



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PQI-3140

LABORATÓRIO DE FUNDAMENTOS DAS TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS

INFORMAÇÕES GERAIS - LABORATÓRIO

SUMÁRIO

1. Horários e professores	1
2. Cronograma de aulas	2
3. Recomendações para confecção de gráficos	3
4. Exatidão e precisão: Análise de erros de experimentos	5

1. HORÁRIOS E PROFESSORES

Local das aulas de laboratório virtual: Google Meet

	SEGUNDA		TERÇA	
	T	docente	T	docente
13:10- 16:40	21	Prof. Pedro (1/2/6)	11	Prof. Pedro (1/2/6)
	22	Prof. René (3/4/5)	12	Prof. René (3/4/5)

2. CRONOGRAMA DE AULAS

Turma 211-212

	Exposição (13h10min-14h)	Dúvidas (14h-14h50min)	Entrega (18h)
Experimento 1	25/ago	01/set	02/set
Experimento 2	01/set	08/set	09/set
Experimento 3	08/set	15/set	16/set
Experimento 4	15/set	22/set	23/set
Experimento 5	22/set	29/set	30/set
Experimento 6	29/set	13/out	14/out

Dias e horários

25/ago	13h10min-14h
01/set	13h10min-14h50min
08/set	13h10min-14h50min
15/set	13h10min-14h50min
22/set	13h10min-14h50min
29/set	13h10min-14h50min
13/out	14h-14h50min

Turma 221-222

	Exposição (13h10min-14h)	Dúvidas (14h-14h50min)	Entrega (18h)
Experimento 1	24/ago	31/ago	01/set
Experimento 2	31/ago	14/set	15/set
Experimento 3	14/set	21/set	22/set
Experimento 4	21/set	28/set	29/set
Experimento 5	28/set	05/out	06/out
Experimento 6	05/out	19/out	20/out

Dias e horários

24/ago	13h10min-14h
31/ago	13h10min-14h50min
14/set	13h10min-14h50min
21/set	13h10min-14h50min
28/set	13h10min-14h50min
05/out	13h10min-14h50min
19/out	14h-14h50min

Laboratórios:

1. Lei de Boyle-Mariotte
2. Trabalho de expansão de um gás
3. Transferência de calor
4. Reação química exotérmica
5. Tensão superficial
6. Eletroquímica

Os **ROTEIROS EXPERIMENTAIS** seguem anexos e devem ser estudados antes de cada laboratório. Recomendamos também a leitura prévia dos itens 3 (Recomendação para confecção de gráficos) e 4 (Exatidão e precisão).

3. RECOMENDAÇÕES PARA CONFECÇÃO DE GRÁFICOS

Prof. Augusto Camara Neiva

Gráficos permitem a visualização de um conjunto de dados. Eles devem, por um lado, ser rigorosos e honestos. Por outro, devem ser comunicativos, destacando os pontos mais importantes do que pretendemos mostrar.

Devemos utilizar o gráfico como uma fonte de acréscimo de conhecimento, para nós mesmos e, depois, para os outros. Ou seja, não devemos construí-los mecanicamente ou burocraticamente. Para sabermos se estamos sendo claros, devemos nos distanciar um pouco do papel do autor imerso no assunto e nos imaginarmos como um leitor que pretendemos orientar ou convencer.

Não há regras fixas sobre como fazer um bom gráfico. Mas de algumas coisas não devemos esquecer:

- Indicar **grandezas** e **unidades** dos eixos.
- Colocar um **nome** ou uma **legenda**.
- Se houver mais de uma curva, identificá-las.
- A causa (ou a variável controlada) deve estar no eixo *x*, horizontal, e o efeito (ou variável observada) no eixo *y*, vertical.

