

TRABAJO PRÁCTICO N° 2:

MEDICIONES Y ERRORES. DETERMINACIÓN DE DENSIDAD.

1. Objetivo General:

- Determinar la confiabilidad de los datos y los resultados que se obtienen al realizar una medición.

2. Objetivos Específicos:

- Apropiar las Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL) en sus actividades cotidianas.
- Conocer y manipular correctamente el material gravimétrico.
- Reconocer cual instrumento volumétrico es más adecuado para la operación que se desee realizar.
- Relacionar los instrumentos volumétricos con sus grados de precisión asociados.
- Calcular y expresar errores sobre resultados experimentales adquiridos.
- Comparar la precisión y la exactitud entre una probeta y una pipeta volumétrica.
- Determinar la densidad de líquidos, sólidos regulares y sólidos irregulares.

3. Marco Teórico:

El proceso de medición consiste en comparar un objeto con otro objeto similar tomado como referencia con el fin de establecer una relación entre las magnitudes que se requieran; además, también se pueden comparar varias medidas y relacionarlas entre sí. Por lo tanto, la medición es un proceso mediante el cual se cuantifican los resultados de las experiencias de un experimentador obteniéndose magnitudes físicas que cumplen con una finalidad. No obstante, al ser acuerdos y convenciones creadas arbitrariamente por los seres humanos, las réplicas de los objetos utilizados como referencia y los criterios de apreciación visual de un resultado, pueden variar entre un experimentador y otro; debido a esto, no es posible asegurar que el valor obtenido al realizar un proceso de medición de una magnitud física corresponda a un único valor verdadero. Por ello, es necesario determinar el grado de incertidumbre o error de la magnitud obtenida, es decir, que el experimentador solamente puede intentar alcanzar una aproximación al verdadero valor de la cantidad.

Naturalmente, un experimentador que utiliza un mismo instrumento, distintos experimentadores que utilizan el mismo instrumento o, un único experimentador con distintos instrumentos, obtienen resultados diferentes. En consecuencia, es indispensable encontrar el grado de diferencia o similitud entre todos los resultados obtenidos teniendo en cuenta todas las variaciones y conferirles un sentido útil. Para comparar resultados obtenidos, la ciencia se vale de herramientas estadísticas que permiten analizar los datos experimentales con respecto a un resultado de referencia o teórico; entre estas mencionamos la exactitud y la precisión.

La **exactitud** de una serie de medidas indica cuán aproximados están los valores experimentales con respecto a un valor de referencia (valor real). Por su parte, la **precisión** de una serie de medidas indica la variabilidad o dispersión entre los resultados de dicha serie (ver Figura 1).

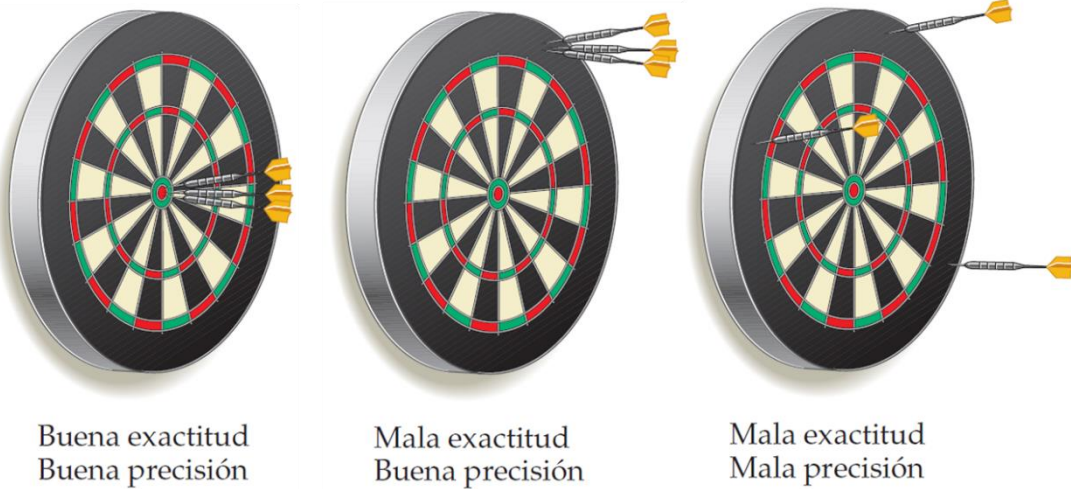


Figura 1. Precisión y exactitud.

