para conversão de corrente elétrica em voltagem que é proporcional ao circuito do dispositivo.

Cubeta Recipiente que mantém o analito no caminho da luz em espectroscopia de absorção.

D

Dalton Sinônimo de *unidade de massa atômica*.

Corrente de escuro Pequenas correntes que ocorrem mesmo quando nenhuma radiação incide no transdutor fotométrico.

Espectroscopia de plasma cc (PCC) Método que faz uso de um plasma de argônio induzido eletricamente para excitar o espectro de emissão de analitos.

Tempo de morto Em *cromatografia em coluna*, refere-se ao tempo, t_M , requerido para uma espécie não-retida atravessar uma coluna; em cinética com fluxo interrompido, é o tempo entre a mistura dos reagentes e a chegada da mistura à célula de observação.

Equação de Debye-Hückel Expressão que permite o cálculo do coeficiente de atividade em meios com força iônica menor que 0,1.

Lei limite de Debye-Hückel Forma simplificada da equação de Debye-Hückel aplicável a soluções cuja força iônica é menor que 0,01.

Decantação Transferência do líquido sobrenadante de um recipiente para um filtro sem perturbação do sólido precipitado contido no recipiente.

Crepitação Fragmentação de um sólido cristalino devido ao aquecimento; causada pela vaporização de água de oclusão.

Graus de liberdade O número de membros de uma amostra estatística que fornece uma medida independente da precisão do conjunto.

Desidratação Perda de água por um sólido.

Dehidrita[®] Nome comercial do perclorato de magnésio, um agente secante.

Densidade A razão entre a massa de um objeto e seu volume.

Camada de depleção Região não condutora de um semicondutor reversamente polarizado.

Despolarizador Aditivo que sofre reação em um eletrodo preferencialmente a um processo indesejado. Veja despolarizador do cátodo.

Curva de titulação derivada Gráfico da variação da quantidade medida por unidade de volume contra o volume de titulante adicionado; a curva derivada exibe um máximo que corresponde ao ponto de inflexão em uma curva de titulação convencional. Ver também *curva da segunda derivada*.

Dessecante Agente absorvente de umidade.

Dessecador Recipiente que fornece uma atmosfera livre de umidade, usado no armazenamento de amostras, cadinhos e precipitados.

Interferência destrutiva Diminuição na amplitude de ondas resultante da superposição de duas ou mais ondas que não estão em fase uma com a outra.

Limite de detecção Quantidade mínima de analito que um método ou sistema é capaz de medir.

Detector Dispositivo que responde a alguma característica de um sistema em observação e converte esta resposta em um sinal mensurável.

Erro determinado Classe de erros que, pelo menos em princípio, tem causa conhecida; sinônimo de *erro sistemático*.

Lâmpada de deutério Fonte que fornece um espectro contínuo na região do ultravioleta; radiação resultante da aplicação de cerca de 40 V a um par de eletrodos mantidos em atmosfera de deutério.

Liga de Devarda Liga de cobre, alumínio e zinco; usada para reduzir nitratos e nitritos a amônia em meio alcalino.

Desvio Diferença entre uma medida individual e o valor médio (ou mediano) de um conjunto de dados.

Terra diatomácea Esqueleto à base de silício de algas unicelulares; empregada como suporte sólido em CG.

Solvente diferenciador Solventes nos quais as diferenças nas forças de ácidos ou bases são aumentadas. Compare com *solventes niveladores*.

Ordem de difração, n Múltiplos inteiros de comprimentos de onda nos quais ocorre interferência construtiva.

Difusão Migração de espécies de uma região de elevada concentração para uma região mais diluída em uma solução.

Coefficiente de difusão (*polarográfico, D, cromatográfico, D_m*) medida da mobilidade de espécies em unidades de cm²/s.

Corrente de difusão, i_d Corrente limite em voltametria quando a difusão é a forma predominante de transporte de massa.

Digestão Prática de manter uma mistura não perturbada do precipitado formado recentemente e a solução no qual ele foi formado sob temperaturas próximas do ponto de ebulição; resulta em aumento da pureza e tamanho das partículas.

Dimetilgloxima Agente precipitante que é específico para níquel(II). Sua fórmula é CH₃(C=NOH)₂CH₃.

Detector de arranjo de diodos Circuito integrado de silício que acomoda inúmeros fotodiodos; tem a capacidade de coletar dados de regiões espectrais inteiras simultaneamente. Normalmente contém entre 64 e 4.096 fotodiodos dispostos linearmente.

Difeniltiocarbazida Agente quelante, também conhecido como *ditizona*; adutos formados com cátions possuem solubilidade reduzida em água, mas são extraídos facilmente por solventes orgânicos.

Dissociação Separação de moléculas de uma substância, comumente em duas espécies mais simples.

Constante de distribuição A constante de equilíbrio para a distribuição do analito em dois solventes imiscíveis; é aproximadamente igual à razão das concentrações molares nos dois solventes.

Ditizona Sinônimo de *difeniltiocarbazida*.

Dopagem Introdução intencional de traços de elementos dos grupos III ou IV para melhorar as propriedades de semicondutores de cristais de silício e germânio.

Alargamento Doppler Absorção ou emissão de radiação por uma espécie em rápido movimento, que resulta no alargamento de linhas espectrais; comprimento de onda ligeiramente mais curto ou longo que o normal que é recebido pelo detec-

tor, dependendo da direção do movimento da espécie no caminho óptico.

Instrumento de feixe duplo Instrumento óptico projetado para eliminar a necessidade de alternar manualmente soluções do controle (branco) e do analito no caminho óptico. Um *divisor de feixe* separa a radiação em dois feixes em espectrômetros espaciais; um *modulador* direciona o feixe alternadamente entre o branco e o analito em instrumentos de duplo feixe temporais.

Precipitação dupla Sinônimo de *reprecipitação*.

Drierita® Nome comercial do sulfato de cálcio, um agente secante.

Eletrodo gotejante de mercúrio Eletrodo no qual o mercúrio é forçado a passar por um tubo capilar produzindo gotas idênticas.

Mineralização a seco Eliminação da matéria orgânica de uma amostra por aquecimento direto ao ar.

Método de Dumas Método de análise baseado na combustão de amostras orgânicas contendo nitrogênio por CuO; converte nitrogênio orgânico em N₂, que então é medido volumetricamente.

Métodos dinâmicos Sinônimos de *métodos cinéticos*; estão relacionados com mudanças que ocorrem em sistemas químicos com o tempo. Ao contrário de *métodos estáticos*.

Dinodo Eletrodo intermediário de um tubo fotomultiplicador.

E

Rede echelle Rede que é confeccionada com superfícies refletoras que são mais largas que as faces não refletoras.

Termo de múltiplos caminhos Termo relacionado à movimentação de solutos que contribui para o alargamento de bandas cromatográficas, resultado de diferenças no percurso das moléculas do soluto quando elas atravessam a coluna.

EDTA Abreviação para o ácido *etilenodiaminotetracético*, agente quelante largamente usado em titulações que envolvem a formação de complexos. Sua fórmula é (HOOCCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂.

Largura de banda efetiva Largura de banda de um monocromador ou filtro de interferência no qual a transmitância é 50% daquela do comprimento de onda nominal.

Dupla camada elétrica Refere-se à carga localizada na superfície de uma partícula coloidal e à camada do contra-íon que neutraliza essa carga; também corresponde à camada carregada da superfície de um eletrodo de trabalho usado em voltametria.

Métodos eletroquímicos Um extenso grupo de métodos que têm em comum a medida de uma propriedade elétrica do sistema que é proporcional à quantidade da espécie de interesse presente na amostra.

Célula eletroquímica Arranjo que consiste em dois eletrodos, cada um deles em contato com uma solução eletrolítica. Tipicamente, os dois eletrólitos estão em contato elétrico através de uma *ponte salina*; um condutor metálico externo conecta os dois eletrodos.

Reversibilidade eletroquímica Capacidade de algumas células em reverter a si próprias quando a direção da corrente é invertida; em uma célula irreversível, a inversão da corrente provoca uma reação diferente em um ou ambos os eletrodos.

Eletrodo Condutor em cuja superfície ocorre transferência de elétrons a partir ou para a solução que está ao seu redor.

Lâmpada de descarga sem eletrodos Fonte de espectros atômicos de linhas que é alimentada por radiofrequência ou radiação microondas.

Eletrodo de primeira classe (ou primeiro tipo) Eletrodo metálico cujo potencial é proporcional ao logaritmo da concentração (a rigor, a atividade) de um cátion (ou a razão de cátions) derivado do metal do eletrodo.

Eletrodo de segunda classe (ou segundo tipo) Eletrodo metálico cujo potencial é proporcional ao logaritmo da concentração do ânion (a rigor, a atividade) que forma tanto uma espécie relativamente pouco solúvel quanto um complexo estável com um cátion (ou a razão de cátions) derivado do metal do eletrodo.

Potencial de eletrodo Potencial de uma célula eletroquímica na qual o eletrodo de interesse está à direita e o eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda na célula.

Análise eletrogravimétrica Ramo das análises gravimétricas, que envolve a medida da massa da espécie depositada no eletrodo de uma célula eletroquímica.

Circuito de eletrólise Em um arranjo de três eletrodos, a fonte cc e um divisor de voltagem, que permitem regular o potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Efeito de eletrólito Dependência das constantes de equilíbrio de valores numéricos da força iônica da solução.

Eletrólitos Solutos cujas soluções aquosas conduzem eletricidade.

Célula eletrolítica Célula eletroquímica que requer uma fonte externa de energia para governar a reação da célula. Compare com *célula galvânica*.

Radiação eletromagnética Forma de energia com propriedades que podem ser descritas em termos de ondas ou, alternativamente, de partículas denominadas fótons, dependendo do método de observação.

Espectro eletromagnético Potência ou intensidade de radiação eletromagnética graficada em função do comprimento de onda ou frequência.

Balança eletrônica Balança na qual um campo eletromagnético suporta o prato e seus componentes; a corrente necessária para devolver o prato à sua posição original é proporcional à massa contida no prato da balança.

Transição eletrônica Promoção de um elétron de um estado eletrônico para um segundo estado eletrônico e vice-versa.

Fluxo eletrosmótico Fluxo resultante de um fluido como um todo devido à aplicação de um campo elétrico.

Eletroforese Método de separação baseado nas diferenças de velocidades de migração de espécies carregadas em um campo elétrico.

Analisador eletrotérmico Qualquer um dos vários dispositivos que produzem um gás atomizado, que contém uma espécie de interesse no caminho óptico de um instrumento, por aquecimento elétrico; usado para medidas em absorção atômica e fluorescência atômica.

Eluente Fase móvel, em cromatografia, que é usada para carregar solutos através de uma fase estacionária.

Coluna supressora de eluente Em cromatografia por troca iônica, coluna de corrente descendente, a partir da coluna analítica, na qual eluentes iônicos são convertidos a espécies

não condutoras, enquanto os íons do analito permanecem livres de influência.

Cromatografia por eluição Descreve os processos nos quais os analitos são separados uns dos outros devido a diferenças no tempo de permanência das espécies na coluna.

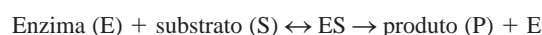
Espectro de emissão Conjunto de linhas ou bandas espectrais que são observadas quando espécies em estados excitados relaxam liberando o excesso de energia na forma de radiação eletromagnética.

Fórmula empírica Combinação mais simples de números inteiros de átomos em uma molécula.

Ponto final Mudança observável que ocorre durante uma titulação sinalizando que a quantidade de titulante adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.

Sensor enzimático Eletrodo de membrana que foi recoberto com uma enzima imobilizada; o eletrodo é sensível à quantidade de analito presente na amostra.

Complexo enzima-substrato (ES) Intermediário formado no processo



Pipeta Eppendorf Tipo de pipeta que libera volumes ajustáveis de líquido.

Balança de dois pratos Balança analítica equipada com uma trave que suporta dois pratos equidistantes do fulcro; um para a carga (amostra) e outro para acomodar uma massa igual de pesos padrão.

Expressão da constante de equilíbrio Expressão matemática que descreve a relação de equilíbrio entre os participantes de uma reação química.

Molaridade de equilíbrio Concentração das espécies de um soluto (em mol L⁻¹ ou mmol mL⁻¹); sinônimo de *molaridade de uma espécie*.

Ponto de equivalência Aquele ponto na titulação no qual a quantidade de titulante adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.

Potencial do ponto de equivalência Potencial de eletrodo do sistema em uma titulação de oxidação-redução quando a quantidade de titulante que foi adicionada é quimicamente equivalente à quantidade de analito presente na amostra.

Equivalente Para uma reação de oxidação-redução, é a massa de uma espécie que pode doar ou aceitar 1 mol de elétrons; para uma reação ácido-base, refere-se à massa de uma espécie que pode doar ou aceitar 1 mol de prótons.

Equivalente de alteração química Massa de uma espécie que é diretamente ou indiretamente equivalente a um faraday (6,02 × 10²³ elétrons).

Peso equivalente Base especial para expressar a massa em termos químicos similar à, mas diferente de, *massa molar*. Como consequência da definição, um equivalente de um analito que reage com um equivalente de um reagente, mesmo quando a estequiometria da reação não é um para um; equivalente-grama.

Erro Diferença entre a medida experimental e seu valor verdadeiro ou aceito.

Água essencial A água presente em um sólido que existe em quantidade fixa, tanto em sua estrutura molecular (*água de*

constituição) quanto em sua estrutura cristalina (*água de cristalização*).

Ácido etilenodiaminotetracético Provavelmente o reagente mais versátil para titulações de complexação; forma quelatos com a maioria dos cátions. Ver *EDTA*.

Excitação Promoção de um átomo, íon ou molécula para um estado que é mais energético que um estado de mais baixa energia.

Espectro de excitação Em espectroscopia de fluorescência, é o gráfico da intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de excitação.

Extração exaustiva ou de refluxo Ciclo no qual um solvente orgânico, após percolação por meio de uma fase aquosa contendo o soluto de interesse, é destilado, condensado e passado novamente pela fase aquosa.

F

Corrente faradaica Corrente elétrica produzida por processos de oxidação-redução em uma célula eletroquímica.

Faraday, F Quantidade de eletricidade associada a $6,022 \times 10^{23}$ elétrons.

Reação rápida Reação que se completa à metade em dez segundos ou menos.

Ferroína Nome comum para o complexo ferro(II)-1,10-fenantrolina, que é um indicador redox bastante versátil. Sua fórmula é $(C_{12}H_8N_2)_3Fe^{2+}$.

Espectroscopia de emissão em chama Método que emprega chama para fazer que uma espécie de interesse atomizada emita seu espectro característico; também conhecida como fotometria de chama.

Detector de ionização em chama (DIC) Detector usado em cromatografia gasosa que é baseado na coleta de íons produzidos durante a pirólise de analitos orgânicos em uma chama.

Fluorescência Radiação produzida por um átomo ou uma molécula que tenha sido excitada por fótons para um estado excitado singlete.

Bandas de fluorescência Grupos de linhas de fluorescência que são geradas a partir do mesmo estado eletrônico excitado.

Espectro de fluorescência Gráfico da intensidade de fluorescência *versus* o comprimento de onda no qual o comprimento de onda de excitação é mantido constante.

Fluorímetro Instrumento de filtro para medidas quantitativas de fluorescência.

Fluxos Substâncias que no estado fundido possuem propriedades ácidas ou básicas; empregados para solubilizar a espécie de interesse em amostras refratárias.

Plano focal Superfície na qual a radiação dispersada em um prisma ou rede de difração é focalizada.

Formalidade, F Número de fórmulas-grama do soluto contido em um litro de solução; sinônimo de *molaridade analítica*.

Potencial formal, $E^{0'}$ Potencial de eletrodo para um par quando as concentrações analíticas de todos os participantes são unitárias e as concentrações das outras espécies em solução são definidas.

Fórmula-grama Soma de todas as massas atômicas na fórmula química de uma substância; sinônimo de *massa molar*.

Espectrômetro com transformada de Fourier Espectrômetro no qual um interferômetro e transformação matemática de Fourier são usados na obtenção de um espectro.

Frequência, ν , da radiação eletromagnética Número de oscilações por segundo; tem unidade hertz (Hz), que significa uma oscilação por segundo.

Cadinho de vidro sinterizado Cadinho de filtração equipada com um vidro poroso no fundo.

Alargamento frontal Descreve um pico cromatográfico não ideal no qual a porção inicial tende a se alongar; comparar com *cauda*.

Teste F Método estatístico que permite a comparação das variâncias de dois conjuntos de medidas.

Coluna tubular aberta de sílica fundida (FSOT) Coluna cromatográfica de parede recoberta que foi preparada usando sílica purificada.

G

Célula galvânica Célula eletroquímica que gera energia durante seu funcionamento; sinônimo de *célula voltaica*.

Galvanostato Sinônimo de *amperostato*.

Cromatografia gasosa (CG) Métodos de separação que fazem uso de uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida.

Eletrodo sensível a gás Eletrodo cuja medida envolve formação ou consumo de um gás durante sua operação.

Sondas sensíveis a gás Eletrodo combinado indicador-referência que é isolado da solução do analito por uma membrana hidrofóbica. A membrana é permeável a um gás; o potencial é proporcional à quantidade do gás presente na solução de análise.

Distribuição gaussiana Distribuição teórica de resultados na forma de sino obtida a partir de medidas repetidas, que são afetadas por erros aleatórios.

CG-MS Técnica combinada na qual a espectrometria de massas é utilizada como detector para cromatografia gasosa.

Cromatografia por filtração em gel Um tipo de *cromatografia de exclusão por tamanho* que emprega um recheio hidrofílico; é usada para separar espécies polares.

Cromatografia por permeação em gel Um tipo de *cromatografia de exclusão por tamanho* que emprega um recheio hidrofóbico; é utilizada para separar espécies apolares.

Problema geral da eluição Compromisso entre tempo de eluição e resolução; solucionado por *gradientes de eluição* (em cromatografia líquida) ou *programações de temperatura* (em cromatografia gasosa).

Indicadores redox universais Indicadores que respondem a variações no potencial do sistema (E_{sistema}).

Fantasma Imagens duplas na emissão de uma rede; o resultado de imperfeições no sistema empregado em sua elaboração.

Eletrodo de vidro Eletrodo no qual o potencial se desenvolve através de uma fina membrana de vidro, que fornece a medida do pH de uma solução na qual o eletrodo está imerso.

Cadinho Gooch Cadinho de filtração de porcelana; a filtração é realizada por meio de um fundo poroso com camadas de fibra de vidro ou fibra de amianto.

Gradiente de eluição Em cromatografia líquida, corresponde à alteração sistemática da composição da fase móvel para otimizar a resolução cromatográfica dos componentes de uma mistura.

Métodos cinéticos gráficos Métodos de determinação de velocidades de reações que usam gráficos da concentração de um reagente, ou produto, em função do tempo.

Rede Dispositivo que consiste em ranhuras proximamente espaçadas entre si que é usado para dispersar a radiação policromática por meio da sua difração em seus respectivos comprimentos de onda.

Análise gravimétrica Grupo de métodos analíticos nos quais a quantidade do analito é determinada pela medida da massa de uma substância pura que contém o analito.

Fator gravimétrico, FG Razão estequiométrica entre o analito e o sólido pesado na análise gravimétrica.

Titulometria gravimétrica Titulações nas quais a massa do titulante padrão é medida, em vez de seu volume; a concentração do titulante é expressa em mmol g^{-1} de solução (em vez de mmol mL^{-1}).

Erro grosseiro Erro ocasional, nem aleatório nem sistemático, que resulta na ocorrência de um resultado fora da faixa.

Amostra bruta Porção representativa de uma amostra analítica; após o tratamento torna-se a amostra de laboratório.

Estado fundamental Estado de mais baixa energia de um átomo ou molécula.

Coluna de proteção Pré-coluna antes da entrada da coluna de CLAE; a composição da coluna de proteção é selecionada para aumentar o tempo de vida útil da coluna analítica devido à remoção de material particulado e outros contaminantes e pela saturação do eluente com a fase estacionária.

H

Potencial de meia-célula Potencial de uma meia-célula eletroquímica medido em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Meia-vida, $t_{1/2}$ Intervalo de tempo no qual a quantidade de reagente diminui para a metade da inicial.

Semi-reação Método de representação da oxidação ou redução de uma espécie; é uma equação balanceada que mostra as formas oxidada e reduzida de uma espécie, as quantidades de H_2O ou H^+ necessárias para balancear os átomos de hidrogênio e oxigênio do sistema e o número de elétrons requeridos para balancear as cargas.

Potencial de meia-onda, $E_{1/2}$ Potencial (originalmente contra o ECS) no qual a corrente de uma onda voltamétrica equivale à metade da corrente-limite.

Eletrodo de mercúrio de gota pendente (EMGP) Microeletrodo que pode concentrar traços de metais por meio da eletrólise em um pequeno volume; a análise é completada pela redissolução voltamétrica do metal da gota de mercúrio.

Detector de calor Dispositivo que é sensível a variações na temperatura do seu ambiente; é empregado para monitorar a radiação infravermelha.

Altura equivalente de prato teórico, H (AEPT) Medida da eficiência de uma coluna cromatográfica; é igual ao comprimento da coluna dividido pelo número de pratos teóricos da coluna.

Equação de Henderson-Hasselbalch Expressão usada por bioquímicos para calcular o pH de uma solução-tampão; $\text{pH} =$

$\text{p}K_a + \log (c_{\text{NaA}}/c_{\text{HA}})$, em que $\text{p}K_a$ é o logaritmo negativo da constante de dissociação do ácido e c_{NaA} e c_{HA} são as concentrações molares dos compostos que compõem o tampão.

Cromatografia de alta eficiência por adsorção Sinônimo de *cromatografia líquido-sólido*; ver também *cromatografia por adsorção*.

Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) Cromatografia em coluna na qual a fase móvel é líquida forçada, freqüentemente por pressão, através de uma fase estacionária.

Cromatografia de alta eficiência de exclusão iônica Ver *cromatografia de troca iônica*.

Cromatografia de exclusão por tamanho de alta eficiência Ver *cromatografia de exclusão por tamanho*.

Histograma Gráfico de barras no qual réplicas de resultados são agrupadas de acordo com faixas de grandeza ao longo do eixo horizontal e pela freqüência de ocorrência dos resultados no eixo vertical.

Lâmpada de cátodo oco Fonte usada em espectroscopia de absorção atômica que emite linhas estreitas para um único elemento ou mesmo para vários elementos.

Rede holográfica Rede que foi produzida por interferência óptica, em vez de ranhuras mecânicas, feitas na superfície de vidros recobertos por uma camada fina de polímero.

Precipitação a partir de solução homogênea Técnica na qual um agente precipitante é gerado vagarosamente na solução da espécie de interesse, produzindo um precipitado denso facilmente filtrável em análises gravimétricas.

Ajuste de cem por cento de T Ajuste de um instrumento de absorção óptica para registrar 100% de transmitância (T) por meio da utilização de um branco apropriado.

