

PRÁCTICAS

Con el propósito de orientar con vista a una formación profesional futura en el análisis químico cuantitativo y en el trabajo de investigación en los laboratorios tanto de Química como de Física, doy a continuación una visión de la teoría de medidas.

TEORÍA DE MEDIDASINTRODUCCIÓN.

Quando se trata de determinar el valor de una magnitud, el número que se obtiene como resultado de las medidas, no es el valor exacto de la magnitud, sino que estará afectado de un cierto error, debido a multitud de factores, instrumentos, agentes físicos como la temperatura, presión atmosférica, etc..

Las **causas** de errores las podemos considerar agrupadas en dos clases: **sistemáticas y accidentales**.

► Una **causa** es **sistemática** cuando siempre influye de igual forma en el valor del resultado de las medidas. Pueden ser debidas a una mal ajuste del aparato (en el caso del cero del aparato, todas las medidas serían demasiado altas o demasiado bajas); otro ejemplo de causas sistemáticas es la diferencia entre la masa real de una pesa y la que indica, las debidas a hábitos inadecuados de medida en el observador, tales como el error de paralaje, etc..

En general el **error instrumental** es del orden de la última cifra que puede ser apreciada con claridad por el observador en cualquier aparato.

Por ejemplo, si medimos con una regla que aprecia centímetros una longitud cualquiera, por ejemplo 2,32 m, se considera como **error instrumental**, y por tanto **sistemático**, una unidad del orden de la última cifra que podemos apreciar, es decir, $\pm 0,01$ m que equivale a ± 1 cm; y la expresión de la medida se escribe así: $l = 2,32 \pm 0,01$ m.

► **Causas accidentales** son las que proceden de pequeñas influencias completamente fortuitas y aleatorias y tienen, por tanto, un valor absoluto y un signo completamente casual. Cuando se mide una magnitud y en esa medida hay gran cantidad de perturbaciones casuales m , de la misma cuantía a , los resultados de las medidas si son numerosas se distribuyen simétricamente respecto a un valor central que es su **valor medio**.

Si medimos una corriente pequeña, nunca obtendremos el mismo valor al hacer una serie de medidas, sino que saldrán valores distribuidos simétricamente respecto a un valor central que será su valor medio.

TEORÍA DE MEDIDAS.

Dado que el valor de las magnitudes físicas se obtiene siempre a través de su medida – bien directa de la magnitud, o bien indirecta por intermedio de la medida de otras magnitudes ligadas con la medida problema por una fórmula física – debe admitirse como postulado físico el hecho de que resulta imposible llegar a conocer el valor exacto de cualquier magnitud, ya que los medios experimentales de comparación, con el patrón correspondiente en las medidas directas, vienen siempre afectadas de imprecisiones. Si

PRÁCTICAS

la causa de estas imprecisiones, que genericamente denominamos como error de medida, es sistemático, forzosamente el resultado de la medida no es el valor real, daremos una cota o límite de error que será la garantía que el hombre y la mujer de ciencia da a sus resultados y que significa que el valor físico de esa magnitud está comprendido con toda certeza entre los límites del resultado representativo de la medida \pm la cota de error, que es el error instrumental del aparato utilizado. Así pues el resultado de cualquier medida no debe ser nunca un simple valor x , sino que esté debe venir acompañado de su cota de error, denominada, **error absoluto instrumental, ϵ** , o **índice de la sensibilidad** del método de medida utilizado, o bien del **índice de precisión** de la medida denominado de ordinario **error relativo instrumental, ϵ_r** .

Entre ambos errores existe siempre la relación:

$\epsilon_r = |\epsilon| / x$, que puede aplicarse en todo momento para obtener uno de ellos conocido el otro. Hemos de recordar que el error absoluto instrumental tiene las mismas unidades que la magnitud medida, mientras que el error relativo carece de unidades y se suele expresar en tanto por ciento ($\epsilon_r (\%) = \epsilon_r \cdot 100$), pues precisamente se utiliza como **índice comparativo de la bondad** de los resultados de diferentes medidas (**cuanto menor es el $\epsilon_r (\%)$ de una medida mejor hecha está**).

EXPRESIÓN DE LAS MEDIDAS.

