

TP1 - Preparação de soluções.

(Propagação de erros. Representação gráfica de grandezas físico-químicas. Regressão linear.)

Preparação de Soluções

Frequentemente, durante as experiências químicas, recorre-se à dissolução das substâncias, à filtração dos líquidos, lavagem dos precipitados e determinação da concentração das soluções.

Na dissolução de substâncias sólidas, as substâncias são às vezes, trituradas até serem reduzidas a pó antes de serem dissolvidas. Com este fim empregam-se almofarizes de vidro, de porcelana, de ágata e metálicos (figura 1).



Figura 1: I - almofariz de vidro; II - almofariz de porcelana; III - almofariz de metal; almofariz de IV - ágata.

As substâncias não dissolvidas e as impurezas separam-se da solução por filtração. Como **filtro** podem servir diversos materiais porosos, tais como papel de filtro, algodão, tecido, lâminas porosas de vidro ou porcelana, carvão pulverizado, lã de vidro, etc. O material que mais se emprega nos laboratórios é o **papel de filtro**, a partir do qual se preparam filtros de dois tipos: simples e de pregas.

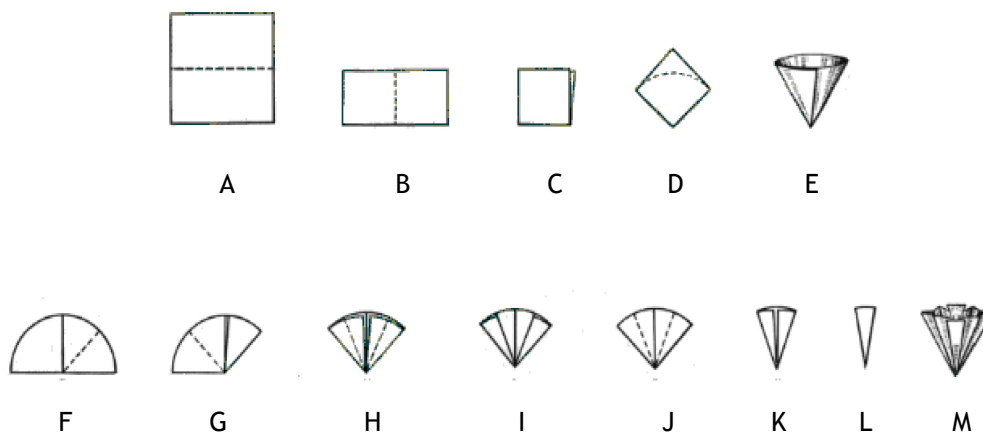


Figura 2: preparação dos filtros simples e de pregas.

Para preparar um filtro simples (figura 2) dobra-se duas vezes pelo meio (B, C) uma folha de papel do filtro (A). Cortam-se cuidadosamente os extremos abertos do filtro com uma tesoura, como indica o tracejado no esquema (D). Depois, com precaução, abre-se o filtro, dando-lhe a forma de cone (E).

Em princípio, o filtro de pregas (ou de dobras) prepara-se da mesma forma que o simples (A-D). Depois o filtro obtido abre-se, (F); e os segmentos obtidos são dobrados duas vezes um de encontro ao outro (G-I); volta-se o filtro para o outro lado (J); torna a dobrar-se (K, L), e, finalmente, abre-se (M).

Ao cortar o filtro é necessário ter em conta que os bordos do filtro, devem ficar 3-5 mm abaixo dos do funil. Uma vez preparado o filtro coloca-se num funil e, pressionando-o com o dedo, molha-se com um esguicho de água destilada.

A velocidade da filtração depende da temperatura, uma vez que aumentando esta diminui a fricção interior do líquido nos poros do filtro (por exemplo, a fricção interior da água a 100 °C é cerca de seis vezes menor do que a 0 °C). Sempre que possível, é preferível filtrar os líquidos a quente.



Figura 3: montagem para uma filtração

Os filtros simples são geralmente utilizados quando é preciso conservar o precipitado para o trabalho posterior. Pelo contrário, se nas operações seguintes se utiliza apenas a solução, utiliza-se o filtro de pregas que assegura uma maior velocidade de filtração, devido à maior superfície filtrante.

Geralmente utilizam-se dois métodos de filtração: o primeiro consiste em verter-se o líquido e o precipitado no filtro segundo o esquema indicado na figura 3; no segundo apenas se deita o líquido no filtro, conservando-se o precipitado. No primeiro caso, o líquido mistura-se com o precipitado e

verte-se sobre o filtro por uma vareta de vidro, o filtro enche-se até 2 ou 3 mm dos bordos. No segundo caso o líquido também se verte pela vareta de vidro, mas com grande cuidado para não agitar o precipitado. Para evitar salpicos, a extremidade do funil deve tocar as paredes do recipiente receptor. Após filtrar todo o líquido, lava-se o precipitado.