Adicionalmente, la comunidad científica no respalda ningún resultado cuantitativo como válido si no va acompañado del grado de discrepancia entre los resultados de la medición y el verdadero valor de medida. Debido a que la medida de una magnitud puede cambiar según los factores que actúan en el momento de la experiencia, se ha de procurar que dichos factores se mantengan constantes en el tiempo y en el espacio. Los principales parámetros pueden estar clasificados en tres grandes categorías:

- Influencia del experimentador.
- Parámetros dependientes del instrumento de medida y de la técnica empleada.
- Factores exteriores.

Dependiendo de los grados de precisión y exactitud de los resultados obtenidos a través de un método de medición, se sabrá qué tan confiable es dicho método a través del grado de error asociado o incerteza de que dicho resultado sea 100% correcto. A este error asociado se le conoce como **incertidumbre**. La incertidumbre surge de una insuficiencia que ocurre naturalmente y es inherente al proceso de medición, sobre todo en metodologías que requieren exclusivamente de la apreciación y agudeza de los sentidos del experimentador (**estimación**). Existen tipos de errores que afectan de manera igual y/o consistente al proceso: los errores determinados o sistemáticos y los errores indeterminados o aleatorios.

- **Errores determinados:** Se atribuyen a causas definidas como fallas en los materiales, equipos, impurezas en las sustancias y sobrecalentamiento. Pueden ser:
 - Sistemáticos, cuando el método refleja las propiedades químicas de los componentes del sistema de análisis.
 - Operativos, causados por ineptitud del analista.
 - Instrumentales, provocados por fallas o averías en los equipos de medición.

- **Errores indeterminados u ocasionales:** provocados por variaciones aleatorias y fortuitas imposibles de controlar; producen desviaciones de los resultados, que no son constantes y fluctúan al azar alrededor de un valor medio. La probabilidad de que aparezca una cierta desviación es menor cuanto mayor sea su magnitud. Los errores indeterminados no se pueden identificar completamente porque están constituidos por la acumulación de múltiples incertidumbres individuales, pequeñas, independientes y no controladas, aunque sí se pueden estimar y reducir realizando varias medidas y promediando para obtener un valor final más fiable.