Devemos escolher bem as escalas. Algumas sugestões:

- Aproveitem bem o espaço. Se os dados vão, por exemplo, de 728 a 960 dias, não há sentido em começar a escala em zero (Fig. 1). Façam, por exemplo, uma escala de 700 a 1000 dias (Fig. 2).
- Unidades pouco conhecidas devem ser explicadas. O que será a unidade “uqij” das Figs 1 e 2?
- Utilizem valores redondos na escala dos eixos. No exemplo: 700, 800, 900 e 1000 dias.
- Utilizem marcas de escala principais e secundárias. Não é necessário rotular as secundárias. No exemplo, vocês podem fazer marcas a cada 10 dias, e só rotulá-los a cada 100 dias, ou a cada 50 dias, se preferirem. Não poluam o gráfico com excesso de informação, mas também não obriguem o leitor a contar um monte de marcas para achar um valor.

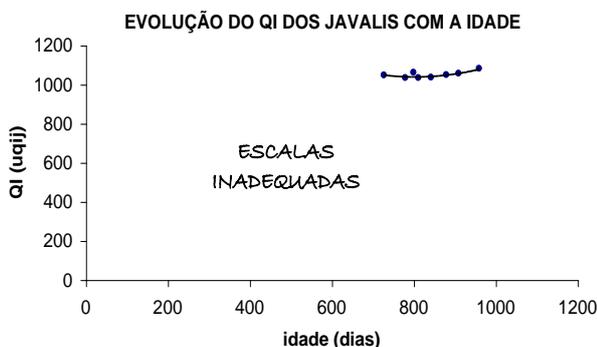


Figura 1 – Exemplo de gráfico com escalas pouco adequadas

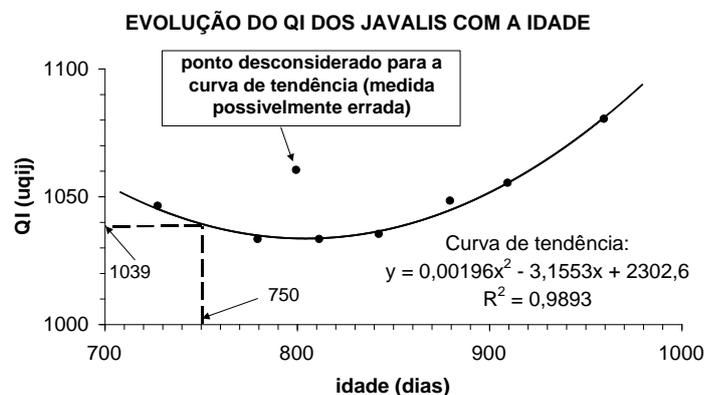


Figura 2 – Exemplo de gráfico com escalas mais apropriadas (mesmos dados da Figura 1)

- Se o intervalo entre seus dados crescer continuamente, usem escala logarítmica (Fig. 3). Caso contrário, os pontos iniciais ficarão aglomerados à esquerda, e apenas um ou dois pontos finais aparecerão claramente (Fig. 4).

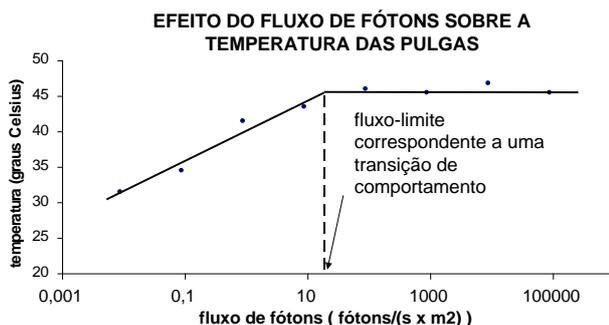


Figura 3 – Exemplo de uso de escala logarítmica (no eixo x)

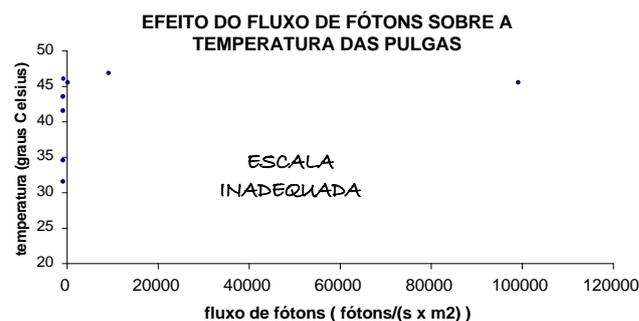


Figura 4 – Mesmos dados da Figura 3, sem escala logarítmica

Como indicar os pontos experimentais?

