QFL 1444 - FÍSICO-QUÍMICA EXPERIMENTAL – 2022

REGRAS DE CÁLCULO COM NÚMEROS APROXIMADOS

Durante um experimento (de físico-química ou outro) um dos objetivos é obter um ou mais resultados numéricos. Entre a realização do experimento e a obtenção deste resultado numérico associado aquele experimento, são realizadas medidas. Estas medidas possuem as seguintes características:

i) **São observações quantitativas,**

ii) **Incluem <u>unidades</u> e**

iii) **Envolvem <u>incertezas</u>**

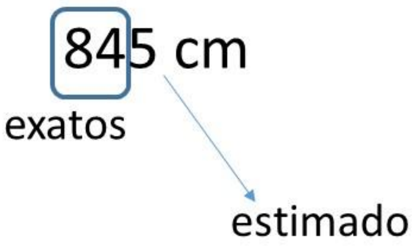
A parte inicial deste documento lida com as características destas observações quantitativas e revisam as unidades associadas a cada medida. Após são discutidos os aspectos que envolvem lidar com as incertezas advindas destas medidas associadas ao protocolo experimental utilizado (sistemáticas) e de origem aleatória. Por fim, serão definidos métricas que permitem avaliar a qualidade dos resultados obtidos, especificamente, serão definidos os conceitos de precisão e exatidão. Como poderá ser observado nos roteiros dos experimentos, trabalharemos na prática (por restrições de tempo) com medidas que serão feitas no máximo em duplicatas, o que não permite a avaliação apropriada de erros aleatórios. Desta forma, para os relatórios, a representação adequada dos números (parte A) e a propagação de incertezas sistemáticas, seção C.1, será mais enfatizada.

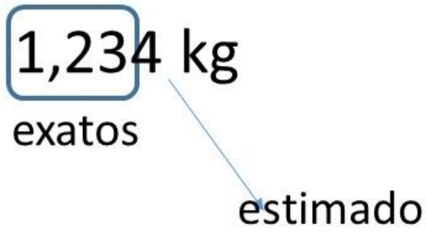
A. <u>Medidas e Números aproximados</u>

A primeira característica abordada de uma medida é que são observações quantitativas, isto é, são números obtidos do experimento. O número obtido a partir desta medida possui algumas características em relação:

- **<u>Algarismos significativos</u>:** representam uma medida em que somente o algarismo mais afastado à direita não é conhecido com certeza.
- **<u>Número de algarismos significativos</u>**: 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.

Neste caso, qualquer dígito diferente de zero é significativo. Por exemplo, 845 cm tem três algarismos significativos; ou 1,234 kg tem quatro algarismos significativos:





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).

O número de algarismos significativos influenciará a forma como resultados de medidas feitas com equipamentos que permitem precisões diferentes (maior ou menor número de casas decimais) são combinados. Por exemplo:

Considere-se o seguinte exemplo:

- Em um balão de massa igual a 225g 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:

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

Nestas condições a massa do sistema é de 241 g. Esse resultado é obtido efetuando-se a soma da seguinte maneira:

	225	g
	14	g
+	0	g
	2	g
	241	g

Concordando com o resultado obtido com o primeiro procedimento.

Considere 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. Observe que o valor 156,9 cm pode ser obtido efetuando-se a soma do seguinte modo:

	15,2	cm
	0,6	cm
+	123,5	cm
	12,4	cm
	5,2	cm
	156,9	cm

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. É conveniente ressaltar que em muitos casos esta regra não leva ao resultado correto. Um exemplo de quando esta regra não funciona é dado abaixo:

- 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:

	5,00	g
	1,00	g
	2,43	g
	2,00	g
+	4,00	g
	6,00	g
	18,00	g
	20,00	g
	58,43	g

Compare com o resultado obtido considerando-se todos os algarismos:

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

Neste último caso, obtemos como resultado 58,46 g.

Como medida de segurança, pode-se adotar a seguinte regra: **<u>na operação de soma</u>** conserva-se, nas parcelas, uma casa decimal a mais do que as existentes na parcela com menos algarismos decimais (isto é, com menos algarismos após a vírgula); efetua-se a soma e apresenta-se o resultado. Por outro lado, **<u>no caso da subtração</u>**, adota-se a seguinte regra: efetua-se a subtração conservando-se em ambos os valores um número de casas decimais igual na parcela com menos algarismos decimais (isto é, com menos algarismos após a vírgula). Ao fim, apresenta-se o **<u>resultado com o mesmo número de casas decimais da medida com o menor número de casas decimais.</u>**

Um exemplo para a subtração é dado a seguir:

- Subtrair 4,31 cm^2 de 8,456 cm^2.