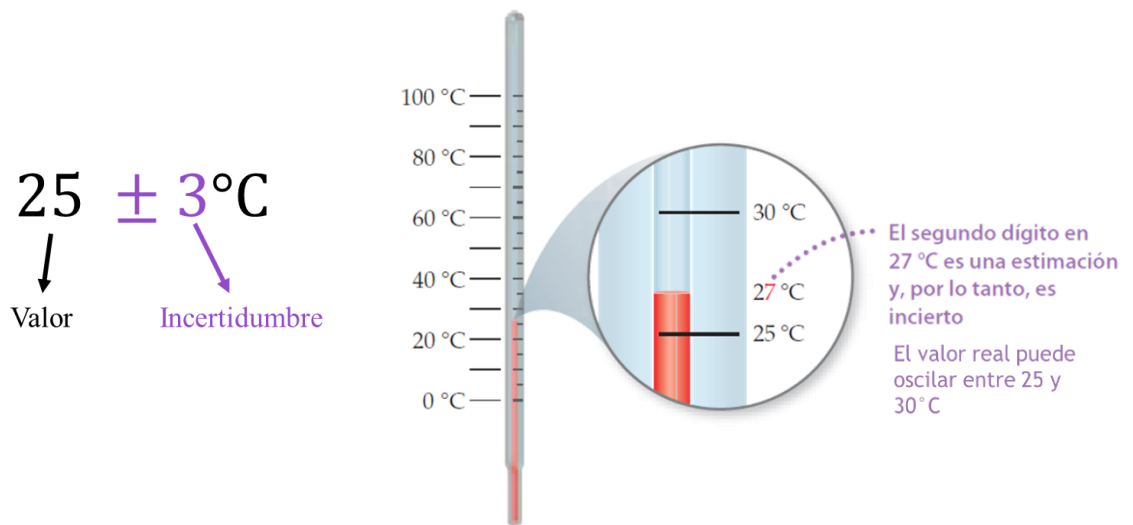


Figura 2. Estimación e incertidumbre.

Todo resultado experimental o medida hecha en el laboratorio debe:

1. Ir acompañada del valor estimado del error de la medida y a continuación las **unidades empleadas**.
2. Expresarse solamente con **una única cifra significativa**.
3. La última cifra significativa en el valor de una medida y en su error, expresados en las mismas unidades, deben de corresponder al **mismo orden de magnitud** (centenas, decenas, unidades, décimas, centésimas).

Para determinar el número de cifras significativas de una medición debidamente reportada, lea el número de izquierda a derecha, contando los dígitos a partir del primero diferente de cero. En cualquier medición debidamente reportada, **todos los dígitos diferentes de cero son significativos**. Sin embargo, los ceros pueden utilizarse como parte del valor medido o simplemente para localizar el punto decimal. Por lo tanto, los ceros pueden ser significativos o no, según como aparezcan en el número:

1. Los ceros que están entre dígitos diferentes de cero siempre son significativos: **1005** kg (cuatro cifras significativas); **7.03** cm (tres cifras significativas).

2. Los ceros al comienzo de un número nunca son significativos; simplemente indican la posición del punto decimal, **0.02** g (una cifra significativa); **0.0026** cm (dos cifras significativas).
3. Los ceros que están al final de un número son significativos si el número incluye un punto decimal, **0.0200** g (tres cifras significativas); **3.0** cm (dos cifras significativas).
4. En la suma y en la resta el número que tiene la menor cantidad de dígitos a la derecha del punto decimal es el que determina la cantidad de cifras significativas en el resultado.
5. Para multiplicar o dividir, incluyendo potencias y raíces, el resultado debe redondearse a la misma cantidad de cifras significativas de la que hay en la medición con la menor cantidad de cifras significativas.

Masa y Peso

La masa es una medida de la cantidad de materia en un objeto. Es una propiedad extensiva de la materia, y aunque a menudo se usa como sinónimo del peso, son cantidades diferentes, ya que la masa es una magnitud escalar y el peso es una magnitud vectorial, definiéndose como la fuerza que ejerce la gravedad sobre un objeto. La masa de un cuerpo es constante y no depende de la situación gravitatoria en la que se encuentre, en cambio el peso va a variar dependiendo de la gravedad a la que se someta el cuerpo en cuestión. La masa puede ser fácilmente determinada empleando cualquier tipo de balanza, y su unidad en el Sistema Internacional de unidades (SI) es el kilogramo (kg), siendo el gramo (g) la unidad más frecuente en química. Por lo tanto, si bien se dice que el instrumento que se utiliza en el laboratorio para pesar es la balanza, si se habla con rigor necesario, las balanzas no miden pesos, sino masas.

Recordamos que según Newton:

$$\vec{P} = m \cdot \vec{g} \quad (1)$$

\vec{P} : Peso (expresado en unidades de fuerza en Newton, N, en el SI)

m: Masa (kg en el SI)

\vec{g} : Aceleración de la gravedad (generalmente se toma como $9,81 \text{ m/s}^2$).

