O trabalho experimental está fundamentado na realização de medidas através de uma determinada técnica por uma metodologia determinada. A necessidade de desenvolver metodologias capazes de serem reproduzidas por cientistas em qualquer país acompanha a necessidade de representar os resultados de uma maneira padronizada. Para tanto, toda a boa medida possui três características:

1) um módulo numérico;

2) uma unidade de comparação;

3) um erro/desvio de reprodutibilidade;

A criação e manutenção de um Sistema Internacional (SI) de Medidas (1960) visa à padronização e sistematização das unidades básicas que contemplam que necessárias para descrever leis químicas e físicas que fundamentam a descrição da natureza através dos modelos científicos. A Tabela 1 mostra as grandezas de base e as unidades de base do SI.

Tabela 1. Grandezas de base e as unidades de base do SI.

Grandeza de base	Símbolo	Unidade de base	Símbolo
comprimento	l, h, r, x	metro	m
massa	m	quilograma	kg
tempo, duração	t	segundo	s
corrente elétrica	I, i	ampere	A
temperatura termodinâmica	T	kelvin	K
quantidade de substância	n	mol	mol
intensidade luminosa	I_v	candela	cd

As grandezas derivadas são obtidas a partir das grandezas de base. A Tabela 2 mostra algumas grandezas derivadas e as respectivas unidades. Note que índice de refração e permeabilidade relativa são grandezas adimensionais, por isso, a unidade é um (1), embora esta unidade não seja escrita.

Tabela 2. Exemplos de grandezas derivadas e suas unidades.

Grandeza derivada	Símbolo	Unidade derivada	Símbolo
área	A	metro quadrado	m^2
volume	V	metro cúbico	m^3
velocidade	v	metro por segundo	m/s
aceleração	a	metro por segundo ao quadrado	m/s^2
número de ondas	$\sigma, \tilde{\nu}$	inverso do metro	m^{-1}
massa específica	ρ	quilograma por metro cúbico	kg/m^3
densidade superficial	ρ_A	quilograma por metro quadrado	kg/m^2
volume específico	v	metro cúbico por quilograma	m^3/kg
densidade de corrente	j	ampere por metro quadrado	A/m^2
campo magnético	H	ampere por metro	A/m
concentração	c	mol por metro cúbico	mol/m^3
concentração de massa	ρ, γ	quilograma por metro cúbico	kg/m^3
luminância	L_v	candela por metro quadrado	cd/m^2
índice de refração	n	um	1
permeabilidade relativa	μ_r	um	1

Intrinsecamente, toda a medida apresenta um erro de natureza sistemática (a técnica por algum motivo não apresenta capacidade de representar o módulo de uma medida com maior precisão, denominada de incerteza) ou natureza estatística (o operador da técnica é incapaz de aplica-la com maior exatidão, denominada de desvio). Consequentemente, toda a medida experimental apresenta um número máximo de algarismos que a representam com significado prático, dependendo do valor do erro atrelado a ele.

Algarismos significativos: representam uma medida em que somente o algarismo mais afastado à direita não é conhecido com certeza.

Número de algarismos significativos: número de dígitos que têm significado em uma quantidade medida ou calculada, por isso depende da precisão do instrumento ou equipamento utilizado. Quando se usam algarismos significativos, o último dígito é incerto.

Regras para uso de algarismos significativo:

Qualquer dígito diferente de zero é significativo. Por exemplo, 845 cm tem três algarismos significativos; enquanto 1,234 kg tem quatro algarismos significativos.

$\boxed{84}5$ cm — exatos — estimado

$\boxed{1{,}23}4$ kg — exatos — estimado

Os zeros à esquerda do primeiro dígito diferente de zero não são significativos. A função deles é indicar a posição da vírgula decimal. Por exemplo, 0,08 L tem <u>um</u> algarismo significativo; 0,0000349 g possui <u>três</u> algarismos significativos.