Às vezes, as pessoas levam muito a sério a palavra “ponto” e os desenham quase sem dimensão, em um verdadeiro desafio a quem deseja encontrá-los... É melhor fazer, por exemplo, pequenos círculos, ou cruces, etc.

Outros querem deixar claro que sabem localizar um ponto com duas ordenadas, e desenham as duas retas que usaram para isso, em todos os pontos experimentais. Para deixar ainda mais claro, escrevem os valores nos eixos. Isto não é necessário (as escalas já estão ali para isso) e polui visualmente o gráfico.

Como unir os pontos experimentais?

Usualmente os pontos no gráfico sugerem uma tendência de comportamento, que podemos ou não associar a uma lei matemática. Na maioria dos casos, é interessante traçar uma curva que procure representar esta tendência, em lugar de deixar os pontos soltos ou simplesmente unir pontos consecutivos com pequenas retas.

Como os pontos experimentais estão sempre afetados por erros experimentais, as curvas de tendência não precisam passar exatamente por cima de todos eles. A melhor curva de tendência, para um dado conjunto de dados, é a que consegue passar a menores distâncias dos pontos experimentais. Alguns estarão acima dela, outros estarão abaixo, como mostrado nas Figs 2 e 3.

Às vezes, distorcemos uma curva para que ela se aproxime de um dado experimental muito “fora do lugar”. Isto é honesto, mas pode não ser razoável. Devemos desconfiar de um ponto único que foge do esperado: algum acidente pode ter acontecido na medida (por exemplo, uma gota caiu fora do béquer a ser pesado, ou alguém leu o valor errado no termômetro, ou alguém se esqueceu de fazer uma conversão, etc). O melhor é repetir a medida.¹ Se não der para repetir e você tiver muita convicção de que o valor está errado, mantenha-o no gráfico (não apague, não é crime ter um ponto estranho) mas ignore-o ao traçar a curva. Assinale o fato — como fizemos na Fig. 2 — e discuta as possíveis fontes de erro.

Devemos indicar como obtivemos um valor de y em função de um dado x?

Sim, é útil. Se, por exemplo, for necessário calcular o QI esperado para uma dada idade de um javali (digamos, 750 dias), a partir da curva de tendência obtida, você pode indicar os valores nos eixos e mostrar as retas de correlação, como mostrado na Figura 2.

¹ Se o valor se repetir, aí sim vamos distorcer convictamente a curva e quem sabe ganhar um prêmio Nobel pela descoberta de algum fenômeno inusitado...

Como usar o Microsoft Excel?

Nos relatórios de laboratório desta disciplina, vocês podem fazer gráficos à mão ou no Excel, a critério de cada professor. Para traçar um gráfico *x versus y* no Excel, um dos caminhos é o seguinte:

- Digitem os dados em duas colunas (*x* à esquerda, *y* à direita)
- Seleccionem os dados (percorram-nos com o mouse, com o botão esquerdo apertado)
- Cliquem “Inserir”, “Gráficos”, “Dispersão”
- Escolham a opção de gráfico só com pontos (a curva será traçada posteriormente)

Para adicionar linha de tendência:

- Cliquem com o botão direito sobre os pontos no gráfico e “Adicionar linha de tendência...”
- Optem entre “linear”, “polinomial”, “logarítmico”, “potência”, “exponencial” ou “média móvel”.
- No caso de “polinomial”, escolham a ordem. No caso de “média móvel”, escolham o período. Nos casos de “linear”, “polinomial” e “exponencial”, se quiserem fixar o valor da intersecção, entrem em “opções”, marquem o quadro adequado e escolham o valor.
- Nas “Opções” marquem “Exibir equação no gráfico” e “Exibir valor de R-quadrado no gráfico”.
- Façam tentativas, mas pensem se não estão adotando alguma lei fisicamente absurda. Comparem os valores de R^2 . Quanto mais próximo de 1.00, melhor o ajuste obtido. Mesmo com valores muito próximos de 1.00, sejam críticos quanto ao ajuste.