Tipos de balanza

Existen distintos tipos de balanzas de laboratorio (**Figura 1**) con diferentes características. Dependiendo del trabajo que se quiera realizar, se selecciona el tipo de balanza más adecuada en cuanto a sensibilidad o apreciación y rapidez en el pesaje. La sensibilidad de una balanza depende de su capacidad: una balanza diseñada para pesar kilogramos difícilmente tendrá la sensibilidad necesaria para tener reproducibilidad en pesadas de miligramo. A continuación, se muestra en una tabla la clasificación parcial de las balanzas según su capacidad, sensibilidad y configuración.

Tabla 1. Tipos de balanzas.

Tipo de balanza	Capacidad	Sensibilidad o Apreciación	Configuración
Granataria	2600 g	0,1- 0,01 g	Triple brazo
Analítica	200 g	0,1 mg	Un platillo
Semimicro	100 g	0,01 mg	Un platillo
Micro	30 g	1 μ g	Un platillo



Figura 1. Tipos de balanza: granataria (izquierda) y analítica (derecha).

Métodos para pesar una sustancia

1. Pesaje de sólidos

Para pesar una porción de sustancia sólida, podemos utilizar tres procedimientos: pesaje simple, pesaje directo o pesaje por diferencia.

- **Pesaje simple:** Consiste en determinar el peso de un objeto solo al colocarlo sobre el platillo de la balanza.
- **Pesaje directo:** Este método de pesaje es apropiado cuando la muestra no se altera al exponerse al aire y se quiere medir un peso exacto. En este método se obtiene primero el peso del recipiente vacío y seco al cual se va a transferir la sustancia, que luego va a ser agregada poco a poco hasta obtener el peso requerido haciendo uso de una cuchara o espátula. En caso de exceso o falta de cantidad de sustancia a pesar, se debe retirar o agregar respectivamente, una porción de la misma, hasta obtener el peso deseado. La cantidad de sustancia en exceso que se retira, no se devuelve al frasco original, sino que se desecha para evitar la contaminación. Las sustancias que son higroscópicas o volátiles no pueden pesarse exactamente de este modo.

Durante la operación de pesaje es útil distinguir y anotar apropiadamente los siguientes valores:

- Tara: peso del contenedor o recipiente vacío.
 - Peso bruto: peso total (tara + peso neto).
 - Peso neto: peso de la sustancia.
- **Pesaje por diferencia:** Este método, caracterizado por su rapidez, es el que se utiliza para muestras pequeñas que no necesitan tener un peso predeterminado, pero sí interesa conocer con exactitud la cantidad pesada. Muchas drogas se pesan por diferencia, para evitar que éstas estén expuestas a la atmósfera por espacio de varios minutos, pues, por ejemplo, puede que la sustancia sea higroscópica (absorba humedad del medio ambiente) o volátiles (la tendencia de una sustancia a pasar a la fase vapor), tendencia a oxidarse con O₂ del aire, entre otros. Si la sustancia a pesar se ha secado en estufa, se la coloca en un pesafiltro mientras se enfría y se coloca el conjunto en un desecador hasta el momento de efectuar la pesada. En este método, primero se coloca una cantidad suficiente de sustancia (cantidad estimada) en un pesafiltro de vidrio y se lo tapa. A continuación, se pesa el conjunto con la máxima aproximación de la balanza (o sea, con la mínima división). Se retira el pesafiltro de la balanza tomándolo con guante sintético limpio y seco y se lo destapa directamente encima del recipiente al cual se va a transferir la muestra. La tapa se sostiene con la mano y el frasco con la otra, se vierte cuidadosamente la cantidad de muestra que se considere conveniente, inclinando levemente el pesafiltro y rotándolo. Se mantiene el pesafiltro sobre el recipiente mientras se vuelve a la posición vertical. Al colocar la tapa se debe cuidar de no perder partículas de polvo. Se vuelve a pesar el pesafiltro y, por diferencia con el peso tomado anteriormente se obtiene el peso de la sustancia tomada. Cabe señalar que este método de pesaje no es adecuado para medir exactamente una cantidad pre-determinada de muestra.