Voltametria hidrodinâmica Voltametria realizada com a solução do analito em constante movimento em relação à superfície do eletrodo; é produzida pelo bombeamento da solução na direção de um eletrodo estacionário ou pela movimentação do eletrodo na solução.

Lâmpada de hidrogênio Fonte de radiação contínua na região do ultravioleta que tem estrutura similar à da lâmpada de deutério.

Íon hidrônio Próton hidratado cujo símbolo é H_3O^+ .

8-Hidroxiquinolina Agente quelante versátil; é empregado em análise gravimétrica, em análise volumétrica, como agente de proteção em espectroscopia atômica e como agente extrator; também é conhecido como *oxina*. Sua fórmula é $\text{HOC}_9\text{H}_6\text{N}$.

Vidro higroscópico Vidro que absorve pequenas quantidades de água em sua superfície; higroscopicidade é uma propriedade essencial da membrana de um eletrodo de vidro.

Métodos hifenados Métodos que envolvem a combinação de dois ou mais tipos de instrumentação; o produto é um instrumento com melhor desempenho que qualquer um dos instrumentos considerados individualmente.

Teste de hipótese O processo de verificar uma afirmação em vários testes estatísticos. Veja *teste-t*, *teste-F*, *teste-Q* e *ANOVA*.

I

Equação de Ilkovic Equação que relaciona a corrente de difusão com variáveis que a afetam, isto é, o número de elétrons (n) envolvido na reação com o analito, a raiz quadrada do coe-

ficiente de difusão ($D^{1/2}$), a vazão de mercúrio em massa ($m^{2/3}$) e o tempo de vida da gota ($t^{1/6}$) de um eletrodo gotejante de mercúrio.

Reator com enzima imobilizada Reator tubular ou superfície do detector no qual uma enzima tenha sido fixada por adsorção, ligação covalente ou aprisionamento.

Erro indeterminado Sinônimo de *erro aleatório*.

Eletrodo indicador Eletrodo cujo potencial está relacionado ao logaritmo da atividade de uma ou mais espécies que estejam em contato com o eletrodo.

Reação indicadora, cinética Reação rápida envolvendo uma espécie indicadora que pode ser utilizada para acompanhar uma reação de interesse.

Espectroscopia com plasma acoplado indutivamente (ICP) Método que emprega um plasma de gás inerte (geralmente argônio) formado pela absorção de radiação de radiofrequência na atomização e excitação de uma amostra em espectroscopia de emissão atômica.

Eletrodo inerte Eletrodo que responde ao potencial de um sistema, E_{sistema} , mas que não está envolvido nas reações da célula.

Radiação infravermelha Radiação eletromagnética na faixa entre 0,78 e 300 μm .

Inibidor catalítico Espécie que diminui a velocidade de uma reação catalisada por uma enzima.

Métodos das velocidades iniciais Métodos cinéticos baseados em medidas feitas próximo do início das reações.

Efeito de filtro interno Fenômeno que causa não-linearidade em curvas de calibração em fluorescência, resultante da absorção excessiva do feixe incidente ou do feixe emitido.

Desvios instrumentais da lei de Beer Desvios da linearidade nas relações entre absorbância e concentração atribuídos ao dispositivo de medição.

Métodos integrais Métodos cinéticos baseados na forma integrada da lei de velocidade.

Intensidade, I , de radiação eletromagnética A potência por ângulo sólido unitário; é usado freqüentemente como sinônimo de potência radiante, P .

Intercepto, b , em uma regressão O valor de y em uma regressão quando x é igual a zero; na curva de calibração analítica, refere-se ao valor hipotético do sinal analítico quando a concentração do analito é igual a zero.

Filtro de interferência Filtro óptico que gera bandas estreitas devido à interferência construtiva.

Ordem de interferência, n Número inteiro que juntamente com a espessura e índice de refração do material dielétrico determina o comprimento de onda transmitido por um filtro de interferência.

Interferências Espécies que afetam o sinal no qual uma análise está baseada.

Interferômetro Dispositivo não dispersivo que obtém informações espectrais por meio de interferências construtivas e destrutivas; é empregado em instrumentos de infravermelho com transformadas de Fourier.

Padrão interno Quantidade conhecida de uma espécie com propriedades similares às do analito que é introduzida nas soluções dos padrões e das amostras desconhecidas; a razão entre os sinais do padrão interno e do analito serve de base para a análise.

União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC) Organização internacional devotada ao desenvolvimento de definições e seu uso pela comunidade química mundial.

Cromatografia de troca iônica Técnica CLAE baseada na partição de espécies iônicas entre a fase líquida móvel e um trocador iônico polimérico sólido; é também chamada cromatografia de íons.

Resina de troca iônica Polímero de alta massa molar no qual um grande número de grupos funcionais ácidos ou básicos foi ligado. Resinas catiônicas permitem a troca dos cátions presentes em solução por íons hidrogênio; resinas aniônicas substituem íons hidróxido por ânions.

Força iônica, μ Propriedade de uma solução que depende da concentração total de íons presentes na solução, assim como da carga de cada uma das espécies iônicas; isto é, $\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$, em que c_i é a concentração molar de cada íon e Z_i sua carga.

Supressor de ionização Em espectroscopia atômica, uma espécie facilmente ionizável, tal como potássio, que é introduzida para suprimir a ionização do analito.

Queda IR Queda de potencial em uma célula devido à resistência ao movimento de carga; também conhecida como *queda ôhmica*.

Célula irreversível Célula eletroquímica na qual sua reação química, como uma célula galvânica, é diferente daquela que ocorre quando a corrente é invertida.

Reação eletroquímica irreversível Reação que gera um voltamograma insuficientemente definido devido à irreversibilidade de transferência de elétrons no eletrodo.

Eluição isocrática Eluição com um único solvente; compare com *gradiente de eluição*.

Ponto isoelétrico pH no qual um aminoácido não apresenta tendência de migrar sob a influência de um campo elétrico.

Convenção da IUPAC Conjunto de definições relacionadas a células eletroquímicas e seus potenciais; também é conhecida como *Convenção de Estocolmo*.

J

Redutor de Jones Coluna preparada com zinco amalgamado; é empregada na redução prévia de analitos.

Joule Unidade de trabalho, igual a Newton-metro.

Potencial de junção Potencial que se desenvolve na interface entre soluções de composições diferentes; sinônimo de potencial de junção líquida.

K

Reagente de Karl Fischer Reagente empregado na determinação titulométrica de água.

Quilograma Unidade-base de massa no sistema SI.

Métodos cinéticos Métodos analíticos baseados na relação da cinética de uma reação com a concentração do analito.

Polarização cinética Comportamento não-linear de uma célula eletroquímica causado pela lentidão da reação na superfície de um ou ambos os eletrodos.

Frasco Kjeldahl Frasco com gargalo longo usado na digestão de amostras com ácido sulfúrico concentrado a quente.

Método de Kjeldahl Método titulométrico de determinação de nitrogênio em compostos orgânicos no qual o nitrogênio é convertido a amônia, a qual é destilada e determinada por titulação de neutralização.

Cutelo Contato praticamente livre de fricção existente entre as partes móveis que compõem uma balança analítica mecânica.

L

Balança de laboratório Sinônimo de *balança técnica*.

Fluxo laminar Fluxo de líquido que ocorre próximo e em paralelo a um sólido fronteiro. Em um tubo, isso resulta em um fluxo de perfil parabólico; próximo à superfície de um eletrodo, isto resulta em camadas paralelas que deslizam umas sobre as outras.

Método dos mínimos quadrados Método estatístico de obtenção dos parâmetros de um modelo matemático (tal como a equação de uma linha reta) pela minimização da soma dos quadrados das diferenças entre os pontos experimentais e os pontos previstos pelo modelo.

Princípio de Le Châtelier Relata que a aplicação de uma perturbação a um sistema químico em equilíbrio resultará em uma mudança na posição do equilíbrio no sentido de minimizar o efeito da perturbação.

Solventes niveladores Solventes nos quais a força de solutos ácidos ou alcalinos tende a ser a mesma; compare com *solventes diferenciadores*.

Levitação Quando aplicado em balanças eletrônicas, a suspensão do prato de uma balança no ar pelo efeito de um campo magnético.

Ligante Molécula ou íon com pelo menos um par de elétrons não-compartilhados disponíveis para ligações coordenadas com metais.

Corrente limite, i_l Platô de corrente alcançado em voltametria quando a velocidade de reação no eletrodo é limitada pela velocidade de transporte de massa.

Voltametria de varredura linear Métodos eletroquímicos que envolvem a medida da corrente em uma célula quando o potencial é linearmente aumentado, ou diminuído, com o tempo; é a base para a *voltametria hidrodinâmica* e *polarografia*.

Curva com segmentos lineares Curva de titulação na qual o ponto final é obtido pela extrapolação de regiões lineares logo antes e após o ponto de equivalência; é útil para reações nas quais a formação dos produtos não é fortemente favorecida.

Fonte de linhas Em espectroscopia atômica, corresponde a uma fonte de radiação que emite linhas atômicas estreitas características de átomos do analito; veja *lâmpadas de cátodo oco* e *lâmpadas de descarga sem eletrodos*.

Cromatografia líquida com fase ligada Cromatografia de partição que emprega uma fase estacionária que é quimicamente ligada ao material de recheio da coluna.

Junção líquida Interface entre dois líquidos com diferentes composições.

Cromatografia líquido-líquido Cromatografia na qual as fases móvel e estacionária são líquidas.

Cromatografia líquido-sólido Cromatografia na qual a fase móvel é um líquido e a fase estacionária é um sólido polar; sinônimo de *cromatografia de adsorção*.

Litro Um decímetro cúbico ou 1.000 centímetros cúbicos.

Erro de carga Erro em uma medida de voltagem em razão de a corrente ter sido atraída pelo dispositivo de medida; ocorre quando o dispositivo de medida tem uma resistência comparável àquela da fonte de voltagem que está sendo medida.

Coefficiente de difusão longitudinal, B Medida da tendência do analito de migrar de regiões de concentrações mais elevadas para regiões de concentrações mais baixas; contribui para o alargamento de bandas em cromatografia.

Fator de difusão longitudinal, B/u Fator nos modelos de alargamento de banda cromatográficos que considera o efeito da difusão longitudinal.

Limite inferior de controle (LIC) Limite inferior que foi determinado para o desempenho satisfatório de um processo ou medida.

Luminescência Radiação que resulta da fotoexcitação (fotoluminescência), excitação química (quimiluminescência) ou excitação térmica (termoluminescência).

Plataforma de L'vov Dispositivo para atomização eletrotérmica de amostras em espectroscopia de absorção atômica.

M

Macrobalança Balança analítica com capacidade entre 160 e 200 g e precisão de 0,1 mg.

Portador majoritário Principal espécie responsável pelo transporte de eletricidade em um semicondutor.

Agente mascarante Reagente que se combina com as espécies presentes na matriz e que inativa aquelas que, de outra forma, causariam interferência na determinação do analito.

Massa Medida constante da quantidade de matéria contida em um objeto.

Efeito da ação das massas Deslocamento na posição do equilíbrio devido à adição ou remoção de uma espécie participante do sistema. Ver *princípio de Le Châtelier*.

Equação de balanço de massas Expressão que relaciona as concentrações de várias espécies em solução no equilíbrio, uma em relação às outras e também em relação às concentrações analíticas dos vários solutos.

Detector sensível à massa, cromatografia Detector que responde à massa do analito, como o *detector de ionização em chama*.

Espectrometria de massas Métodos baseados na formação de íons em fase gasosa e na sua separação com base na razão massa-carga.

Coefficientes de transferência de massa, C_S , C_M Termos que se relacionam à transferência de massa nas fases estacionária e móvel em cromatografia; efeitos de transferência de massa contribuem para o *alargamento de banda*.

Transporte de massa Movimento de espécies através de uma solução devido à difusão, convecção e forças eletrotáticas.

Matriz Meio que contém um analito.

Coefficiente de atividade médio, γ_{\pm} Coeficiente de atividade para um composto iônico medido experimentalmente. Não é possível expressar o coeficiente de atividade médio dos participantes individuais.

Pipeta graduada Pipeta calibrada para dispensar qualquer volume até sua capacidade máxima; compare com *pipeta volumétrica*.

Aprisionamento mecânico Incorporação de impurezas em um cristal em crescimento.

Mecanismo de reação Etapas básicas envolvidas na formação dos produtos de uma reação.

Mediana Valor central de um conjunto de réplicas de medidas. Para um conjunto com número ímpar de dados, existe um número igual de pontos acima e abaixo da mediana; para um número par de dados, a mediana é a média do par central.

Coluna de megadiâmetro Coluna tubular aberta que pode acomodar amostras maiores que aquelas comumente utilizadas em colunas recheadas.

Fundido Massa derretida produzida pela ação do fundente; geralmente um sal derretido.

Eletrodo de membrana Eletrodo indicador cuja resposta deve-se a processos de troca iônica que ocorrem em cada um dos lados de uma membrana fina.

Menisco Superfície curva formada por um líquido mantido em um tubo.

Eletrodo de mercúrio Eletrodo estático ou gotejante de mercúrio usado em voltametria.

Eletrodo de filme de mercúrio Eletrodo que foi recoberto com uma fina camada de mercúrio; é usado no lugar do *eletrodo de gota pendente de mercúrio* em voltametria de redissolução anódica.

Transistor de efeito de campo de semicondutor metal-óxido (MOSFET) Dispositivo à base de um semicondutor; quando adequadamente recoberto, pode ser utilizado como um eletrodo íon-seletivo.

Incerteza do método, s_m Desvio padrão associado ao método analítico; fator que juntamente com o desvio padrão da amostragem é usado na determinação do desvio padrão global de uma análise.

Constante de Michaelis Conjunto de constantes de velocidades de reação para cinética enzimática; medida da dissociação de um complexo enzima-substrato.

Balança microanalítica Balança analítica com capacidade entre 1 e 3 g e precisão de 0,0001 mg.

Microeletrodo Eletrodo com dimensões na escala micrométrica; usado em voltametria.

Micrograma, μg 1×10^{-6} g.

Micro litro, μL 1×10^{-6} L.

Membrana microporosa Membrana hidrofóbica com tamanho de poro que permite a passagem de gases e é impermeável a outras espécies; é o elemento sensível de um sensor sensível a gás.

Migração Em eletroquímica, refere-se ao transporte de massa devido à atração ou repulsão eletrostática; em cromatografia, corresponde ao transporte de massa na coluna.

Velocidade de migração, \bar{v} Velocidade na qual um analito atravessa uma coluna cromatográfica.

Miligramma, mg 1×10^{-3} g ou 1×10^{-6} kg.

Mililitro, mL 1×10^{-3} L.

Milimol, mmol 1×10^{-3} mol.

Formação de cristal misto Tipo de co-precipitação encontrada em precipitados cristalinos nos quais alguns íons do analito no cristal são substituídos por outras espécies iônicas.

Fase móvel Em cromatografia, trata-se do líquido ou gás que arrasta o analito através da fase estacionária líquida ou sólida.

Coefficiente de transferência de massa da fase móvel, $C_M u$ Quantidade que afeta o alargamento de banda e conseqüentemente a altura de prato; ela não é linear com relação à velocidade do solvente u e influenciada pelo coeficiente de difusão do analito, pelo tamanho da partícula da fase estacionária e pelo diâmetro interno da coluna.

Modulação Processo de superimposição do sinal analítico em uma onda portadora. Na modulação da amplitude, a grandeza da onda portadora varia de acordo com a alteração do sinal analítico; em modulação da frequência, a frequência da onda portadora varia com o sinal analítico.

Sal de Mohr Nome comum do sulfato de ferro(II) e amônio hexahidratado.

Absortividade molar, ϵ Constante de proporcionalidade da lei de Beer; $\epsilon = A/bc$, em que A é a absorvância; b , o caminho óptico em centímetros; e c , a concentração em mols por litro; é característica da espécie absorvente.

Molaridade, M Número de mols de uma espécie presente em um litro de solução ou número de milimols de uma espécie contida em um mililitro.

Massa molar, \mathcal{M} Massa, em gramas, de um mol de uma substância química.

Mol Quantidade de substância contida em $6,022 \times 10^{23}$ partículas da substância.

Absorção molecular Absorção de radiação no ultravioleta, visível e no infravermelho realizada por meio de transições quantizadas em moléculas.

Fluorescência molecular Processo pelo qual elétrons de moléculas, excitados em estado singlete, retornam a um estado quântico mais baixo, com a energia resultante sendo liberada na forma de radiação eletromagnética.

Fórmula molecular Fórmula que inclui informação estrutural além do número e da identidade dos átomos que compõem a molécula.

Peso molecular Sinônimo de massa molecular.

Radiação monocromática Idealmente, é a radiação eletromagnética que consiste em um único comprimento de onda; na prática, corresponde a uma banda muito estreita de comprimentos de onda.

Monocromador Dispositivo para decompor radiação policromática em seus comprimentos de onda.

Solução-mãe Solução que permanece após a precipitação de um sólido.

Mufla Forno de alta potência capaz de manter temperaturas acima de 1100 °C.

N

Nanômetro, nm 1×10^{-9} m.

Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (National Institute of Standards and Technology – NIST) Agência do Departamento do Comércio norte-americano; antigamente, denominava-se National Bureau of Standards (NBS); é a principal fonte de padrões primários e materiais padrão de referência analisados.

Tempo de vida natural, τ Tempo de vida radiativo de um estado excitado; período durante o qual a concentração do reagente decresce para $1/e$ de seu valor original em um processo de primeira ordem.

Nebulização Transformação de um líquido em um aerossol de gotas minúsculas.

Camada de difusão de Nernst, δ Camada fina de líquido estagnado na superfície de um eletrodo; é causada pela fricção entre a superfície e o líquido que flui passando pela superfície.

Equação de Nernst Expressão matemática que relaciona o potencial de um eletrodo com as atividades daquelas espécies em solução responsáveis pelo potencial.

Fonte de Nernst Fonte de radiação no infravermelho que consiste em um cilindro de óxidos de zircônio e ítrio aquecidos a altas temperaturas pela passagem de uma corrente elétrica.

Níquel-crômio Liga de níquel-cromo; quando está incandescente, é uma fonte de radiação no infravermelho.

Ruído Flutuações aleatórias de um sinal analítico que resultam de um grande número de variáveis não controláveis e que afetam o sinal; refere-se a qualquer sinal que interfira na detecção do sinal do analito.

Comprimento de onda nominal O comprimento de onda principal fornecido por um dispositivo de seleção de comprimentos de onda.

Água não-essencial Água retida em um sólido por forças físicas em vez de forças químicas.

Curva de erro normal Gráfico de uma distribuição gaussiana da frequência de resultados de erros aleatórios em uma medida.

Eletrodo normal de hidrogênio (ENH) Sinônimo de *eletrodo padrão de hidrogênio*.

Normalidade, C_N O número de pesos equivalentes de uma espécie em um litro de solução.

Cromatografia em fase normal Tipo de cromatografia de partição que envolve uma fase estacionária polar e uma fase móvel não-polar; compare com *cromatografia de fase reversa*.

Nucleação Processo envolvendo a formação de agregados muito pequenos de um sólido durante a precipitação.

Hipótese nula Alegação de que uma característica de uma população única seja igual a algum valor específico ou que duas ou mais características da população sejam idênticas; testes estatísticos são recomendados para validar ou invalidar a hipótese nula, em um nível de probabilidade especificado.

Número de pratos teóricos, N Característica de uma coluna cromatográfica empregada para descrever sua eficiência.

O

Água de oclusão Água não-essencial que foi arrastada por um cristal em formação.

Oclusão Associação física de impurezas solúveis a um cristal em formação.

Administração de Saúde e Segurança Ocupacional (Occupational Safety and Health Administration — OSHA) Agência federal norte-americana encarregada de proporcionar segurança em laboratórios e demais locais de trabalho.

Sal de Oesper Nome comum para o sulfato de etilenodiamina de ferro(II) tetrahidratado.

Queda ôhmica de potencial Sinônimo de *queda IR*.

Coluna tubular aberta Coluna capilar de vidro ou sílica fundida usada em cromatografia gasosa; as paredes do tubo são recobertas com uma fina camada da fase estacionária.

Amplificador operacional Amplificador eletrônico analógico versátil empregado para realizar tarefas matemáticas e para condicionar sinais de saída dos transdutores de instrumentos.

Instrumentos ópticos Termo amplo utilizado para instrumentos que medem absorção, emissão ou fluorescência do analito baseado em radiação no ultravioleta, visível ou no infravermelho.

Métodos ópticos Sinônimo de *métodos espectroquímicos*.

Cunha óptica Dispositivo, cuja transmissão decresce linearmente com seu comprimento, usado em espectroscopia óptica.

Ordem de reação Expoente associado com a concentração de uma espécie na lei de velocidade de uma reação química.

Valor Anômalo Resultado que parece ser discrepante de outros membros de um conjunto de resultados.

Ordem de reação global Soma dos expoentes associados com as concentrações das espécies que fazem parte de uma reação química.

Desvio padrão global, s_o Raiz quadrada da soma das variâncias dos processos de medida e das variâncias das etapas da amostragem.

Sobrepotencial, sobrevoltagem, Π Excesso de voltagem necessária para produzir corrente em uma célula eletroquímica polarizada.

Oxidante Sinônimo de *agente oxidante*.

Oxidação Perda de elétrons por uma espécie em uma reação de oxidação-redução.

Potencial de oxidação Potencial de um processo de eletrodo que é escrito como uma oxidação.

Agente oxidante Substância que recebe elétrons em uma reação de oxidação-redução.

Oxina Nome comum para a 8-hidroxiquinolina.

Onda do oxigênio No eletrodo gotejante de mercúrio, o oxigênio produz duas ondas: a primeira é devido à formação de peróxido e, a segunda, à redução subsequente à água; isso pode constituir-se em uma interferência na determinação de outras espécies, porém é empregada na determinação de oxigênio dissolvido.

P

Colunas recheadas Colunas cromatográficas preenchidas com materiais porosos para gerar uma área superficial elevada visando promover a interação com os analitos presentes na fase móvel.

Trava do prato Dispositivo para dar suporte aos pratos de uma balança quando a carga está sendo colocada neles.

Paralaxe Mudança aparente na posição de um objeto que ocorre em razão da mudança de posição do observador; resulta em erros sistemáticos em leituras de buretas, pipetas e em equipamentos com ponteiros.

Crescimento de partícula Estágio da formação de sólidos.

Propriedades de partícula da radiação eletromagnética Comportamento que é consistente com a radiação agindo como pequenas partículas ou *quanta* de energia.

Cromatografia por partição Tipo de cromatografia baseada na distribuição de solutos entre uma fase móvel líquida e uma fase estacionária líquida retida na superfície de um sólido.

Coefficiente de partição Constante de equilíbrio para a distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis; ver *constante de distribuição*.

Partes por milhão, ppm Forma conveniente de expressar a concentração de um soluto que existe em quantidades-traço; para soluções aquosas diluídas, ppm é sinônimo de miligramas do soluto por litro de solução.

Área do pico, altura do pico Propriedades de sinais em forma de pico que podem ser utilizadas para análise quantitativa; podem ser usadas em cromatografia, absorção atômica eletrotérmica e outras técnicas.