Se um número for maior que 1, todos os zeros à direita da vírgula contam como algarismos significativos. Por exemplo:

- 2,0 mg → dois algarismos significativos
- 40,062 mL → cinco algarismos significativos
- 3,040 m → quatro algarismos significativos

Se um número for menor que 1, apenas os zeros que estão no fim do número contam como algarismos significativos. Por exemplo:

- 0,090 kg → dois algarismos significativos
- 0,3005 L → quatro algarismos significativos
- 0,00420 m → três algarismos significativos

Para números que não tem vírgulas, os zeros finais podem ou não ser significativos. Por exemplo, 400 cm pode ser expresso como 4×10^2 (um algarismo significativo), ou $4{,}0 \times 10^2$ (dois algarismos significativos) ou $4{,}00 \times 10^2$ (três algarismos significativos).

Na **<u>adição e subtração</u>**, a resposta terá o mesmo número de casas decimais que a grandeza com o menor número de casas decimais.

> Exemplo:
> Um aluno pesou um balão volumétrico de 50 mL vazio numa balança semi-analítica. A massa foi de 25,562 g.
> Ao balão ele deveria adicionar aproximadamente 5 g de NaCl. Entretanto, a balança semi-analítica quebrou e ele teve que usar a balança analítica para concluir a tarefa. Na balança analítica ele pesou 5,0126 g de NaCl.
>
> Qual é a massa do conjunto balão + NaCl?

$$\begin{array}{r} 25{,}562 \\ +\ 5{,}0126 \\ \hline 30{,}5746 \end{array}$$

30,5746 g

30,575 g

Menor número de casas decimais

Na **<u>multiplicação e divisão</u>**, o número de algarismos significativos na resposta não pode ser maior que o número de algarismos significativos na medida menos precisa.

> Exemplo:
> Um aluno determinou a densidade (d) de uma solução contida num balão aferido.
> O volume do balão aferido era 50,04 cm³
> A massa da solução foi pesada em balança analítica = 50,5327 g

$$d = \frac{m}{v} = \frac{50{,}5327\ g}{\boxed{50{,}04}\ cm^3} = 1{,}00984612310151878497202238209\,43\ g/cm^3$$

Medida menos precisa, 4 algarismos significativos

$$d = \frac{m}{v} = \frac{50{,}5327\ g}{50{,}04\ cm^3} = 1{,}010\ g/cm^3$$

Média e desvio padrão

Um grupo de alunos fez três pesagens seguidas em um balança semi-analítica, com precisão de 0,001 g, obtendo os seguintes valores:

	m ± 0,001 (g)
Medida 1	71,506
Medida 2	70,898
Medida 3	72,302
Média	71,568666666666666666 **X**
Média	71,569 ✓

Portanto, o valor médio 71,569 g apresentou cinco algarismos significativos. Depois os alunos calcularam o desvio padrão (s):

Cálculo do desvio padrão $s = \sqrt{\dfrac{\sum\left(x_i - \bar{x}\right)^2}{n-1}}$

$\bar{x}$ = valor médio
n = número de medidas

s = 0,704154812523

O valor médio e seu desvio padrão é: (71,569 ± 0,704154812523) g **X**

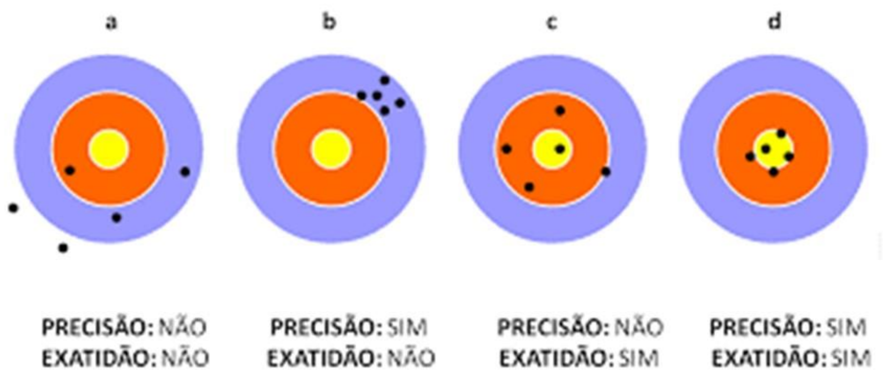
(71,6 ± 0,7) g ✓

Se o desvio padrão fosse 0,00704154812, então:
O valor médio e seu desvio padrão seriam: (71,569 ± 0,007) g

<u>Conclusões</u>:
- Se a reprodutibilidade das medidas é baixa, o desvio padrão é alto e, portanto, não adianta ter um equipamento de alta precisão
- A média aritmética acompanhada de seu desvio padrão informa quão confiável e reprodutível é esse valor

Precisão e Exatidão

Precisão indica se as medidas são reprodutíveis.
Exatidão indica se a medida está próxima ao valor de referência (handbook, publicação etc).



