

INTRODUCCIÓN AL TRABAJO EXPERIMENTAL

1 - Algunas consideraciones generales acerca del trabajo de laboratorio

El trabajo de laboratorio en Química General apunta a un doble propósito:

- La adquisición de las primeras habilidades y destrezas manuales en el trabajo de laboratorio en general y el aprendizaje de técnicas de trabajo que habrán de acompañar al futuro profesional en su desempeño. No vale la pena insistir sobre la importancia de saber pesar, o de poder medir el volumen de un líquido sin cometer errores, para no dar más que dos ejemplos. Pero sí vale la pena recalcar que junto con las técnicas se van adquiriendo hábitos, y que esos hábitos pueden fácilmente transformarse en vicios de trabajo.

Tema de discusión:

Un alumno debe informar sobre el porcentaje de oxígeno que contiene un cierto material. A lo largo del trabajo práctico aparecen dificultades: se derrama una parte del material, debe hacer cola para usar la balanza, sus reactivos tienen aspecto turbio, etc. Al cabo de tres horas de trabajo está en la mitad del procedimiento, y como por casualidad se ha enterado que el resultado esperado es 36%, informa este valor como si fuera el resultado realmente obtenido por él.

Discutí las consecuencias que puede tener para la vida profesional la repetición de situaciones como ésta. Es decir, que se convierta en un hábito ¿Creés que esto ocurre en la realidad?.

- El segundo de los objetivos de los trabajos prácticos es fundamentar experimentalmente los conceptos discutidos en clases de problemas y teóricas. El origen y la finalidad de la Química es el trabajo experimental. Todo concepto teórico tiene su origen en experimentos cuidadosamente diseñados y llevados a cabo. Muchos de ellos servirán para dar una evidencia real a los conceptos que va adquiriendo, o para poner a prueba las teorías discutidas en las clases. Por ello, también es importante que, además de desarrollar una cierta habilidad operativa en cada trabajo práctico, el alumno entienda claramente la relación entre los experimentos realizados y los temas teóricos desarrollados.

La Química es una ciencia cuantitativa. Si bien hay experimentos cuyo objetivo es realizar observaciones cualitativas (como la aparición de un color, el desprendimiento de un gas, etc.), en su mejor expresión un ensayo de laboratorio conduce a un resultado numérico, a un NUMERO.

2 - Las mediciones en el laboratorio

En el laboratorio de química se suelen hacer diversos tipos de experimentos. En algunos se trata de formar algún tipo de sustancia a partir de otras (síntesis), en otros se trata de determinar qué hay en determinada muestra, sin importar mucho su cantidad (análisis cualitativo) y, en muchos casos, el experimento tiene por objeto obtener una magnitud, un número que representa alguna propiedad del sistema en estudio. Por ejemplo: la densidad del agua, la velocidad de oxidación de un clavo, el contenido de calcio de una piedra, la temperatura de ebullición de un líquido, etc.

En estos casos el resultado puede estar más o menos bien... o más o menos mal! Aquí entra en juego un concepto que hay que tener siempre en cuenta: el error.

Errores de medición - midiendo siempre mal y bancándose

Caso 1: Un hombre al que gusta del buen (y mucho) comer va a pesarse todos los días a una balanza digital y en una de esas oportunidades pesa 126,4 Kg. Entonces cruza la calle y lo hace en otra balanza, un poco más vieja pero mejor, ya que pesa solamente 122 Kg!!

Caso 2: Una persona mide la altura de una heladera y la altura del ascensor con uno de esos metros que andan por ahí. Pretende mudarse y encuentra que la heladera cabe, por un pelito: el ascensor tiene 1,93 m y la heladera 1/2 centímetro menos. Al otro día llega una nota del consorcio exigiéndole la plata del arreglo del ascensor, cuya puerta está destrozada por intentar meter una heladera. ¿Qué pasó?

Estos dos casos son sumamente diferentes: el caso 1 es un típico caso de balanza que mide cualquier cosa. ¿Cuál será el peso verdadero de nuestro amigo? La balanza digital tiene pinta, y un numerito más (126,4 Kg), pero eso no garantiza nada. Lo que corresponde es tomar un peso conocido y exacto, por ejemplo una buena pesa de 100 Kg y pesarla en ambas balanzas. No sería nada sorprendente que las dos estuvieran mal. Este tipo de error se llama **"error sistemático instrumental"**. Este tipo de error sistemático no es el único, también puede haber error sistemático de procedimiento, si, por ejemplo, siempre se cae solvente, o se evapora líquido, o se pierde gas durante un experimento.

El caso 2, en cambio, es más sutil. El tipo midió la heladera y el ascensor *con el mismo metro*, así que no se trata de un metro que mide mal. Tal vez mida mal, pero no importaría si mide siempre igual de mal. El problema es que ninguna cosa mide **siempre** igual de mal. Si es uno de esos metros para coser, se estiran más o menos según cuanta fuerza le ponés, los de madera o metal son mejores, pero aún con estos es difícil medir medio centímetro en algo de dos metros de largo. Los dedos no ponen siempre el metro bien cerca del borde del ascensor, el metro está inclinado, hay distancia entre el metro y la puerta de la heladera, el maldito metro se escapa del lugar!!!! Este tipo de error se llama **"error aleatorio"**.

Todo se mide siempre con error, lo único que se puede hacer es achicar un poco el error, y a veces ni eso...En el primer trabajo práctico seguiremos discutiendo este tema.

3 – El Cuaderno de laboratorio

Se lo utiliza para guardar registro de todo el trabajo realizado y de los resultados obtenidos a lo largo de un experimento. Al decir cuaderno se quiere significar un conjunto de hojas (lisas, rayadas o cuadriculadas, las más convenientes de acuerdo con el tipo de tareas a realizar) pegadas por su lomo y con una cubierta que lo proteja; no emplees hojas sueltas ya que las mismas pueden desordenarse, perderse, etc., en cuyo caso habrás desperdiciado tiempo y reactivos pues deberás realizar tu trabajo nuevamente.