De ordinario, dado el significado de cota de garantía que tiene **el error absoluto instrumental**, éste **jamás debe tener más de dos cifras significativas**, admitiéndose, por convenio, que el error absoluto instrumental sólo puede darse con dos cifras significativas si la primera es un 1, o si siendo un 2 la segunda no llega a 5. En todos los otros casos debe darse su valor con una sola cifra significativa, forzando la primera en una unidad si la segunda hubiera ser cinco o mayor de cinco.

Además el valor x de la magnitud debe tener sólo las cifras necesarias para que su última cifra significativa sea del orden decimal de la última del error absoluto instrumental, llamada **cifra de acotamiento del valor**.

Como ejemplo damos en la siguiente tabla valores de diversas magnitudes. En la columna de la izquierda mal escritos y en la columna de la derecha escritos correctamente, para poner de manifiesto lo dicho:

Números incorrectos

3,418 \pm 0,123
6,3 \pm 0,085
46.288 \pm 1.533
428,351 \pm 0,27
0,01683 \pm 0,0058

Números correctos

3,42 \pm 0,12
6,30 \pm 0,09
46.300 \pm 1.600 o bien $4,63 \cdot 10^4 \pm 0,16 \cdot 10^4$
428,4 \pm 0,3
0,017 \pm 0,006 o bien $1,7 \cdot 10^{-2} \pm 0,6 \cdot 10^{-2}$

Como final diremos que toda medida hay que darla con su número correcto de cifras \pm su cota de error (con causas de error sistemáticas) seguida de la **unidad** magnitud (de su unidad) empleada en la medida.

- Determinación del error de medidas de magnitudes, cuando las causas de error son sistemáticas.

Vamos a distinguir los dos casos siguientes:

PRÁCTICAS

► **Error absoluto instrumental de cada medida.**- Este error coincide con la sensibilidad del aparato utilizado en la misma. Se entiende por tal el valor más pequeño de la magnitud en cuestión que puede ser medido con dicho aparato. Esta sensibilidad coincide con el valor de las divisiones de las escalas de los aparatos calibrados (reglas, termómetros, amperímetros, etc.). A veces la sensibilidad citada es el valor del patrón más pequeño utilizado en la medida (pesa más pequeña, reiter menor de una balanza de Mohr, etc.). En el caso de una regla que mide, por ejemplo, milímetros, suele tomarse como error absoluto instrumental de cada medida 1 mm.

► **Error instrumental de una magnitud medida indirectamente.**- Este caso se presenta cuando se desea determinar una magnitud que depende funcionalmente de otras, es decir, está magnitud está ligada a otras por una fórmula física. Vamos a distinguir los siguientes casos:

> **Suma y/o diferencias de diferentes medidas.**

Las cotas de error absoluto se suman. **Suma = $x + y \pm (\Delta x + \Delta y)$** de donde $\Delta x = \varepsilon_a(x)$ y $\Delta y = \varepsilon_a(y)$.

* Así, por ejemplo (**para una suma**), si al medir con una báscula digital dos muestras de una misma sustancia se obtiene $x = 2,35 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ e $y = 3,42 \pm 0,01 \text{ g}$, la masa de la muestra conjunta sería:

Suma = $x + y \pm (\Delta x + \Delta y) = 2,35 + 3,42 \pm (0,01 + 0,01) \text{ g} = 5,77 \pm 0,02 \text{ g}$.

* Otro ejemplo (**para una diferencia**), si con un cronómetro que aprecia hasta milésimas de segundo se ha determinado el tiempo que ha tardado una pelota en caer desde dos alturas distintas, obteniéndose $x = 3,425 \pm 0,001 \text{ s}$ e $y = 2,563 \pm 0,001 \text{ s}$.

La diferencia de tiempo entre los dos sucesos sería:

Diferencia = $x - y \pm (\Delta x + \Delta y)$ = $3,425 - 2,563 \pm (0,001 + 0,001) \text{ s} = 0,862 \pm 0,002 \text{ s}$.

> **Productos o cocientes.**

Se suelen utilizar cotas de error relativo. En estos casos, y de forma aproximada, podemos decir que el error relativo del valor de una magnitud M, obtenido indirectamente, es igual a la suma de los errores relativos de cada uno de los factores que intervienen en esa expresión matemática multiplicados por sus exponentes. Conocido este error relativo, podemos calcular la incertidumbre o cota de error de la medida indirecta, como se indica a continuación.