Peptização Processo no qual um colóide coagulado retorna a seu estado disperso.

Período da radiação eletromagnética Tempo requerido para picos sucessivos de uma onda eletromagnética passarem por um ponto fixo no espaço.

pH Logaritmo negativo da atividade do íon hidrogênio em uma solução.

Fosforescência Emissão de luz de um estado excitado triplete; fosforescência é mais lenta que fluorescência e pode ocorrer por muitos minutos.

Pentóxido de sódio, P₂O₅ Agente secante.

Célula fotocondutiva Detector de radiação eletromagnética cuja condutividade elétrica aumenta com a intensidade de radiação nele incidente.

Fotodecomposição Formação de novas espécies a partir de moléculas excitadas por radiação; uma das várias formas pelas quais a energia de excitação é dissipada.

Fotodiodo (1) Tubo com vácuo que consiste em um ânodo na forma de fio e uma superfície fotossensível que produz um elétron para cada fóton absorvido na superfície. (2) Semicondutor de silício reversamente polarizado que produz elétrons e lacunas quando irradiado por radiação eletromagnética. A corrente resultante fornece uma medida do número de fótons que incide no dispositivo a cada segundo.

Arranjo de fotodiodos Arranjo linear de fotodiodos que podem detectar múltiplos comprimentos de onda simultaneamente; ver *detector de arranjo de diodos*.

Colorímetro fotoeletrônico Fotômetro que responde à radiação visível.

Fotoelétron Elétron liberado pela absorção de um fóton que incide em uma superfície fotoemissiva.

Detector de fotoionização Detector cromatográfico que usa radiação no ultravioleta intensa para ionizar os analitos; as correntes resultantes, que são amplificadas e registradas, são proporcionais à concentração do analito.

Fotômetro Instrumento para a medida da absorbância que incorpora um filtro para a seleção do comprimento de onda e um detector de fótons.

Tubo fotomultiplicador Detector sensível de radiação eletromagnética; a amplificação do sinal é efetuada por uma série de dinodos que produzem uma cascata de elétrons para cada fóton recebido pelo tubo.

Detector de fótons Termo genérico usado para transdutores que convertem um sinal óptico em sinal elétrico.

Fótons Pacotes de energia de radiação eletromagnética; também conhecidos como *quanta*.

Fototubo Transdutor que consiste em um cátodo fotoemissivo, um fio metálico como ânodo e uma fonte de tensão que mantém um potencial adequado entre os eletrodos.

Indicadores ftaleínicos Indicadores ácido-base derivados do anidrido ftálico; o mais comum deles é a fenolftaleína.

Medidor de píon Instrumento que mede diretamente a concentração (estritamente, a atividade) de um analito; consiste

em um eletrodo indicador íon-específico, um eletrodo de referência e um dispositivo de medida de potencial.

Pipeta Dispositivo que permite a transferência de volumes conhecidos de solução de um frasco para outro.

Pixel Elemento único de detecção em um detector de arranjo de diodos ou detector de transferência de carga.

Cromatografia em camada delgada Termo usado para descrever métodos cromatográficos que fazem uso de uma fase estacionária fina e plana; a fase móvel migra ao longo da superfície por gravidade ou capilaridade.

Plasma Meio gasoso cuja condutividade se deve a quantidades apreciáveis de íons e elétrons.

Altura de prato, H Quantidade que descreve a eficiência de uma coluna cromatográfica.

Eletrodo de platina Usado extensivamente em sistemas eletroquímicos nos quais um eletrodo metálico inerte se faz necessário.

Almofariz Plattner de diamante Dispositivo para triturar pequenas quantidades de materiais quebradiços.

Detector pneumático Detector de calor que se baseia em variações na pressão que um gás exerce sobre um diafragma flexível.

Diodo de junção p-n Dispositivo semicondutor que contém uma junção entre uma região rica e uma região deficiente em elétrons; permite movimento de corrente em uma única direção.

Polarização (1) Em uma célula eletroquímica, fenômeno no qual a grandeza da corrente é limitada pela baixa velocidade de reação eletródica (polarização cinética) ou pela lentidão no transporte de reagentes para a superfície do eletrodo (polarização de concentração). (2) Processo que leva a radiação eletromagnética a vibrar em um padrão definido.

Polarograma Gráfico de corrente-voltagem obtido por uma medida polarográfica.

Polarografia Voltametria com eletrodo gotejante de mercúrio.

Radiação policromática Radiação eletromagnética que consiste em mais de um comprimento de onda; compare com *radiação monocromática*.

Ácidos e bases polifuncionais Espécies que contêm mais de um grupo funcional ácido ou básico.

Média da população, μ Valor médio para uma população de dados; valor verdadeiro para uma quantidade que é livre de erros sistemáticos.

População de dados Número total de valores (algumas vezes infinito) que uma medida pode ter; é também expressa como *universo de dados*.

Desvio padrão da população, σ Parâmetro de precisão baseado em uma população de dados.

Coluna tubular aberta com camada porosa (TACP) Coluna capilar para cromatografia gás-sólido na qual uma fina camada de uma fase estacionária é adsorvida nas paredes da coluna.

Titulação potenciométrica Método titulométrico que envolve a medida do potencial gerado entre um eletrodo de referência e um eletrodo indicador, em função do volume de titulante adicionado.

Potenciometria Ramo da eletroquímica que trata das relações existentes entre o potencial de uma célula eletroquímica e a concentração de espécies que compõem a célula.

Potenciostato Dispositivo eletrônico que altera o potencial aplicado de forma que o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência seja mantido fixo em um valor.

Métodos potenciostáticos Métodos eletroquímicos que empregam um potencial controlado entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.

Potência, P , da radiação eletromagnética Energia que atinge uma determinada área por segundo; freqüentemente é usada como sinônimo de intensidade, embora os termos não tenham exatamente o mesmo significado.

Métodos de análise de precipitação Métodos gravimétricos e titulométricos que envolvem a formação (ou menos freqüentemente, o desaparecimento) de um precipitado.

Precisão Medida da concordância interna entre um conjunto de réplicas de observações.

Queimador premix Queimador no qual os gases são misturados previamente à combustão.

Alargamento por pressão Efeito que aumenta a largura de uma linha espectral; causado pela colisão entre átomos resultando em pequenas variações em seus estados de energia.

Absorção primária Absorção do feixe de excitação em espectroscopia de fluorescência ou fosforescência; compare com *absorção secundária*.

Camada de adsorção primária Camada na superfície de um sólido carregada de íons; resultado da atração entre íons do retículo por contra-íons de carga oposta da solução.

Padrão primário Composto químico de alta pureza que é utilizado na preparação ou determinação de concentrações de soluções padrão usadas em titulometria.

Prisma Sólido transparente, em forma de prisma, que dispersa radiação policromática em seus comprimentos de onda por refração.

Erro proporcional Erro cuja grandeza aumenta em função do aumento do tamanho da amostra.

Agente de proteção Em espectroscopia atômica, são as espécies que formam complexos com o analito e assim previnem a formação de compostos que tenham baixa volatilidade.

Reações de pseudoprimeira ordem Sistemas químicos nos quais a concentração de um reagente (ou reagentes) é grande e essencialmente invariável em relação à concentração do composto de interesse.

Polarografia de pulso Métodos voltamétricos que periodicamente impõem um pulso sobre uma rampa crescente de potencial de excitação; a diferença na corrente medida, Δi , gera um pico cuja altura é proporcional à concentração do analito.

p valor Expressão da concentração de um soluto na forma de seu logaritmo negativo; o uso do valor p permite a expressão de uma faixa enorme de concentração em termos numéricos de pequena grandeza. Por exemplo: pH, pCl^- , pOH etc.

Detector piroelétrico Detector térmico baseado em um potencial dependente da temperatura que se desenvolve entre eletrodos separados por um material piroelétrico.

Q

Teste Q Teste estatístico que indica — com um nível específico de probabilidade — quando um valor crítico, contido em uma série de réplicas de dados, pode ser considerado membro de uma dada distribuição gaussiana.

Avaliação da qualidade Protocolo para garantir que métodos de controle de qualidade estejam gerando as informações necessárias para avaliar satisfatoriamente o desempenho de um produto ou serviço.

Garantia de qualidade Protocolo planejado para demonstrar que um produto ou serviço satisfaz os critérios estabelecidos para um desempenho satisfatório.

Quanta Sinônimo de *fótons*.

Rendimento quântico de fluorescência Fração de fótons absorvidos que são emitidos como fótons de fluorescência.

Supressão (1) Processo no qual as moléculas em um estado excitado perdem energia para outras espécies sem florescerem. (2) Ação que provoca a interrupção de uma reação química.

R

Tampões de radiação Interferentes potenciais que são intencionalmente adicionados em grandes quantidades a amostras e padrões para nivelar seu efeito em medidas de emissão atômica.

Erros aleatórios Incertezas resultantes da ação de variáveis de pequena grandeza e incontroláveis que são inevitáveis quando sistemas de medidas são empregados no seu limite ou além.

Faixa, w , de dados Diferença entre valores extremos em um conjunto de dados.

Constante de velocidade, k Constante de proporcionalidade que faz parte da expressão de velocidade.

Etapa determinante da velocidade Etapa lenta na sequência de reações elementares que compõem um mecanismo.

Lei de velocidade Relação empírica que descreve a velocidade de uma reação em termos das concentrações das espécies envolvidas.

Teoria dos processos em não-equilíbrio Teoria que explica as formas dos picos cromatográficos.

Produto químico de grau reagente Produto químico de elevada pureza que satisfaz os critérios do Comitê de Reagentes Químicos (Reagent Chemical Committee) da Sociedade Norteamericana de Química (American Chemical Society).

Redox Sinônimo de oxidação-redução.

Eletrodo redox Eletrodo inerte que responde ao potencial de eletrodo de um sistema.

Agente redutor Espécie que fornece elétrons em uma reação de oxidação-redução.

Redução O processo pelo qual uma espécie ganha elétrons.

Redutor Coluna preenchida com um metal na forma granulada através da qual passa-se uma amostra para pré-redução de um analito. Também sinônimo de *agente redutor*.

Eletrodo de referência Eletrodo cujo potencial em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio é conhecido e contra o qual os potenciais de eletrodos não conhecidos podem ser medidos; o potencial de um eletrodo de referência é completamente independente da concentração do analito.

Padrão de referência Materiais complexos que foram extensivamente analisados; uma das principais fontes desses materiais é o NIST.

Reflexão Retorno da radiação a partir de uma superfície.

Rede de reflexão Corpo óptico que dispersa radiação policromática em seus comprimentos de onda. Consiste de linhas

gravadas sobre uma superfície refletora; a dispersão é resultado da interferência construtiva e destrutiva.

Índice de refração Razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo e sua velocidade em algum outro meio.

Materiais refratários Substâncias que resistem a ataques por ácidos e bases normais; são solubilizados por fusão com fundente realizada a altas temperaturas.

Análise de regressão Técnica estatística usada na determinação dos parâmetros de um modelo; ver também *método dos mínimos quadrados*.

Potencial relativo de eletrodo Potencial de um eletrodo com relação a outro eletrodo (normalmente, o eletrodo-padrão de hidrogênio ou o eletrodo de calomelano saturado).

Erro relativo Erro de uma medida dividido pelo valor verdadeiro (ou aceito); é freqüentemente representado em porcentagem.

Umidade relativa Razão, normalmente expressa em porcentagem, entre a pressão de vapor da água no ambiente e sua pressão de vapor saturado a uma determinada temperatura.

Desvio padrão relativo (DPR) Desvio padrão dividido pelo valor da média de um conjunto de dados; quando expresso em porcentagem, o desvio padrão relativo é denominado *coeficiente de variação*.

Supersaturação relativa Diferença entre as concentrações instantânea (Q) e no equilíbrio (S) de um soluto em uma dada solução; fornece informação quanto ao tamanho das partículas de um precipitado formado pela adição de um reagente a uma solução do analito.

Relaxação Retorno da espécie excitada a um estado de mais baixa energia; o processo é acompanhado pela liberação da energia de excitação na forma de calor ou luminescência.

Agente liberador Em espectroscopia de absorção atômica, é a espécie introduzida para combinar-se com o componente da amostra que iria apresentar interferência devido à formação de compostos de baixa volatilidade com o analito.

Rede replicada Cópia de uma rede mestra; é utilizada como elemento de dispersão na maioria dos instrumentos devido ao alto custo da rede mestra.

Réplicas de uma amostra Porções de um material, com aproximadamente o mesmo tamanho, que são analisadas ao mesmo tempo e da mesma forma.

Reprecipitação Método usado para melhorar a pureza de um precipitado e que envolve a formação e filtração de um sólido seguidas pela sua dissolução e nova formação do precipitado.

Resíduo Diferença entre o valor previsto por um modelo e o valor experimental.

Corrente residual Corrente não faradaica devido a impurezas e acúmulo de carga na dupla camada elétrica.

Resolução, R_s Medida da habilidade de uma coluna cromatográfica em separar dois analitos; é definida como a diferença entre os tempos de retenção dos dois picos dividida pela média de suas larguras.

Fluorescência de ressonância Emissão de fluorescência no comprimento de onda que é idêntico àquele de excitação.

Linha de ressonância Linha espectral resultante de uma transição de ressonância.

Transição de ressonância Uma transição de ou para um estado eletrônico fundamental.

Fator de retenção, k Termo usado para descrever a migração de uma espécie através de uma coluna cromatográfi-

ca. Seu valor numérico é dado por $k = (t_R - t_M)/t_M$, em que t_R é o tempo de retenção para um pico e t_M é o tempo morto; também é chamado *fator de capacidade*.

Tempo de retenção, t_R Em cromatografia, corresponde ao tempo entre a injeção da amostra em uma coluna cromatográfica e a chegada do pico de um analito no detector.

Cromatografia de fase reversa Tipo de cromatografia de partição líquido-líquido que utiliza uma fase estacionária apolar e uma fase móvel polar; compare com *cromatografia de fase normal*.

Célula reversível Célula eletroquímica na qual a transferência de elétrons é rápida em ambas as direções.

Reostato Tipo de divisor de voltagem.

Estados rotacionais Estados quantizados associados com a rotação de uma molécula sobre o seu centro de massa.

Transição rotacional Variação nos estados de energia rotacionais quantizados em uma molécula.

Policial Um tubo curto de borracha que é adaptado por uma extremidade a um bastão de vidro; é utilizado para a remoção de partículas aderentes da parede de um béquer.

S

Sal Espécie iônica formada pela reação entre um ácido e uma base.

Ponte salina Dispositivo usado em uma célula eletroquímica que permite a condução de eletricidade entre as duas soluções eletrolíticas, minimizando a mistura de ambas.

Efeito salino Influência de íons nas atividades de reagentes.

Precipitação induzida por sais Técnica utilizada para precipitar proteínas. A baixas concentrações salinas, a adição de sais aumenta a solubilidade (efeito *salting-in*), enquanto elevadas concentrações de sais induzem à precipitação (efeito *salting-out*).

Amostra de dados Grupo finito de réplicas de resultados.

Matriz da amostra Meio que contém um analito.

Média da amostra, \bar{x} Média aritmética de um conjunto finito de medidas.

Divisor de amostras Dispositivo que permite a introdução de porções reproduzíveis da amostra em uma coluna cromatográfica. Na cromatografia gasosa capilar, uma fração reproduzível da amostra injetada é introduzida na coluna, ao passo que a outra porção é direcionada para o descarte.

Desvio padrão da amostra, s Estimativa da precisão baseada nos desvios de dados individuais em relação à média, \bar{x} , de uma amostra de dados; também é denominado *desvio padrão*.

Amostragem Processo de coleta de uma pequena porção de um material cuja composição é representativa do todo da qual ela foi retirada.

Alça de amostragem Pequeno pedaço de tubo usado em cromatografia e que se adapta a uma válvula de amostragem para injetar pequenas quantidades da amostra.

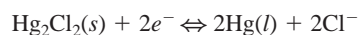
Incerteza da amostragem, s_s Desvio padrão associado com a amostragem; um fator — com a incerteza do método — que determina o desvio padrão global de uma análise.

Válvula de amostragem Válvula rotatória usada para injetar pequenas quantidades de amostra na coluna cromatográ-

fica; empregada geralmente em conjunto com a *alça de amostragem*.

Saponificação Clivagem de um grupo éster para regenerar o álcool e o ácido dos quais o éster foi derivado.

Eletrodo de calomelano saturado (ECS) Eletrodo de referência que pode ser formulado como $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat}), \text{KCl}(\text{sat})||$. Sua semi-reação é



Aparato de Schöniger Dispositivo para a combustão de amostras em meio rico em oxigênio.

Curva da segunda derivada Gráfico de $\Delta^2 E/\Delta V^2$ para uma titulação potenciométrica; a função apresenta uma mudança de sinal no ponto de inflexão da curva de titulação convencional.

Absorção secundária Absorção da radiação emitida em espectroscopia de fluorescência ou fosforescência; compare com *absorção primária*.

Padrão secundário Substância cuja pureza tenha sido estabelecida e verificada por análise química.

Espelho setorizado Disco com porções que são alternadamente espelhadas ou não refletoras; quando submetido à rotação, direciona a radiação proveniente de um monocromador de um espectrofotômetro de duplo feixe através da amostra e da célula de referência alternadamente.

Seletividade Tendência de um reagente ou método instrumental de provocar uma reação ou responder similarmente apenas a poucas espécies.

Coefficiente de seletividade, $k_{A,B}$ O coeficiente de seletividade para um eletrodo íon-seletivo é a medida da sua resposta relativa aos íons A e B.

Fator de seletividade, α Em cromatografia, $\alpha = K_B/K_A$, em que K_B é a constante de distribuição para a espécie menos fortemente retida e K_A é a constante para a espécie mais fortemente retida.

Auto-absorção Processo no qual moléculas do analito absorvem radiação emitida por outras moléculas do analito.

Semicondutor Material com condutividade elétrica que é intermediária entre a do metal e a do isolante.

Balança semimicroanalítica Balança com capacidade de 30 g e uma precisão de 0,01 mg.

Servo sistema Dispositivo no qual um pequeno sinal de erro é amplificado e empregado para retornar o sistema para a posição de nulo.

Curva sigmóide Curva em forma de S; é típica dos gráficos de uma p-função de um analito *versus* o volume do reagente, em titulometria.

Razão sinal-ruído, S/R Razão entre sinal médio do analito e o desvio padrão do sinal.

Convenção dos algarismos significativos Sistema que transmite ao leitor informações sobre a confiança de um dado numérico; em geral, todos os dígitos exatamente conhecidos, mais o primeiro dígito incerto, são considerados significativos.

Sílica Nome comum do dióxido de silício; é usada na preparação de cadinhos e células para análise óptica e meio de suporte cromatográfico.

Fotodiodo de silício Detector de fótons baseado em um diodo de silício reversamente polarizado; sua exposição à radiação cria novas lacunas e elétrons, aumentando assim a fotocorrente.

Eletrodo de prata-cloreto de prata Eletrodo de referência amplamente utilizado, que pode ser formulado como

$\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{s}), \text{KCl}(\text{xM})||$. A semi-reação do eletrodo é



Instrumentos de feixe único Instrumentos fotométricos que usam apenas um feixe; requerem que o operador posicione a amostra e o branco alternadamente em um único caminho óptico.

Potencial de um único eletrodo Sinônimo de *potencial relativo de eletrodo*.

Balança de prato único Balança de braço desigual com o prato e pesos de um lado do fulcro e um amortecedor no outro; a operação de pesagem envolve a remoção de pesos padrão em quantidade igual à massa do objeto que está no prato da balança.

Unidades SI Sistema internacional de medidas que faz uso de sete unidades fundamentais; todas as outras unidades são derivadas a partir dessas sete unidades.

Cromatografia de exclusão Tipo de cromatografia na qual o recheio é feito com um sólido finamente dividido que tem tamanho de poros uniforme; a separação é baseada no tamanho das moléculas do analito.

Inclinação, m , de uma curva de calibração Parâmetro do modelo linear $y = mx + b$; é determinado por análise de regressão.

Medidor de bolhas Dispositivo para medida da vazão de gás em cromatografia gasosa.

Constante do produto de solubilidade, K_{ps} Constante numérica que descreve o equilíbrio de sais iônicos pouco solúveis em soluções saturadas.

Amido solúvel β -amilose, uma suspensão aquosa que é um indicador específico para o iodo.

Programação de solvente Alteração sistemática da composição da fase móvel para otimizar a velocidade de migração dos solutos em uma coluna cromatográfica.

Água de adsorção Água não-essencial que fica retida nos interstícios de um material sólido.

Purga Remoção de um gás dissolvido indesejado pela passagem de um fluxo de um gás inerte.

Compostos químicos para uso especial Reagentes que tenham sido especialmente purificados para um uso particular.

Molaridade de uma espécie Concentração de uma espécie no equilíbrio expressa em mols por litro e simbolizada com colchetes, []; sinônimo de *molaridade de equilíbrio*.

Gravidade específica, gr. esp. Razão entre a densidade de uma substância e a da água a uma determinada temperatura (frequentemente 4 °C).

Indicador específico Espécie que reage com uma espécie específica em uma reação redox.

Área superficial específica Razão entre a área superficial de um sólido e sua massa.

Especificidade Refere-se a métodos ou reagentes que respondem ou reagem com um único analito.

Espectros Gráficos de absorvância, transmitância ou intensidade de emissão em função do comprimento de onda, frequência ou número de onda.

Interferência espectral Emissão ou absorção por espécies outras que não seja a do analito, que ocorrem na mesma faixa de comprimento de onda selecionado no dispositivo; causa interferência do branco.

Métodos espectroquímicos Sinônimo de *métodos espectrométricos*.

Espectrofluorímetro Instrumento para fluorescência que emprega monocromadores para seleção dos comprimentos de onda de excitação e emissão; em alguns casos, instrumentos híbridos empregam um filtro e um monocromador.

Espectrógrafo Instrumento óptico equipado com um elemento dispersivo, como, por exemplo, uma rede ou um prisma, que permite que uma faixa de comprimentos de onda atinja um detector espacial sensível, como um arranjo de diodos, dispositivo de acoplamento de carga ou placa fotográfica.

Espectrômetro Instrumento equipado com um monocromador ou um policromador, um fotodetector de radiação eletromagnética e um dispositivo de leitura eletrônico, que mostra um número proporcional à intensidade de uma banda espectral isolada.

Métodos espectrométricos Métodos baseados na absorção, emissão ou fluorescência da radiação eletromagnética que está relacionada com a quantidade de analito presente na amostra.

Espectrofotômetro Espectrômetro projetado para a medida da absorção de radiação no ultravioleta, visível ou no infravermelho. O instrumento inclui uma fonte de radiação, um monocromador e uma maneira de medir eletricamente a razão das intensidades dos feixes da amostra e de referência.

Titulação espectrofotométrica Titulação monitorada por espectrometria no ultravioleta-visível.

Espectroscópio Instrumento óptico similar ao espectrômetro, exceto que a linha espectral pode ser observada visualmente.