El registro realizado debe servir no sólo para la elaboración del informe, sino que también debe contener información suficiente como para que cualquier persona repita el trabajo (y arribe a los mismos resultados que uno!!!): es por ello que es necesario que tus anotaciones sean claras y que registres en el cuaderno cualquier cambio en el procedimiento (también llamado protocolo).

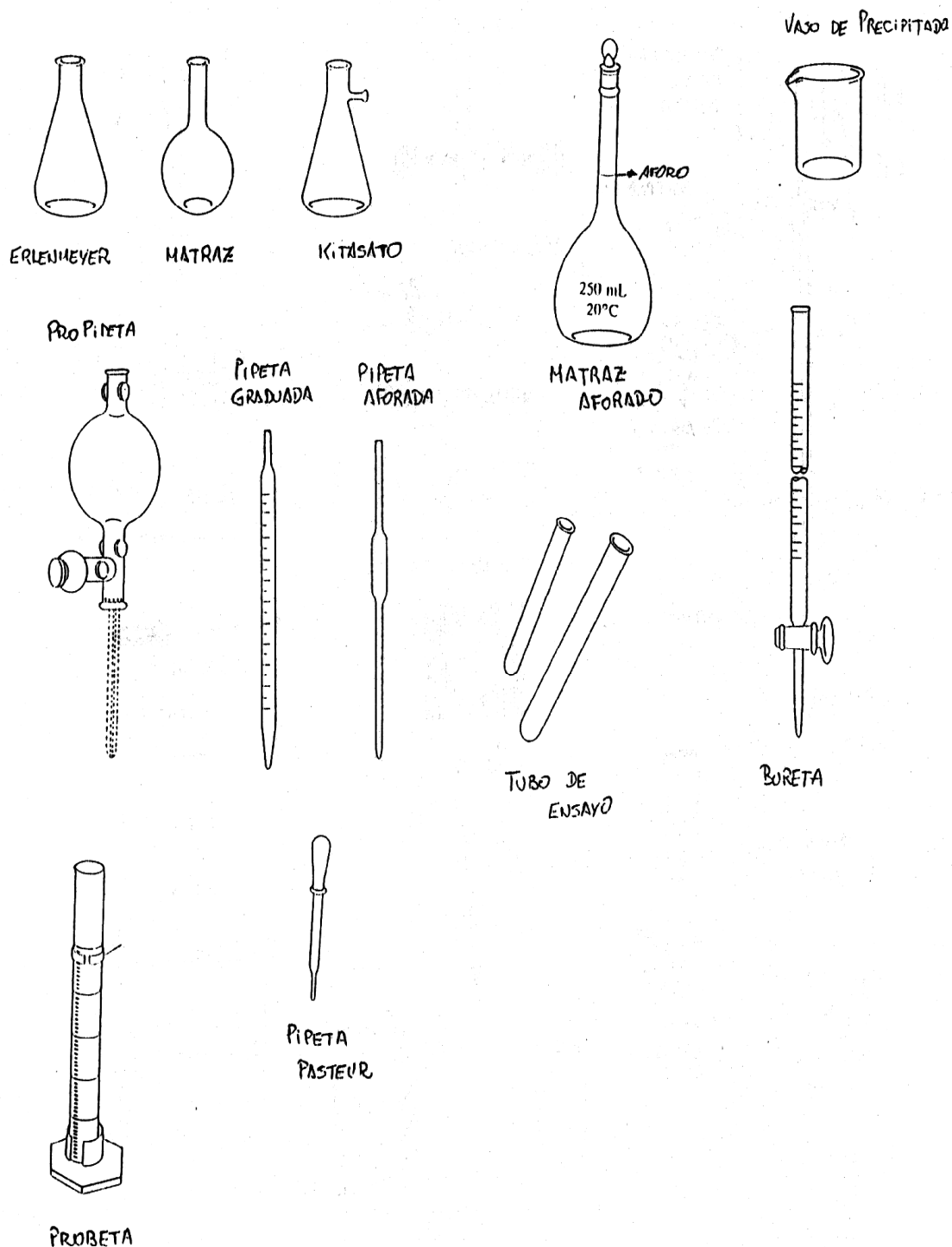
El cuaderno de laboratorio cumple varias funciones:

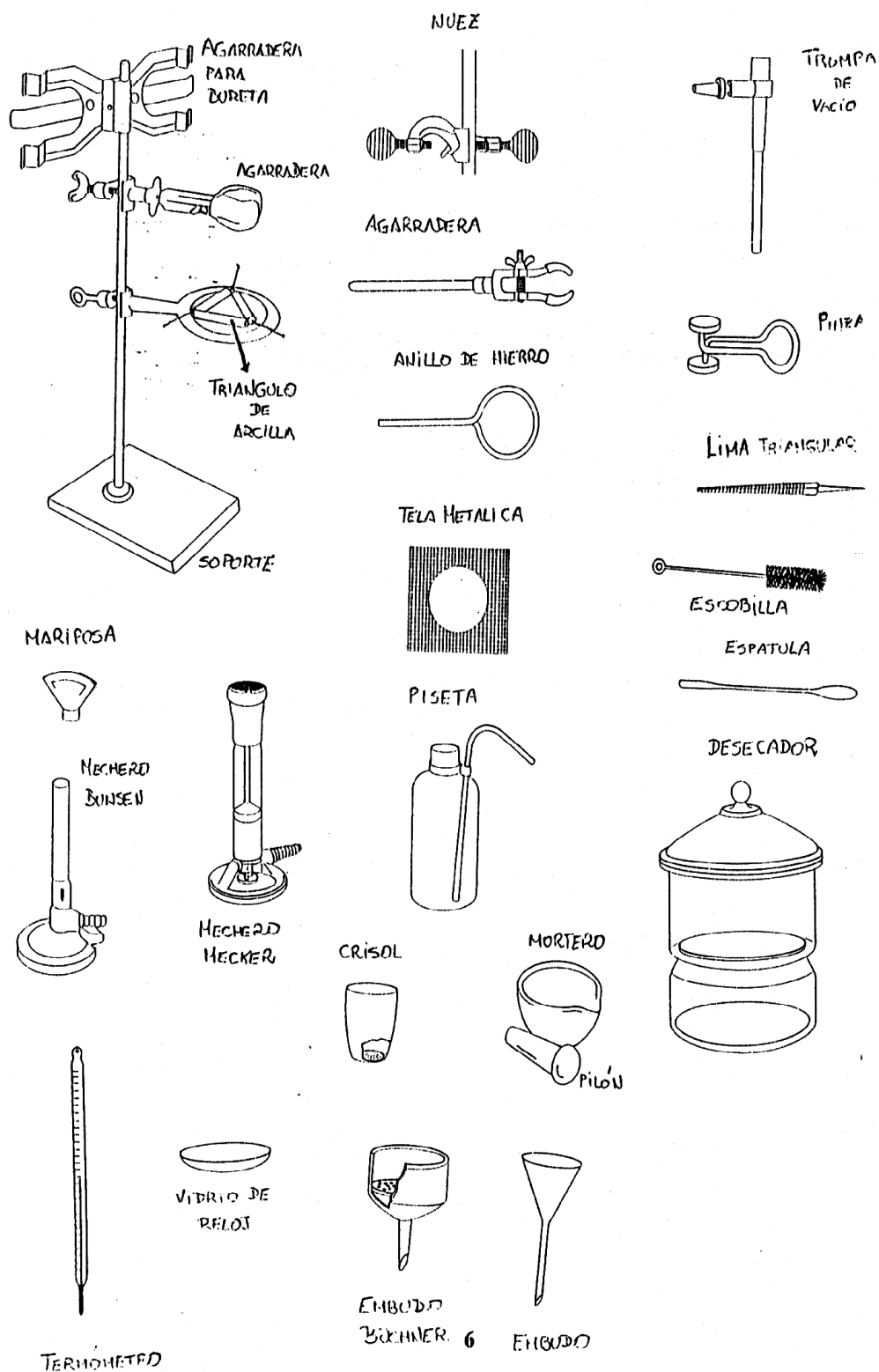
1. **Guarda memoria del procedimiento:** es de mucha utilidad realizar previamente un esquema del trabajo que vas a desarrollar. La preparación previa del esquema te facilitará la comprensión del experimento a realizar, y la tarea en el laboratorio. De esta forma no sólo vas a saber lo que haces cuando lleves a cabo los ensayos sino que ahorrarás tiempo de trabajo inútil en el laboratorio. Durante el desarrollo del experimento anotá todo lo que hagas y observes: los materiales que utilizás, las condiciones en las que realizás el experimento (presión, temperatura, pH, etc.), las dificultades que encontraste en el desarrollo, las medidas que adoptaste para resolverlas, etc. No confíes a tu memoria la retención de un dato u observación, ni los escribas en hojas sueltas. Es muy fácil cometer errores, y de éstos se sacan muchas veces conclusiones positivas. Por eso, anotá siempre lo que ocurra y **no** lo que sabés que “debería” ocurrir. Si lo que observás, y los datos que obtenés no coinciden con lo previsto, buscá una explicación, pero no falsees nunca ni tus conclusiones ni tus datos.
2. **Mantiene el registro de los datos experimentales:** es conveniente ordenar los datos que necesites registrar en forma de tabla, que también prepararás con anticipación, e incluir en ella una breve descripción de los mismos. No utilices lápiz.
3. **Sirve como un primer borrador para los cálculos a realizar:** nuevamente, sé claro, ordenado y explícito como para que los cálculos preliminares te sean de utilidad en la elaboración del informe una vez que te hayas retirado del laboratorio. Explicá con detalle en el cuaderno los cálculos que realices para determinar los resultados finales. Conservá siempre el registro de los datos originales.

Un cuaderno de laboratorio realizado responsablemente es un excelente prólogo para un buen informe.

4 - Las herramientas del químico

Las siguientes figuras muestran el material de laboratorio de uso más frecuente. Es conveniente que puedas reconocerlos antes de empezar a trabajar. Si no podés reconocerlos consultá con los docentes.





Bibliografía

- Kolthoff y otros, "Química Analítica Cuantitativa".
- Vogel, "Química Analítica Cuantitativa".

4.1. El Mechero

El mechero es la fuente de calor más común en el laboratorio de química general, por lo que es importante saber cómo funciona y cómo pueden ajustarse el aire y el gas a fin de obtener temperaturas apropiadas.

Existen varios tipos de mechero (Tirrel, Bunsen, Meker), pero el fundamento de todos es la combustión de una mezcla de gases, ya que poseen un orificio en la base por el cual ingresa el aire para formar la mezcla con el gas combustible (en general se utiliza gas natural, que es, en su mayor proporción, gas metano). Si el abastecimiento de gas es constante, la temperatura de la llama depende de la cantidad de aire premezclado con el gas metano antes de la combustión. Cuando la válvula de entrada de aire de la parte inferior del mechero está cerrada, el proceso de combustión es incompleto (combustión incompleta significa que no todo el metano gaseoso se convierte en CO_2), queda algo de carbono sin consumir (humo, hollín, etc.), y la llama tiene un color amarillo por las partículas incandescentes de carbono presentes. Cuando la válvula de entrada de aire está abierta por completo, el metano gaseoso se transforma en gran medida en CO_2 y H_2O , productos que a la temperatura de la llama son gaseosos. En este proceso se libera más calor, por lo que la temperatura de la llama aumenta, y el color cambia de amarillo a azul.

En una llama de este tipo se pueden observar tres zonas con distintas características (Figura 1A): Zona interna (i), formada por los gases que todavía no arden; es la zona fría, con temperaturas bajas. Zona media (m), en esta zona la combustión es incompleta. Zona externa (e), es la de máxima temperatura por la total combustión de los gases.