2. Pesaje de líquidos

En general, la cantidad de líquido en una muestra líquida puede medirse mejor utilizando unidades de volumen que de masa. No es conveniente pesar líquidos, especialmente, si éstos son corrosivos y/o volátiles. En el primer caso, para que no ataquen químicamente las superficies de la balanza; en el segundo, porque los líquidos muy volátiles evaporan mientras los estamos pesando, provocando errores en las determinaciones.

En caso de ser indispensable pesar un líquido, lo mejor es evitar el uso de recipientes abiertos. Pueden pesarse líquidos en recipientes especiales que tienen salida en pico con una llave o en recipientes que poseen tapa con un buen ajuste como, por ejemplo, los picnómetros. El método más conveniente consiste en pesar el recipiente vacío con su correspondiente tapón; introducir luego la muestra líquida a pesar mediante pipeta o tubo de vidrio; finalmente pesar el recipiente con su contenido. Por diferencia, se determina el peso de la muestra líquida. Si la muestra es muy volátil o corrosiva, se debe encerrar en una ampolla de vidrio tarada antes de la pesada.

Tratamiento estadístico de datos experimentales.

En el laboratorio nos podemos valer de herramientas estadísticas para determinar la precisión y la exactitud de nuestros procedimientos. Entre las más comunes se encuentran:

Promedio (\bar{X}): Se calcula como la relación entre la sumatoria de los valores de las mediciones repetidas ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$) y el número de repeticiones (n).

$$\bar{X} = \frac{(X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n)}{n}$$

Desviación absoluta (D_a): Valor absoluto de la diferencia entre cada valor experimental (X_i) y el promedio de la serie (\bar{X}).

$$D_a = |X_i - \bar{X}|$$

Desviación absoluta media (\bar{D}_a): Es el promedio de las desviaciones absolutas de cada valor.

$$\bar{D}_a = \frac{\sum |X_i - \bar{X}|}{n}$$

Desviación relativa (D_{rel}): Consiste en medir la desviación absoluta media entre el promedio y multiplicar por cien, para expresar esta cantidad en porcentaje.

$$D_{rel} = \frac{\bar{D}_a}{\bar{X}} * 100\%$$

Desviación estándar (s): Es la raíz cuadrada del cociente entre la suma de los cuadrados de las desviaciones absolutas medias y los grados de libertad ($n-1$).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{(n - 1)}}$$

El **error absoluto** de una medida (ε_{abs}) es la diferencia entre el valor real de la medida (X_{teor}) y el valor que se ha obtenido en la medición (X_{exp}).

$$\varepsilon_{abs} = |X_{exp} - X_{teor}|$$

$$\% \varepsilon_{abs} = |X_{exp} - X_{teor}| * 100\%$$

El **error relativo** es el cociente entre el error absoluto y el valor que consideramos como exacto. Al igual que el error absoluto puede ser positivo o negativo porque puede producirse por exceso o por defecto y al contrario que él no viene acompañado de unidades.

$$\varepsilon_{rel} = \frac{|X_{exp} - X_{teor}|}{X_{teor}}$$

$$\% \varepsilon_{rel} = \frac{|X_{exp} - X_{teor}|}{X_{teor}} * 100\%$$

Un resultado confiable de una medición debe expresarse como una **incertidumbre**. Una incertidumbre es el valor más probable o representativo x_0 más o menos el error absoluto.

$$x = (x_0 \pm \varepsilon)$$

4. Materiales y Reactivos

Materiales

- Balanza electrónica
- Vasos de precipitado
- Pipetas volumétricas o volpipetas
- Cilindros graduados o probetas

Reactivos

- Agua destilada
- Solución Salina

5. Técnica operatoria

Experiencia 1: Calibración de un cilindro graduado de 10 mL

Pese un vaso de precipitado de 100 mL (limpio y seco) y anote la masa obtenida. Tome el cilindro graduado (probeta) de 10 mL, llenelo con agua destilada hasta la línea de enrase de 10 mL. Consulte sobre la forma de medición. Vierta el contenido del cilindro graduado en el vaso de precipitado previamente pesado. Determine la masa del vaso con el agua. Determine la masa de agua vertida por diferencia. Repita la operación en su totalidad cuatro veces (para un total de cinco mediciones). Registre todos sus datos en una tabla, indicando unidades y apreciación del instrumento empleado, junto con el tratamiento estadístico de los datos (ver Anexo 1).