Espectroscopia Termo genérico usado para descrever técnicas baseadas na medida da absorção, emissão ou luminescência da radiação eletromagnética.

Espalhamento, w , de dados Estimativa da precisão; sinônimo de *faixa*.

Sputtering Processo pelo qual um vapor atômico é produzido por meio de colisões com íons excitados sobre uma superfície, como o cátodo em uma lâmpada de cátodo oco.

Polarografia de onda quadrada Uma variedade de *polarografia de pulso*.

Método das adições de padrão Método de determinação da concentração de um analito em solução. Pequenas quantidades conhecidas do analito são adicionadas à solução da amostra e as leituras do instrumento são registradas após uma ou mais adições. O método compensa as interferências causadas pelos efeitos de matriz.

Desvio padrão, σ ou s Medida de quão próximos os dados de replicatas agrupam-se em torno da média; em uma distribuição normal, espera-se que 67% dos dados possam estar dentro de um desvio padrão em relação à média.

Desvio padrão de uma regressão, s_r Desvio padrão baseado nos desvios da reta de regressão de quadrados mínimos.

Potencial padrão de eletrodo, E^0 O potencial (relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio) da semi-reação escrita como redução quando as atividades de todos os reagentes e produtos são iguais à unidade.

Erro padrão da média, σ_m ou s_m O desvio padrão dividido pela raiz quadrada do número de medidas no conjunto.

Eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) Um eletrodo de gás que consiste em um eletrodo de platina platinizada imersa em uma solução que apresenta uma atividade do íon hidrogênio de 1,00 e que é mantida saturada com hidrogênio à pressão de 1,00 atm. Ao seu potencial é atribuído o valor 0,000 V a qualquer temperatura.

Padronização Determinação da concentração de uma solução por calibração, direta ou indiretamente, com um padrão primário.

Materiais padrão de referência (MPRs) Amostras de diversos materiais para os quais as concentrações de uma ou mais espécies são conhecidas com exatidão muito alta.

Solução padrão Uma solução na qual a concentração de um soluto é conhecida com grande confiabilidade.

Métodos estáticos Métodos baseados na observação dos sistemas em equilíbrio; compare com *métodos cinéticos*.

Fase estacionária Em cromatografia, refere-se a um sólido ou um líquido imobilizado no qual os analitos são distribuídos durante a passagem da fase móvel.

Termo de transferência de massa de fase estacionária, C_{su} Medida da razão com a qual a molécula do analito entra e é liberada de uma fase estacionária.

Controle estatístico Condição na qual estima-se que o desempenho de um produto ou serviço esteja dentro de valores estabelecidos para assegurar sua qualidade; são definidos pelos limites de controle inferior e superior.

Amostra estatística Um conjunto finito de medidas, retirado de uma população de dados, freqüentemente de um número infinito de possíveis medidas.

Aproximação do estado estacionário Suposição de que a concentração de um intermediário em uma reação com múltiplas etapas permanece essencialmente constante com o tempo.

Estribo Ligação entre o braço e o prato (ou pratos) em uma balança analítica mecânica.

Convenção de Estocolmo Conjunto de convenções relacionadas às células eletroquímicas e seus potenciais; também é conhecida como a *Convenção da IUPAC*.

Estequiometria Refere-se às razões de combinação entre quantidades molares de espécies envolvidas em uma reação química.

Deslocamentos Stokes Diferenças nos comprimentos de onda da radiação incidente e emitida ou espalhada.

Injeção em fluxo interrompido Em cromatografia líquida de alta eficiência, corresponde à introdução da amostra na cabeça da coluna enquanto a vazão do solvente é temporariamente descontinuada.

Mistura em fluxo interrompido Técnica na qual os reagentes são misturados rapidamente e o curso da reação é monitorado a partir do momento no qual o fluxo foi interrompido.

Radiação espúria Radiação de comprimento de onda diferente daquele selecionado para a medida óptica.

Ácidos fortes e bases fortes Ácidos e bases que são completamente dissociados em um dado solvente.

Eletrólitos fortes Solutos que são completamente dissociados em íons em um determinado solvente.

Teste t de student: Ver *teste t* .

Substrato (1) Substância sobre a qual geralmente a enzima atua. (2) Sólido no qual são realizadas modificações na superfície.

Aproximações sucessivas Procedimento para resolução de equações de ordens superiores por meio do uso de aproximações intermediárias da quantia estimada.

Separação por sulfeto Uso de precipitações com sulfeto para separar cátions.

Grupo ácido sulfônico $-\text{RSO}_3\text{H}$.

Fluido supercrítico Substância que é mantida acima de sua temperatura crítica; suas propriedades são intermediárias entre aquelas do líquido e as do gás.

Cromatografia supercrítica Cromatografia que envolve um fluido supercrítico como fase móvel.

Supersaturação Condição na qual uma solução contém temporariamente uma quantidade de soluto que excede a sua solubilidade no equilíbrio.

Colunas tubulares abertas revestidas com suporte (SCOT) Colunas utilizadas em cromatografia gasosa capilar cujas paredes interiores são recobertas com um suporte sólido.

Eletrólito suporte Sal adicionado à solução em uma célula voltamétrica para eliminar a migração do analito para a superfície do eletrodo.

Cromatografia baseada em supressor Técnica cromatográfica envolvendo uma coluna ou uma membrana localizada entre a coluna analítica e o detector de condutividade; seu propósito é converter íons de um solvente em espécies não condutoras deixando passar os íons da amostra.

Adsorção superficial Retenção de espécies normalmente solúveis na superfície de um sólido.

Nivelamento Introdução de um interferente em potencial tanto nos padrões de calibração quanto na solução do analito para minimizar o efeito do interferente na matriz da amostra.

Erro sistemático Erros que têm uma fonte conhecida; eles afetam a medida apenas de uma única maneira e podem, em princípio, ser determinados. Também são chamados *erros determinados*.

T

Ajuste T 0% Etapa de calibração que elimina a corrente de escuro e outros sinais de fundo da resposta de um espectrofotômetro.

Ajuste T 100% Ajuste de um espectrofotômetro para registrar 100% de transmitância com um branco no caminho óptico.

Cauda Condição não ideal em um pico cromatográfico na qual a sua parte posterior é alargada; compare com *alargamento frontal*.

Tara Contrapeso usado em uma balança analítica para compensar a massa do frasco de pesagem.

Programação de temperatura Ajuste sistemático da temperatura da coluna em cromatografia gasosa para otimizar as velocidades de migração dos solutos.

THAM *tris*-(hidroximetil) aminometano, um padrão primário para bases; sua fórmula é $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$.

Detector de condutividade térmica Detector utilizado em cromatografia gasosa que depende da medida da condutividade térmica do eluente da coluna.

Detector térmico Detector infravermelho que produz calor como resultado da absorção de radiação.

Detector termoiônico (DTI) Detector para cromatografia gasosa similar ao detector de ionização em chama; particularmente sensível para analitos que contenham nitrogênio ou fósforo.

Termistor Semicondutor sensível à temperatura; usado em alguns bolômetros.

Constante de equilíbrio termodinâmica, K Constante de equilíbrio expressa em termos das atividades de todos os reagentes e produtos.

TISAB (tampão de ajuste total da força iônica) Solução usada para nivelar o efeito de eletrólitos em análise potenciométrica direta.

Titulação Procedimento pelo qual uma solução padrão reage, com estequiometria conhecida, com um analito até o ponto de equivalência, medido experimentalmente como o ponto final. O volume ou massa do padrão necessário para atingir o ponto final é usado para calcular a quantidade de analito presente.

Erro de titulação Diferença entre o volume do titulante utilizado para atingir o ponto final em uma titulação e o volume teórico necessário para obter o ponto de equivalência.

Titulador Instrumento que realiza titulações automaticamente.

Titulometria Processo de introduzir sistematicamente uma quantidade de titulante quimicamente equivalente à quantidade de analito presente em uma amostra.

Transdutor Dispositivo que converte um fenômeno químico ou físico em um sinal elétrico.

Pipeta de transferência Sinônimo de *pipeta volumétrica*.

Faixa de transição de pH Intervalo de acidez (normalmente duas unidades de pH) na qual um indicador ácido-base muda da sua cor da forma ácida para aquela da sua base conjugada.

Potencial de transição Faixa de E_{sistema} na qual um indicador redox muda da cor da espécie reduzida para aquela de sua forma oxidada.

Transmitância, T Razão da potência, P , de um feixe de radiação após sua passagem por um meio absorvedor e a sua potência original, P_0 ; normalmente é expressa em porcentagem:

$$\%T = (P/P_0) \times 100\%.$$

Onda transversal Movimento ondulatório no qual a direção do deslocamento é perpendicular à direção de propagação.

Balança de braço triplo Balança robusta de laboratório usada para pesar quantidades aproximadas.

TRIS Sinônimo de *THAM*.

Teste t Teste estatístico utilizado para decidir quando um dado experimental é igual a um valor teórico ou conhecido ou quando dois ou mais dados experimentais são idênticos, com um certo nível de confiança; é empregado com s e \bar{x} quando σ e μ não estão disponíveis.

Lâmpada de filamento de tungstênio Fonte conveniente de radiação visível e infravermelho próximo.

Lâmpada alógena de tungstênio Lâmpada de tungstênio que contém uma pequena quantidade de I_2 em um invólucro de quartzo, e que pode ser operada a elevadas temperaturas; é mais brilhante que a lâmpada de filamento de tungstênio.

Fluxo turbulento Descreve o movimento aleatório de um líquido no interior de uma solução que flui; compare com *fluxo laminar*.

Efeito Tyndall Espalhamento de radiação por partículas de dimensões coloidais presentes em uma solução ou gás.

U

Ultramicroeletrodo Sinônimo de *microeletrodo*.

Detector no ultravioleta-visível, CLAE Detector para cromatografia líquida de alta eficiência que utiliza absorção no ultravioleta-visível para monitorar espécies eluídas, à medida que elas deixam uma coluna cromatográfica.

Região do ultravioleta-visível Região do espectro eletromagnético entre 180 e 780 nm; associada a transições eletrônicas em átomos e moléculas.

Universo de dados Sinônimo de *população de dados*.

V

Valinomicina Antibiótico que também tem aplicação em um eletrodo de membrana sensível a potássio.

Equação de van Deemter Equação que expressa a altura de pratos em termos dos múltiplos caminhos, difusão longitudinal e transporte de massa.

Variância, σ^2 ou s^2 Estimativa da precisão que consiste no desvio padrão elevado ao quadrado. Também se refere à medida da eficiência de uma coluna; é dada pelo símbolo τ^2 quando a abscissa do cromatograma tem unidade de tempo.

Misturador em V Dispositivo que é usado para misturar vigorosamente amostras secas.

Velocidade da radiação eletromagnética, v No vácuo, 3×10^{10} cm/s.

Vernier Dispositivo para auxiliar a realização de estimativas entre marcas graduadas em uma escala.

Relaxação vibracional Processo bastante eficiente no qual moléculas excitadas relaxam para níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico.

Transições vibracionais Transições entre estados vibracionais de um estado eletrônico que são responsáveis pela absorção no infravermelho.

Radiação visível Aquela porção do espectro eletromagnético (380 a 780 nm) que é perceptível ao olho humano.

Volatilização Processo de conversão de um líquido (ou sólido) ao estado gasoso.

Métodos de análises por volatilização Variante dos métodos gravimétricos que está baseada na perda de massa causada por aquecimento ou ignição.

Divisor de voltagem Rede resistiva que fornece uma fração da voltagem de entrada como sinal de saída.

Célula voltaica Sinônimo de *célula galvânica*.

Onda voltamétrica Sinônimo de *voltamograma*.

Voltametria Grupo de métodos eletroanalíticos que medem a corrente em função de uma voltagem aplicada a um eletrodo de trabalho.

Voltamograma Gráfico de corrente em função do potencial aplicado a um eletrodo de trabalho.

Volume porcentual (v/v) Razão entre o volume de um líquido e o volume de sua solução multiplicado por 100%.

Frasco volumétrico Frasco para preparação de soluções com volume preciso.

Métodos volumétricos Métodos de análise nos quais a medida final é o volume de um titulante padrão necessário para reagir com o analito presente em uma quantidade conhecida de amostra.

Pipeta volumétrica Dispositivo que vai transferir um volume preciso a partir de um frasco original para outro; também é denominada *pipeta de medição*.

W

Redutor de Walden Coluna preenchida com grãos de prata finamente divididos; é usado para pré-reduzir analitos.

Coluna tubular aberta de parede revestida (WCOT) Coluna capilar recoberta com uma fina camada da fase estacionária.

Água de constituição Água essencial derivada da composição molecular de uma espécie.

Água de cristalização Água essencial que é parte integrante da estrutura cristalina de um sólido.

Comprimento de onda, da radiação eletromagnética, λ Distância entre máximos (ou mínimos) sucessivos de uma onda.

Seleto de comprimento de onda Dispositivo que limita a faixa de comprimento de onda empregada em uma medida óptica.

Número de onda, $\bar{\nu}$ Recíproco do comprimento de onda; tem unidade cm^{-1} .

Propriedades de onda, radiação eletromagnética Comportamento da radiação como uma onda eletromagnética.

Pares ácidos fracos-base conjugados Na teoria de Brønsted-Lowry, corresponde ao par de solutos que diferem um do outro por um próton.

Ácidos fracos e bases fracas Ácidos e bases que se dissociam apenas parcialmente em um dado solvente.

Eletrólitos fracos Solutos que se dissociam parcialmente para formar íons em um determinado solvente.

Pesafiltro Frasco leve para estocagem e pesagem de amostras analíticas.

Pesagem por diferença Processo de pesagem de um frasco mais a amostra, seguida da pesagem do frasco após remoção da amostra.

Forma de pesagem Em análise gravimétrica, refere-se à espécie coletada cuja massa é proporcional à quantidade de analito na amostra.

Peso Atração entre um objeto e sua vizinhança, no nosso caso, o planeta Terra.

Molaridade em peso, M_p Concentração de um titulante expressa em milimols por grama.

Porcentual em peso (m/m) Razão entre a massa de um soluto e a massa da sua solução multiplicada por 100%.

Titulometria de pesagem Sinônimo de *titulometria gravimétrica*.

Porcentual peso-volume (m/v) Razão entre a massa de um soluto e o volume da solução na qual ele está dissolvido multiplicada por 100%.

Mineralização por via úmida Uso de reagentes líquidos fortemente oxidantes para decompor a matéria orgânica presente em uma amostra.

Janelas de células Superfícies das células através das quais passa a radiação.

Z

Ajuste de zero por cento de T Etapa da calibração que compensa a corrente de escuro na resposta de um espectrofotômetro.

Reagente de Zimmermann-Reinhardt Solução de manganês(II) em H_2SO_4 e H_3PO_4 concentrados usada para prevenir a oxidação de íons cloreto por permanganato durante a titulação de ferro(II).

Zonas cromatográficas Sinônimo de *bandas cromatográficas*.

Zwitterion Espécie que resulta da transferência em solução de um próton de um grupo ácido para um sítio receptor presente na mesma molécula.

RESPOSTAS ÀS QUESTÕES E AOS PROBLEMAS SELECIONADOS

Capítulo 3

- 3-1.** (a), RAIZ, retorna uma raiz quadrada positiva; (b) SOMA, adiciona números em uma série de células; (c) PI, retorna o pi com 15 dígitos; (d) FATORIAL, retorna ao fatorial de um número; (e) EXP, retorna o valor de e , o logaritmo de base natural, elevado a uma potência; (f), LOG, retorna ao logaritmo de um número para a base especificada.
- 3-4.** =EXT.TEXTO(D4,2,LOCALIZAR("(",D4)-2)
- 3-6.** =EXT.TEXTO(D2,LOCALIZAR("(",D2,1)+1,1)

Capítulo 4

- 4-1.** (a) O *milimol* é a quantidade de uma espécie elementar, como um átomo, um íon, uma molécula ou um elétron, que contém $6,02 \times 10^{20}$ unidades

$$6,02 \times 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\text{mol}} \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{millimol}} = 6,02 \times 10^{20} \frac{\text{partículas}}{\text{millimol}}$$

- (c) A mesma milimolar de uma espécie é a mesma em gramas de um milimol da espécie.

- 4-3.** 1 L = 10^{-3} m³

$$1 \text{ M} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 1 \frac{\text{mol}}{10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

- 4-4.** (a) 320 kHz (c) 843 mmol (e) 89,6 μm
- 4-5.** $5,98 \times 10^{22}$ Na⁺ íons
- 4-7.** (a) 0,0712 mol (b) $8,73 \times 10^{-4}$ mol
(c) 0,0382 mol (d) $1,31 \times 10^{-3}$ mol
- 4-9.** (a) 6,5 mmol (b) 41,6 mmol
(c) $8,47 \times 10^{-3}$ mmol (d) 1165,6 mmol
- 4-11.** (a) $4,90 \times 10^4$ mg (b) $2,015 \times 10^4$ mg
(c) $1,80 \times 10^6$ mg (d) $2,37 \times 10^6$ mg
- 4-13.** (a) $2,22 \times 10^3$ mg (b) 472,8 mg
- 4-14.** (a) 2,51 g (b) $2,88 \times 10^{-3}$ g
- 4-15.** (a) pNa = 1,077 pCl = 1,475 pOH = 1,298
(c) pH = 0,222 pCl = 0,096 pZn = 0,996
(e) pK = 5,836 pOH = 6,385 pFe(CN)₆ = 6,582
- 4-16.** (a) $1,7 \times 10^{-5}$ M (c) 0,30 M
(e) $4,8 \times 10^{-8}$ M (g) 2,04 M
- 4-17.** (a) pNa = pBr = 1,699 pH = pOH = 7,00
(c) pBa = 2,46 pOH = 2,15 pH = 11,85
(e) pCa = 2,17 pBa = 2,12 pCl = 1,54
pH = pOH = 7,00

- 4-18.** (a) $2,14 \times 10^{-10}$ mol L⁻¹ (c) 0,92 mol L⁻¹
(e) 1,66 mol L⁻¹ (g) 0,99 mol L⁻¹

- 4-19.** (a) [Na⁺] = $4,79 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹
[SO₄²⁻] = $2,87 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹

- (b) pNa = 1,320 pSO₄ = 2,543
- 4-21.** (a) $1,037 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ (b) $1,037 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹
(c) $3,11 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ (d) 0,288% (m/v)
(e) 0,777 mmol Cl⁻ (f) 405 ppm
(g) 1,984 (h) 1,507

- 4-23.** (a) 0,281 mol L⁻¹ (b) 0,844 mol L⁻¹ (c) 68,0 g/L

- 4-25.** (a) Dissolver 23,8 g de EtOH em água e diluir a 500 mL.

- (b) Misturar 23,8 g de EtOH com 476,2 g de água.
(c) Dissolver 23,8 mL de EtOH e diluir a 500 mL.

- 4-27.** Diluir 300 mL de reagente a 750 mL.

- 4-29.** (a) Dissolver 6,37 g AgNO₃ em água e diluir a 500 mL.
(b) Diluir 47,5 mL de HCl 6,00 mol L⁻¹ para 1 L.
(c) Dissolver 2,98 g K₄Fe(CN)₆ em água e diluir para 400 mL.
(d) Diluir 216 mL de uma solução BaCl₂ para 600 mL.
(e) Diluir 20,3 mL do reagente concentrado para 2,00 L.
(f) Dissolver 1,67 g de Na₂SO₄ em água e diluir para 9,00 L.

- 4-31.** 5,01 g

- 4-33.** (a) 0,09218 g CO₂ (b) 0,0312 M HCl

- 4-35.** (a) 1,505 g SO₂ (b) 0,0595 M HClO₄

- 4-37.** 2930 mL AgNO₃

Capítulo 5

- 5-1.** (a) *Erros constantes* são de mesma magnitude independentemente do tamanho da amostra. *Erros Proporcionalis* são proporcionais ao tamanho da amostra.

- (c) A *média* é a soma dos resultados de um conjunto dividida pelo número de resultados. A *mediana* é o valor central de um conjunto de dados.

- 5-2.** (1) Flutuações aleatórias na temperatura causam alterações aleatórias no comprimento da régua de metal; (2) incertezas ao mover e posicionar a régua duas vezes; (3) julgamento pessoal na leitura da régua; (4) vibrações na mesa e/ou régua; (5) incerteza ao posicionar a régua de forma perpendicular à borda da mesa.

- 5-3.** *Erro instrumental, erro de método, e erros pessoais.*

- 5-5.** Calibração incorreta da pipeta; (2) temperatura diferente da temperatura de calibração; (3) Preenchimento incorreto da pipeta (acima ou abaixo da marca).

- 5-7.** Erros constantes e proporcionais.

- 5-8.** (a) = -0,06% (c) -0,2%

- 5-9. (a) 17 g (c) 4 g
 5-10. (a) 0,08% (b) 0,4% (c) 0,16%
 5-11. (a) -1,0% (c) -0,10%

	Média	Mediana	Desvio da Média	Desvio Médio
(a)	0,0106	0,0105	0,0004, 0,0002, 0,0001	0,0002
(c)	190	189	2, 0, 4, 3	2
(e)	39,59	39,64	0,24, 0,02, 0,34, 0,09	0,17

Capítulo 6

- 6-1. (a) A diferença numérica entre o maior e o menor valor.
 (c) Todos os dígitos conhecidos com certeza mais o primeiro dígito incerto.

- 6-2. (a) O desvio padrão da amostra é

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

A variância da amostra é s^2 .

- (c) A *exatidão* representa a concordância entre o valor medido e o valor real ou aceito. A *precisão* descreve a concordância entre as medidas realizadas exatamente de um mesmo modo.
- 6-3. (a) Em estatística, uma amostra é um pequeno conjunto de medidas tomadas em replicata. Em química, uma amostra é uma porção de um material usada para a análise.
- 6-5. Probabilidade entre 0 e $1\sigma = 0,683/2 = 0,342$; probabilidade entre 0 e $2\sigma = 0,954/2 = 0,477$. Probabilidade entre 1σ e $2\sigma = 0,477 - 0,342 = 0,135$

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
	Média	Mediana	Dispersão	Dev.Padrão	CV
A	3,1	3,1	1,0	0,4	12%
C	0,825	0,803	0,108	0,051	6,2%
E	70,53	70,64	0,44	0,22	0,31%

	Erro absoluto	Erro Relativo, ppmil
A	0,10	33
C	-0,006	-7
E	0,48	6,9

	s_y	CV	y
(a)	0,03	-2%	1,44(±0,03)
(c)	$0,14 \times 10^{-16}$	1,8%	$7,5(\pm 0,1) \times 10^{-16}$
(e)	$0,5 \times 10^{-2}$	6,9%	$7,6(\pm 0,5) \times 10^{-2}$

	s_y	CV	y
(a)	$0,3 \times 10^{-9}$	-4%	$6,7(\pm 0,3) \times 10^{-9}$
(c)	3	25%	12(±3)
(e)	25	50%	50(±25)

	s_y	CV	y
(a)	0,0065	0,18%	-3,70(±0,01)
(c)	0,11	0,7%	15,8(±0,1)

- 6-12. (a) $s_y = 0,02 \times 10^{-10}$, CV = 1,9%,
 $y = 1,06(\pm 0,02) \times 10^{-10}$

- 6-13. $2,2(\pm 0,1) \times 10^3$ L

- 6-15. ±8 K

Amostra	Média	Desvio padrão
1	5,12	0,08
2	7,11	0,12
3	3,99	0,12
4	4,74	0,10
5	5,96	0,11

- (b) $s_{\text{combinado}} = 0,11\%$

- (c) $s_{\text{combinado}}$ é uma estimativa ponderada das estimativas individuais de σ . Ele usa todos os dados das cinco amostras. A confiança de s melhora com o número de resultados.