  Aplicando-se a regra:

$$\begin{array}{rl} 8{,}46 & cm^2 \\ -4{,}31 & cm^2 \\ \hline \mathbf{4{,}15} & cm^2 \end{array}$$

e o resultado será 4,15 cm^2 uma vez que o desvio absoluto é de 0,01 cm^2.

Efetuando-se o cálculo aritmético, tem-se:

$$\begin{array}{rl} 8{,}456 & cm^2 \\ -4{,}31 & cm^2 \\ \hline \mathbf{4{,}146} & cm^2 \end{array}$$

e o resultado será também 4,15 cm^2.

Mais alguns exemplos:

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

Regras similares podem ser mostradas para outras operações. 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.

- Um aluno determinou a densidade (d) de uma solução contida num balão aferido. O volume do balão aferido era 50,04 cm^3. A massa da solução pesada em balança analítica era 50,5327 g.

$$d = \frac{m}{v} = \frac{50{,}5327\ g}{\boxed{50{,}04}\ cm^3} = 1{,}0098461231015187849720223820943\ g/cm^3$$

Medida menos precisa, 4 algarismos significativos

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

<u>Para a raiz quadrada</u>, 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:*** $\sqrt{\mathbf{28{,}0}} = \mathbf{5{,}29}$
- ***Exemplo 2:*** $\sqrt{\mathbf{81905}} = \mathbf{905{,}00}$

Para o caso de **<u>logaritmos decimais</u>**, a regra a ser adotada é: Sendo n o número de algarismos significativos do valor considerado, a mantissa de seu logaritmo (a parte 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**
- ***Exemplo 2:*** ***log*** **0,08946 = 2,95163**

B. <u>*Unidades de medidas*</u>

O Sistema Internacional (SI) de Medidas (1960) visa à padronização das unidades de medida. O Quadro 1 mostra as grandezas de base e as unidades de base do SI.

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

Grande 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*	Ampére	A
Temperatura termodinâmica	*T*	Kelvin	K
Quantidade de Substância	*n*	Mol	mol

Intensidade luminosa	I_V	Candela	cd

http://wiki.stoa.usp.br/O_que_%C3%A9_o_Sistema_Internacional_de_Unidades_de_Medidas_F%C3%ADsicas%3F, acessado em julho de 2018.

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

Quadro 2. Exemplos de grandeza derivadas e suas unidades.

Grande de derivada	***Símbolo***	***Unidade de 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 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	ν	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 molar	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

http://wiki.stoa.usp.br/O_que_%C3%A9_o_Sistema_Internacional_de_Unidades_de_Medidas_F%C3%ADsicas%3F, acessado em julho de 2018.

C. ***Trabalhando com Incertezas***

Abaixo primeiro revisaremos formas de estimarmos a incerteza de uma medida e após será relembrado como lidar com operações típicas de números e suas incertezas. Existem dois tipos principais de incertezas que podem ser encontradas: sistemáticas (devido aos protocolos, equipamentos e operadores) e aleatórias (devido a flutuações imprevisíveis e aleatórias do ambiente e de condições de medida).

Erros sistemáticos são, por exemplos, erros na calibração de instrumentos, erros ao estabelecer o "zero" ou na leitura da escala (como erros de paralaxe, mostrado no experimento de tensiometria e concentração micelar crítica). Em linhas gerais estes erros impactarão na exatidão da medida e não pode ser melhorada realizando replicatas.

Erros aleatórios, como o nome sugere, são devido a flutuações imprevisíveis, como flutuações de temperatura do ambiente, de corrente elétrica (ou voltagem). Na segunda classe de erros, a precisão do experimento será afetada e pode ser melhorada por replicatas, entretanto.

A incerteza é uma parte importante quando se reporta uma medida sendo o número obtido em um experimento, digamos X, possuíra incerteza $\pm \Delta X$, sendo escrito como $X \pm \Delta X$. A incerteza, juntamente com o uso correto de algarismos significativos apresentam uma noção mais precisa das reais precisão e exatidão da medida efetuada. Com base no estudo com números acompanhados de desvio 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.