Quando há uma mudança repentina de tipo de comportamento (por exemplo, após uma saturação, como na Fig. 3), dificilmente uma única equação matemática simples irá descrever bem os dois comportamentos. Na Fig. 3, mostramos um exemplo com duas linhas de tendência diferentes, uma para um trecho linear inclinado (na verdade, $y = a + b \log x$), outra para um patamar horizontal ($y = d$).

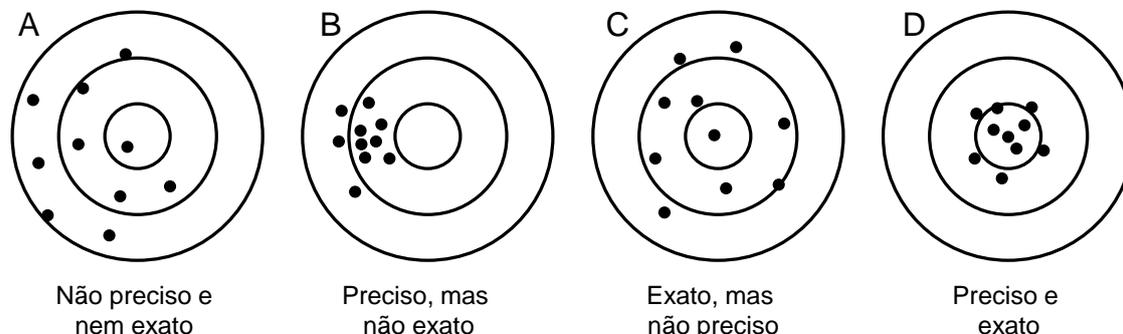
4. EXATIDÃO E PRECISÃO: ANÁLISE DE ERROS DE EXPERIMENTOS

Conceitos de exatidão e precisão aplicados a determinações experimentais e análise de erros

Profa. Patrícia H. L. S. Matai e Prof. Augusto C. Neiva

1. Exatidão e precisão

Denominando-se ALVO o valor **verdadeiro** de uma grandeza em uma determinação experimental. A obtenção do valor depende da precisão e da exatidão:



Para o caso B tem-se boa reprodutibilidade nas determinações, ou seja, valores próximos entre si, com pouca dispersão, porém os resultados estão afastados do alvo (valor verdadeiro). Para o conjunto de valores D, tem-se reprodutibilidade elevada nas determinações e muita proximidade do alvo (valor verdadeiro). Em B, obteve-se precisão porque a reprodutibilidade foi boa. Em D, obteve-se exatidão porque, além da reprodutibilidade ter sido boa, os valores obtidos aproximam-se muito do alvo.

A precisão relaciona-se com a reprodutibilidade, ou seja, relaciona as diferenças entre os valores individuais de uma série de medidas. Em uma série qualquer de medidas, as diferenças entre as medidas individuais constituem o que se denomina desvio:

DESVIO = diferenças individuais entre medidas

Quando há uma diferença entre o valor determinado experimentalmente e o verdadeiro, tem-se o ERRO:

$$\text{ERRO} = \left| \text{valor determinado} - \text{valor verdadeiro} \right|$$

A exatidão será tanto maior quanto mais baixo for o erro.

A precisão será tanto maior quanto menor for o desvio.

Os desvios, como não dependem dos valores verdadeiros, podem ser determinados internamente dentro de um conjunto de medidas, sem necessidade de se recorrer a calibrações ou padrões externos. Já os erros, como se referem a diferenças em relação a um valor verdadeiro, são identificados em comparação a padrões externos ou cálculos teóricos.