Entonces, en operaciones que requieran gran poder calorífico (calcinación, ablandamiento de vidrio, etc.), la entrada del aire deberá ser grande, para que la combustión sea total (llama azulada). Cuando sea necesario calentar suavemente, habrá que usar una llama con poca o ninguna entrada de aire (llama amarilla).

La Figura 1B ilustra dos tipos de mechero (Tirrel y Bunsen). Compare el mechero del que usted dispone (seguramente será un Bunsen) con el de la figura. En el mechero Bunsen se distinguen las siguientes partes: un tubo para la entrada del gas (a), el cual se conecta a la cámara de mezclado con aire (b); en ella se consigue una correcta relación y mezcla de combustible-aire para que la combustión sea completa. Con el anillo (c) se puede regular el paso del aire según convenga. La cámara se prolonga por un tubo de 10 a 12 cm de longitud (d), de donde sale la llama. Cuando se quiera encender, en primer lugar cierre la cámara (b) moviendo el anillo. A continuación abra la llave del gas un momento antes de encender el mechero, así eliminará el aire que se encuentra en su interior, evitando que la llama golpee y arda en el orificio inferior de salida. Por último, regule la entrada de aire con el anillo hasta conseguir la llama deseada.

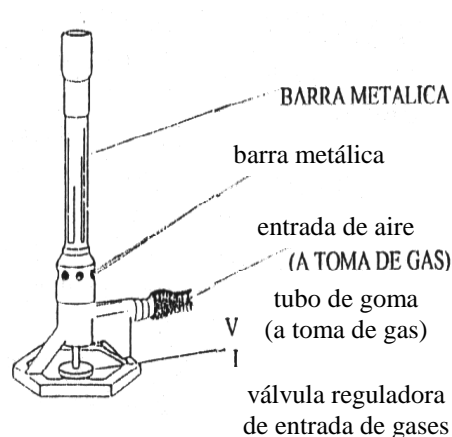
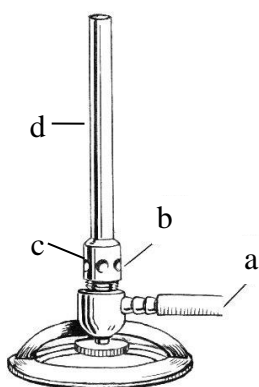
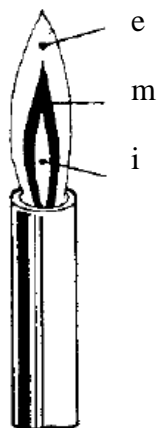


Figura 1: (A) zonas de la llama. (B) Mechero Bunsen (izquierda) y Tirrel (derecha)

5. Instrumentos de medición

5.1 La Balanza

La determinación de la masa de un objeto o sustancia es uno de los procedimientos más comunes en la química experimental. La masa es una medida de la cantidad de materia que tiene una muestra.

En general hay varios tipos de balanzas disponibles en un laboratorio (balanza mecánica, balanza electrónica (granataria), balanza analítica). Cada una difiere en su construcción, aspecto, precisión y forma de operarla.

Observe qué tipos de balanzas hay en el laboratorio y solicite a un docente instrucciones para su uso.

Tenga en cuenta las siguientes cuestiones generales:

1) Asegúrese siempre que la balanza indique 0,000 g (el número de dígitos dependerá de cada balanza) cuando no hay ningún objeto en su platillo. Ajuste la tara o la perilla de cero si es necesario.

2) Todas las balanzas, pero especialmente las eléctricas, se dañan con la humedad. Evite en lo posible poner líquidos en la vecindad de la balanza. Seque inmediatamente cualquier gota que vea cerca o sobre de la misma. Barra los sólidos que se caigan sobre el platillo con el pincel destinado a tal fin. Nunca sople los sólidos derramados porque podría inhalarlos accidentalmente.

3) Nunca pese un reactivo directamente sobre el platillo de la balanza. Idealmente los reactivos deben ser pesados en el recipiente en que serán usados, siempre y cuando este no supere la capacidad máxima de pesaje de la balanza. Nunca use papel para contener los reactivos a pesar: utilice un vidrio de reloj, un vaso de precipitados pequeño o una porción de papel aluminio.

4) Generalmente usted leerá en las guías de trabajos prácticos lo siguiente: “pese 0,5 g de sustancia (al miligramo)”. Esto no significa que deba pesarse exactamente 0,500 g. Usted podrá pesar, por ejemplo, entre 0,450 g y 0,550 g pero siempre debe anotar la cantidad pesada con una precisión de 1 mg, por ejemplo 0,485 g o 0,532 g. Sólo si se indica “pese **exactamente** 0,500 g de una sustancia” se deberá pesar esa cantidad (y no 0,475 g o 0,534 g). Si se le indica “pese aproximadamente 0,5 g” usted podrá utilizar cualquier balanza y no importarán las cifras decimales más alejadas de la coma.

5) Cuide de pesar los objetos siempre a temperatura ambiente, de lo contrario su pesada será errónea.

6) Las puertas de vidrio de la balanza analítica deben estar cerradas durante las operaciones de lectura, a fin de evitar oscilaciones producidas por las corrientes de aire.

Nota: Mantenga siempre la limpieza en el cuarto de balanzas. No deje frascos de reactivos destapados ni espátulas sucias apoyadas sobre las mesadas.

5.2 Material de Vidrio

Para el material de laboratorio se utilizan distintos tipos de vidrio. El material más resistente se construye con un vidrio de borosilicato (contiene sílice y bórax) y se lo denomina habitualmente vidrio Pyrex (Corning Glass) o Kimax (Kimble Glass). Este tipo de vidrio se emplea por ejemplo en la fabricación de matraces Erlenmeyer y vasos de precipitados debido a su resistencia a los cambios bruscos de temperatura y a los golpes.

El vidrio utilizado en las conexiones es generalmente “vidrio blando”. Su composición química es básicamente sílice. Este vidrio se dobla fácilmente cuando se calienta en la llama de un mechero.