* Así, por ejemplo (**para un producto**), si al medir una baldosa con una regla graduada en milímetros se obtuvieron las siguientes medidas: $x = 40,3 \pm 0,1 \text{ cm}$ e $y = 29,8 \pm 0,1 \text{ cm}$, la superficie de la baldosa con su correspondiente incertidumbre se calcula de la siguiente forma:

$s = x \cdot y = 40,3 \cdot 29,8 = 1.200,94 \text{ cm}^2$, que podemos aproximar a 1.201 cm^2 .

Como $\varepsilon_r(s) = \varepsilon_r(x) + \varepsilon_r(y) \rightarrow \varepsilon_a(s) / s = \varepsilon_a(x) / x + \varepsilon_a(y) / y$ en forma de incrementos tendríamos

$\Delta s / s = \Delta x / x + \Delta y / y \rightarrow \Delta s = s (\Delta x / x + \Delta y / y) = 1.201 \cdot (0,1 / 40,3 + 0,1 / 29,8) = 6,96 \text{ cm}^2$.

Teniendo en cuenta el convenio de que la cuota de error no tenga más de dos cifras significativas, anteriormente expuesto, y el número de cifras significativas de los datos de partida, la superficie de la baldosa la expresamos como:

$s = 1.201 \pm 7 \text{ cm}^2$.

* Otro ejemplo (**para un cociente**), si queremos calcular la constante elástica de un

PRÁCTICAS

muelle de acero con su correspondiente incertidumbre que se alarga $x = 2,4 \pm 0,1$ cm al someterlo a una fuerza deformadora de $F = 49,0 \pm 0,1$ N, la constante elástica con su correspondiente incertidumbre se calcula de la siguiente forma:

A partir de la ley de Hooke despejamos k y obtenemos el siguiente valor de k ;

$F = k x \rightarrow k = F / x = 49,0 / 2,4 = 20,416$ N/cm, que se aproxima a 20,4 N/cm.

Como $\varepsilon_r(k) = \varepsilon_r(F) + \varepsilon_r(x) \rightarrow \varepsilon_a(k) / k = \varepsilon_a(F) / F + \varepsilon_a(x) / x$ en forma de incrementos tendríamos:

$\Delta k / k = \Delta F / F + \Delta x / x \rightarrow \Delta k = k (\Delta F / F + \Delta x / x) = 20,4 \cdot (0,1 / 49,0 + 0,1 / 2,4) = 0,89$ N/cm.

Teniendo en cuenta el convenio de que la cuota de error no tenga más de dos cifras significativas y el número de cifras significativas de los datos de partida, la constante del muelle la expresamos como: $k = 20,4 \pm 0,9$ N/cm.

NÚMERO DE MEDIDAS NECESARIAS.

Para saberlo debemos detectar en primer lugar las causas de error de que tipo son, pues el tratamiento de los datos y la expresión del resultado de una medida es completamente diferentes.

Si realizamos una medida nos cabe la duda de si este resultado es reproducible; si realizamos dos, cualquier diferencia entre ambos resultados no nos permite seleccionar entre ellos, por lo tanto se considera cómo **número mínimo de medidas tres**.

Realizadas estas tres medidas se calcula la **dispersión** entre ellas, **D** - diferencia entre los valores extremos - .

Ejemplo: $x_1, x_2, x_3 \Rightarrow D = x_1 - x_3$

Pueden presentarse dos casos:

1.º Que la dispersión D sea menor que el error absoluto instrumental ($D < \varepsilon$).

En este caso el valor de la magnitud será la **media aritmética** de las tres medidas:

$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3) / 3$, y el valor del error absoluto instrumental será igual al **error del instrumento**, por tanto, el valor de la medida será:

$\bar{x} \pm \varepsilon$ de donde \bar{x} es la media aritmética de las tres medidas y ε el error absoluto instrumental.

Nota: En algunas fórmulas escribo \bar{x} en vez de \bar{x} .

Sería impropio y absurdo realizar más medidas, puesto que todas ellas vienen afectadas del mismo error.