- 6-19. $s_{\text{combinado}} = 0,29\%$.

Capítulo 7

- 7-1. A média de 5 medidas \bar{x} é a melhor estimativa do valor verdadeiro μ do que qualquer medida simples porque a distribuição das médias é mais estreita que a distribuição dos resultados individuais.

- 7-3. (a) À medida que o tamanho da amostra, N , aumenta, o intervalo de confiança decresce em proporção a \sqrt{N} .

- (b) À medida que o nível de confiança desejado sobe, o intervalo de confiança aumenta.

- (c) À medida que o desvio padrão, s , aumenta, o intervalo de confiança cresce em proporção direta.

	A	C	E
\bar{x}	3,1	0,82	70,53
s	0,37	0,05	0,22
95% CI	0,46	0,08	0,34

- 7-5. Conjunto A 95% IC = 0,18; conjunto C 95% IC = 0,009; Conjunto E 95% IC = 0,15.

- 7-7. (a) 80% CI = $18,5 \pm 3,1 \mu\text{g/mL}$;

- 95% CI = $18,5 \pm 4,7 \mu\text{g/mL}$

- (b) 80% CI = $18,5 \pm 2,2 \mu\text{g/mL}$;

- 95% CI = $18 \pm 3,3 \mu\text{g/mL}$

- (c) 80% CI = $18,5 \pm 1,5 \mu\text{g/mL}$;

- 95% CI = $18,5 \pm 2,4 \mu\text{g/mL}$

- 7-9. 95%, dez medidas; 99%, 17 medidas

- 7-11. (a) $3,22 \pm 0,15 \text{ meq/L}$ (b) $3,22 \pm 0,06 \text{ meq/L}$

- 7-13. (a) 12 medidas.

- 7-15. Para C, nenhum erro sistemático; para H, está indicado o erro sistemático.

- 7-17. $H_0: \mu = 5,0 \text{ ppm}$; $H_a: \mu < 5,0 \text{ ppm}$. Aceitar H_0 , rejeitar H_a .

- 7-19. $H_0: \mu = 1,0 \text{ ppb}$; $H_a: \mu < 1,0 \text{ ppb}$. Erro Tipo I, rejeitamos H_0 quando ela é verdadeira. Tipo II. Aceitamos H_0 quando ela é falsa.

- 7-21. (a) $H_0: \mu = 7,03 \text{ ppm}$; $H_a: \mu < 7,03 \text{ ppm}$. Erro Tipo I, rejeitamos H_0 e decidimos que há um erro sistemático quando não existe. Tipo II, aceitamos H_0 e decidimos que não há erro sistemático quando ele está presente. Teste Unilateral, teste de uma cauda.

- (c) $H_0: \sigma_{AA}^2 = \sigma_{EC}^2$; $H_a: \sigma_{EC}^2 < \sigma_{AA}^2$. Teste unilateral ou teste de uma cauda. Tipo I, decidimos que o resultado de AA é menos preciso que os resultados eletroquímicos (EQ), quando a precisão é a mesma. Tipo II, decidimos que a precisão é a mesma quando os resultados eletroquímicos são mais precisos.

- 7-23. (a) Teste t pareado para cancelar a variação nas amostras e focalizar nas diferenças de métodos.

- (b) $H_0: \mu_d = 0$, $H_a: \mu_d \neq 0$, em que μ_d é a diferença média entre os métodos. Rejeitamos H_0 a um nível de confiança de 95%.

- (c) Não, H_0 poderia ser rejeitado em níveis de confiança de 90%, 95% e 99%.

7-25. (a)

Fonte de Variação	SS	df	MS	F
Entre os solos	0,2768	2	0,1384	17,09
Dentro dos solos	0,0972	12	0,0081	
Total	0,374	14		

(b) $H_0 = \mu_{\text{amostra1}} = \mu_{\text{amostra2}} = \mu_{\text{amostra3}}$; H_a : pelo menos duas das médias diferem.

(c) Rejeitamos H_0 e concluímos que os solos são diferentes.

7-27. (a) $H_0 = \mu_{\text{LabA}} = \mu_{\text{LabB}} = \mu_{\text{LabC}} = \mu_{\text{LabD}} = \mu_{\text{LabE}}$; H_a : ao menos duas das médias diferem.

(b) $F = 6,9485$. A 95%, $F_{0,05,4,10} = 3,48$. Os laboratórios diferem. A 99%, os laboratórios diferem. Em um nível de confiança de 99,9%, os laboratórios são os mesmos

(c) Os laboratórios A, C e E são diferentes do laboratório D, mas o laboratório B, não. Os laboratórios E e A diferem do laboratório B, mas o laboratório C, não. Não há diferença significativa entre os laboratórios E e A.

7-29. (a) $\mu_{\text{Des1}} = \mu_{\text{Des2}} = \mu_{\text{Des3}} = \mu_{\text{Des4}}$; H_a : ao menos duas médias diferem.

(b) Aceitar H_0 e concluir que não há diferença.

(c) Nenhuma diferença.

7-31. (a) Não se pode rejeitar o valor 41,27.

(b) Rejeitar o valor 7,388.

7-33. Não se pode rejeitar o valor 4,60 ppm.

Capítulo 8

8-1. (1) A identificação da população da qual a amostra será retirada, (2) coleta de uma amostra bruta, (3) redução da amostra bruta a uma pequena quantidade de material homogêneo para análise.

8-3. Os fatores dependem da heterogeneidade do material, do tamanho de partícula no qual a heterogeneidade se inicia e da incerteza na composição que pode ser tolerada.

8-5. (a) 26% (b) 14 ± 6 (c) $1,69 \times 10^3$

8-7. (a) DPR = 0,12 ou 12% (b) 220 frascos
(c) 190 ± 40 (d) $1,5 \times 10^3$ frascos

8-9. O esquema A terá uma variância menor.

8-11. Não. Não há quantidade de amostra suficiente.

8-13. (b) Inclinação = 0,23, intercepto = 0,16

(d) $R^2 = 0,9834$, ajustado $R^2 = 0,9779$, $F = 177,6$. A regressão é significativa (F é grande). O valor R^2 mede a fração da variação explicada pela regressão. O R^2 ajustado indica o preço a pagar pela inclusão de um parâmetro adicional.

(f) $s = 0,73$, CV = 6,3%

8-15. (a) Inclinação = 5,57, intercepto = 0,90

(d) 1,69 mmol/L

(f) Amostra = 3,93 mmol/L, $s_c = 0,08$, CV = 2,03%; para quatro medidas, $s_c = 0,05$, CV = 1,26%.

8-17. (a) E , mV $-\log c$

106	0,69897
115	1,100179
121	1,199971
139	1,500313
153	1,69897
158	1,899629
174	2,100179
182	2,199971
187	2,400117
211	2,69897
220	2,899629
226	3

(c) 95% CL para $m = 55,37 \pm 3,91$; 95% CL para $b = 58,04 \pm 8,11$

(e) Erro padrão = 4,29, $R = 0,995$, múltiplo $R = 0,995$

8-19. (a) Inclinação = 0,0225, intercepto = 0,044, $R^2 = 0,6312$, $F = 5,135$. O gráfico não é muito linear.

(b) Inclinação = 0,0486, intercepto = 0,0106, $R^2 = 0,9936$, $F = 540,84$. A linearidade é muito melhor. Tomando-se a razão compensa-se os erros sistemáticos que afetam ambos as amostras e o padrão interno.

(c) 9,46% de água

8-21. (a) 0,96 $\mu\text{g/mL}$ (b) 0,81 $\mu\text{g/mL}$, 19% de erro

8-23. (a) Para 5,0 ng/mL, $\bar{A} = 0,0489$, $s = 0,0028$; para 10,0 ng/mL, $\bar{A} = 0,0979$, $s = 0,0054$.

(b) $A = 0,0098c_{\text{Zn}} - 0,00002$; sensibilidade da calibração = $0,0098 (\text{ng/mL})^{-1}$, sensibilidade analítica a 5,0 ng/mL = $3,47 (\text{ng/mL})^{-1}$.

(c) LD = 1,44 ng/mL

(d) $c_{\text{Zn}} = 6,63 \text{ ng/mL}$, $s = 0,005$

8-25. Média 50,3, $\sigma = 2,2$, NAC = 56,9, NBC = 43,7, o processo estava sempre sob controle.

Capítulo 9

9-1. (a) Um eletrólito fraco ioniza-se apenas parcialmente no solvente. O $\text{H}_3\text{C-COOH}$ (ácido acético) é um exemplo.

(c) O ácido conjugado de uma base Brønsted-Lowry é a espécie formada quando a base aceita um próton, NH_4^+ é o ácido conjugado da base NH_3 .

(e) Um solvente anfiprótico pode agir tanto como um ácido como uma base. A água é um exemplo.

(g) Autoprotólise é uma auto-ionização de um solvente para produzir ambos, um ácido conjugado e uma base conjugada.

(i) O princípio de Le Chatelier estabelece que a posição de um equilíbrio sempre se desloca na direção de aliviar o estresse aplicado ao sistema.

9-2. (a) Um soluto anfiprótico é uma espécie química que pode agir como um ácido ou como uma base. O íon diidrogênio fosfato, H_2PO_4^- , é um exemplo de um soluto anfiprótico.

(c) Um solvente nivelador é aquele no qual uma série de ácidos (ou bases) dissociam-se totalmente. A água é um exemplo, uma vez que ácidos fortes como HCl e HClO_4 se ionizam completamente.

9-3. Para um equilíbrio aquoso no qual a água é participante, a concentração da água é normalmente tão mais alta que a concentração de outros reagentes ou de produtos que pode ser assumida como uma constante independente da posição de equilíbrio. Assim, sua concentração é incluída na constante de equilíbrio. Para um sólido puro, a concentração das espécies químicas na fase sólida é constante. Mesmo que algum sólido exista na segunda fase, seu efeito no equilíbrio é constante e é incluído dentro da constante de equilíbrio.

9-4.

Ácido	Base Conjugada
(a) HOCl	OCl^-
(c) NH_4^+	NH_3
(e) H_2PO_4^-	HPO_4^{3-}

(a) HOCl OCl^-

(c) NH_4^+ NH_3

(e) H_2PO_4^- HPO_4^{3-}

9-6. (a) $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

(c) $2\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{CH}_3\text{NH}^-$

9-7. (a) $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,31 \times 10^{-11}} = 4,33 \times 10^{-4}$

$$= \frac{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]}$$

- (c) $K_a = 5,90 \times 10^{-6} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]}$
- (e) $\beta_3 = K_1 K_2 K_3 = 2 \times 10^{-21} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$
- 9-8. (a) $K_{sp} = [\text{Cu}^+][\text{I}^-]$
 (b) $K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{Cl}^-][\text{F}^-]$
 (c) $K_{sp} = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$
- 9-10. (b) $K_{sp} = 3,2 \times 10^{-13}$ (d) $K_{sp} = 1,0 \times 10^{-15}$
- 9-13. (a) $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $0,3 \text{ mol L}^{-1}$
- 9-15. (a) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $7,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (d) $6,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- 9-17. (a) $\text{PbI}_2 > \text{BiI}_3 > \text{CuI} > \text{AgI}$ em água
 (b) $\text{PbI}_2 > \text{CuI} > \text{AgI} > \text{BiI}_3$ em 0,10 M NaI.
 (c) $\text{PbI}_2 > \text{BiI}_3 > \text{CuI} > \text{AgI}$ em uma solução 0,01 mol L^{-1} de cátion do soluto.
- 9-20. (a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 3,3 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) $[\text{OH}^-] = 6,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \times 10^{-12} \text{ M}$
 (e) $[\text{OH}^-] = 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,9 \times 10^{-11} \text{ M}$
 (g) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 5,24 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 1,91 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$
- 9-21. (a) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,10 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$
 (b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,17 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
 (e) $1,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- 9-23. *Capacidade tampão* de uma solução é definida como o número de mols de um ácido forte (ou base forte) que faz um litro de um tampão sofrer uma alteração de 1,00 unidade de pH.
- 9-25. Uma vez que a proporção de ácido fraco e base conjugada são idênticas, as três soluções terão o mesmo pH. Entretanto diferem na capacidade tampão, com (a) tendo a maior e (c) a menor.
- 9-26. (a) Ácido málico/hidrogênio malato de sódio
 (c) $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$
- 9-27. 15,5 g de formiato de sódio
- 9-29. 194 mL de HCl

Capítulo 10

- 10-1. (a) *Atividade*, a_A , é a concentração efetiva de uma espécie química A em solução. O *coeficiente de atividade*, γ_A , é o fator numérico necessário para converter a concentração molar de uma espécie química A para atividade: $a_A = \gamma_A [A]$.
 (b) A *constante de equilíbrio termodinâmico* se refere a um sistema ideal no qual cada espécie química não é afetada por qualquer outra. A *constante de equilíbrio em termos de concentração* leva em conta a influência exercida pelas espécies dissolvidas umas sobre as outras. A constante de equilíbrio termodinâmico é baseada nas atividades dos reagentes e produtos e é independente da força iônica; a constante em termos de concentração é baseada na concentração molar dos reagentes e produtos.
- 10-3. (a) Força iônica deve decrescer.
 (b) Força iônica deve permanecer inalterada.
 (c) Força iônica deve aumentar.
- 10-5. A inclinação inicial é mais acentuada porque os íons com carga múltipla desviam-se mais da idealidade que os íons com carga unitária.
- 10-7. (a) 0,16 (c) 1,2
 10-8. (a) 0,20 (c) 0,073
 10-10. (a) $1,7 \times 10^{-12}$ (c) $7,6 \times 10^{-11}$
 10-11. (a) $5,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $6,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) $9,53 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ (d) $1,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

- 10-12. (a) (1) $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
 (b) (1) $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) (1) $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
 (d) (1) $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
- 10-13. (a) (1) $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
 (b) (1) $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) (1) $3,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $6,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
 (d) (1) $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (2) $7,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- 10-14. (a) -19% (c) -40% (e) -46%
- 10-15. (a) 32%

Capítulo 11

- 11-3. Uma equação de balanço de cargas é derivada relacionando a concentração de cátions e ânions de maneira que o n° de mol/L das cargas positivas = n° . de mol/L de cargas negativas. Para um íon duplamente carregado, como o Ba^{+2} , a concentração de cargas por mol é duas vezes a *concentração molar*. Isto é, o n° mol/L de cargas positivas = $2[\text{Ba}^{+2}]$. Para Fe^{+3} , ela é três vezes a concentração molar. Assim, a concentração molar de todas espécies multiplamente carregadas é sempre multiplicada pela carga na equação de balanço de cargas.
- 11-4. (a) $0,20 = [\text{H}_3\text{AsO}_4] + [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] + [\text{HASO}_4^{2-}] + [\text{AsO}_4^{3-}]$
 (c) $0,0500 + 0,100 = [\text{ClO}^-] + [\text{HClO}]$
 (e) $0,100 = [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + 2[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$
 (g) $[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2}([\text{F}^-] + [\text{HF}])$
- 11-6. (a) $2,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $2,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- 11-7. (a) $1,65 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (c) $2,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- 11-8. (a) $5,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $5,1 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
- 11-10. (a) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- 11-11. $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- 11-13. (a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ precipita primeiro
 (b) $9,8 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) $9,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
- 11-15. (a) $8,3 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ (b) $1,6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$
 (c) $1,3 \times 10^4$ (d) $1,3 \times 10^4$
- 11-17. 1,877 g
- 11-19. (a) $0,0101 \text{ mol L}^{-1}$; 49% (b) $7,14 \times 10^4$; 70%

Capítulo 12

- 12-1. (a) *Um precipitado coloidal* consiste em partículas sólidas com dimensões que são menores do que 10^{-4} cm . *Um precipitado cristalino* é composto por partículas sólidas com dimensões que são pelo menos de 10^{-4} cm ou mais. Conseqüentemente, sólidos cristalinos assentam rapidamente, enquanto que precipitados coloidais continuam suspensos na solução, a menos que sejam induzidos a se aglomerarem.
 (c) A *precipitação* é o processo pelo qual uma fase sólida se forma e é removida da solução quando o produto de solubilidade de uma espécie química é excedido. *Co-precipitação* é um processo no qual os compostos normalmente solúveis são removidos da solução durante a formação de um precipitado.
 (e) A *oclusão* é um tipo de co-precipitação na qual o composto é aprisionado dentro de uma cavidade formada durante a formação rápida de cristais. *Formação de cristais mistos ou solução sólida* também é um tipo de co-precipitação na qual um íon contaminante substitui um íon na rede cristalina.
- 12-2. (a) A *digestão* é um processo no qual um precipitado é aquecido na presença da solução na qual foi formado (*água-mãe*). A digestão melhora a pureza e a filtrabilidade do precipitado.

- (c) Na *reprecipitação*, o precipitado sólido filtrado é redissolvido e então formado novamente a partir da nova solução. O segundo precipitado contém menos impurezas co-precipitadas porque a concentração das impurezas é menor na nova solução.
- (e) A *camada de contra-íons* descreve uma camada de solução que cerca uma partícula carregada que contém um excesso suficiente de íons de carga oposta para balancear a carga superficial da partícula.
- (g) A *supersaturação* descreve um estado instável na qual a solução contém maior concentração de soluto do que uma solução saturada. A supersaturação é atenuada pela precipitação do soluto em excesso.
- 12-3.** Um *agente quelante* é um composto orgânico que contém dois ou mais grupos doadores de elétrons localizados em tal configuração que anéis de cinco ou seis membros são formados quando o grupo doador complexa um cátion.
- 12-5.** (a) carga positiva (b) Ag^+ adsorvido (c) NO_3^-
- 12-7.** A *peptização* é o processo pelo qual um colóide coagulado volta ao seu estado disperso original em consequência de um decréscimo na concentração de eletrólito na solução em contato com o precipitado. A peptização pode ser evitada pela lavagem do colóide coagulado com uma solução de eletrólito em vez de água pura.
- 12-9.** Nota: \mathcal{M} representa a massa molar ou massa atômica na equação a seguir.

$$(a) \text{ massa de SO}_2 = \text{massa de BaSO}_4 \times \frac{\mathcal{M}_{\text{SO}_2}}{\mathcal{M}_{\text{BaSO}_4}}$$

$$(c) \text{ massa de In} = \text{massa de In}_2\text{O}_3 \times \frac{2\mathcal{M}_{\text{In}}}{\mathcal{M}_{\text{In}_2\text{O}_3}}$$

$$(e) \text{ massa de CuO} = \text{massa de Cu}_2(\text{SCN})_2 \times \frac{2\mathcal{M}_{\text{CuO}}}{\mathcal{M}_{\text{Cu}_2(\text{SCN})_2}}$$

$$(i) \text{ massa de Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} = \text{massa de B}_2\text{O}_3 \times \frac{\mathcal{M}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}}{2\mathcal{M}_{\text{B}_2\text{O}_3}}$$

12-10. 60,59% KCl

12-12. 0,828 g $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$

12-14. 0,778 g AgI

12-18. 17,23% C

12-20. 41,46% Hg_2Cl_2

12-22. 38,74% NH_3

12-24. 0,550 g BaSO_4

12-26. (a) 0,239 g de amostra

(b) 0,494 g AgCl

(c) 0,406 g de amostra

12-28. 4,72% Cl^- , 27,05% I^-

12-30. 0,498

12-32. (a) 0,369 g $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ (b) 0,0149 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Capítulo 13

- 13-2.** (a) O *milimol* é uma quantidade de uma espécie elementar, como um átomo, um íon, uma molécula ou elétron. Um milimol contém 10^{-3} mols ou

$$6,02 \times 10^{23} \frac{\text{partículas}}{\text{mol}} \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{milimol}} = 6,02 \times 10^{20} \frac{\text{partículas}}{\text{milimol}}$$

- (c) A *proporção estequiométrica* é a proporção molar entre duas espécies que aparece na equação química balanceada.

- 13-3.** (a) O *ponto de equivalência* em uma titulação é o ponto no qual o titulante foi adicionado em quantidade suficiente para ser estequiometricamente equivalente à quantidade de analito inicialmente presente. O *ponto final* é o ponto no qual uma alteração física observável sinaliza o ponto de equivalência.

- 13-4.** A determinação de Fajans de um cloreto envolve uma titulação direta, enquanto a abordagem de Volhard requer duas soluções padrão e uma filtração para eliminar o AgCl.

$$\mathbf{13-5.} \quad (a) \frac{1 \text{ mol H}_2\text{NNH}}{2 \text{ mol I}_2} \quad (c) \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol H}^+}$$

- 13-6.** Ao contrário do Ag_2CO_3 e do AgCN, a solubilidade do AgI não é afetada pela acidez. Além disso, AgI é menos solúvel que o AgSCN. Dessa forma, a etapa de filtração é desnecessária na determinação do iodeto, enquanto é necessária na determinação de carbonato e de cianeto.

- 13-8.** (a) Dissolver 6,37 g AgNO_3 em água e diluir até 500 mL

(b) Diluir 108,3 mL de HCl 6,00 mol L^{-1} a 2,0 L

(c) Dissolver 6,22 g de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em água e diluir até 750 mL

(d) Diluir 115 mL de BaCl_2 0,500 mol L^{-1} a 600 mL com água

(e) Diluir 25 mL de reagente comercial a um volume de 2,0 L

(f) Dissolver 1,67 g de Na_2SO_4 em água e diluir até 9,00 L

13-10. $8,190 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}

13-12. 0,06581 mol L^{-1}

13-13. 0,1799 mol L^{-1} HClO_4 ; 0,1974 mol L^{-1} NaOH

13-15. 0,09537 mol L^{-1}

13-16. 116,7 mg do analito

13-18. 4,61% As_2O_3

13-19. A estequiometria é 1:1; assim somente um dos sete cloretos é titulado.

13-21. (a) $1,19 \times 10^{-2}$ M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (b) $2,2 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

(c) Erro rel. = -3 ppmil; erro absoluto = $-3,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1}

13-23. 15,60 mg sacarina/tablete

13-26. 21,5% CH_2O

13-27. 0,4348% de warfarine

13-29. 10,6% Cl^- ; 55,65% ClO_4^-

13-31.

Vol AgNO_3 , mL	$[\text{Ag}^+]$	pAg
5,00	$1,6 \times 10^{-11}$ mol L^{-1}	10,80
40,00	$7,1 \times 10^{-7}$ mol L^{-1}	6,15
45,00	$2,6 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}	2,30

- 13-32.** (a) 0,81% (c) 2,5%

Capítulo 14

Nas respostas referentes a esse capítulo, (Q) indica que a resposta foi obtida pela resolução da equação quadrática.