Experiencia 2: Calibración de la pipeta volumétrica de 10 mL.

Repita la experiencia anterior usando la pipeta volumétrica de 10 mL. Compare los resultados obtenidos en las dos experiencias (Ver Anexo 1). ¿Cuál de los dos instrumentos es más preciso y cual más exacto? ¿A qué cree que se debe este hecho si ambos instrumentos miden el mismo volumen?

Experiencia 3: Determinación de la densidad de una solución de NaCl.

Usando el instrumento que resulte más adecuado según los resultados de las experiencias 1 y 2, mida 10 mL de una solución de NaCl en agua. Vierta el líquido en un vaso de precipitado previamente pesado y determine su masa. Repita cuatro veces más (para un total de cinco mediciones). Con los resultados obtenidos, y haciendo uso del volumen verdadero determinado en la experiencia 1 o 2, calcule la densidad con el promedio de las determinaciones.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Experiencia 4: Determinación de la densidad de alcohol.

Usando el instrumento que resulte más adecuado según los resultados de las experiencias 1 y 2, mida 10 mL de alcohol. Vierta el líquido en un vaso de precipitado previamente pesado y determine su masa. Repita cuatro veces más (para un total de cinco mediciones). Con los resultados obtenidos, y haciendo uso del volumen verdadero determinado en la experiencia 1 o 2, calcule la densidad con el valor promedio las determinaciones.

Experiencia 5: Determinación de la densidad de un objeto sólido regular.

En una balanza pese el objeto regular que le será proporcionado 5 veces, registre el valor obtenido cada vez. Posteriormente, tome una probeta de 100 mL y agregue 50 mL de agua destilada. Introduzca el objeto regular y anote el volumen desplazado por el objeto. Determine la densidad. Determine la densidad obteniendo el volumen de forma matemática a través de las dimensiones del objeto y compare los resultados.

Experiencia 6: Determinación de la densidad de un objeto irregular. (Principio de Arquímedes)

En una balanza pese el objeto irregular que le será proporcionado 5 veces, registre el valor obtenido cada vez. Posteriormente, tome una probeta de 100 mL y agregue 50 mL de agua destilada. Introduzca el objeto irregular y anote el volumen de agua desplazado por el objeto. Determine su densidad.

Nota 1: Mantenga siempre la limpieza en el cuarto de balanzas. No deje frascos de reactivos destapados ni espátulas sucias apoyadas sobre las mesadas. Al terminar la experiencia limpie y organice su área de trabajo antes de retirarse del laboratorio.

Nota 2: No altere sus datos experimentales. Informe los datos obtenidos, analícelos y discuta sobre ellos en el informe de laboratorio.

Anexo 1: Tabla de determinación de parámetros estadísticos de los resultados

Parámetro	Probeta	Pipeta	Solución NaCl	Alcohol	Objeto Regular		Objeto Irregular	
					m	V	m	V
Dato 1								
Dato 2								
Dato 3								
Dato 4								
Dato 5								
\bar{X}								
D_a								
$\overline{D_a}$								
D_{rel}								
s								
ϵ_{rel}								
$\% \epsilon_{rel}$								
Densidad								

6. Bibliografía

1. Davis J. E. (1975) Química. Manual de Laboratorio. Barcelona, Editorial Reverté.
2. Lopez, J. (2000). Cantidades. Medidas números. Problemas de química. Madrid, España: Pearson educación. 01-05.