5.2.1 Uso del material volumétrico

La mayoría de los elementos de vidrio traen una marca de fábrica indicando el volumen que contienen cuando se los llena hasta dicha marca. La precisión de ésta marca difiere mucho de un material volumétrico a otro. Por ejemplo un vaso de precipitados o un Erlenmeyer tienen graduación poco precisa, que sirve como una guía aproximada del volumen que contienen. Sin embargo una probeta, una pipeta o una bureta tienen una graduación mucho más precisa. Tenga en cuenta esto cuando quiera medir un volumen.

5.2.1.1 La Probeta

El elemento más común para medir un volumen es la probeta. Si bien no permite una gran precisión en la medida, a veces alcanza conocer el volumen con esa aproximación. La Figura 2 compara la diferencia de graduación que hay entre una probeta de 10 mL y una de 100 mL. Indique la mínima cantidad de líquido que puede medir con cada una de ellas.

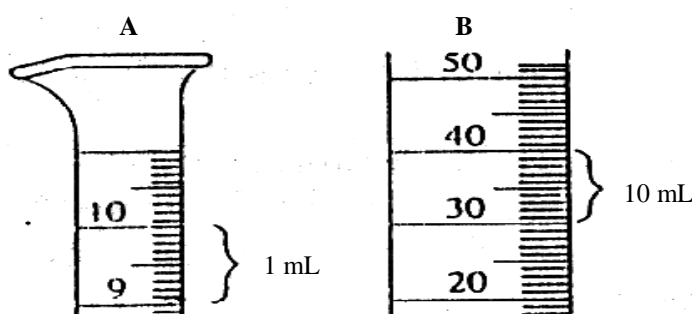


Figura 2. Graduación de una probeta de 10 mL (A) y de 100 mL (B)

Cuando se introduce un líquido en un recipiente de vidrio angosto, la superficie del líquido se torna curva. A esta curvatura se la llama menisco. Cuando lea un volumen procure tener sus ojos en la línea del menisco como indica la Figura 3, a fin de evitar errores de paralaje. Realice todas las medidas leyendo la posición de la parte inferior del menisco

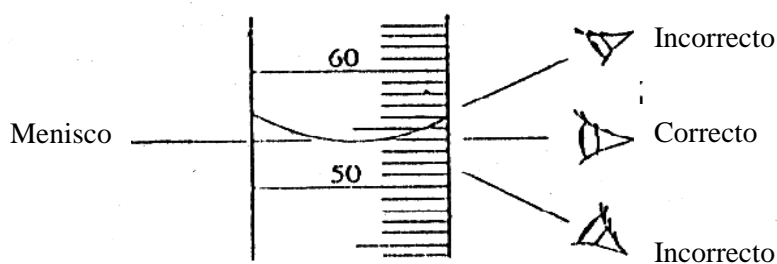


Figura 3. Diferentes posiciones de lectura de volumen con menisco

5.2.1.2 Las Pipetas

Cuando es necesario medir volúmenes de líquido con mayor precisión que la que permite una probeta se utiliza una pipeta. Hay dos tipos de pipetas que se usan habitualmente en un laboratorio de química general: la pipeta graduada y la pipeta aforada (Figura 4). La pipeta graduada permite medir distintos volúmenes de líquido dentro de los límites de su graduación. La pipeta aforada permite medir un volumen fijo (el comprendido entre sus aforos) pero tienen la ventaja de ser más precisas que las pipetas graduadas.

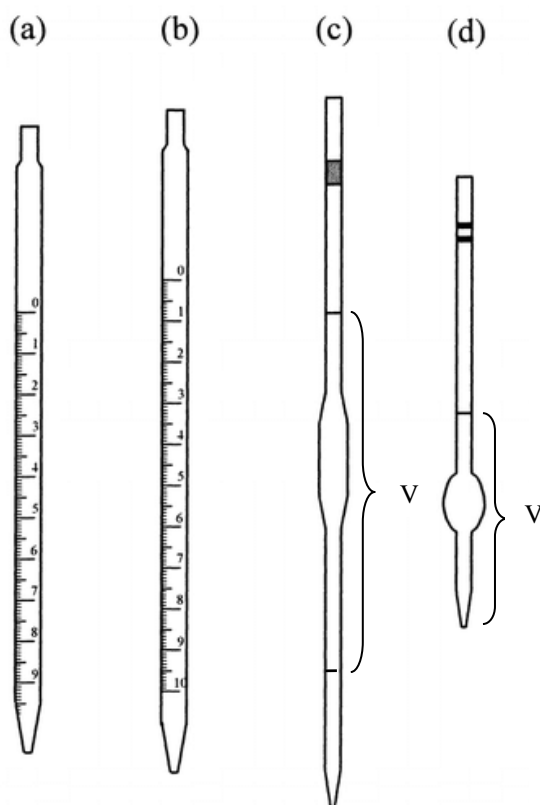


Figura 4: Algunas pipetas comunes. (a) graduada (serológica: las marcas de graduación continúan hasta el final de la pipeta, la última gota debe caer para totalizar el volumen requerido); (b) graduada (de Mohr: NO debe vaciarse hasta la última gota); (c) aforada (doble aforo) y (d) aforada (simple aforo) de volumen fijo V.

Las pipetas se usan siempre con una propipeta o pera de goma para succionar o descargar líquido: **NUNCA PIPETEE CON LA BOCA.**

Recomendaciones para el uso de pipetas:

1) La pipeta debe estar limpia antes de ser usada. Lávela con agua y detergente diluido si es necesario, enjuagándola luego con agua destilada. Observe que el agua deslice por el interior de la pipeta sin quedar adherida a las paredes.

2) Antes de usar una pipeta enjuague la misma con pequeñas porciones de la solución a medir y descarte estas porciones.

3) Mientras succiona el líquido a medir mantenga el extremo de la pipeta sumergido en el mismo para evitar que entren burbujas de aire que ocasionarían un error en la medición del volumen.