"*Picnometria é uma técnica precisa e exata para determinar densidade de polímeros*"

Um valor de densidade de poliestireno determinado por picnometria em aula foi 1,0220 g/cm³. O valor com alta precisão, 4 dígitos depois da vírgula porque usou balança analítica (± 0,0001 g), se tivesse usado balança semi-analítica (± 0,001 g) seria menos preciso. O valor determinado foi pouco exato porque o valor de referência para a temperatura de trabalho é 1,050 g/cm³.

Referências:
Química Geral: Conceitos Essenciais, Raymond Chang, 4ª ed. Mc Graw Hill, 2006
Química: A Matéria e suas transformações, 5ª ed. LTC, 2009

REGRAS DE CÁLCULO COM NÚMEROS APROXIMADOS
NÃO ACOMPANHADOS DE DESVIOS

Com base no estudo com números acompanhados de desvio e lembrando a convenção já estabelecida de que um número, resultado de medida experimental, quando não acompanhado de desvio, deve ser interpretado como tendo um desvio de ± 1 no último algarismo significativo, pode-se estabelecer regras práticas de cálculo em operações que envolvem números resultados de medidas experimentais, regras essas que permitem:

1. Simplificar as operações, tendo como resultado a economia de tempo;
2. Prever, em muitos casos, o número de algarismos significativos dos resultados dessas operações.

Essas regras serão estabelecidas para soma, subtração, produto, quociente, raiz quadrada e logaritmo.

SOMA e SUBTRAÇÃO: Em soma (Z) ou subtração (S) o erro do resultado (ΔZ ou ΔS) é a soma dos erros absolutos:

$$(\mathrm{Z} \pm \Delta\mathrm{Z}) = (\mathrm{X} \pm \Delta\mathrm{X}) + (\mathrm{Y} \pm \Delta\mathrm{Y}) = (\mathrm{X} + \mathrm{Y}) \pm (\Delta\mathrm{X} + \Delta\mathrm{Y})$$
$$(\mathrm{S} \pm \Delta\mathrm{S}) = (\mathrm{X} \pm \Delta\mathrm{X}) - (\mathrm{Y} \pm \Delta\mathrm{Y}) = (\mathrm{X} - \mathrm{Y}) \pm (\Delta\mathrm{X} + \Delta\mathrm{Y})$$

Portanto para soma e subtração: $\boldsymbol{\Delta S = \Delta Z = \Delta X + \Delta Y}$

Considere-se o seguinte exemplo: em um balão de massa igual a 225 g introduz-se 14,0 g de nitrogênio, 0,0046 g de hélio e 1,696 g de oxigênio; calcular a massa do sistema. A "soma aritmética" desses valores dá:

$$\begin{array}{rl} 225 & \mathrm{g} \\ 14{,}0 & \mathrm{g} \\ 0{,}0046 & \mathrm{g} \\ \underline{1{,}696} & \underline{\mathrm{g}} \\ \mathbf{240{,}7006} & \mathbf{g} \end{array}$$

O desvio absoluto que afeta o resultado desta soma, vale: 1g + 0,1g + 0,0001g + 0,001g = 1,1011g e como **<u>o desvio deve ser dado com um único algarismo significativo</u>**, toma-se para o mesmo valor 1g. Nestas condições a massa do sistema é de 241 g. Esse resultado é obtido efetuando-se a soma da seguinte maneira:

O resultado com o desvio absoluto é: **(241 $\pm$ 1 g)**.

Considere-se outro exemplo: somar os comprimentos 15,2 cm; 0,6 cm; 123,515 cm; 12,4 cm e 5,2 cm. A soma "aritmética" desses valores dá 156,915 cm. O desvio absoluto vale, neste caso, 0,4 cm. O resultado da soma com o desvio absoluto é: (156,9 $\pm$ 0,4 cm).