➤ Unidades de concentração

A concentração de uma solução pode ser expressa de diversas formas, as mais frequentemente utilizadas são:

1. **Porcentagem de massa (C%)**: quantidade de unidades de massa de soluto em 100 unidades de massa da solução.

$$C_{\%} = \frac{\text{massa do soluto}}{\text{massa da solução}} \times 100 \quad (1)$$

Exemplo: quando se dissolve 15 grama de cloreto de sódio em 100 grama de água obtém-se uma solução com uma concentração de,

$$C_{\%} = \frac{15}{15 + 100} \times 100 = 13 \%$$

Exercícios Resolvidos

a) preparar 60,0 grama de uma solução de ácido nítrico com uma concentração de 5,0%, dispondo de uma solução comercial do ácido com as seguintes indicações: $M(\text{HNO}_3) = 63,01 \text{ g/mol}$; $d = 1,40 \text{ g/mL}$; $C\% = 65$

Segundo a expressão (1) a massa de HNO_3 necessária para preparar a solução pretendida será calculada da forma seguinte.

$$m(\text{HNO}_3) = \frac{C_{\%} \times m_{\text{solução}}}{100} = \frac{5 \times 60,0}{100} = 3,0 \text{ grama}$$

Estes 3 grama de HNO_3 deverão ser obtidos a partir da solução comercial. Tendo em conta a expressão (1) podemos calcular a massa da solução comercial do ácido que contém as 3 grama de HNO_3

$$m_{\text{solução}} = \frac{m(\text{HNO}_3) \times 100}{C_{\%}} = \frac{3,0 \times 100}{65} = 4,6 \text{ grama}$$

Como a solução comercial é um ácido concentrado que não deverá sair da Hotte, é necessário calcular qual o volume de ácido concentrado que corresponde à massa de 4,6 grama, pela definição de densidade obtemos;

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V_{\%} = \frac{m_{\text{solução}}}{d} = \frac{4,6}{1,40} \approx 3,3 \text{ mL}$$

A solução a final deverá então ser preparada com 55,4 grama de água e 4,6 grama de solução comercial de HNO₃. Para tal, coloca-se um copo de 100 mL em cima do prato da balança e anula-se o seu peso (RE-ZERO). Adiciona-se água até perfazer a quantidade desejada (de início com um esguicho e por fim com uma pipeta Pasteur como conta gotas).

Obtida a quantidade de água desejada passa-se à fase seguinte na hotte, onde com uma pipeta graduada de 5 mL se mede 3,3 mL de ácido concentrado e adiciona-se gradualmente sobre a água (tendo o cuidado de agitar o copo a fim de facilitar a dissolução do ácido concentrado).

b) Preparar 75 grama de uma solução a 10% de sulfato de cobre em água. O rótulo da embalagem do sulfato de cobre contém as seguintes indicações:

M(CuSO₄.5H₂O) = 249,69; Conteúdo - 98%

Segundo a expressão (1), para preparar a solução pretendida é necessário pesar 7,5 grama de sulfato de cobre;

$$m(\text{CuSO}_4) = \frac{C_{\%} \times m_{\text{solução}}}{100} = \frac{10 \times 75}{100} = 7,5 \text{ grama}$$

no entanto, o reagente comercial não é 100% puro mas sim com um conteúdo de 98% do composto pretendido, pelo que é indispensável ter em conta que em cada 100 grama de reagente existem efetivamente 98 grama do composto pretendido.

$$m_{\text{real}}(\text{CuSO}_4) = 7,5 \times \left(1 + \frac{100 - 98}{100}\right) = 7,5 \times 1,02 \approx 7,6 \text{ grama}$$

Para preparar a solução, coloca-se um copo de 100 mL em cima do prato da balança e anula-se o seu peso (RE-ZERO). Pesa-se a quantidade desejada do reagente (7,6 grama) e adiciona-se água (de início com um esguicho e por fim com uma pipeta Pasteur como conta gotas) até o mostrador da balança indicar o valor da massa desejada para a solução (75 grama). Por fim homogeneiza-se a solução

2. Molaridade, C_M : quantidade de soluto (em mole) por litro de solução,

$$C_M = \frac{\text{número de moles de soluto}}{\text{volume da solução}} = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} , \left[\frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right] \quad (2)$$

M - massa de uma mole de soluto (g/mol), m - massa de soluto dissolvida na solução (g), V - volume da solução (litro)

Exemplo: uma solução de cloreto de sódio em água que contenha 15 grama deste sal e ocupe o volume de meio litro, tem uma concentração de:

$$C_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{20}{(22,99 + 35,45) \times 0,5} = 0,68 \text{ mol / litro}$$

A unidade mol/litro pode ser representado por mol/L ou mais corretamente como mol dm⁻³, no entanto, esta unidade é geralmente abreviada com a letra M, assim uma concentração de 0,1 mol/litro é representada genericamente como 0,1 M.

Exercícios Resolvidos

a) Preparar 250 ml de solução 0,5 M de nitrato de prata em água. O rótulo da embalagem do reagente contém as seguintes indicações:

$M(\text{AgNO}_3) = 169,87 \text{ g/mol}$; conteúdo - 99,8%

Segundo a expressão (2), a massa necessária para preparar a solução pretendida será;

$$m(\text{AgNO}_3) = C_M \times M \times V = 0,5 \times 169,87 \times 0,250 \approx 21,2 \text{ grama}$$

o conteúdo de nitrato de prata no produto comercial é de 99,8%, ou seja, suficientemente perto dos 100% para que o produto possa ser considerado puro.