4) En las pipetas graduadas, tenga en cuenta que si esta es serológica, la última gota contenida en ella deberá ser expulsada utilizando la propipeta o pera de goma en forma suave (no es necesario que la pipeta quede seca ya que el volumen de líquido que queda en su interior no cuenta en el volumen que se desee dispensar con la pipeta).

5) En el caso de las pipetas aforadas, compruebe **siempre** si la pipeta que va a utilizar es de simple o de doble aforo. En las pipetas de doble aforo o enrase, el volumen especificado en la pipeta es el vertido cuando se desaloja el líquido contenido entre ambas marcas. Por lo tanto NO debe expulsar el líquido hasta la última gota. Si la pipeta aforada es de simple aforo deberá expulsar el líquido hasta la última gota.

6) Para asegurar la transferencia completa del volumen indicado, el pico de la pipeta debe apoyar en ángulo de 45° en la pared del recipiente al que se quiere trasvasar.

7) **¡No meta nunca la pipeta directamente en los frascos de reactivos!** Evitará de esta manera la contaminación o dilución de todo el producto. Para tomar un volumen determinado de un reactivo con una pipeta, trasvase a otro recipiente (por ejemplo un vaso de precipitados limpio y seco) un volumen de líquido algo superior a la cantidad que se desea pipetear. Una vez tomada la cantidad necesaria de este recipiente, el exceso se desecha en los recipientes destinados a tal fin.

5.2.1.3 La Bureta

Cuando se desea medir volúmenes sucesivos de líquido con bastante precisión, como por ejemplo en el caso de las titulaciones, se usa una bureta.

La bureta permite trabajar con una precisión de 0,02 mL en general. Al igual que la pipeta, la bureta debe limpiarse muy bien antes de ser usada. Para limpiarla proceda igual que con la pipeta pero usando una escobilla larga que le permitirá llegar hasta el fondo de la misma. No mueva la escobilla bruscamente para evitar roturas.

Cuando lea el volumen del líquido en una bureta (al igual que en los otros materiales graduados) procure tener sus ojos al mismo nivel que la superficie del líquido, para evitar errores de paralaje. Procure a su vez identificar la mínima división de la bureta para evitar informar un volumen dispensado erróneo.

5.2.1.4 El Matraz

Cuando es necesario preparar soluciones de concentración conocida se utiliza un matraz aforado. Si la solución se va a preparar a partir de un sólido, éste se pesa y se

disuelve primero en una cantidad de solvente menor que la capacidad del matraz; una vez realizada la disolución, ésta se trasvasa, mediante un embudo, al matraz. El recipiente que contenía el sólido se lava varias veces con pequeñas porciones del solvente, hasta asegurarse que todo el soluto ha sido transferido al matraz, y finalmente se diluye hasta la marca del aforo. Después de ajustar la solución a su volumen final se coloca el tapón, y manteniendo este firmemente en su lugar se invierte el matraz varias veces, a fin de asegurar una perfecta homogeneización.

5.2.2 Transferencia de líquidos

Para evitar salpicaduras al verter un líquido de un recipiente a otro, se apoya una varilla de vidrio sobre el borde del recipiente que contiene el líquido (Figura 5A) de modo que el líquido fluya por la varilla, dirigiéndolo hacia el interior del segundo recipiente. Si el recipiente tiene una abertura pequeña debe utilizarse un embudo limpio en el que caiga el líquido procedente de la varilla (Figura 5B).

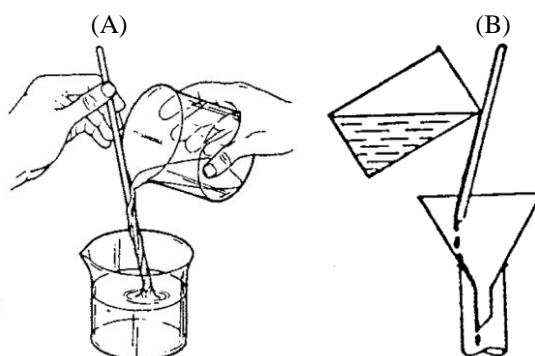


Figura 5 Formas correctas de manejo de materiales de laboratorio para la transferencia de líquidos

6. Error asociado con una medida

Asociados a toda medida experimental existen un error sistemático instrumental y un error aleatorio. Para avanzar en el tratamiento de los datos tomados durante una medida vamos a familiarizarnos con una serie de términos que se utilizan habitualmente en el tratamiento estadístico del error.

6.1 Cifras significativas

El número de cifras significativas es el número mínimo de dígitos que se necesitan para expresar científicamente un valor sin que se pierda exactitud. El número 153,8 tiene cuatro cifras significativas dado que puede escribirse en la forma $1,538 \times 10^2$, y las cuatro cifras se requieren para expresar totalmente el valor. Si se escribiera $1,5380 \times 10^2$, esto significaría que se conoce el valor del dígito situado después del 8, lo

cual no es el caso para el número 153,8. Por lo tanto, el número $1,5380 \times 10^2$ tiene cinco cifras significativas.

El número $2,603 \times 10^{-6}$ tiene cuatro cifras significativas, puesto que los cuatro dígitos son necesarios. El mismo número podría escribirse 0,000002603 y también tendría solamente cuatro cifras significativas. Los ceros a la izquierda del 2 simplemente ocupan posiciones decimales, no son cifras significativas.

Los ceros son significativos cuando se localizan:

- (a) en medio de un número o
- (b) al final de un número y a la derecha del punto decimal.

La última cifra significativa en una cantidad medida tiene siempre una incertidumbre asociada. Por ejemplo, si pesó en una balanza analítica 1,3112 g el dígito 2 es significativo pues el error de la medida es 0,0001 g.

6.2 Precisión

La precisión es una medida de la reproducibilidad de los resultados; es decir, la concordancia entre los valores numéricos de dos o más medidas que se han realizado exactamente de la misma forma.

Habitualmente se utilizan tres términos para describir la precisión de un conjunto de datos de replicados: la *desviación estándar*, la *varianza* y el *coeficiente de variación*.

6.3 Exactitud

La exactitud describe si el resultado experimental es el correcto. Se refiere a qué tan cercano del valor “real” se encuentra un valor medido.