2. Classificação dos erros

Erros sistemáticos (erros de exatidão)

Várias são as fontes de erros sistemáticos, tais como:

- Problemas com a calibração de um instrumento de medida.
- Erros conceituais, quando o que está sendo medido não é o que o experimentador pensa estar medindo.
- Erros do experimentador na execução das medidas.

Deve-se sempre buscar as causas do erro sistemático para que a medida seja corrigida.

Erros aleatórios (erros de precisão)

Os erros aleatórios podem ser causados, por exemplo, por variações incontroláveis de instrumentos de medida. O erro aleatório não pode ser compensado mas pode ser reduzido a partir da realização de um maior número de medidas.

3. Desvios**3.1. Expressões estatísticas**

Considere uma coleção de N medidas da grandeza x : $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_N\}$

a) Média das medidas individuais (\bar{x})

$$\bar{x} = \frac{(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

b) Desvio em relação à média (d_i)

O desvio em relação à média é o módulo da diferença entre um dado valor de um conjunto de medidas e a média deste conjunto. Por exemplo, na série de 5 medidas $\{0,2, 0,4, 0,3, 0,6 \text{ e } 0,5\}$, a média será: $(0,2 + 0,4 + 0,3 + 0,6 + 0,5) / 5 = 0,4$. Então os desvios são:

Valor Medido (x_i) – Média (\bar{x})	Desvio em relação à média (d_i)
0,2 – 0,4	$d_1 = 0,2$
0,4 – 0,4	$d_2 = 0,0$
0,3 – 0,4	$d_3 = 0,1$
0,6 – 0,4	$d_4 = 0,2$
0,5 – 0,4	$d_5 = 0,1$

c) Desvio médio (d_m): é o valor médio dos desvios em relação à média.

$$d_m = \frac{(d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_N)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N}$$

d) Desvio-padrão ou variância (S) de uma amostra: representa a dispersão dos valores ao redor da média

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N (d_i)^2}$$

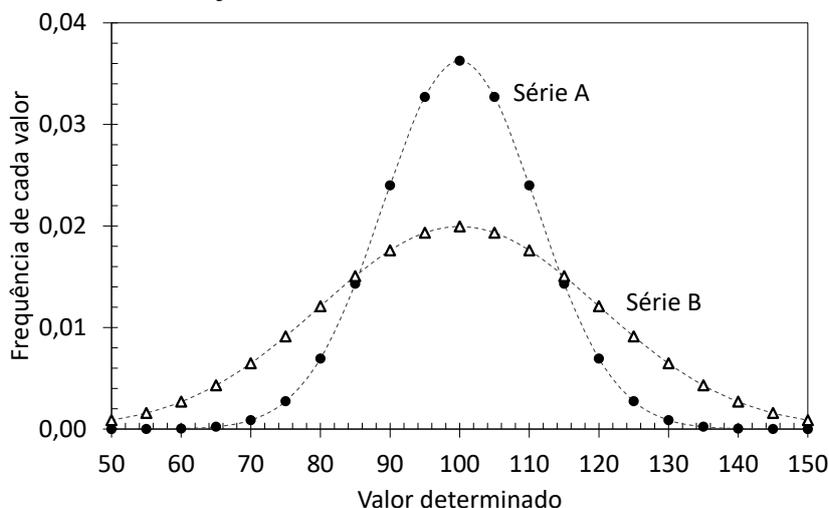
3.2. Confiabilidade em determinações experimentais

Tendo-se, por exemplo, duas séries de determinações experimentais, deseja-se saber qual série de valores tem maior precisão. Um conjunto de dados com alguns desvios pequenos e outros grandes indicará uma técnica de medida menos precisa que um conjunto com desvios não muito pequenos nem muito grandes, ainda que os desvios médios sejam iguais. O desvio-padrão S é sensível a esta diferença:

SÉRIE 1			SÉRIE 2		
Valor	d_i	d_i^2	Valor	d_i	d_i^2
60,44	0,22	0,048	60,54	0,32	0,102
60,34	0,12	0,014	60,24	0,02	0,000
60,22	0,00	0,000	60,22	0,00	0,000
60,11	0,11	0,012	60,11	0,11	0,011
60,00	0,22	0,048	60,00	0,22	0,048
$\bar{x} = 60,22$	$d_m = 0,13$	$\sum_{i=1}^N (d_i)^2 = 0,122$	$\bar{x} = 60,22$	$d_m = 0,13$	$\sum_{i=1}^N (d_i)^2 = 0,162$
$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N (d_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{4} (0,122)} = 0,17$			$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^N (d_i)^2} = \sqrt{\frac{1}{4} (0,162)} = 0,20$		

Embora os desvios médios das duas séries sejam iguais, a série 1 é mais precisa porque o valor de seu desvio padrão é menor. O valor determinado na série 1 pode ser expresso como: $60,22 \pm 0,17$, ou seja, a média calculada mais ou menos o desvio-padrão. Isso quer dizer que o valor real da média tem grande chance de estar entre 60,05 e 60,39. No caso da série 2, o valor obtido é $60,22 \pm 0,20$, o que indica que há grande chance de o valor real estar entre 60,02 e 60,42.

A distribuição gaussiana (ou Curva de Gauss, ou Curva de Probabilidade) representa desvios simetricamente distribuídos acima e abaixo da média. Observa-se também que desvios pequenos são mais frequentes que desvios grandes. Entre as curvas A e B mostradas a seguir, a curva A é a que apresenta menores desvios. Se as duas curvas representarem diferentes métodos para obtenção de uma dada medida, deve-se adotar o método A (como as médias são iguais, estamos supondo que a exatidão de ambos os métodos seja semelhante).



4. Algarismos significativos e incerteza em medidas diretas

A expressão de uma medida deve apresentar o valor da grandeza e a sua incerteza. Por exemplo, se a média de coleção de medidas de temperatura for $23,6 \text{ }^\circ\text{C}$ com um desvio-padrão de $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, então o resultado deve ser expresso por: $(23,6 \pm 0,2) \text{ }^\circ\text{C}$, ou ainda por $23,6(2) \text{ }^\circ\text{C}$.

Contagem de algarismos significativos:

- (a) Não considerar os zeros à esquerda da vírgula. Exemplo: 0,0021 tem 2 algarismos significativos.
- (b) Considerar os zeros à direita da vírgula. Exemplo: 2100 tem 4 algarismos significativos.

Assim, se quiséssemos exprimir o valor de 2100 com, por exemplo, três algarismos significativos, deveríamos utilizar notação científica ou de engenharia: $2,10 \times 10^3$

O número de algarismos significativos utilizados para expressar uma grandeza indica sua precisão e são definidos pela incerteza da grandeza. Da mesma forma, o número de algarismos para expressar a média é definido pelo desvio-padrão.

Não existe uma única convenção que defina qual é o número de algarismos significativos de uma incerteza ou desvio. Segundo a norma ABNT-Inmetro, tem-se para o caso de desvio-padrão:

- Se o primeiro dígito significativo do desvio for 1 ou 2, pode-se usar DOIS significativos. Exemplo: $7,23068 \pm 0,17057$ deve ser apresentado como $7,23 \pm 0,17$.
- Caso o primeiro dígito significativo do desvio for maior ou igual a 3, pode-se usar UM ou DOIS significativos. Exemplo: $7,23068 \pm 0,67057$ pode ser apresentado como $7,2 \pm 0,7$ ou $7,23 \pm 0,67$.

No caso de representar a incerteza de uma medida, usa-se apenas UM algarismo significativo. Por exemplo, ao ler um valor em um instrumento, a incerteza é metade da menor divisão da escala. Em um termômetro com escala dividida em intervalos de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, a metade da menor divisão da escala é $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto, este instrumento pode fornecer o decimal na leitura de temperatura: $23,5 \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na tabela abaixo são apresentados alguns exemplos para expressão correta de resultado de média e desvio.