Neste caso, para preparar a solução, coloca-se um copo de 100 mL em cima do prato da balança e anula-se o seu peso (RE-ZERO). Pesa-se a quantidade desejada do reagente (21,2 grama), dissolve-se o sal em água e transfere-se quantitativamente para um balão volumétrico (aferido) de 250 mL, adiciona-se água até à linha de aferição, tapa-se com uma tampa adequada e por fim homogeneiza-se a solução.

b) preparar 500 mL de uma solução de ácido sulfúrico 0,25 M. O rótulo do reagente comercial contém as seguintes indicações: $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08 \text{ g/mol}$; $d = 1,84 \text{ g/mL}$; $C\% = 95-97 \%$.

Segundo a expressão (2), para preparar a solução pretendida é necessário uma massa de H_2SO_4 de;

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_M \times M \times V_M = 0,25 \times 98,08 \times 0,500 = 12,26 \text{ grama}$$

esta massa de soluto deverá ser obtida a partir da solução comercial do ácido, que segundo a indicação do rótulo tem uma concentração de 95 - 97%. Assim pela expressão (1) é possível calcular qual a massa de ácido comercial que contém as 12,26 grama de H_2SO_4 necessárias para preparar a solução final;

$$m_{\text{solucao}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C\%} \times 100 = \frac{12,26}{96} \times 100 = 12,77 \text{ grama}$$

A solução comercial do reagente é um ácido concentrado, pelo que não deverá sair da hotte. Deste modo, é necessário calcular o volume da solução comercial que corresponde ao valor da massa pretendida;

$$d = \frac{m}{v} \Rightarrow V_{\%} = \frac{m_{\text{solucao}}}{d} = \frac{12,77}{1,84} \approx 6,9 \text{ mL}$$

Para preparar a solução toma-se um balão volumétrico de 500 mL com aproximadamente 250 mL de água. Na hotte, com uma pipeta graduada de 10 mL mede-se o volume pretendido da solução comercial e adiciona-se lentamente sobre a água no interior do balão volumétrico (agitando frequentemente o balão). Adiciona-se água até à linha de aferição, tapa-se e homogeneiza-se a solução.

3. Molalidade (concentração molal), C_m : quantidade de soluto dissolvida por quilograma de solvente,

$$C_m = \frac{\text{número de moles de soluto}}{\text{massa do solvente}}, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] \quad (3)$$

Exemplo: quando se dissolve 20 grama de NaCl em 300 grama de água obtém-se:

$$C_m = \frac{n(\text{NaCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl}) \times m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{20}{(22,99 + 35,45) \times 0,3} = 1,14 \text{ mol / kg}$$

4. Fração molar, C_x : relação entre a quantidade de soluto (número de moles) e a quantidade global de substancia contida na solução (mole),

$$C_x = \frac{\text{número de moles de soluto}}{\text{soma dos números de moles de todos os componentes da solução}}$$

para uma solução com dois componentes a fração molar do soluto será,

$$C_x = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (4)$$

n_1 - número de moles do soluto, n_2 - número de moles do solvente

Exemplo: quando se dissolve 5 grama de brometo de potássio em 50 grama de água, a fração molar do soluto será:

$$C_x = \frac{\frac{5}{39,10 + 79,90}}{\frac{5}{39,10 + 79,90} + \frac{50}{2 \times 1,01 + 16,00}} = 0,015$$

➤ Medição de volumes de líquidos

A medição de volumes é uma das ações mais frequentes num laboratório de análises. Entre o material volumétrico existente, distinguem-se as pipetas, existem dois tipos fundamentais, as de vidro, volumétricas e graduadas, e as micro-pipetas automáticas. Para além das pipetas, os volumes de líquidos podem ser medidos com balões volumétricos, buretas, e provetas.

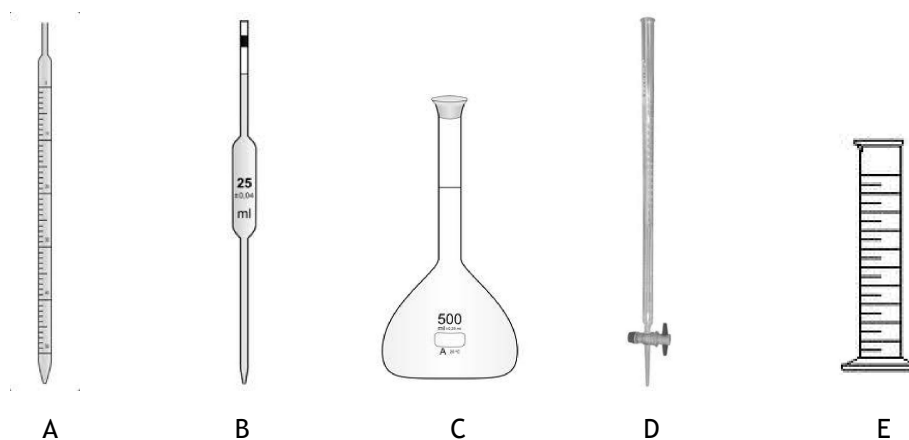


Figura 4: Material volumétrico

A - pipeta graduada, têm uma escala que permite o vazamento de quantidades variáveis de líquido (menos rigorosas).