Também ressaltamos que por 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. Para ilustrar este ponto retornaremos ao primeiro exemplo da seção A. O desvio absoluto que afeta o resultado daquela soma, valeria: 1g + 0,1g + 0,0001g + 0,001g = 1,1011g e como o desvio deve ser dado com um único algarismo significativo, toma-se para o mesmo valor 1g. Nestas condições a massa do sistema é de 241 ± 1 g. Abaixo consideraremos a propagação de erros sistemáticos e aleatórios dentro da suposição de variáveis independentes e, no caso de erros aleatórios, que possuem distribuição normal.

1. ***PROPAGAÇÃO DE ERROS SISTEMÁTICOS***

ADIÇÃO E SUBTRAÇÃO

Consideremos dois números provenientes de duas medidas distintas, X e Y, cujas incertezas são, respectivamente, ΔX e ΔY. Em soma (Z) ou subtração (S) dos resultados das medidas X ou Y, o erro do resultado (ΔZ ou ΔS) é a soma dos erros absolutos:

Para a soma:

$$Z + \Delta Z = (X \pm \Delta X) + (Y \pm \Delta Y)$$

$$Z + \Delta Z = (X + Y) \pm (\Delta X + \Delta Y)$$

E para a subtração:

$$S + \Delta S = (X \pm \Delta X) - (Y \pm \Delta Y)$$

$$S + \Delta S = (X - Y) \pm (\Delta X + \Delta Y)$$

Portanto para soma e subtração:

$$\boxed{\Delta S = \Delta Z = \Delta X + \Delta Y}$$

PRODUTO

Novamente, considerando duas medidas X e Y, cujas incertezas são ΔX e ΔY, terão as incertezas do seu produto M e sua razão D, representadas por ΔM e ΔD, respectivamente determinadas por:

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

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

A seguir, ilustramos alguns exemplos de propagação de erros na multiplicação e na divisão:

- ***Exemplo 1:***

$X = 12{,}03 \pm 0{,}05$ Resultado Experimental
$Y = 2{,}00 \pm 0{,}01$ Resultado Experimental

$\underline{M = x \times y}$

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

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

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

$\underline{D = x \div y}$

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

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

$$D = (6{,}02 \pm 0{,}05)$$

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:

$Erro$ relativo: $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)$

$Erro$ percentual: $\left(\frac{\Delta X}{X}\right)x100$

Por exemplo, considere uma medida $X\pm\Delta X$=6,02±0,05. Esta medida terá um erro relativo associado:

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

e um erro percentual:

$$Erro\text{ percentual}= \left(\frac{\Delta X}{X}\right)x100\,\frac{0,05}{6,02}\text{ x }100$$
$$= \mathbf{0,8}\%$$

2. ***PROPAGAÇÃO DE ERROS ALEATÓRIOS***

MÉDIA E DESVIO PADRÃO

Como erros aleatórios são inevitáveis é uma boa prática realizar-se diversas medidas de uma determinada quantidade, que tende a ser mais confiável que apensa uma medida. Neste caso, reportamos a média, $\bar{x}$, de *N* diferentes medidas, que será definida como:

$$\bar{x} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} x_i$$

sendo que cada medida *i* resulta em um valor x_i para a propriedade de interesse. Uma medida da incerteza que pode ser obtida das diferentes medidas é a variância s^2 e o desvio padrão *s*, sendo a primeira definida como:

$$s^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2$$

sendo o desvio padrão a raiz quadrada da variância. O desvio padrão é uma medida de precisão do experimento que não é enviesado pelo número de medidas. Um exemplo de cálculos envolvendo a média e o desvio padrão é dado abaixo:

- Um grupo de alunos fez três pesagens seguidas em um balança semi-analítica, com precisão de 0,001 g, obtendo os valores do Quadro 3:

Quadro 3. Resultados das medidas de massa em balança semi-analítica

	m ± 0,001 (g)
Medida 1	71,506
Medida 2	70,898
Medida 3	72,302

Aplicando a definição, temos que o valor médio das massas obtidas será 71,569 g. Reforçando que o resultado da média possui apenas três algarismos depois da vírgula (cinco algarismos significativos) conforme a discussão anterior. Para esta quantidade de medidas podemos calcular o seu desvio padrão, s = 0,704. Neste caso, o erro obtido por replicatas é maior que o erro esperado pela balança semi-analítica, que seria ±0,001 g. Portanto, o resultado obtido deverá ser expresso como 71,6 ± 0,7 g. Suponhamos que o desvio padrão obtido fosse cem vezes menor, isto é, 0,007. Neste caso a medida seria reportada como 71,569 ± 0,007 g.