Neste caso é necessário indicar o desvio em virtude de ele ser maior do que uma unidade no último algarismo significativo. Observe-se que o valor 156,9 cm pode ser obtido efetuando-se a soma a seguir:

$$\begin{array}{rl} 15{,}2 & \mathrm{cm} \\ 0{,}6 & \mathrm{cm} \\ 123{,}5 & \mathrm{cm} \\ 12{,}4 & \mathrm{cm} \\ \underline{5{,}2} & \underline{\mathrm{cm}} \\ \mathbf{156{,}9} & \mathbf{cm} \end{array}$$

Daqui resulta o estabelecimento da seguinte regra prática: na operação de soma conserva-se nas parcelas um número de casas decimais igual ao existente na parcela com menor número de decimais; efetua-se a soma e apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

É conveniente ressaltar que em muitos casos esta regra não leva ao resultado correto. Assim, por exemplo, somar as seguintes massas: 5,0049 g; 1,0049 g; 2,434 g, 2,00 g, 4,0049g; 6,0049 g; 18,0049 g; 20,0049 g. Pela aplicação da regra vista, tem-se 58,46 g uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 g.

5,0049 g	5,00 g
1,0049 g	1,00 g
2,4349 g	2,43 g
2,00 g	2,00 g
4,0049 g	4,00 g
6,0049 g	6,00 g
18,0049 g	18,00 g
20,0049 g	20,00 g
58,4643 g	**58,43 g**

Como medida de segurança, pode-se adotar a seguinte regra: na operação de soma conserva-se, nas parcelas, uma casa decimal a mais do que as existentes na parcela mais pobre em decimais; efetua-se a soma e apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

No caso da subtração adota-se a seguinte regra: efetua-se a subtração conservando-se em ambos os valores um número de casas decimais igual ao existente no mais pobre; apresenta-se o resultado com desvio sempre que este seja diferente de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo: Subtrair 4,31 cm^2 de 8,456 cm^2.

Aplicando-se a regra:	Efetuando-se o cálculo aritmético, tem-se:
8,46 cm^2	8,456 cm^2
4,31 cm^2	4,31 cm^2
4,15 cm^2	**4,146 cm^2**
O resultado será 4,15 cm^2 com o desvio absoluto de 0,01 cm^2.	O resultado será também 4,15 cm^2.

PRODUTO

Em multiplicação e divisão são efetuadas a soma dos erros relativos para propagar o erro.

$$M \pm \Delta M = X \text{ x } Y \pm X \text{ x } Y \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y}\right)$$

$$D \pm \Delta D = \frac{X}{Y} \pm \frac{X}{Y} \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta Y}{Y}\right)$$

Exemplo de propagação de erros na multiplicação e na divisão:

$$X = 12{,}03 \pm 0{,}05 \quad \text{Resultado Experimental}$$

$$Y = 2{,}00 \pm 0{,}01 \quad \text{Resultado Experimental}$$

<u>M = x × y</u>

$$M = (12{,}03 \pm 0{,}05) \text{x} (2{,}00 \pm 0{,}01)$$

$$M = (12{,}03 \text{ x } 2{,}00) \pm (12{,}03 \text{ x } 2{,}00)\left(\frac{0{,}05}{12{,}03} + \frac{0{,}01}{2{,}00}\right)$$

$$M = (24{,}1 \pm 0{,}2)$$

<u>D = x ÷ y</u>

$$D = \left(\frac{12{,}03 \pm 0{,}05}{2{,}00 \pm 0{,}01}\right)$$

$$\mathrm{D} = \left(\frac{12{,}03}{2{,}00}\right) \pm \left(\frac{12{,}03}{2{,}00}\right)\left(\frac{0{,}05}{12{,}03} + \frac{0{,}01}{2{,}00}\right)$$
$$\mathrm{D} = (6{,}02 \pm 0{,}05)$$

_O erro relativo de uma medida experimental (6,02 ± 0,05) é definido como o resultado da divisão do erro absoluto (± 0,05) pelo valor medido (6,02). O erro relativo multiplicado por 100 é o erro percentual.