B - pipeta volumétrica, tem uma só marca indicadora do nível a que o líquido se deve ajustar de modo a que o valor vazado seja o valor fixo indicado na pipeta (mais rigorosas).

C - balão volumétrico, o volume final deve ser ajustado, com o solvente, até ao traço de aferição.

D - bureta, tubo cilíndrico graduado com uma “válvula” e com o qual é possível controlar o fluxo e a quantidade de líquido vazado. O volume é lido na escala da bureta.

E - provetas, graduadas de modo a permitir a medição de volumes variáveis e lidos até ao valor máximo da sua escala.

As leituras de volume devem ser efetuadas tendo em conta a posição do menisco, considerando que o volume é o correspondente à sua base, tal como indicado na figura seguinte;

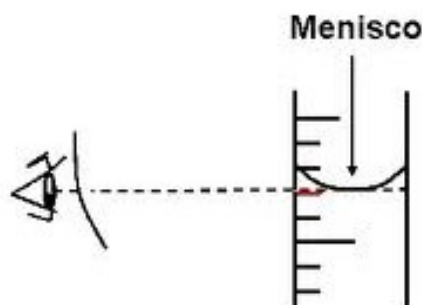


Figura 5: aferição de volumes com o material volumétrico

Procedimento para utilização de pipetas volumétricas:

1. Ajustar uma "pompette" à ponta superior da pipeta, segurando sempre a pipeta pela ponta superior e nunca pelo meio!
2. Mantendo a pipeta na posição vertical, mergulhá-la no líquido e enchê-la, por aspiração, utilizando a "pompette", até ligeiramente acima do traço superior.
3. Remover quaisquer gotas de água aderentes ao exterior da pipeta, limpando-a num movimento descendente com papel absorvente.
4. Deixar escorrer o líquido lentamente e ajustar convenientemente o menisco. Eliminar qualquer gota em excesso que se encontre na extremidade da pipeta, encostando-a à parede molhada dum recipiente.
5. Assegurar-se que não existem gotas de água aderentes ao exterior da pipeta ou às paredes internas acima do menisco e que não há bolhas de ar nem espuma no líquido.
6. Deixar escoar livremente o líquido contido na pipeta para o recipiente, mantendo a pipeta na vertical, com a extremidade encostada à parede interna do recipiente, sem a deixar escorregar.
7. Quando terminar o escoamento visível (o menisco deve permanecer imóvel ligeiramente acima da extremidade), manter a pipeta na mesma posição durante 3 segundos (ou, se a pipeta tiver tempo de espera, mantê-la durante o tempo indicado).

➤ Medição de massas

Uma das operações mais frequentes num laboratório é a pesagem, operação pela qual se determina a massa de uma substância. O grau de exatidão e precisão que é necessário satisfazer numa pesagem dependem da sua finalidade. No laboratório, encontram-se geralmente dois tipos de balanças, figura 6, a balança analítica e a balança técnica.

A balança analítica, mais rigorosa, $\pm 0,0001$ g, tem uma capacidade que pode variar de 50 a 200 g.

A balança técnica é menos rigorosa, $\pm 0,01$ g, mas tem uma capacidade elevada que pode ser de 1000 g.



Figura 6: (A) - balança analítica, (B) - balança técnica

A balança deve ser mantida sempre limpa, ou seja, não se devem colocar reagentes diretamente no prato mas sim sobre uma cápsula de pesagem (copo, barquinha, vidro de relógio, etc.). As substâncias voláteis ou corrosivas devem ser pesadas em recipientes fechados.

A temperatura do objeto a pesar deve ser razoavelmente próxima da temperatura da balança. As janelas da balança devem estar fechadas durante a pesagem. Cada passo na pesagem - tara, colocação do objeto no prato, leitura - deve ser feito lentamente, dando tempo suficiente à balança para atingir o equilíbrio.

O objeto a pesar deve ser cuidadosamente colocado no centro do prato da balança, para evitar erros de excentricidade. Terminada a pesagem, a balança deve ser limpa, se necessário, as janelas fechadas e desligada se não for utilizada de imediato.

➤ Propagação de erros

Todas as medições experimentais estão sujeitas a erros. O resultado de uma análise pode ser quantitativo ou qualitativo. Quando o resultado é quantitativo, é extremamente importante fazer uma estimativa dos erros envolvidos na medição. Um resultado é inútil se não for acompanhado de uma estimativa dos erros envolvidos na sua medição.