La exactitud se expresa en términos de errores absolutos y relativos. El error absoluto es una expresión del margen de incerteza asociada a una medición. El **error absoluto** E_a de la media (o promedio) \bar{x} del análisis de un pequeño conjunto de replicados se expresa mediante la relación

$$E_a = \bar{x} - x_t$$

Donde x_t es el valor aceptado (como verdadero) de la cantidad medida. El **error relativo** es una expresión que compara la magnitud de la incertidumbre con la magnitud de la medición que le corresponde

$$Error_{relativo} = \frac{\bar{x} - x_t}{x_t}$$

Con frecuencia, es útil expresar la exactitud en términos de **error relativo porcentual**, donde

$$Error_{relativoporcentual} = \frac{\bar{x} - x_t}{x_t} \cdot 100\%$$

6.4 Tipos de errores

Nosotros nos encontramos con dos tipos de errores, *errores aleatorios o indeterminados* (E_r) y *errores sistemáticos o determinados* (E_s). El error en la medida de un conjunto de replicados es la suma de estos dos tipos de errores:

$$E_a = E_r + E_s$$

6.4.1 Errores aleatorios

Siempre que en una misma muestra se repiten las medidas analíticas, se obtiene una dispersión de los datos debido a la presencia de errores aleatorios o indeterminados; dicho de otra forma, la presencia de errores aleatorios se refleja en la imprecisión de los datos; es decir, el error aleatorio afecta principalmente a la precisión (reproducibilidad) de un resultado.

Los estadísticos normalmente utilizan μ para representar la media de una colección infinita de datos y \bar{x} para la media de un conjunto pequeño de replicados. El error aleatorio E_r de la media para un conjunto pequeño viene dado por:

$$E_r = \bar{x} - \mu$$

La media para un conjunto finito de datos se acerca rápidamente a la media verdadera cuando el número de medidas N aumenta por encima de 20 o 30.

La naturaleza aleatoria de los errores indeterminados hace posible tratarlos por métodos estadísticos.

6.4.2 Errores sistemáticos. Sesgo

Los errores sistemáticos tienen un valor definido, tienen una causa asignable y son del mismo signo y magnitud para todos aquellos replicados que se analizan de la misma forma. Un error sistemático se puede detectar y corregir. Los errores sistemáticos llevan a un *sesgo* de la técnica de medida, es decir, afectan de manera primordial la exactitud (cercanía al valor “real”). Los errores sistemáticos pueden ser: *instrumentales, personales y del método*.

En síntesis, los errores aleatorios (indeterminados) afectan a la precisión (reproducibilidad) de un resultado, mientras que los errores sistemáticos (determinados) afectan a la exactitud (proximidad al valor “verdadero”). Como ejemplo podemos ver el resultado de 4 personas al tiro al blanco en la Figura 6.

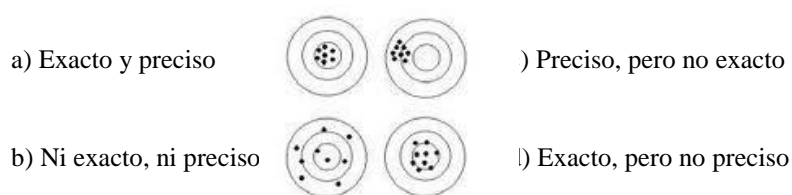


Figura 6. Resultado del tiro al blanco para cuatro personas distintas [(a) a (d)] ejemplificando los conceptos de precisión y exactitud.

6.5 Tratamiento estadístico de los errores aleatorios

El tratamiento estadístico de los errores se aplica a los errores aleatorios; se supone que cualquier error sistemático fue detectado y corregido antes. Muchos factores contribuyen al error aleatorio, pero ninguno puede identificarse o medirse con certeza ya que individualmente son tan pequeños que no pueden detectarse. Sin embargo, el efecto acumulativo de cada uno ocasiona que los datos de una serie de mediciones repetidas fluctúen al azar alrededor de un valor medio. Entonces, si se hace un número suficientemente grande de mediciones se podría esperar una distribución para estos datos. Empíricamente se ha encontrado que la distribución de los datos repetidos en la mayoría de los análisis cuantitativos se asemeja al perfil de una campana, siempre y cuando las fluctuaciones sean aleatorias. A esta gráfica se le conoce como curva de Gauss (gaussiana) o curva normal de error, volveremos más adelante sobre el tema.

Estos datos aleatoriamente distribuidos se analizan convenientemente mediante técnicas estadísticas. En el tratamiento estadístico de datos se asume que el grupo de resultados experimentales obtenidos en el laboratorio es una fracción diminuta del número infinito de resultados que podrían obtenerse, en principio, si se dispusiera de un tiempo infinito y de una cantidad de muestra infinita. A este grupo de datos se lo llama *muestra* y se la considera como un subconjunto de una *población* infinita. Las leyes estadísticas sólo se pueden aplicar estrictamente a poblaciones; cuando estas leyes se aplican a una muestra de datos de laboratorio, se tiene que asumir que la muestra es verdaderamente representativa de la población.

6.5.1 Media de la población (μ)

La *media de la población* o *media límite*, de un conjunto de replicados se define mediante la ecuación

$$\mu = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=0}^N x_i}{N}$$

donde x_i representa el valor de la i -ésima medida. En ausencia de sesgo, μ es el valor verdadero de la cantidad medida.

6.5.2 Desviación estándar (σ) y varianza (σ^2) de la población

La desviación estándar de una población y la varianza de la población proporcionan medidas estadísticamente significativas de la precisión de los datos de una población. La desviación estándar de la población viene dada por la ecuación

$$\sigma = \sqrt{\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=0}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

Obsérvese que la desviación estándar de la población es la raíz cuadrática media de las desviaciones individuales respecto de la media, para la población.

La varianza es simplemente el cuadrado de la desviación estándar (σ^2).