Notação errada	Notação correta
$113,5 \pm 15$	114 ± 15
$2,31 \pm 0,673$	$2,31 \pm 0,67$ ou $2,3 \pm 0,7$
$35 \pm 1,6$	35 ± 2
$0,01012 \pm 0,0005$	$0,0101 \pm 0,0005$ ou $(1,01 \pm 0,05) \times 10^{-2}$

5. Arredondamento e propagação da incerteza

No arredondamento de resultados de cálculos, de um modo geral, o procedimento mais empregado é o descrito abaixo, para deixar com dois algarismos após a vírgula:

Resultado obtido	Como proceder quando...	Valor arredondado
2,13 <u>6</u>	o 3º número após a vírgula for maior do que 5: arredondar o 2º número após a vírgula para o valor imediatamente acima.	2,14
1,34 <u>2</u>	o 3º número após a vírgula for menor do que 5: manter o 2º número.	1,34
2,13 <u>5</u>	o 3º número após a vírgula for igual a 5 e o 2º número for ímpar: arredondar o 2º número para o valor imediatamente acima	2,14
2,12 <u>5</u>	o 3º número após a vírgula for igual a 5 e o 2º número for par: manter o 2º número.	2,12

No caso de **soma ou subtração**, a maior incerteza absoluta prevalece. Exemplo:

$$\begin{array}{lcl}
 13,56 & \rightarrow & \text{incerteza na } 2^{\text{a}} \text{ casa após a vírgula (0,01)} \\
 \underline{0,2685} & \rightarrow & \text{incerteza na } 4^{\text{a}} \text{ casa após a vírgula (0,0001)} \\
 13,8285 & \rightarrow & \text{resultado "na calculadora"}
 \end{array}$$

Tendo-se 0,01 e 0,0001, a maior incerteza está na 2ª casa após a vírgula. Portanto:

$$13,56 + 0,2685 = \mathbf{13,83} \quad \text{é o resultado da soma}$$

No caso de **multiplicação ou divisão**, existem diversos critérios na literatura. O mais simples é adotar para o resultado a mesma quantidade de números significativos do fator com menor quantidade deles. Por exemplo, a calculadora dará:

$$15,93 \times 0,0098 \times 1,746 = 0,2725748$$

O fator com menor quantidade de números significativos é 0,0098, que tem dois significativos ($9,8 \times 10^{-3}$). Assim, o resultado deverá ter também apenas dois números significativos:

$$15,93 \times 0,0098 \times 1,746 = \mathbf{0,27}$$

Outro exemplo. A calculadora mostrará:

$$(283,0 \times 342) / 0,0052 = 18612692$$

Neste caso, o valor com menor quantidade de algarismos significativos é 0,0052. Assim, o resultado também deverá ter apenas dois algarismos significativos:

$$283,0 \times 342 / 0,0052 = \mathbf{1,9 \times 10^7}$$

No caso de **logaritmos**, seu valor resultante deve ter tanto **decimais** quantos forem os algarismos significativos do número a que eles correspondem. Por exemplo:

$$\log 4,9 = 0,69$$

$$\log 49 = 1,69$$

$$\log 0,004900 = -2,3098$$

Bibliografia:

Para um tratamento mais abrangente e detalhado recomenda-se o texto “Conceitos Básicos da Teoria de Erros”, do Prof. Manfredo H. Tabacniks, do IFUSP, versão 2011.

Os seguintes textos foram também consultados para elaboração do presente material:

- Notas de aula do Professor Paschoal E. A. Senise. IQUSP.
- Tratamento estatístico de dados em física experimental. Otaviano A. M. Helene; Vito R. Vanin. 2ª edição. Ed. Edgar Blucher, São Paulo, SP, 1991.
- Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008. Guia para expressão da incerteza de medição. INMETRO. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012.