O desvio padrão de diferentes medidas também pode ser combinado para a obtenção de algum resultado como mostrado no Quadro 4.

Quadro 4. Propagação de erros para medidas com incerteza aleatória

Tipo do cálculo	***Exemplo***	***Desvio padrão de W***
Soma ou subtração	$W = X + Y - Z$	$s_W = W \times \sqrt{((\Delta X)^2 + (\Delta Y)^2 + (\Delta Z)^2)}$
Multiplicação ou divisão	$W = X \times \frac{Y}{Z}$	$s_W = W \times \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta X}{X}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Y}{Y}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Z}{Z}\right)^2\right)}$
Exponenciação	$W = X^\alpha$	$s_W = W \times \alpha \left(\frac{s_X}{X}\right)$
Logaritmo	$W = \log_{10} X$	$s_W = 0{,}434 \frac{s_X}{X}$

D. QUALIDADE DAS MEDIDAS: *Precisão versus Exatidão*

Para avaliar a qualidade das medidas realizadas utilizaremos os seguintes termos:

- Precisão: indica a concordância de vários resultados obtidos da mesma forma.
- Exatidão: indica a concordância de um valor obtido com um valor real ou um valor de alguma referência ou método padrão.

Como discutido anteriormente, podemos avaliar a precisão de uma medida realizando replicatas e avaliando a sua dispersão. A concordância de valores medidos com valores vindos de outros métodos padrão fornece a exatidão do método. Este parâmetro pode ser avaliado utilizando-se, por exemplo, o erro absoluto (E), que dá a diferença entre o valor de uma medida x_i e o valor real, x_t (da literatura ou de um método padrão), isto é, $E=x_i-x_t$.

Uma medida pode ser simultaneamente precisa e exata ou imprecisa e inexata, ou ainda uma combinação destas outras características, conforme ilustrado na Figura 1.

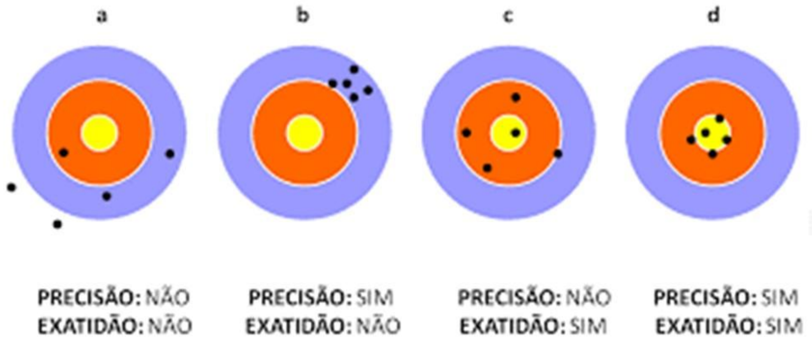


Figura 1. Resultados de medidas: (a) imprecisa e inexata, (b) precisa mas inexata, (c) imprecisa mas exata e, (d) precisa e exata.

Por exemplo, vamos avaliar a seguinte afirmação a luz de alguns resultados obtidos no laboratório 3 (picnometria, gradiente de densidade e refratometria):

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

Exemplo de valor de densidade de poliestireno determinado por picnometria em aula: 1,0220 g/cm³. Este valor tem 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. Entretanto, o valor determinado foi pouco exato porque o valor de referência para a temperatura de trabalho é 1,050 g/cm³.

Em resumo:

- Se a reprodutibilidade das medidas é baixa, o desvio padrão é alto. Desta forma, equipamentos de alta precisão não poderão contribuir para melhorar o resultado da medida,
- A média aritmética acompanhada de seu desvio padrão ($\bar{x} \pm s$), informa o quão confiável e reprodutível o valor obtido em um experimento é,
- Similarmente, o número de algarismos significativos reportados e o valor de *s* informam quão precisa é a medida.

Referências:

Experiments in Physical Chemistry, Carl W. Garland, Joseph W. Nibler, David P. Shoemaker, 8ª ed. McGraw Hill Higher Education, 2009

Química Geral: Conceitos Essenciais, Raymond Chang, 4ª ed. McGraw Hill, 2006

Química: A Matéria e suas transformações, 5ª ed. LTC, 2009