- 14-1.** (a) O pH inicial da solução de NH_3 será menor que para a solução contendo NaOH. Com a primeira adição de titulante, o pH da solução de NH_3 vai diminuir rapidamente e então nivela e permanece aproximadamente constante durante toda a metade da titulação. Ao contrário, adições de padrões ácidos na solução de NaOH, vai fazer o pH decrescer gradual e quase linearmente até próximo ao ponto de equivalência. O pH do ponto de equivalência para a solução de NH_3 será bem inferior a 7, enquanto para a solução de NaOH será exatamente 7.

- (b) Além do ponto de equivalência, o pH é determinado pelo excesso de titulante, e as curvas serão idênticas.
- 14-3.** A sensibilidade limitada dos olhos às pequenas diferenças de cores requer que haja um excesso de cerca de dez vezes de uma das formas do indicador para que a mudança de coloração possa ser observada. Isso corresponde a uma faixa de pH de ± 1 unidade ao redor do pK do indicador.
- 14-5.** Porque as reações com ácidos ou bases fortes são mais completas do que aquelas de suas correlatas mais fracas. Pontos finais mais bem-definidos são observados.
- 14-6.** (a) NaOCl (c) CH_3NH_2
- 14-7.** (a) HIO_3 (c) ácido pirúvico
- 14-9.** 3,24
- 14-11.** (a) 14,94
- 14-12.** (a) 12,94
- 14-13.** -0,607
- 14-15.** 7,04(Q)
- 14-18.** (a) 1,05 (b) 1,05 (c) 1,81
(d) 1,81 (e) 12,60
- 14-19.** (a) 1,30 (b) 1,37
- 14-21.** (a) 4,26 (b) 4,76 (c) 5,76
- 14-23.** (a) 11,12 (b) 10,62 (c) 9,53 (Q)
- 14-25.** (a) 12,04 (Q) (b) 11,48 (Q) (c) 9,97 (Q)
- 14-27.** (a) 1,94 (b) 2,45 (c) 3,52
- 14-29.** (a) 2,41 (Q) (b) 8,35 (c) 12,35
(d) 3,84
- 14-32.** (a) 3,85 (b) 4,06 (c) 2,63 (Q)
(d) 2,10 (Q)
- 14-34.** (a) 0,00 (c) -1,000
(e) -0,500 (g) 0,000
- 14-37.** (b) -0,141

14-38.	V_{HCl}	pH	V_{HCl}	pH
	0,00	13,00	49,00	11,00
	10,00	12,82	50,00	7,00
	25,00	12,52	51,00	3,00
	40,00	12,05	55,00	2,32
	45,00	11,72	60,00	2,04

- 14-39.** O indicador vai alterar sua cor na faixa de pH entre 6,5 a 9,8. O púrpura de cresol (faixa de 7,6 a 9,2 obtido da Tabela 14-1) deveria ser bastante satisfatório.

14-41.	Vol, mL	(a) pH	(c) pH
	0,00	2,09 (Q)	3,12
	5,00	2,38 (Q)	4,28
	15,00	2,82 (Q)	4,86
	25,00	3,17 (Q)	5,23
	40,00	3,76 (Q)	5,83
	45,00	4,11 (Q)	6,18
	49,00	4,85 (Q)	6,92
	50,00	7,92	8,96
	51,00	11,00	11,00
	55,00	11,68	11,68
	60,00	11,96	11,96

14-42. (a)	Vol HCl, mL	pH	Vol HCl, mL	pH
	0,00	11,12	49,00	7,55
	10,00	10,20	50,00	5,27
	15,00	9,61	51,00	3,00
	25,00	9,24	55,00	2,32
	40,00	8,64	60,00	2,04
	45,00	8,29		

14-43.	Vol, mL	(a) pH	(c) pH
	0,00	2,80	4,26
	5,00	3,65	6,57
	15,00	4,23	7,15
	25,00	4,60	7,52
	40,00	5,20	8,12
	49,00	6,29	9,21
	50,00	8,65	10,11
	51,00	11,00	11,00
	55,00	11,68	11,68
	60,00	11,96	11,96

- 14-44.** (a) $\alpha_0 = 0,215$; $\alpha_1 = 0,785$

(c) $\alpha_0 = 0,769$; $\alpha_1 = 0,231$

(e) $\alpha_0 = 0,917$; $\alpha_1 = 0,083$

- 14-45.** $6,61 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

- 14-47.** Lático, pH = 3,61, [HA] = 0,0768, $[\text{A}^-] = 0,0432$, $\alpha_1 = 0,360$
Sulfâmico, [HA] = 0,095, $[\text{A}^-] = 0,155$, $\alpha_0 = 0,380$, $\alpha_1 = 0,620$

Capítulo 15

- 15-1.** O íon HPO_4^{2-} é um ácido tão fraco ($K_a = 4,5 \times 10^{-13}$) que a alteração de pH na vizinhança do terceiro ponto de equivalência é muito pequena para poder ser observada.

- 15-2.** (a) aproximadamente neutro (c) neutro
(e) básico (g) ácido

- 15-4.** verde de bromocresol

- 15-6.** (a) verde de bromocresol (c) púrpura de cresol
(e) verde de bromocresol (g) fenolftaleína

- 15-7.** (a) 1,90 (Q) (c) 1,64 (Q)

(e) 4,21 (Q)

- 15-8.** (a) 4,63 (c) 4,28 (e) 9,80

- 15-9.** (a) 11,99 (Q) (c) 9,70 (e) 12,58 (Q)

- 15-10.** (a) 2,01 (Q) (b) 7,18 (c) 10,63

- (d) 2,55 (Q) (e) 2,06 (Q)

- 15-12.** (a) 1,54 (Q) (b) 1,99 (Q)

(c) 12,07 (Q) (d) 12,01 (Q)

- 15-14.** (a) $[\text{SO}_3^{2-}]/[\text{HSO}_3^-] = 15,2$

(b) $[\text{HCit}^{2-}]/[\text{Cit}^{3-}] = 2,5$

(c) $[\text{HM}^-]/[\text{M}^{2-}] = 0,498$

(d) $[\text{HT}^-]/[\text{T}^{2-}] = 0,232$

- 15-16.** 50,2 g

- 15-18.** (a) 2,11 (Q) (b) 7,38

- 15-20.** Misturar 442 mL de Na_2CO_3 0,300 mol L^{-1} com (1,000-442) = 558 mL de HCl 0,200 mol L^{-1} .

- 15-22.** Misturar 704 mL de HCl 0,400 mol L^{-1} com 296 mL de Na_3AsO_4 0,500 mol L^{-1} .

- 15-25.** O volume para o primeiro ponto final teria de ser menor que a metade do volume total para o segundo ponto final porque na titulação do primeiro para o segundo ponto final, ambos os analitos são titulados, enquanto até o primeiro ponto final, somente o H_3PO_4 é titulado.

15-27.	$V_{\text{ácido}}$	pH	$V_{\text{ácido}}$	pH
	0,00	13,00	35,00	7,98
	10,00	12,70	44,00	6,70
	20,00	12,15	45,00	4,68
	24,00	11,43	46,00	2,68
	25,00	10,35	50,00	2,00
	26,00	9,26		

- 15-29.** (a) $\frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]^2} = 1,9 \times 10^{-5}$

- 15-30.** $\frac{[\text{NH}_3][\text{HOAc}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OAc}^-]} = 3,26 \times 10^{-5}$

15-31.	pH	D	α_0	α_1	α_2	α_3
(a)	2,00	$1,112 \times 10^{-4}$	0,899	0,101	$3,94 \times 10^{-5}$	
	6,00	$5,500 \times 10^{-9}$	$1,82 \times 10^{-4}$	0,204	0,796	
	10,00	$4,379 \times 10^{-9}$	$2,28 \times 10^{-12}$	$2,56 \times 10^{-5}$	1,000	
(c)	2,00	$1,075 \times 10^{-6}$	0,931	$6,93 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$4,82 \times 10^{-9}$
	6,00	$1,882 \times 10^{-14}$	$5,31 \times 10^{-5}$	$3,96 \times 10^{-2}$	0,685	0,275
	10,00	$5,182 \times 10^{-15}$	$1,93 \times 10^{-16}$	$1,44 \times 10^{-9}$	$2,49 \times 10^{-4}$	1,000
(e)	2,00	$4,000 \times 10^{-4}$	0,250	0,750	$1,22 \times 10^{-5}$	
	6,00	$3,486 \times 10^{-9}$	$2,87 \times 10^{-5}$	0,861	0,139	
	10,00	$4,863 \times 10^{-9}$	$2,06 \times 10^{-12}$	$6,17 \times 10^{-4}$	0,999	

Capítulo 16

16-1. O dióxido de carbono não é fortemente ligado por moléculas de água e, assim, é prontamente volatilizado do meio aquoso. Quando dissolvido na água, as moléculas de HCl gasoso estão completamente dissociadas em H_3O^+ e Cl^- , que não são voláteis.

16-3. O padrão primário Na_2CO_3 pode ser obtido pelo aquecimento NaHCO_3 de grau padrão primário por aproximadamente uma hora entre 270°C e 300°C . A reação é $2 \text{NaHCO}_3(s) \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$

16-5. Para uma titulação de 40,00 mL são requeridos 0,16 g de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, enquanto são necessários 0,045 g de HBz. O erro na pesagem deveria ser menor no $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$. Uma segunda razão é que o erro de titulação seria menor porque o $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ é um ácido forte e o HBz, não.

16-8. (a) Dissolver 17 g de KOH e diluir para 2,0 L

(b) Dissolver 9,5 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e diluir até 2,0 L

(c) Diluir cerca de 120 mL de reagente até 2,0L

16-10. (a) $0,1026 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $s = 0,00039$, $\text{CV} = 0,38\%$

(c) dispersão = 0,00091

16-12. (a) $0,1388 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $0,1500 \text{ mol L}^{-1}$

16-14. (a) $0,08387 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $0,1007 \text{ mol L}^{-1}$

(c) $0,1311 \text{ mol L}^{-1}$

16-16. (a) De 0,28 a 0,36 g de Na_2CO_3

(c) De 0,85 a 1,1 g de HBz

(e) De 0,17 a 0,22 g de TRIS

16-17.

mL HCl	DP TRIS	DP Na_2CO_3	DP $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
20,00	0,00004	0,00009	0,00003
30,00	0,00003	0,00006	0,00002
40,00	0,00002	0,00005	0,00001
50,00	0,00002	0,00004	0,00001

16-19. 0,1217 g $\text{H}_2\text{T}/100 \text{ mL}$

16-21. (a) 46,25% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

(b) 87,67% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(c) 32,01% B_2O_3

(d) 9,94% B

16-23. 24,4% HCHO

16-25. 7,079% do ingrediente ativo.

16-27. MgCO_3 com massa molar de $84,31 \text{ g mol}^{-1}$ parece um provável candidato.

16-29. $3,35 \times 10^3 \text{ ppm}$

16-31. 6,333% P

16-32. 13,33% analyte

16-33. 25,98% neohetramine

16-35. 3,92% N

16-37. (a) 10,09% N (c) 47,61% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

16-39. 15,23% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e 24,39% NH_4NO_3

16-40. 69,84% KOH; 21,04% K_2CO_3 ; 9,12% H_2O

16-42.

(a)	(b)	(c)	(d)
9,07 mL HCl	18,15 mL HCl	19,14 mL HCl	9,21 mL HCl
13,61 mL HCl	27,22 mL HCl	23,93 mL HCl	12,27 mL HCl
22,68 mL HCl	36,30 mL HCl	28,71 mL HCl	21,48 mL HCl
36,30 mL HCl	45,37 mL HCl	38,28 mL HCl	24,55 mL HCl

16-44. (a) 4,314 mg de NaOH/mL

(b) 7,985 mg de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{mL}$ e 4,358 mg de NaHCO_3/mL

(c) 3,455 mg de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{mL}$ e 4,396 mg de NaOH/mL

(d) 8,215 mg de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{mL}$

(e) 13,46 mg de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{mL}$.

16-46. O peso equivalente de um ácido é o peso de material puro que contém 1 mol de prótons tituláveis em uma reação especificada. O peso equivalente de uma base é o peso de um composto puro que consome um mol de prótons em uma reação especificada.

16-48. (a) $0,4598 \text{ mol L}^{-1}$ de HOAc (b) 2,75% de HOAc

Capítulo 17

17-1. (a) Um *quelato* é um complexo cíclico que consiste em um íon metálico e um reagente que contém dois ou mais doadores de elétrons localizados em tal posição de forma a poder se ligar ao íon metálico para formar uma estrutura de anel heterocíclico.

(c) Um *ligante* é uma espécie que contém um ou mais grupos doadores de pares de elétrons que tendem a formar ligações com íons metálicos.

(e) Uma *constante de formação condicional* é uma constante de equilíbrio para a reação entre um íon metálico e um agente complexante, aplicada somente quando o pH e/ou as concentrações de outros agentes complexantes são cuidadosamente especificados.

(g) A *dureza da água* é a concentração de carbonato de cálcio equivalente à concentração molar total de todos os carbonatos de metais multivalentes na água.

17-3. Ligantes multidentados geralmente formam complexos mais estáveis que os ligantes unidentados. Frequentemente formam somente complexos 1:1 com o cátion, simplificando suas curvas de titulação e facilitando a detecção do ponto final.

17-5. (a) $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (b) AgCl_2^- (c) $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2^{2-}$

(d) $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ (e) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

17-7. (a) $\alpha_1 = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$

(b) $\alpha_2 = \frac{K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$

(c) $\alpha_3 = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$

17-9. $\beta_3' = (\alpha_2)^3 \beta_3 = \frac{[\text{Fe}(\text{Ox})_3^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}]_{(c_1)}^3}$

17-11. $\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$

Tomando o logaritmo dos dois lados temos $\beta_n = \log[\text{ML}_n] - \log[\text{M}] - n \log[\text{L}]$

Convertendo o lado direito para funções p, $\beta_n = \text{pM} + n\text{pL} - \text{pML}_n$

17-13. $0,00845 \text{ mol L}^{-1}$

17-15. (a) 40,25 mL (c) 48,63 mL (e) 28,37 mL

17-17. 3,195%

17-19. 1,228% Ti_2SO_4

17-21. 184,0 ppm de Fe^{3+} e 213,0 ppm de Fe^{2+}

17-23. 55,16% de Pb e 44,86% de Cd

17-25. 99,7% de ZnO e 0,256% de Fe_2O_3

17-27. 64,68 ppm de K^+

17-29. 8,518% Pb, 24,86% Zn, 64,08% Cu, e 2,54% Sn

17-31. (a) $2,8 \times 10^4$ (b) $3,0 \times 10^6$ (c) $4,9 \times 10^7$

17-34. (b) 350,0 ppm

Capítulo 18

18-1. (a) A *oxidação* é um processo no qual a espécie perde um ou mais elétrons.

(c) Uma *ponte salina* é um dispositivo que provê contato elétrico, mas evita a mistura de soluções diferentes na célula eletroquímica.

(e) A *equação de Nernst* relaciona o potencial às concentrações (estritamente, atividades) dos participantes de uma meia-célula eletroquímica.

18-2. (a) O *potencial de eletrodo* é o potencial de uma célula eletroquímica na qual o eletrodo padrão de hidrogênio atua como eletrodo de referência à esquerda e a meia-célula de interesse à direita.

(c) O *potencial padrão de eletrodo* para uma meia-reação é o potencial de uma célula que consiste na meia-reação de interesse à direita e um eletrodo padrão de hidrogênio à esquerda. As atividades de todos os participantes na meia-reação são especificadas como tendo o valor unitário. O potencial padrão de eletrodo é sempre um *potencial de redução*.

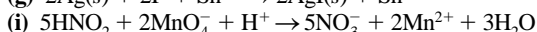
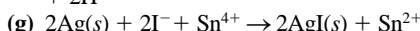
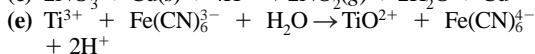
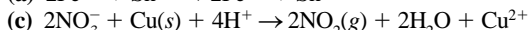
18-3. (a) A *redução* é o processo segundo o qual uma substância adquire elétrons; um *agente redutor* é um fornecedor de elétrons.

(c) O *ânodo* de uma célula é o eletrodo no qual ocorre a oxidação. O *cátodo* é o eletrodo no qual ocorre a redução.

(e) O *potencial padrão de eletrodo* é o potencial de uma célula na qual o eletrodo padrão de hidrogênio atua como um eletrodo de referência à esquerda e todos os participantes no processo à direita têm atividade unitária. O *potencial formal* é diferente porque as *concentrações* molar de todos os reagentes e produtos são unitárias e as concentrações das outras espécies na solução são cuidadosamente especificadas.

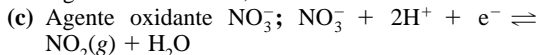
18-4. O primeiro potencial padrão é para a solução saturada com I_2 que tem uma atividade $\text{I}_2(\text{aq})$ significativamente menor do que 1. O segundo potencial é para a meia-célula *hipotética* na qual a atividade $\text{I}_2(\text{aq})$ é unitária. Embora a segunda célula seja hipotética, ela é, no entanto, útil para o cálculo dos potenciais de eletrodos de soluções que não são saturadas em I_2 .

18-5. Manter a solução saturada com $\text{H}_2(\text{g})$. Somente então a atividade do hidrogênio é constante e o potencial de eletrodo é constante e reproduzível.

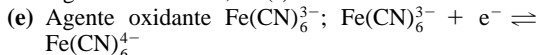


18-8. (a) Agente oxidante Fe^{3+} ; $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$

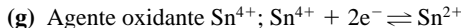
Agente redutor Sn^{2+} ; $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$



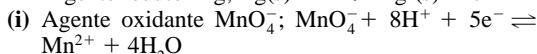
Agente redutor Cu; $\text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$



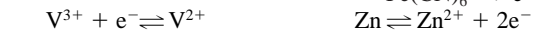
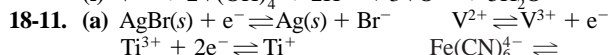
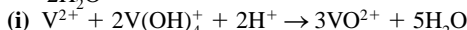
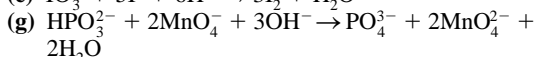
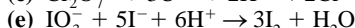
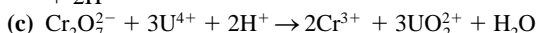
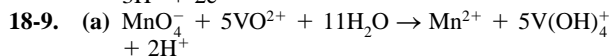
Agente redutor Ti^{3+} ; $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$



Agente redutor Ag; $\text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^-$

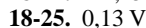
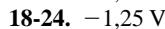
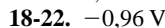
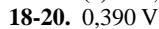
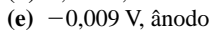
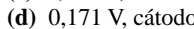
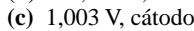
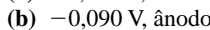
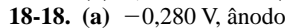
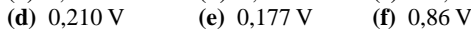
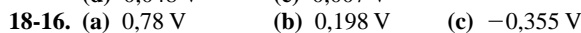
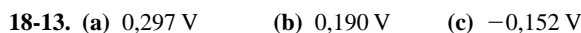


Agente redutor HNO_2 ; $\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



(b), (c) E°

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^+$	1,25
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-$	0,073
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,256
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s})$	-0,763



Capítulo 19

19-1. O potencial de eletrodo de um sistema é aquele de todos os processos de meias-células em equilíbrio no sistema.

19-4. Para pontos antes da equivalência, os dados dos potenciais são computados a partir do potencial padrão do analito e das concentrações analíticas do analito e de seu(s) produto(s) de reação. Dados após o ponto de equivalência são baseados no potencial padrão do titu-

lante e sua concentração analítica. O potencial do ponto de equivalência é calculado por meio dos dois potenciais padrão e da relação estequiométrica entre analito e titulante.

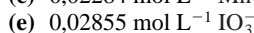
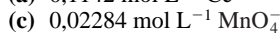
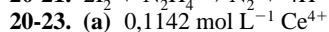
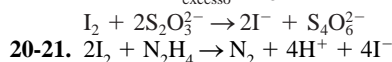
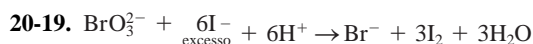
- 19-6.** Uma curva de titulação assimétrica será encontrada sempre que o titulante e o analito reagirem em proporções diferentes de 1:1.
- 19-8.** (a) 0,452 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
 (b) 0,031 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
 (c) 0,414 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
 (d) -0,401 V, redução à esquerda, oxidação à direita.
 (e) -0,208 V, redução à esquerda, oxidação à direita.
 (f) 0,724 V, oxidação à esquerda, redução à direita.
- 19-9.** (a) 0,631 V (c) 0,331 V
- 19-11.** (a) $2,2 \times 10^{17}$ (c) 3×10^{22}
 (e) 9×10^{37} (g) $2,4 \times 10^{10}$
- 19-14.** (a) fenosafranina
 (c) tetrasulfonato índigo ou azul de metileno
 (e) erioglaucina A (g) nenhum

19-15.

Vol, mL	E, V		
	(a)	(c)	(e)
10,00	-0,292	0,32	0,316
25,00	-0,256	0,36	0,334
49,00	-0,156	0,46	0,384
49,90	-0,097	0,52	0,414
50,00	0,017	0,95	1,17
50,10	0,074	1,17	1,48
51,00	0,104	1,20	1,49
60,00	0,133	1,23	1,50

Capítulo 20

- 20-1.** (a) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{SO}_4^{2-} + 2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+$
 (b) $\text{NaBiO}_3(s) + 2\text{Ce}^{3+} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{BiO}^+ + 2\text{Ce}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$
 (c) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{U}^{4+} \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + 2\text{H}^+$
 (d) $\text{V}(\text{OH})_4^+ + \text{Ag}(s) + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{AgCl}(s) + 3\text{H}_2\text{O}$
 (e) $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 5\text{O}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$
 (f) $\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{I}_2 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- 20-3.** Somente na presença de Cl^- a prata é um agente redutor suficientemente bom para ser útil em pre-reduções. Com o Cl^- presente, a meia-reação em um reator de Walden é
- $$\text{Ag}(s) + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s) + e^-$$
- O excesso de HCl aumenta a tendência dessa reação ocorrer em virtude do efeito do íon comum.
- 20-5.** $\text{UO}_2^{2+} + 2\text{Ag}(s) + 4\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{AgCl}(s) + \text{H}_2\text{O}$
- 20-7.** Soluções padrão de redutores encontram alguma limitação no uso em virtude da sua suscetibilidade à oxidação pelo ar.
- 20-8.** Soluções padrão de KMnO_4 são utilizadas raramente para titular soluções contendo HCl em virtude da tendência do Cl^- ser oxidado a Cl_2 pelo MnO_4^- , causando assim um consumo maior de Mn_4^- .
- 20-10.** $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MnO}_2(s) + 4\text{H}^+$
- 20-13.** $4\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MnO}_2(s) + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^-$
- 20-15.** O iodo não é suficientemente solúvel em água para produzir uma solução padrão útil. Ele é bastante solúvel em soluções que contenham excesso de I^- em virtude da formação do triiodeto.
- 20-17.** $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{S}(s)$



20-24. Dissolver 3,677 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em água e diluir a 500 mL.