$$\boldsymbol{Erro}\ \textbf{relativo}\ \left(\frac{\boldsymbol{\Delta X}}{\boldsymbol{X}}\right): \qquad \frac{\mathbf{0{,}05}}{\mathbf{6{,}02}} = \mathbf{0{,}008}$$

$$\boldsymbol{Medida} = \mathbf{6{,}02 \pm 0{,}05}$$

$$\boldsymbol{Erro}\ \textbf{porcentual}\ \left(\frac{\boldsymbol{\Delta X}}{\boldsymbol{X}}\right)\boldsymbol{x}\mathbf{100}: \qquad \frac{\mathbf{0{,}05}}{\mathbf{6{,}02}}\ \mathbf{x\,100} = \mathbf{0{,}8}\%$$

Para o produto, o número de algarismos a ser adotado é o seguinte: sendo n o número de algarismos significativos do fator mais pobre em algarismos significativos, efetuam-se todos os cálculos conservando nos números n + 1 algarismos significativos; o resultado das operações terá n ou, em alguns casos, n + 1 algarismos significativos, devendo o mesmo ser acompanhado de desvio a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo do resultado.

Exemplo: Efetuar o seguinte produto: 8,0 . 5,0419 . 2,0419 . 1,0419 . 3,0419

O cálculo de acordo com a regra é efetuado como segue:

5,04	40,3	82,2	85,5
8,0	2,04	1,04	3,04
40,32	1612	3288	3420
	8060	8220	25650
	82,212	85,488	259,920

Calculando-se o desvio absoluto com auxílio das regras vistas no estudo anterior chega-se a uma incerteza no valor de 3. O resultado será então 260 ± 3.

Por outro lado, calculando-se os valores máximo e mínimo do produto considerado, e a partir deles o desvio absoluto, chega-se ao resultado 261 ± 3, concordante com o anterior.

Note-se que o resultado, neste exemplo, tem três algarismos significativos, enquanto o fator mais pobre tem dois algarismos significativos.

Exemplo: Efetuar o seguinte produto: 30,01 . 1,01 . 4,02 . 11,2 . 20,001

30,01	30,31	121,8	1364
1,01	4,02	11,2	20,0
3001	6062	2436	**27280**
30010	121240	1218	
30,3101	**121,8462**	**1364,16**	

Neste exemplo, o desvio absoluto é igual a 5.10^2 e o resultado é: **(2,73 ± 0,05) . $\mathbf{10^4}$**

Para o quociente a regra para o número de algarismos significativos adotados é a seguinte: sendo n o número de algarismos significativos do valor mais pobre em algarismos significativos, efetua-se a divisão conservando n + 1 algarismos significativos no outro valor; o número de algarismos significativos do quociente será n ou n + 1, devendo o mesmo ser acompanhado de desvio a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: Dividir 5,21 por 42,538.

Exemplo 2: Dividir 95,47 por 2,3.

A aplicação da regra leva ao seguinte resultado:

$$\frac{\mathbf{5,21}}{\mathbf{42,54}} = \mathbf{0,1225}$$

o desvio absoluto, é, neste caso, de 0,0002; logo, o quociente é: 0,1225 $\pm$ 0,0002

O resultado que se obtém pela aplicação da regra é: 42 $\pm$ 2.

O mesmo valor é obtido efetuando-se a divisão pelo processo comum.

A propagação de erros pode ser aplicada em outras operações matemáticas também, tais como, potência, exponenciais e logarítmicas.

RAIZ QUADRADA Sendo n o número de algarismos significativos do radicando, o resultado terá n ou n + 1 algarismos significativos; esse resultado deve ser acompanhado de desvio, a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: $\sqrt{28,0} = 5,29$

Exemplo 2: $\sqrt{819025} = 905,0000 \pm 0,0005$

LOGARITMO Interessante apenas o caso de logaritmos decimais, a regra a ser adotada é:

Sendo n o número de algarismos significativos do valor considerado, a mantissa de seu logaritmo (decimal) terá n ou n + 1 algarismos significativos; o resultado deve ser acompanhado de desvio, a não ser que este seja de uma unidade no último algarismo significativo.

Exemplo 1: **log 12,45 = 1,0952 $\pm$ 0,0003**

Exemplo 2: **log 0,08946 = 2,95163 $\pm$ 0,00004**