Podemos classificar os erros em três tipos: grosseiros (irremediáveis), aleatórios e sistemáticos. Os erros grosseiros não entram no padrão normal dos erros associados a uma análise. Não devem ocorrer, e, se ocorrem e se são detetados, normalmente é necessário repetir toda a análise. (Ex: avaria de um instrumento; distração do operador; contaminação macroscópica de um reagente, etc.)

Os erros aleatórios (ou Indeterminados) têm origem na incerteza instrumental, do método ou do operador. Não são elimináveis, mas podem minimizar-se com trabalho cuidadoso. Reconhecem-se como uma dispersão dos valores em torno de uma média, afetam a precisão da medição e podem quantificar-se pela medição da precisão (p. ex., através do desvio-padrão).

Os erros sistemáticos (ou Determinados), as suas fontes podem ser erros instrumentais, do método ou do operador. Em princípio, são reconhecíveis e podem reduzir-se parcial ou completamente, reconhecem-se pelo afastamento entre o valor verdadeiro e o valor médio. Afetam a exatidão da medição e podem quantificar-se pela medição da diferença entre o valor verdadeiro e valor médio.

➤ Precisão e exatidão

Exatidão - Concordância entre o valor obtido e o valor aceite como verdadeiro.

Precisão - Concordância entre os valores obtidos no mesmo ensaio repetido várias vezes.

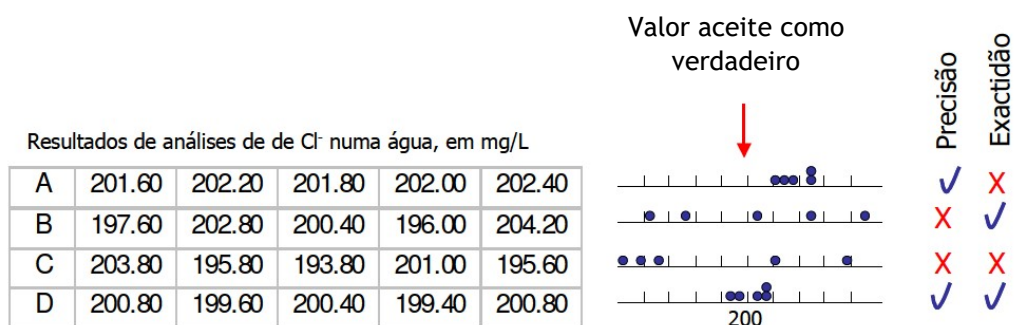


Figura 7: precisão e exactidão

➤ Algarismos significativos

O conceito de algarismos significativos permite introduzir de um modo simples a precisão de uma medida sem explicitar a sua incerteza. Este conceito permite também estimar a precisão de um valor que é calculado por combinação de diferentes tipos de medida, pois a incerteza de um valor é propagada em todas as contas que com ele forem feitas.

Regras de arredondamento (de acordo com a norma Portuguesa NP-37/1961)

Os arredondamentos devem ser feitos de acordo com o valor do algarismo seguinte ao qual se pretende arredondar, ou seja, quando se arredondar um algarismo à casa de ordem n, deve ser ter-se em conta o algarismo que está na casa de ordem n-1.

Se o algarismo correspondente à casa de ordem n-1 é menor que 5, o número arredondado mantém inalterado o algarismo de ordem n (ex.: 11341 arredondado às dezenas é 11340, ou 342,53 arredondado às décimas é 342,5).

Se o algarismo correspondente à casa de ordem n-1 é maior que 5, o número arredondado tem o aumento de uma unidade no algarismo de ordem n (ex.: 11346 arredondado às dezenas é 11350, ou 342,57 arredondado às décimas é 342,6).

Se o algarismo correspondente à casa de ordem n-1 é 5, e nas casas n-2, n-3... pelo menos um algarismo é diferente de zero, o número arredondado tem também o aumento de uma unidade no algarismo de ordem n (ex.: 11345,01 arredondado às dezenas é 11350, ou 342,552 arredondado às décimas é 342,6).

Se o algarismo correspondente à casa de ordem n-1 é 5, e nas casas n-2, n-3... não há algarismos, ou são zeros, o valor arredondado é obtido somando uma unidade ao algarismo de ordem n se este for ímpar (ex.: 11335 arredondado à dezenas é 11340; se 342,55 arredondado às décimas é 342,6; se 43,735 arredondado às centésimas é 43,74) ou mantendo inalterado o algarismo de ordem n se este for par (ex.: 11345 arredondado à dezenas é 11340; se 342,65 arredondado às décimas é 342,6; se 43,745 arredondado às centésimas é 43,74).