20-26. Dissolver cerca de 16 g de KMnO_4 em água e diluir a 2,0 L.

20-28. 0,01636 M KMnO_4

20-30. 0,0622 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

20-32. (a) 16,03% Sb

(b) 22,37% Sb_2S_3

20-34. 9,38% de tiouréia.

20-35. (a) 32,08% Fe

(b) 45,86% Fe_2O_3

20-37. 0,03867 M H_2NOH

20-39. 50,78% KClO_3

20-41. 0,651% As_2O_3

20-43. 4,33% $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$

20-45. 2,524% KI

20-46. 69,07% Fe e 21,07% Cr

20-48. 0,5622 g I

20-49. 10,4 ppm SO_2

20-51. 19,5 ppm H_2S

20-53. 0,0412 mg O_2/mL de amostra

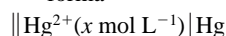
Capítulo 21

21-1. (a) Um *eletrodo indicador* é um eletrodo usado em potenciometria que responde à variação da atividade de uma molécula ou íon do analito.

(c) Um *eletrodo do primeiro tipo* é um eletrodo metálico que responde à atividade de seu cátion em solução.

21-2. (a) Um *potencial de junção líquida* é o potencial que se desenvolve na interface entre duas soluções que apresentam composições eletrolíticas diferentes.

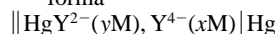
21-3. (a) Um *eletrodo do primeiro tipo* para $\text{Hg}(\text{II})$ teria a forma



$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{Hg}}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{Hg}^{2+}]}$$

$$= E_{\text{Hg}}^0 + \frac{0,0592}{2} \text{pHg}$$

(b) Um *eletrodo do segundo tipo* para EDTA teria forma

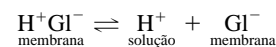


$$E_{\text{Hg}} = K - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Y}^{4-}] = K + \frac{0,0592}{2} \text{pY}$$

$$\text{Em que } K = E^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

$$\approx 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

21-5. O potencial surge das diferenças nas posições dos equilíbrios de dissociação em cada uma das duas superfícies. Esses equilíbrios são descritos por



A superfície exposta à solução tendo maior concentração de H^+ torna-se positiva em relação à outra superfície. Essa diferença de carga, ou potencial, serve como parâmetro analítico quando o pH da solução em um lado da membrana é mantido constante.

- 21-7. As incertezas incluem (1) o erro ácido em soluções altamente ácidas, (2) o erro alcalino em soluções fortemente básicas, (3) o erro que surge quando a força iônica dos padrões de calibração diferem da força iônica da solução do analito, (4) incertezas no pH das soluções tampão padrão, (5) potenciais de junção não reproduzíveis em soluções de baixa força iônica, e (6) desidratação da superfície ativa do eletrodo de trabalho.
- 21-9. O erro alcalino surge quando um eletrodo de vidro é empregado para medir o pH de uma solução com pH entre 10 e 12 ou maior. Na presença de íons alcalinos, a superfície de vidro passa a responder não somente aos íons hidrogênio, mas também aos íons de metais alcalinos. Em decorrência, os valores de pH medidos são menores.
- 21-11. (a) O potencial de assimetria em uma membrana surge em consequência das diferenças na composição ou estrutura das superfícies interna e externa. Essas diferenças podem aparecer com a contaminação de uma das superfícies, ao longo do uso, por abrasão e tensões originadas do processo de fabricação.
- (c) O potencial de junção em um sistema de eletrodo de vidro/calomelano desenvolve-se na fronteira entre a solução saturada de KCl na ponte salina e a solução da amostra. É causado pela separação de cargas criada pelas diferenças das velocidades nas quais os íons migram através da interface.
- 21-12. A determinação potenciométrica direta de pH fornece uma medida da concentração de equilíbrio dos íons hidrônio na amostra. A titulação potenciométrica fornece informação da quantidade de prótons reativos, ionizados ou não presentes na amostra.
- 21-15. (a) 0,354 V
(b) $\text{SCE} \parallel \text{IO}_3^-(x\text{M}), \text{AgIO}_3(\text{sat'd}) \mid \text{Ag}$
(c) $\text{pIO}_3 = \frac{E_{\text{célula}} - 0,110}{0,0592}$
(d) $\text{pIO}_3 = 3,11$
- 21-17. (b) $\text{SCE} \parallel \text{I}^-(x \text{ mol L}^{-1}), \text{AgI}(\text{sat'd}) \mid \text{Ag}$
(d) $\text{SCE} \parallel \text{PO}_4^{3-}(x \text{ mol L}^{-1}), \text{Ag}_3\text{PO}_4(\text{sat'd}) \mid \text{Ag}$
- 21-19. (a) 5,86
(c) 4,09
- 21-20. 4,53
- 21-21. (a) 12,46, $3,48 \times 10^{-13}$
(b) 4,15, $7,14 \times 10^{-5}$
(c) Para a parte (a), faixa de pH, 12,43 a 12,49, faixa de a_{H^+} 3,22 a $3,76 \times 10^{-5}$.
Para a parte (b), faixa de pH, 4,11 a 4,18; faixa de a_{H^+} 6,61 a $7,72 \times 10^{-5}$
- 21-22. $M_{\text{HA}} = 250 \text{ g/mol}$
- 21-24.

Vol Ce(IV), mL	E vs. SCE, V	Vol Ce(IV), mL	E vs. SCE, V
5,00	0,58	50,00	0,80
10,00	0,59	50,01	0,98
15,00	0,60	50,05	1,02
25,00	0,61	50,10	1,04
40,00	0,63	50,20	1,05
49,00	0,66	50,30	1,06
49,50	0,67	50,40	1,07
49,60	0,67	50,50	1,08
49,70	0,67	51,00	1,10
49,80	0,68	60,00	1,15
49,90	0,69	75,00	1,18
49,95	0,70	90,00	1,19
49,99	0,72		
- 21-26. $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Capítulo 22

- 22-1. (a) A polarização de concentração é a condição na qual a corrente em uma célula eletroquímica é limitada pela velocidade na qual os reagentes são levados ou removidos da superfície de um ou ambos eletrodos. A polarização cinética é a condição na qual a corrente é limitada pela velocidade na qual elétrons são transferidos entre as superfícies dos eletrodos e os reagentes na solução. Para qualquer um dos tipos, a corrente não é mais linearmente relacionada com o potencial da célula.
- (c) Ambos o coulomb e o faraday são unidades que descrevem a quantidade de carga. O coulomb é a quantidade transportada por um ampère de corrente em um segundo; o faraday é igual a 96.485 coulomb, ou um mol de elétrons.
- 22-2. (a) A densidade de corrente é a corrente em um eletrodo dividido pela área de superficial de tal eletrodo. Geralmente é expressa em unidades de ampères por centímetro quadrado.
- (c) A titulação coulométrica é um método eletroanalítico na qual uma corrente constante, de grandeza conhecida, gera um reagente que reage com o analito. O tempo requerido para gerar a quantidade de reagente suficiente para completar a reação é medido.
- (e) A eficiência de corrente é a medida da concordância entre o número de Faradays de corrente e o número de mols do reagente oxidado ou reduzido em um eletrodo de trabalho.
- 22-3. A difusão, que surge das diferenças de concentração entre a superfície do eletrodo e o volume de solução. A migração, que resulta da atração ou repulsão eletrostática. A condução, que resulta da agitação, vibração ou diferenças de temperatura.
- 22-5. A polarização cinética e de concentração induzem o potencial de um eletrodo a tornar-se mais negativo que o valor termodinâmico. A polarização de concentração resulta da baixa velocidade com a qual os reagentes ou produtos são transportados para perto ou longe da superfície dos eletrodos. A polarização cinética surge em virtude da baixa velocidade das reações eletroquímicas nas superfícies dos eletrodos.
- 22-8. A polarização cinética é frequentemente observada quando o produto de uma reação for um gás, particularmente quando o eletrodo for um metal mole como mercúrio, zinco ou cobre. É provável que ocorra a baixas temperaturas e a altas densidades de correntes.
- 22-10. A temperatura, densidade, complexação do analito, e co-deposição de um gás influenciam as propriedades físicas de um depósito eletrolítico.
- 22-12. (a) Um galvanostato é um instrumento que fornece uma corrente constante para uma célula de eletrólise.
- (b) Um potenciostato controla o potencial aplicado para mantê-lo constante entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência.
- 22-13. Na coulometria de potencial controlado, o potencial do eletrodo de trabalho é mantido em um valor constante em relação a um eletrodo de referência. Na coulometria de corrente constante, a célula é operada de maneira que a corrente seja mantida em um valor constante.
- 22-14. As espécies produzidas no contra-eletrodo são interferentes potenciais, pois podem reagir com os produtos no eletrodo de trabalho. Geralmente, requer-se, o isolamento um do outro.
- 22-16. (b) $6,2 \times 10^{16}$ cátions
- 22-17. (a) $-0,738 \text{ V}$
(c) $-0,337 \text{ V}$

- 22-18. $-0,913 \text{ V}$
 22-20. (a) $-0,676 \text{ V}$
 (b) $IR = -0,36 \text{ V}$
 (c) $-0,154 \text{ V}$
 (d) $-1,67 \text{ V}$
 22-22. (a) $-0,94 \text{ V}$
 (b) $IR = -0,35 \text{ V}$
 (c) $-2,09 \text{ V}$
 (d) $-2,37 \text{ V}$
 22-24. (a) $[\text{BiO}^+] = 5 \times 10^{-28} \text{ M}$
 (b) $0,103 \text{ V}$
 22-26. (a) A separação é impossível.
 (b) A separação é possível.
 (c) A separação é possível em uma célula galvânica.
 22-28. (a) $16,0 \text{ min}$
 (b) $5,3 \text{ min}$
 22-30. $196,0 \text{ g/eq}$
 22-32. $68,3 \text{ ppm CaCO}_3$
 22-34. $5,14\%$ de nitrobenzeno
 22-35. $23,0 \text{ ppm}$ de fenol
 22-39. $50,9 \mu\text{g}$ de anilina
 22-40. $2,73 \times 10^{-4} \text{ g}$ de quinino

Capítulo 23

- 23-1. (a) A *voltametria* é uma técnica analítica baseada na medida da corrente que se desenvolve em um pequeno eletrodo quando o potencial aplicado é variado. A *polarografia* é um tipo particular de voltametria na qual se emprega o eletrodo gotejante de mercúrio.
 (c) Como exibido nas Figuras 23-18 e 23-21, a *polarografia de pulso diferencial* e a *polarografia de onda quadrada* diferem no tipo de seqüência de pulso utilizado.
 (e) Uma *corrente residual*, na voltametria, compreende uma corrente de carga não faradaica e uma corrente devido a impurezas. Uma *corrente limite* é uma corrente faradaica constante limitada pela velocidade na qual o reagente é transportado à superfície do eletrodo.
 (g) O *fluxo turbulento* é um tipo de fluxo líquido que não apresenta nenhum padrão regular. O *fluxo laminar* é um tipo de fluxo em que as camadas do líquido deslizam umas sobre as outras. É caracterizado por um perfil de fluxo parabólico.
 23-3. Para minimizar queda IR que pode distorcer os voltogramas.
 23-5. A maioria dos processos orgânicos em eletrodos envolve íons hidrogênio. A menos que uma solução tampão seja utilizada, podem acontecer significativas alterações de pH na superfície do eletrodo à medida que a reação ocorre.
 23-7. Um gráfico de $E_{\text{aplic}} \text{ versus } \log \frac{i}{i_l - i}$ deve produzir uma linha reta com uma inclinação de $-0,0592/n$. Assim n é prontamente obtido a partir da inclinação.
 23-8. (a) $-0,059 \text{ V}$
 23-10. (a) $0,67\%$
 (b) $0,13\%$
 (c) $0,40\%$
 23-11. (a) $0,369 \text{ mg/mL}$
 (c) $0,144 \text{ mg/mL}$
 23-13. À cerca de $0,1 \text{ V}$, inicia-se a reação anódica $2\text{Hg} + \text{Br}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Br}_2(s) + 2e^-$. A corrente limite ocorre em potenciais mais positivos que $+0,17 \text{ V}$. Essa onda é útil para a determinação de Br^- , uma vez que a corrente de difu-

são deve ser diretamente proporcional à $[\text{Br}^-]$.

- 23-15. A concentração de $\text{Pb} = 1,42 \text{ mmol L}^{-1}$; desvio padrão = $0,015 \text{ mmol L}^{-1}$.
 23-18. Porque o analito é removido de um volume relativamente grande de solução e concentrado em um volume pequeno. Após a concentração, o potencial é invertido e todo analito depositado pode ser rapidamente oxidado ou reduzido, produzindo uma corrente alta.

Capítulo 24

- 24-1. A solução de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é azul porque esse íon absorve radiação amarela e transmite radiação azul inalterada.
 24-3. A falha em empregar radiação monocromática, existência de radiação espúria, incertezas experimentais nas medidas de baixas absorbâncias, interação molecular em altas absorbâncias, associações ou dissociações dependentes da concentração.
 24-6. (a) $1,01 \times 10^{18} \text{ Hz}$
 (c) $4,809 \times 10^{14} \text{ Hz}$
 (e) $8,00 \times 10^{13} \text{ Hz}$
 24-7. (a) $253,0 \text{ cm}$
 (c) 222 cm
 24-9. $5,41 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ to $3,33 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$; $1,62 \times 10^{15} \text{ Hz}$ a $1,00 \times 10^{14} \text{ Hz}$
 24-10. $\nu = 1,28 \times 10^{18} \text{ Hz}$; $E = 8,46 \times 10^{-16} \text{ J}$
 24-12. (a) 464 nm
 24-13. (a) $\text{cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
 (c) $\text{cm}^{-1} \%^{-1}$
 24-14. (a) $92,3\%$
 (c) $49,0\%$
 (e) $32,1\%$
 24-15. (a) $0,644$ (c) $0,502$
 (e) $0,987$
 24-18. (a) $\%T = 67,3$, $c = 4,07 \times 10^{-5} \text{ M}$, $c_{\text{ppm}} = 8,13 \text{ ppm}$, $a = 2,11 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
 (c) $\%T = 30,2$, $c = 6,54 \times 10^{-5} \text{ M}$, $c_{\text{ppm}} = 13,1 \text{ ppm}$, $a = 3,97 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
 (e) $A = 0,638$, $\%T = 23,0$, $c_{\text{ppm}} = 342 \text{ ppm}$, $a = 1,87 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
 (g) $\%T = 15,9$, $c = 1,68 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\epsilon = 3,17 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $a = 1,58 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
 (i) $c = 2,62 \times 10^{-5} \text{ M}$, $A = 1,281$, $b = 5,00 \text{ cm}$, $a = 4,89 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ ppm}^{-1}$
 24-19. $2,33 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 24-21. (a) $0,262$
 (b) $0,525$
 (c) $54,6\%$ e $29,9\%$
 (d) $0,564$
 24-22. $0,186$
 24-24. (a) $0,474$
 (b) $33,6\%$
 (c) $1,35 \times 10^{-5}$
 (d) $2,00 \text{ cm}$
 24-25. $A' = 1,81$; $\% \text{ erro} = -1,37\%$
 24-27. (a) Inclinação = $0,206$, intercepto = $0,024$, erro padrão em $y = 0,002366$, amostra = $2,50 \text{ ppm}$ de P, desvio padrão = $0,013 \text{ ppm}$ de P
 (b) $0,135 \text{ g}$
 (c) $3,88 \text{ mmol L}^{-1}$.

Capítulo 25

- 25-1. (a) Os *filtros* fornecem uma seleção de comprimento de onda de baixa resolução satisfatória para trabalhos quantitativos. Os *monocromadores* produzem alta resolução para trabalhos qualitativos e quanti-

- tativos. Com os monocromadores, o comprimento de onda pode ser variado continuamente, enquanto que isso não é possível com os filtros.
- (c) Os *fotobos* consistem em uma única superfície fotoemissiva (cátodo) e um ânodo contidos em um invólucro à vácuo. Eles exibem baixa corrente de escuro mas não apresentam amplificação inerente. Os *fotomultiplicadores* têm ganhos incorporados (automáticos) e são, portanto, muito mais sensíveis. Eles apresentam correntes de escuro um pouco maiores.
- 25-3. Os fótons na região do infravermelho do espectro não têm energia suficiente para causar fotoemissão do cátodo de um fotomultiplicador.
- 25-5. *Lâmpadas de tungstênio/halogênio* contêm uma pequena quantidade de iodo no invólucro sob vácuo de quartzo que contém o filamento de tungstênio. O iodo prolonga a vida da lâmpada e permite que ela opere em altas temperaturas. O iodo combina com o tungstênio gasoso que sublima do filamento e causa a redeposição do metal, assim aumentando a vida da lâmpada.
- 25-7. (a) $0,73 \mu\text{m}$ (730 nm)
(c) $1,45 \mu\text{m}$ (1450 nm).
- 25-9. (a) 1.010 nm a 2.870 K e 967 nm a 3.000 K.
(b) 386 W/cm^2 a 2.870 K e 461 W/cm^2 a 3.000 K.
- 25-11. A transmitância 0% é medida sem que a luz alcance o detector e compensa qualquer corrente de escuro. O ajuste da transmitância de 100% é feito com um branco no caminho óptico e compensa qualquer perda por absorção ou reflexão causadas pela célula e elementos ópticos.
- 25-13. Espectrômetros IV com transformada de Fourier apresentam vantagens sobre os instrumentos dispersivos em virtude de sua maior velocidade e sensibilidade, melhor poder de captação de luz, mais precisão e exatidão no ajuste do comprimento de onda, desenho mecânico mais simples, e eliminação da radiação espúria e da emissão IV.
- 25-14. (a) $\%T = 23,4$, $A = 0,632$
(c) $T = 0,055$
- 25-15. (b) $A = 0,266$
(d) 0,294
- 25-17. Um *detector de fótons* produz uma corrente ou voltagem como resultado da emissão de elétrons de uma superfície fotossensível quando atingida por fótons. Um *detector térmico* consiste em uma superfície escurida para absorver radiação infravermelha e produzir aumento de temperatura. Um transdutor térmico produz um sinal elétrico cuja grandeza está relacionada com a temperatura e, dessa forma, com a intensidade da radiação infravermelha.
- 25-19. Um *espectrômetro de absorção* requer uma fonte separada de radiação e um compartimento para amostras e branco. Com um *espectrômetro de emissão*, a amostra é introduzida diretamente em um plasma ou chama quentes em que ocorre a excitação e a emissão.
- 25-21. (a) A *corrente de escuro* é uma pequena corrente que se desenvolve no transdutor de radiação na ausência de radiação.
(c) A radiação espalhada em um monocromador é uma radiação indesejada que alcança a fenda de saída como resultado da reflexão e espalhamento. Seu comprimento de onda geralmente difere daquele e atinge a fenda que vem do elemento dispersante.
(e) O *portador majoritário* em um semicondutor é o portador de carga móvel em qualquer material tipo *n* ou tipo *p*. Para o tipo *n*, o portador majoritário é o elétron, enquanto para o tipo *p*, é o “buraco” ou vacância de carga positiva.
- 25-22. (a) $t = 1,69 \mu\text{m}$
(b) $\lambda_2 = 2,27 \mu\text{m}$, $\lambda_3 = 1,51 \mu\text{m}$

Capítulo 26

- 26-1. (a) Os *espectrofotômetros* usam uma rede ou um prisma para produzir bandas limitadas de radiação, ao passo que os *fotômetros* utilizam filtros para esse propósito. As vantagens dos espectrofotômetros são a maior versatilidade e a habilidade em obter espectros inteiros. As vantagens dos fotômetros são a simplicidade, robustez, maior aproveitamento da luz e o baixo custo.
- (c) Os *espectrofotômetros com arranjos lineares de diodos* detectam essencialmente de forma simultânea toda uma faixa espectral e podem produzir um espectro em menos de um segundo. Os *espectrofotômetros convencionais* requerem vários minutos para varrer o espectro. Conseqüentemente, os instrumentos com arranjos de diodos podem ser usados para monitorar processos que ocorrem em escala de tempo mais curta. Sua resolução é geralmente menor que a obtida com espectrofotômetros convencionais.
- 26-3. Concentração de eletrólito, pH, temperatura.
- 26-5. $c \geq 1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\leq 9,7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- 26-7. $c \geq 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $\leq 2,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- 26-9. (a) $T = 0,398$; $A = 0,400$
(b) $T = 0,158$
- 26-10. (b) $A = 0,471$
(d) $T = 0,114$
- 26-13. A absorbância deve diminuir quase linearmente com o volume titulante até o ponto final. Após o ponto final, a absorbância torna-se independente do volume do titulante.
- 26-16. 0,200 ppm de Fe.
- 26-18. 129 ppm de Co e 132 ppm de Ni.
- 26-20. (a) $A = 0,492$
(c) $A = 0,190$
- 26-21. (a) $A = 0,301$
(b) $A = 0,413$
(c) $A = 0,491$
- 26-22. Para a solução A, pH = 5,60; Para a solução C, pH = 4,80
- 26-25. (a) $c_p = 2,08 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $c_o = 4,91 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
(c) $c_p = 8,37 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $c_o = 6,10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
(e) $c_p = 2,11 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $c_o = 9,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$
- 26-26. (b) $A = 0,03949 c_{\text{Fe}^{3+}} - 0,001008$
(c) $s_m = 1,1 \times 10^{-4}$ e $s_b = 2,7 \times 10^{-3}$
- 26-27.
- | $c_{\text{Fe, ppm}}$ | S_r rel % | |
|----------------------|-------------|-------------|
| | Resultado 1 | Resultado 3 |
| (a) 3,65 | 2,8 | 2,1 |
| (c) 1,75 | 6,1 | 4,6 |
| (e) 38,3 | 0,27 | 0,20 |
- 26-28. (a) 1:1 complex
(b) $\epsilon = 1,35 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
- 26-30. (a) complexo 1:1
- 26-32. (b) inclinação = 0,05406, intercepto = 0,57036
(d) $c_x = 4,22 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Capítulo 27

- 27-1. (a) A *fluorescência ressonante* é observada quando átomos excitados emitem radiação de mesmo comprimento de onda que é usado para excitá-los.