6.5.3 Media de la muestra (\bar{x})

La media de la muestra es la media o promedio de un conjunto finito de datos. Como N , en este caso, es un número finito, \bar{x} difiere, con frecuencia, de la media de la población μ , y como consecuencia, difiere del verdadero valor de la cantidad medida.

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

6.5.4 Desviación estándar (s) y varianza (s^2) de la muestra

La desviación estándar (s) para una muestra de datos de tamaño limitado viene dada por la ecuación

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

El significado de s es que cuanto más pequeña es la desviación estándar, tanto más agrupados están los datos alrededor de la media. Una técnica experimental que produce una desviación estándar pequeña es más confiable (precisa) que otra que produce una desviación estándar grande, siempre que ambas tengan la misma exactitud.

Como se indicó antes, para un conjunto infinito de datos, la media se representa por μ (media de la población), y la desviación estándar por σ (desviación estándar de la población). Nunca pueden medirse μ y σ ; sin embargo, los valores de \bar{x} y s tienden a μ y σ conforme el número de mediciones aumenta. La media y la desviación estándar para un conjunto de datos son parámetros estadísticos de gran importancia en todas las ciencias. La media es importante porque, generalmente, proporciona la mejor estimación de la variable de interés.

Cuando en una población el único error es el aleatorio las medidas se distribuyen simétricamente a ambos lados de la media formando una curva gaussiana. El valor de la desviación estándar indica que el 68,3% de las medidas caerán entre $\bar{x} + \sigma$ y $\bar{x} - \sigma$ (Figura 7). Si consideramos 2σ , abarcaremos el 95,7% de las muestras, y con 3σ el 99,7%.

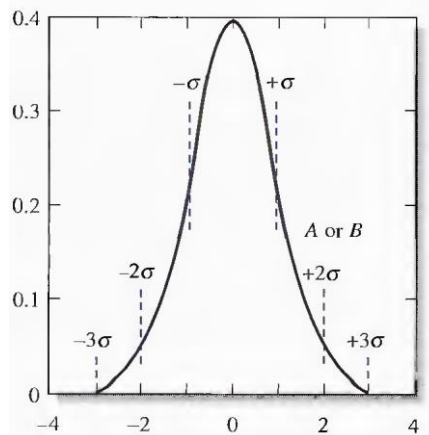


Figura 7. Curva de distribución gaussiana. La abscisa representa la desviación de la medida en unidades de σ respecto al valor medio, en este caso 0. La ordenada representa la frecuencia relativa con la que se produce una medida.

En el presente Trabajo Práctico como primera aproximación utilizaremos la desviación estándar de una muestra de manera tal de ir gradualmente familiarizándonos con el manejo del error.

6.6 Error de datos obtenidos a través de cálculos

Cuando uno mide algo complicado, suele hacer varias medidas independientes y después combinarlas. Cada medida independiente se ha realizado con un instrumento que se ha calibrado y es capaz de informar un resultado con una cierta desviación estándar que es considerada como su error absoluto. Así que al sumar, restar, dividir, todos estos números, obtendremos un número final que arrastra todos estos errores.

Imaginemos que tenemos una balanza que mide hasta 100g, y tenemos que medir 150 g de una sal. La única forma será medir en dos porciones: podemos medir primero 80 g y después otros 70 g (o cualquier otra combinación que no pase de 100 g en cada medida). Pero la balanza tiene su error, por ejemplo 0,1 g, eso significa que la primera porción pesa entre 79,9 g y 80,1 g mientras que la segunda porción pesa entre 69,9 g y 70,1 g. La cantidad total de polvo que obtendremos puede ser desde 79,9 g + 69,9 g = 149,8 g hasta 80,1 g + 70,1 g = 150,2 g. Es decir que habremos pesado $150,0 \pm 0,2$ g, es decir, **el error absoluto se sumó.**

Con el mismo razonamiento, si peso $90,0 \pm 0,1$ gramos, los pongo en un frasco, y después saco $50,0 \pm 0,1$ gramos, también pesados, me quedarán en el frasco $40,0 \pm 0,2$ gramos.

Regla número 1:

Si se suman o se restan dos o más cantidades medidas independientemente, el error absoluto del resultado final puede considerarse como la suma de los errores absolutos de cada medición individual.

En el caso de multiplicación de cantidades, lo que se debe sumar son los **errores relativos** de las cantidades independientes, y el resultado será el error relativo de la magnitud total calculada. Cómo pasar de errores absolutos a relativos y viceversa es fácil, esto no supone mayores problemas.

Cuando se trata de divisiones (por ejemplo, densidad = masa/volumen) se puede usar la misma forma que para las multiplicaciones y sumar los errores relativos de las medidas independientes.

Regla número 2:

Si se multiplican o dividen dos o más cantidades medidas independientemente, el error relativo del resultado final puede considerarse como la suma de los errores relativos de cada medición individual.

En el caso general, se puede sumar, restar, dividir, sacar logaritmos, raíces, exponenciales, tangentes hiperbólicas, etc. En este caso se puede usar la ecuación completa de **propagación de errores**, que es la siguiente:

Regla general (incluye a las 2 anteriores):

Si se obtiene un resultado Y a partir de una función de 2 o más medidas independientes X_1, X_2, \dots, X_n que tienen errores absolutos $\Delta X_1, \Delta X_2, \dots, \Delta X_n$, el error absoluto del resultado final, ΔY , será:

$$\Delta Y = \left| \frac{\partial Y}{\partial X_1} \right| \Delta X_1 + \left| \frac{\partial Y}{\partial X_2} \right| \Delta X_2 + \dots + \left| \frac{\partial Y}{\partial X_n} \right| \Delta X_n$$

Notar que en todos los casos de propagación se habla de medidas independientes. Esto significa que cada una fue realizada en forma individual, con el mismo o con distintos instrumentos, pero que no fue influenciada por la anterior, ni fue obtenida a partir de otra medición que ya fue incluida en el cálculo de error. En el caso de cálculos complejos conviene siempre expresar todo el cálculo en forma de una ecuación grande y utilizar la fórmula general para la propagación de errores.