Contagem do número de algarismos significativos:

Valor	Número de algarismos significativos	Obs:
5,630	4	Zero à direita da vírgula com significado
0,270	3	Zero à direita com significado mas o zero à esquerda da virgula sem significado
0,0004	1	Todos os zeros à esquerda da virgula sem significado
1,0007	5	Todos os algarismos com significado
$8,1 \times 10^7$	2	Valor em notação científica. Apenas se consideram os algarismos antes do expoente
2×10^{-7}	1	
$3,60 \times 10^3$	3	
3600	2 ou 3 ou 4	Os zeros podem estar apenas a indicar a posição da virgula (ex. $36,0 \times 10^2$)

Manuseamento dos dados experimentais (operações matemáticas elementares):

Adição e subtração, nos cálculos são utilizadas todas as casas decimais, mas o número de casas decimais significativas do resultado não pode ultrapassar o menor número de casas significativas das parcelas. Ex.

$$\begin{array}{r|l} 22,33 & \\ 2,23 & 3 \\ 0,22 & 33 \\ \hline 24,78 & 63 = 24,79 \\ & \xrightarrow{\text{arredondamento}} \end{array}$$

Multiplicação e divisão, o resultado tem o número de algarismos significativos idêntico ao do fator com menor número de algarismos significativos (ex.: $0,2 \times 103,4 = 2 \times 10$ e não $20,68$ e $0,2 \times 140,7 = 3 \times 10$ e não $28,14$).

NOTA: os números inteiros quando multiplicados por reais não afetam o número de algarismos significativos, ou seja se um computador custar 6.000 euros, dois computadores custam 12.000 euros e não 1×10^4 euros...

Logaritmos: o argumento do logaritmo e a mantissa do seu resultado deverão ter o mesmo número de algarismos significativos (ex.: $\log 2,02 = 0,305$).

➤ Intervalos de confiança

É importante quantificar os erros aleatórios numa medição experimental. Isto faz-se determinando um intervalo de confiança para o resultado final. A forma mais simples de estimar um intervalo de confiança é fazer a mesma medição repetidas vezes. Os erros aleatórios que ocorrem em cada medição serão diferentes. Uns serão por excesso, outros por defeito. Fazendo a média de todos os resultados, estaremos a compensar os erros por excesso com os erros por defeito, e, portanto, a minimizar os erros aleatórios de forma geral. Quanto mais medições fizermos, melhor.

O valor médio de n repetições da mesma medição, x_m , é uma estimativa do valor verdadeiro da propriedade que queremos medir (chamemos a este m). Se fosse possível fazer infinitas medições, conseguiríamos eliminar totalmente os erros aleatórios. Só nesse caso é que teríamos a certeza de que o valor médio das medições seria igual ao valor verdadeiro.

Na prática, isto é impossível. Nunca conseguimos saber o valor m com rigor absoluto. O melhor que podemos fazer é estimar um intervalo que tenha uma probabilidade elevada de o conter.

Na ausência de um número de medições que permita um tratamento estatístico para a avaliação da incerteza associada à determinação do valor de uma grandeza, este intervalo de confiança deverá ser estimado com base no erro instrumental dos equipamentos utilizados.

Em medições diretas, o erro da medição será o erro instrumental do equipamento utilizado. Por exemplo, na pesagem de um reagente numa balança analítica, $m = 0,03621$ g, o erro instrumental da balança é de $0,00001$ g, o resultado deverá ser apresentado como; $m = (0,03621 \pm 0,00001)$ g

Em medições indiretas, o problema pode ser posto da seguinte maneira: dada uma função $w = f(x, y, z, \dots)$ onde x, y, z são grandezas experimentais com incertezas dadas por $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ e independentes entre si, quanto vale w ? No gráfico da figura 8 está representando $w(x)$.

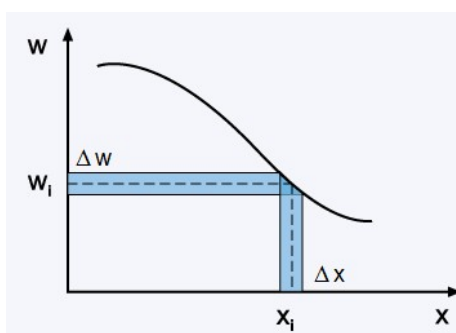


Figura 8: erro na medida de uma função

A incerteza de w , neste gráfico, pode ser obtida pela simples projeção da incerteza de x . Para pequenos intervalos no eixo x , temos em primeira ordem:

$$\Delta w = \left| \frac{\partial w}{\partial x} \right| \Delta x$$

Para mais de uma variável independentes entre si, podemos escrever uma fórmula:

$$\Delta w = \left| \frac{\partial w}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial w}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial w}{\partial z} \right| \Delta z + \dots$$

Deste modo, para somas e subtrações;

$$\Delta w = \Delta x + \Delta y + \Delta z + \dots$$

e para multiplicações e divisões;

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y} + \frac{\Delta z}{z} + \dots$$

De forma genérica, o erro de uma grandeza é determinado pela expressão do diferencial total de uma função real $y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$;

$$dy = \frac{\partial f}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} dx_n$$

que conduz à expressão;

$$\Delta y = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \dots + \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| \Delta x_n$$

➤ Construção de gráficos

Em química, a construção de gráficos com os dados experimentais é uma operação usada com muita frequência. Os gráficos permitem visualizar tendências com uma facilidade muito maior do que se teria apenas examinando os números em tabela; por exemplo, uma variável tende a crescer enquanto outra diminui; uma variável diminui rapidamente numa região, mas diminui mais lentamente noutra região; uma variável tem um máximo numa determinada região etc.