- (c) *Conversão interna* é o relaxamento não radioativo de uma molécula de um nível de baixa energia vibracional de um estado eletrônico excitado para um nível de alta energia vibracional de um estado eletrônico de nível energético mais baixo.
- 27-3. (a) A fluoresceína em decorrência de sua maior rigidez estrutural causada pelas pontes —O— dos grupos.
- 27-5. Os compostos orgânicos que contêm anéis aromáticos, freqüentemente, exibem fluorescência. As moléculas rígidas ou sistemas com múltiplos anéis tendem a ter um grande rendimento quântico de fluorescência, enquanto as moléculas flexíveis geralmente têm um rendimento quântico menor.
- 27-8. A maioria dos instrumentos de fluorescência é de duplo feixe para compensar as flutuações no sinal analítico devido a variações na intensidade da fonte.
- 27-10. (b) $y = 22,3x + 0,0004$ ou $I_{\text{rel}} = 22,3c_{\text{NADH}} + 0,0004$
 (d) $0,540 \mu\text{M NADH}$
 (e) 1,5%
- 27-12. 533 mg de quinino

Capítulo 28

- 28-1. Em *espectroscopia de emissão atômica* a fonte de radiação é a própria amostra. A energia para excitação do átomo do analito é fornecida por um plasma, uma chama, um forno, um arco elétrico ou ignição. O sinal é a medida da intensidade da fonte no comprimento de onda de interesse. Na *espectroscopia absorção atômica*, a fonte de radiação é geralmente uma fonte de linha, como uma lâmpada de cátodo oco, e o sinal é a absorbância. Esse último é calculado a partir da potência radiante da fonte e a potência resultante após sua passagem pela amostra atomizada.
- 28-2 (a) A *atomização* é um processo em que a amostra, geralmente em solução, é volatilizada e decomposta para formar um vapor atômico.
- (c) O *alargamento Doppler* é um aumento na largura de uma linha atômica causada pelo efeito Doppler no qual os átomos, que se movem em direção a um detector, absorvem ou emitem comprimentos de onda que são ligeiramente menores que os absorvidos ou emitidos por átomos que se movem a ângulos retos em relação ao detector. O efeito contrário é observado para átomos que se afastam do detector.
- (e) Um *plasma* é um gás condutor que contém uma grande concentração de íons e/ou elétrons.
- (g) O *sputtering* é um processo no qual os átomos de um elemento são desalojados da superfície de um cátodo pelo bombardeamento com um fluxo de íons de um gás inerte que foram acelerados para o cátodo por meio de um alto potencial elétrico.
- (i) Uma *interferência espectral* em espectroscopia atômica ocorre quando a linha espectral de um elemento na matriz da amostra sobrepõe-se à linha espectral do analito.
- (k) Um *tampão de radiação* é uma substância que é adicionada, em grande excesso, aos padrões e amostras em espectroscopia atômica para prevenir que a presença daquela substância na matriz da amostra possa exercer um efeito apreciável nos resultados.
- (m) O *filtro de massa quadrupolar* consiste em quatro barras cilíndricas que permitem passar somente os íons de certa relação massa-carga (m/z). Com o ajuste adequado de voltagem aplicada às barras, uma trajetória estável é criada para passar para o detector somente os íons de certa relação m/z .
- 28-3. Em espectroscopia de emissão atômica, o sinal analítico é produzido por um número relativamente pequeno de átomos *excitados* ou íons, enquanto que em absorção atômica o sinal resulta da absorção por um número muito maior de *espécies não excitadas*. Qualquer pequena alteração nas condições da chama influencia consideravelmente o número de *espécies excitadas*, embora essas alterações tenham um efeito muito menor sobre o número de *espécies não excitadas*.
- 28-5. A resolução e a seletividade em emissão em ICP são obtidas primariamente pelo monocromador. Como resultado, um monocromador de alta resolução pode isolar a linha espectral do analito de linhas espectrais de emissões de concomitantes e de fundo. Isso, então, pode reduzir as interferências espectrais. Em espectroscopia de absorção atômica, a resolução vem primariamente da emissão muito estreita de uma lâmpada de cátodo oco. O monocromador precisa somente isolar a linha de emissão do elemento analisado das linhas das impurezas e dos gases, e da emissão de fundo do atomizador. Uma resolução muito mais baixa é necessária para esse propósito.
- 28-7. (a) O íon sulfato forma complexos com Fe(III) que não são prontamente volatilizados e convertidos em átomos livres. Assim, a concentração de íons ferro é menor na presença de sulfato.
- (b) Um agente de liberação que forme complexos mais estáveis com sulfatos do que este forma com o ferro pode ser adicionado. Um agente protetor, tal como EDTA, que forma um complexo estável, porém volátil, com Fe(III) pode ser introduzido. Uma chama, de maior temperatura, pode ser usada.
- 28-9. As temperaturas são altas, favorecendo a formação de átomos e íons. O tempo de residência das amostras é longo e, portanto, a dessolvatação e a vaporização são essencialmente completas. Os átomos e íons são formados em ambiente essencialmente inerte quimicamente. A concentração alta e relativamente constante de elétrons conduz a menores interferências causadas por ionização.
- 28-11. A maior resolução do espectrômetro de duplo foco permite que os íons de interesse sejam mais bem separados dos íons de fundo que em um espectrômetro quadrupolar de relativa baixa resolução. A maior relação sinal-fundo do instrumento de duplo foco leva a um limite de detecção mais baixo que com o instrumento quadrupolar.
- 28-13. Desvios da linearidade a baixas concentrações resultam freqüentemente de uma ionização significativa do analito. Quando uma concentração alta de um sal, facilmente ionizado, é adicionada, a ionização do analito é suprimida em razão dos elétrons produzidos pela ionização do metal.
- 28-15. 0,504 ppm Pb.
- 28-17. (b) $A = kc_s \frac{V_s}{V_t} + kc_x \frac{V_x}{V_t}$, em que c_p e c_x são as concentrações de Cu no padrão e na amostra, respectivamente, e V_p e V_x são os volumes do padrão e da amostra. O volume total é $V_t = V_s + V_x$
- (c) $m = \text{inclinação} = kc_s/V_t$; $b = \text{intercepto} = kc_x V_x/V_t$
- (e) $m = 8,81 \times 10^{-3}$; $b = 0,202$
- (g) 28,0 ppm de Cu

Capítulo 29

- 29-1. (a) A *ordem de uma reação* é a soma numérica dos expoentes dos termos de concentração na lei de velocidade para a reação.

- (c) As *enzimas* são moléculas orgânicas de alta massa molecular que catalisam reações de importância biológica.
- (e) A *constante de Michaelis* é similar a uma constante de equilíbrio, para a dissociação do complexo enzima-substrato. É definida pela equação $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$, em que k_1 e k_{-1} são as constantes de velocidade das reações direta e inversa na formação do complexo enzima-substrato. O termo K_2 é a constante de velocidade para a dissociação do complexo para formar os produtos.
- (g) Os *métodos de integral* usam formas integradas das equações de velocidade para calcular as concentrações a partir de dados cinéticos.
- 29-3.** As condições de *pseudoprimeira ordem* são usadas em métodos cinéticos porque nessas condições a velocidade de reação é diretamente proporcional à concentração do analito.
- 29-5.** $t_{1/2} = \ln 2/k = 0,693/k$
- 29-6.** (a) $t = 2,85$ s
(c) $2,112 \times 10^3$ s
(e) $7,19 \times 10^8$ s
- 29-7.** (a) $58,3$ s⁻¹
(c) $0,583$ s⁻¹
(e) $2,18 \times 10^4$ s⁻¹
- 29-10.** (a) 0,2% (c) 0,02% (e) 1,0%
(g) 0,05% (i) 6,7% (k) 0,64%
- 29-12.** (a) Fazer um gráfico de 1/Velocidade versus 1/[S] para [S] conhecido, para obter uma curva de calibração linear. Medir a velocidade para a amostra, calcular 1/Velocidade e 1/[S]_{desconhecido} com o uso da curva de trabalho e determinar [S]_{desconhecido}.
(b) O intercepto da curva de calibração é $1/v_{\text{máx}}$ e a inclinação é $K_m/v_{\text{máx}}$. Usar o intercepto para calcular $k_m = \text{inclinação}/\text{intercepto}$, e $v_{\text{máx}} = 1/\text{intercepto}$.
- 29-13.** 6,2 ppm
- 29-15.** $5,5 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹
- 29-17.** (a) Aproximadamente 2% completa.
(b) Aproximadamente 12%.

Capítulo 30

- 30-1.** Um *agente mascarante* é um agente complexante que reage seletivamente com um ou mais componentes de uma solução para prevenir que estes interfiram em uma análise.
- 30-3** Precipitação, extração, destilação, troca iônica.
- 30-5.** (a) *Eluição* é um processo no qual as espécies são lavadas através de uma coluna cromatográfica pela adição de novas porções de uma fase móvel.
(c) A *fase estacionária* em cromatografia é uma fase sólida ou líquida que está fixada em um local. A fase móvel então passa sobre ou através da fase estacionária.
(e) O *tempo de retenção* para um analito é o intervalo de tempo que decorre entre sua injeção em uma coluna e seu aparecimento no detector no final da coluna.
(g) O *fator de seletividade* α de uma coluna para duas espécies é dado pela equação $\alpha = K_B/K_A$, em que K_B é a constante de distribuição para a espécie mais fortemente retida e K_A refere-se à constante para a espécie A, menos retida ou mais rapidamente eluída.
- 30-7.** Em cromatografia gás-líquido, a fase móvel é um gás, enquanto na cromatografia líquido-líquido, ela é líquida.
- 30-9.** Determinar o tempo de retenção t_R para um soluto e o largura do pico do soluto na sua base, W . O número de pratos N é então dado por $N = 16(t_R/W)^2$.

- 30-11.** (a) $1,73 \times 10^{-2}$ mol⁻¹ (b) $6,40 \times 10^{-3}$ mol⁻¹
(c) $2,06 \times 10^{-3}$ mol⁻¹ (d) $6,89 \times 10^{-4}$ mol⁻¹
- 30-13.** (a) 75 mL (b) 40 mL (c) 22 mL
- 30-15.** (a) $K = 18,0$ (b) $K = 7,56$
- 30-16.** (a) $K = 91,9$
- 30-17.** (a) $K = 1,53$
(b) $[HA]_{\text{aq}} = 0,0147$ M; $[A^-]_{\text{aq}} = 0,0378$ mol⁻¹
(c) $K_a = 9,7 \times 10^{-2}$
- 30-19.** (a) 12,4 meq cation/L sample
(b) $6,19 \times 10^2$ mg de CaCO₃/L
- 30-21.** Dissolver 17,53 g de NaCl em aproximadamente 100 mL de água e passar através da coluna preenchida com uma resina trocadora de cátions em sua forma ácida. Lavar, várias vezes, com 100 mililitros de água. Coletar o líquido da solução original e das lavagens em um balão volumétrico de 2,00 L. Diluir até a marca e homogeneizar.
- 30-23.** 2037 cm/s
- 30-25.** (a) A 2775; B 2474; C 2363; D 2523
(b) $N = 2,5 \times 10^3$ e $s = 0,2 \times 10^3$
(c) $H = 0,0097$
- 30-27.** (a) $R_s = 0,72$ (b) $\alpha_{C,B} = 1,1$
(c) $L = 108$ cm (d) $(t_R)_2 = 62$ min
- 30-29.** (a) $\bar{N} = 2,7 \times 10^3$ pratos (b) $s = 140$ pratos
(c) $H = 0,015$ cm/pratos
- 30-31.** (a) $N_2 = 4,7 \times 10^3$ pratos (b) $L = 69$ cm
(c) $(t_R)_2 = 19$ min
- 30-33.** (a) $k_M = 2,36$; $k_N = 2,43$ (b) $\alpha = 1,03$
(c) $\bar{N} = 8,3 \times 10^4$ (d) $L = 157$ cm
(e) $(t_R)_N = 83$ min

Capítulo 31

- 31-1.** Em *cromatografia gás-líquido*, a fase estacionária é um líquido que é imobilizado em um sólido. A retenção dos constituintes de uma amostra envolve o equilíbrio entre uma fase líquida e uma fase gasosa. Em uma *cromatografia gás-sólido*, a fase estacionária é uma superfície sólida que retém os analitos por adsorção física. Neste caso, a separação envolve o equilíbrio de adsorção.
- 31-3.** A cromatografia gás-sólido encontra aplicação limitada porque compostos ativos ou polares são retidos mais ou menos permanentemente nos recheios. Além disso, uma cauda acentuada é frequentemente observada em razão do caráter não-linear do processo de adsorção física.
- 31-5.** Um *cromatograma* é um gráfico de resposta do detector, que é proporcional à concentração do analito ou massa, em função do tempo.
- 31-7.** Nas *colunas tubulares abertas*, a fase estacionária é mantida na superfície interna de uma capilar, enquanto, nas *colunas recheadas*, a fase estacionária é suportada nas partículas que estão contidas em um tubo de vidro ou metal. As colunas tubulares abertas contêm enorme número de pratos, que permite a rápida separação de espécies bastante semelhantes. Elas apresentam como desvantagem uma pequena capacidade de amostra.
- 31-9.** Uma coluna recheada típica é feita de partículas de terra diatomácea que têm um diâmetro de 250 a 170 μm ou de 170 a 149 μm .
- 31-11.** (a) As vantagens da condutividade térmica são: aplicabilidade geral, faixa linear ampla, simplicidade, não é destrutiva.
Desvantagem: baixa sensibilidade.
(b) As vantagens da ionização em chama são: alta sensibilidade, ampla faixa linear, baixo ruído, robustez, fácil uso e resposta altamente independente da vazão.
Desvantagem: é destrutiva.

- (c) As vantagens da captura eletrônica são: alta sensibilidade, seletividade para compostos que contêm halogênios e muitos outros, não é destrutiva.
Desvantagem: faixa linear estreita.
- (d) As vantagens do detector termiônico são: alta sensibilidade para compostos que contêm nitrogênio e fósforo. Boa faixa linear.
Desvantagem: é destrutiva, não é aplicável para muitos analitos.
- (e) As vantagens da fotoionização são: versatilidade, não é destrutiva, ampla faixa linear.
Desvantagem: não está facilmente disponível, alto custo.
- 31-13.** Colunas megabore são colunas tubulares abertas que têm um diâmetro interno maior (530 μm) que as colunas tubulares abertas típicas (150 a 320 μm).
- 31-15.** A fase estacionária líquida deve ter baixa volatilidade, boa estabilidade térmica, ser inerte quimicamente e ter características solventes que proporcionem um fator de retenção e seletividade adequados para a separação.
- 31-17.** A espessura do filme influencia a velocidade na qual os analitos são transportados através da coluna, com a velocidade aumentando quando a espessura diminui. Uma menor largura de banda é obtida com filmes finos.
- 31-19.** (a) O alargamento de pico surge de vazões muito altas ou muito baixas, partículas grandes compondo o recheio, camadas espessas de fase estacionária, baixas temperaturas e velocidades lentas de injeção.
(b) A separação de picos pode ser melhorada mantendo-se as condições de forma que k caia na faixa entre 1 e 10, usando pequenas partículas no recheio, limitando a quantidade da fase estacionária de forma que a camada que recobre as partículas seja fina e injetando a amostra rapidamente.
- 31-21.** A = 21,1%, B = 13,1%, C = 36,4%, D = 18,8%, e E = 10,7%.

Capítulo 32

- 32-1.** (a) As substâncias que são pouco voláteis e termicamente estáveis.
(c) Substâncias iônicas.
(e) Compostos de alta massa molecular que são solúveis em solventes não polares.
(g) Gases de baixa massa molecular.
- 32-2.** (a) Em uma *eluição isocrática*, a composição do solvente é mantida constante ao longo da eluição.
(c) Na *injeção com interrupção de fluxo*, a vazão do solvente é interrompida, uma conexão no topo da coluna é removida e a amostra é injetada diretamente na cabeça da coluna. Então, a conexão é recolocada e o bombeamento, reiniciado.
(e) Em um *recheio de fase normal*, a fase estacionária é muito polar e a fase móvel, é relativamente não polar.
(g) Na *cromatografia iônica*, a fase estacionária é uma resina trocadora de íons, e a detecção é geralmente realizada por um detector de condutividade.
(i) *Filtração em gel* é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho, na qual os recheios são hidrofílicos e os eluentes, são aquosos. É usada para separar compostos polares de alta massa molecular.
- 32-3.** (a) Éter dietílico, benzeno, *n*-hexano.
- 32-4.** (a) Acetato de etila, dimetilamina, ácido acético.
- 32-5.** Na *cromatografia de adsorção*, as separações são baseadas no equilíbrio de adsorção entre os componentes de uma amostra e uma superfície sólida. Na *cromatografia de partição*, as separações são baseadas no equilíbrio de distribuição entre dois líquidos imiscíveis.

32-7. A *filtração em gel* é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho na qual os recheios são hidrofílicos e os eluentes aquosos. É usada para separar compostos polares de alta massa molecular. A *cromatografia por permeação em gel* é um tipo de cromatografia de exclusão por tamanho, na qual os recheios são hidrofóbicos e os eluentes não aquosos. É usada para separar espécies não polares de alta massa molecular.

32-9. *Bombas pneumáticas* são simples, baratas e livre de pulsação. Elas consistem em um recipiente flexível de solvente alojado em um recipiente que pode ser pressurizado por um gás comprimido. Essa bomba tem capacidade limitada de pressão e volume e não é pode ser adaptada para eluição por gradiente. A vazão de bombeamento depende da viscosidade do solvente.

As *bombas de seringa acionadas por parafuso* são compostas por uma grande seringa na qual o pistão é movido por um parafuso acoplado a um motor. São livre de pulsação, e a vazão é facilmente ajustável. Sofrem de pequena capacidade e são inconvenientes quando os solventes precisam ser trocados.

As *bombas recíprocas* são versáteis e amplamente usadas. São constituídas por uma pequena câmara cilíndrica que é preenchida e então esvaziada pelo movimento de ida e vinda de um pistão. As vantagens incluem um pequeno volume interno, altas pressões de saída, adaptabilidade a eluição por gradientes e vazões constantes que são independentes da viscosidade e da contra pressão. A pulsação na saída deve ser amortecida.

32-11. Uma amostra em fase gasosa é necessária para a espectrometria de massas. A saída da coluna de CL é um soluto dissolvido em um solvente, enquanto a saída da coluna de CG é um gás, portanto diretamente compatível. Como primeiro passo em CL/MS, o solvente deve ser vaporizado. Quando vaporizado, entretanto, o solvente da CL produz um volume gasoso que é 10 a 100 vezes maior que o gás de arraste na CG. Conseqüentemente, a maior parte do solvente também deve ser removida.

32-13. O detector de CLAE deve apresentar todas as características listadas para o detector de CG ideal. Além disso, o detector CLAE deve ter um baixo volume morto e ser compatível com os líquidos e pressões encontrados em CLAE.

32-15.

R_s	N
0,50	5476
0,75	12321
0,90	17742
1,0	21904
1,1	26504
1,25	34225
1,50	49284
1,75	67081
2,0	87616
2,5	136900

Capítulo 33

- 33-1.** (a) As espécies não voláteis ou termicamente instáveis que não contêm nenhum grupo cromóforo.
(c) Os ânions e cátions inorgânicos, aminoácidos, catecolaminas, drogas, vitaminas, carboidratos, peptídeos, proteínas, ácidos nucleicos, nucleotídeos e polinucleotídeos.
(e) Proteína, polímeros sintéticos, e partículas coloidais.
- 33-2.** (a) Um *fluido supercrítico* é uma substância que é mantida acima de sua temperatura crítica de tal

- forma que não pode ser condensada na forma líquida, independentemente de quão alta seja a pressão.
- (c) *Na cromatografia de camada delgada bidimensional*, o desenvolvimento é realizado com dois solventes que são aplicados sucessivamente em ângulos retos um ao outro.
- (e) *A concentração crítica micelar* é o nível acima do qual as moléculas de tensoativos começam a formar agregados esféricos constituídos por 40 a 100 íons com suas caudas de hidrocarbonetos voltadas para o interior do agregado e suas cargas terminais expostas à água do lado externo.
- 33-3.** As propriedades do fluido supercrítico importantes na cromatografia incluem sua densidade, viscosidade e as velocidades com as quais os solutos nele se difundem. A grandeza de cada uma dessas propriedades situa-se entre aquelas de um gás típico e um líquido típico.
- 33-5.** A pressão aumenta a densidade do fluido supercrítico, que altera os fatores de retenção k dos analitos. Geralmente, aumentos na pressão resultam na diminuição dos tempos de retenção dos solutos.
- 33-7.** Sua habilidade em dissolver moléculas não voláteis grandes, tais como n -alcanos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.
- 33-9.** (a) Um aumento na vazão resulta na diminuição do tempo de retenção.
(b) Um aumento na pressão resulta em uma diminuição no tempo de retenção.
(c) Um aumento na temperatura resulta em uma diminuição na densidade de fluidos supercríticos e, portanto, aumenta o tempo de retenção.
- 33-11.** O fluxo eletromotivo pode ser suprimido pela redução das cargas no interior do capilar por meio de tratamento químico da sua superfície.
- 33-13.** Sob a influência de um campo elétrico, íons móveis na solução são atraídos ou repelidos pelo potencial negativo de um dos eletrodos. A velocidade da movimentação em direção a ou em direção oposta ao eletrodo negativo é dependente da carga líquida do analito e do tamanho e forma das suas moléculas. Essas propriedades variam de espécie a espécie. Conseqüentemente, a velocidade na qual as moléculas migram sob a influência do campo elétrico varia, e o tempo que levam para atravessar o capilar também varia, tornando possível as separações.
- 33-15.** 3,9 min
- 33-17.** Maiores eficiências da coluna e a facilidade com que a fase pseudoestacionária pode ser modificada.
- 33-19.** Tamanho da partícula e massa.

Capítulo 35

- 35-1.** Amostragem inválida, perda de amostra durante a pesagem ou dissolução, contaminação por impurezas nos reagentes e alterações na composição devido a variação do teor de umidade.
- 35-2.** (a) *A água de absorção* é a que se mantém como uma fase líquida condensada nos capilares de um colóide. *A água adsorvida* é aquela retida na superfície de um sólido finamente granulado. *A água de occlusão* é a que se mantém nas cavidades internas distribuídas irregularmente em um sólido cristalino.
(c) *A água essencial* é aquela quimicamente ligada que ocorre como uma parte integral da estrutura molecular ou cristalina de um composto em seu estado sólido. *A água não-essencial* é aquela retida por um sólido como consequência de forças físicas.
- 35-4.** Perdas de componentes voláteis como resultado do aquecimento, reações com a atmosfera, alterações no teor de água, perdas como poeira e contaminação devido ao desgaste mecânico e abrasão da superfície dos moinhos.

Capítulo 36

- 36-1.** *A mineralização a seco* é produzida pela ignição da amostra ao ar ou às vezes em oxigênio. *A mineralização via úmida* é feita pelo aquecimento da amostra em um meio aquoso contendo agentes oxidantes tais como H_2SO_4 , $HClO_4$, HNO_3 , H_2O_2 , ou uma combinação deles.
- 36-3.** B_2O_3 ou $CaCO_3/NH_4Cl$.
- 36-5.** Quando o $HClO_4$ concentrado entra em contato com materiais orgânicos ou outras substâncias oxidáveis, as explosões são muito prováveis.
- 36-6.** (a) As amostras para a determinação de halogênios podem ser decompostas em um frasco de combustão de Schöniger, queimadas em um forno tubular sob corrente de oxigênio ou fundidas em uma bomba de peróxido.
(c) As amostras para a determinação de nitrogênio são decompostas em H_2SO_4 concentrado a quente em um frasco de Kjeldahl ou oxidadas por CuO em um forno tubular, no método de Dumas.