Os gráficos de grandezas físico-químicas resultam em curvas suaves ou retas. Variações bruscas ou irregulares, em geral, indicam erros de medida ou a existência de alguma variável que não está a ser controlada etc., o que permite que se possa obter melhores resultados refazendo as medidas de pontos duvidosos.

Em experiências em que a relação entre duas variáveis produz uma linha reta no gráfico, é comum encontrar pontos que não se alinham exatamente, mas que apresentam certa dispersão (para ambos os lados) em torno da reta "média" que se espera. Em geral, no gráfico pode-se ver com mais facilidade qual deve ser a reta "média" e quais pontos estão mais afastados ou mais próximos do esperado.

Um gráfico, normalmente, tem dois eixos onde são representados os valores de cada quantidade. No eixo horizontal, representa-se a variável independente, isto é, aquela cujo valor é controlado pelo operador; no eixo vertical, representa-se a variável dependente, isto é, aquela cujo valor é medido experimentalmente (seu valor depende daquele fixado para a variável independente). Quando as duas quantidades são medidas experimentalmente, pode-se representar qualquer uma delas em qualquer dos eixos.

Para traçar um bom gráfico, é importante que os seguintes pontos sejam observados:

- Dimensionar o gráfico. Muitas vezes, não é necessário usar todo o papel disponível, é possível traçar bons gráficos em meia folha.
- Escolher a escala para cada variável, a origem da escala de cada eixo não precisa necessariamente aparecer no gráfico; a escala deve ser iniciada tomando-se um valor ligeiramente abaixo do valor mínimo medido e terminar num valor um pouco acima do valor máximo medido. Por exemplo, suponha que se tenha feito medidas de temperatura cujos valores encontram-se num intervalo que vai de 80 °C a 125 °C, a escala para representar tais valores deve começar em 70 °C ou 75 °C e terminar em 130 °C ou 135 °C.

A escala deve ser legível, isto é, tem que ser possível localizar qualquer valor na escala, não apenas aqueles que correspondem aos pontos experimentais. Para satisfazer este requisito, deve-se procurar estabelecer uma escala que coincida o mais possível com as linhas do papel. Por exemplo: cada centímetro vale 100 g (assim, cada milímetro vale 10 g), ou cada 2 cm valem 100 g (assim, cada milímetro vale 5 g), darão boas escalas.

- Marcar os valores experimentais. Deve-se indicar cada ponto no gráfico por meio de pequenos círculos, quadrados, triângulos etc. Ao traçar uma curva, deve-se representar a

tendência média dos pontos (procedimento conhecido como interpolação); não se deve, a menos que assim solicitado, unir os pontos através de segmentos de retas.

- Legendar os eixos. Devem-se indicar, junto aos eixos, os símbolos das grandezas correspondentes divididos pelas suas unidades; isto porque os valores representados nos eixos devem ser adimensionais. Toda a grandeza é igual ao produto entre um valor numérico e uma unidade (por exemplo, massa = 2 kg). Portanto, o valor numérico representando o eixo deve ser igual ao quociente ($2 = \text{massa}/\text{kg}$), a legenda do eixo será massa/kg.
- Por fim, deve-se indicar o que está representado no gráfico através de uma legenda por baixo do gráfico.

➤ Exercícios resolvidos

1. Pretende-se preparar 250 cm³ de uma solução aquosa de cloreto de cálcio 0,1 mol dm⁻³ a partir do reagente pentahidratado (pro-analysis) (extra puro). Para tal, transferiram-se (5,0300±0,0005) g de sal, pesados numa balança analítica, para um balão volumétrico de (250,0±0,5) cm³, tendo-se aferido o balão volumétrico com água destilada.

- a) Calcule a concentração molar do sal na solução.

$$\left. \begin{array}{l} C_M = \frac{n}{V} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) \\ n = \frac{m}{M} \left(\frac{\text{g}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right) \end{array} \right\} \Rightarrow C_M = \frac{m}{M \cdot V} \left(\frac{\text{g}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3} \right) \Rightarrow C_M = \frac{m}{M \cdot V} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$$

C_M - concentração molar

m - massa do soluto

M - massa molar do soluto

V - volume da solução

$$m = 5,0300 \text{ g}$$

$$V = 0,2500 \text{ dm}^3$$

$$M(\text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 40,08 + 2 \times 35,45 + 5 \times (2 \times 1,01 + 16,00)$$

$$M = 201,28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) \Rightarrow C_M = \frac{5,0300}{201,28 \times 0,2500} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) \Rightarrow C_M = 0,099960254 \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$$

$$\Rightarrow C_M = 0,1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

b) Calcule o erro absoluto e o erro relativo na concentração analítica do sal.

Erro absoluto:

$$\frac{\Delta C_M}{C_M} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \Rightarrow \Delta C_M = C_M \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right) \Rightarrow \Delta C_M = 0,1000 \left(\frac{0,0005}{5,0300} + \frac{0,0005}{0,2500} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta C_M = 0,0002099403579 \Rightarrow \Delta C_M = 0,0002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Erro relativo:

$$\varepsilon = \frac{\Delta C_M}{C_M} \times 100 \Rightarrow \varepsilon = 0,2\%$$

c) Qual a medição que limita o rigor desta preparação?

O rigor da operação é limitado pela medição com o maior erro relativo,

$$\varepsilon_m = \frac{\Delta m}{m} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_m = \frac{0,0005}{5,0300} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_m = 0,0099403578529 \Rightarrow \varepsilon_m = 0,01\%$$

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta V}{V} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_V = \frac{0,0005}{0,2500} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_V = 0,2000000000000 \Rightarrow \varepsilon_V = 0,2\%$$

A aferição do balão volumétrico é o passo com o maior erro relativo, logo é a medição que limita o rigor global da operação.

2. Dissolveram-se $(3,3540 \pm 0,0001)$ g de nitrato de sódio com água destilada num recipiente cujo volume tem as seguintes características $(50,0 \pm 0,8)$ cm³. Expresse o valor da concentração molar do nitrato de sódio e a respetiva incerteza. Compare o erro relativo de cada uma das medidas diretas realizadas com o erro relativo da concentração final e tire conclusões.

$$m = 3,3540 \text{ g}$$

$$V = 0,0500 \text{ dm}^3$$

$$M(\text{NaNO}_3) = 22,99 + 14,01 + 3 \times 16,00$$

$$M = 85,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) \Rightarrow C_M = \frac{3,3540}{85,00 \times 0,0500} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) \Rightarrow C_M = 0,789176470588 \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right)$$

$$\Rightarrow C_M = 0,789 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{\Delta C_M}{C_M} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \Rightarrow \Delta C_M = C_M \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right) \Rightarrow \Delta C_M = 0,789 \left(\frac{0,0001}{3,3540} + \frac{0,0008}{0,0500} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta C_M = 0,01264752415027 \Rightarrow \Delta C_M = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$C_M = (0,79 \pm 0,01) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\varepsilon_m = \frac{\Delta m}{m} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_m = \frac{0,0001}{3,3540} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_m = 0,00235241502683 \Rightarrow \varepsilon_m = 0,002\%$$

$$\varepsilon_V = \frac{\Delta V}{V} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_V = \frac{0,0008}{0,0500} \times 100 \Rightarrow \varepsilon_V = 1,26240000000000 \Rightarrow \varepsilon_V = 1\%$$

$$\varepsilon_{C_M} = \varepsilon_m + \varepsilon_V \Rightarrow \varepsilon_{C_M} = 1 + 0,002 \Rightarrow \varepsilon_{C_M} = 1\%$$

O erro relativo de uma operação é a soma dos erros relativos das operações intermédias e é limitado pela operação com maior erro relativo.

3. Pipetaram-se $(20,00 \pm 0,02)$ cm³ de uma solução aquosa $(0,52 \pm 0,02)$ mol dm⁻³ em cloreto de sódio para um balão de $(50,00 \pm 0,03)$ cm³ e aferiu-se o volume da solução final com água destilada. Determine a concentração da solução de cloreto de sódio preparada assim como a respetiva incerteza instrumental.

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow n = C \times V$$

$$\left. \begin{array}{l} n(\text{NaCl}) = C_{\text{pipeta}} \times V_{\text{pipeta}} \\ n(\text{NaCl}) = C_{\text{balão}} \times V_{\text{balão}} \end{array} \right\} \Rightarrow C_{\text{pipeta}} \times V_{\text{pipeta}} = C_{\text{balão}} \times V_{\text{balão}}$$

$$C_{\text{balão}} = \frac{C_{\text{pipeta}} \times V_{\text{pipeta}}}{V_{\text{balão}}} \qquad \frac{\Delta C_{\text{balão}}}{C_{\text{balão}}} = \frac{\Delta C_{\text{pipeta}}}{C_{\text{pipeta}}} + \frac{\Delta V_{\text{pipeta}}}{V_{\text{pipeta}}} + \frac{\Delta V_{\text{balão}}}{V_{\text{balão}}}$$

$$\Delta C_{\text{balão}} = C_{\text{balão}} \left(\frac{\Delta C_{\text{pipeta}}}{C_{\text{pipeta}}} + \frac{\Delta V_{\text{pipeta}}}{V_{\text{pipeta}}} + \frac{\Delta V_{\text{balão}}}{V_{\text{balão}}} \right)$$

$$C_{\text{balão}} = \frac{0,52 \times 20,00}{50,00} \Rightarrow C_{\text{balão}} = 0,2080000 \Rightarrow C_{\text{balão}} = 0,21 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Delta C_{\text{balão}} = 0,21 \times \left(\frac{0,02}{0,52} + \frac{0,02}{20,00} + \frac{0,03}{50,00} \right) \Rightarrow \Delta C_{\text{balão}} = 0,008332800$$

$$\Delta C_{\text{balão}} = 0,008 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$C_{\text{balão}} = (0,208 \pm 0,008) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$