2.º Que la dispersión D sea mayor que el error absoluto instrumental ($D > \varepsilon$).

Primeramente hemos de ver el número de medidas que se han de realizar, para ello calculamos el tanto por ciento de dispersión por la siguiente fórmula:

$$T_{\%} = D / \bar{x} \cdot 100$$

PRÁCTICAS

Según el valor de $T\%$ se elige al número de medidas que hay que realizar de acuerdo con el esquema:

<u>$T\%$ de las tres primeras medidas</u>	<u>Nº total de medidas que deben realizarse</u>
$T\% < \text{del } 2 \%$	-----> Bastan las 3 medidas y se hace como el 1º caso.
$T\%$ entre 2% y 8%	-----> 6 medidas.
$T\%$ entre 8% y 15%	-----> 15 medidas.
$T\% > \text{del } 15 \%$	-----> Un mínimo de 50 medidas.

■ Si se trata de **3 medidas** se toma como valor de la magnitud la **media aritmética** de esas medidas y como **índice de dispersión** tendríamos el **error instrumental**, por tanto, el valor de la medida será: $\dot{x} \pm \varepsilon$.

■ Si se trata de **5 ó 6 medidas** se toma como valor de la magnitud la **media aritmética** de esas medidas y como **índice de dispersión** tendríamos dos casos:

> **Primer caso:** que el cociente $D/4$ sea menor que el error instrumental ($D/4 < \varepsilon$) se toma como **índice de dispersión el error instrumental del aparato.**

> **Segundo caso:** Que el cociente $D/4$ sea mayor o igual que el error instrumental ($D/4 \geq \varepsilon$). Podríamos elegir dos medidas de dispersión:

1.^a Tomar como **índice de dispersión la desviación media o error de dispersión** definido por:

$$\varepsilon_d = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{N} \quad \text{Nota: otros símbolos de utilizados para la desviación media son } \varepsilon_s \text{ o } \bar{\delta}$$

Por tanto, el valor de la medida será: $\dot{x} \pm \varepsilon_d$.

2.^a Tomar como **índice de dispersión el error cuadrático o desviación típica**, σ , definido por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \dot{x})^2}{N}}$$

Por tanto, el valor de la medida será: $\dot{x} \pm \sigma$.

Nota: Cuando N es menor de 5 ($N < 5$) se utiliza el **error cuadrático estándar o desviación estándar**, σ_{N-1} , definida por:

$$\sigma_{N-1} = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{(N-1)}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \dot{x})^2}{(N-1)}}$$

Por tanto, el valor de la medida será: $\dot{x} \pm \sigma_{N-1}$.

■ Si se trata de **15 medidas** se toma como valor de la magnitud la **media aritmética** como más representativo y como **índice de dispersión el error cuadrático o desviación típica** definido por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum \varepsilon^2}{N}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \dot{x})^2}{N}}$$

PRÁCTICAS

Por tanto, el valor de la medida será: $\bar{x} \pm \sigma$.

- Si se trata de **más de 50 medidas** se toma **como valor** de la magnitud **la media aritmética** definida por:

$$\bar{x} = \sum x_i / N = (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n) / N$$

y **como error** de ésta media aritmética, utilizaremos **índice de probabilidad** denominado **media cuadrática** conocida como **incertidumbre cuadrática media** definida por:

$$\epsilon_{\bar{x}} = \Delta \bar{x} = \sqrt{\sum \epsilon^2 / N(N-1)} = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N(N-1)}$$

Por tanto, el valor de la medida será: $\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$.

- Determinación del error de medidas de magnitudes, cuando las causas de error son sistemáticas.

Este caso se presenta cuando el número de **medidas** necesarias es de **15 o más**, es decir, cuando la dispersión de las tres primeras medidas es mayor que el error instrumental ($D > \epsilon$).

Ya vimos como se presentaban las medidas de magnitudes determinadas directamente. En caso de ser **magnitudes derivadas** y después de comprobar con tres medidas de cada una de las variables independientes que el error instrumental del resultado es menor que las dispersión del mismo ($D > \epsilon$), según esquematizaremos en el ejemplo dado en este apartado, se da **como valor** representativo **la media aritmética** y **como índice de dispersión la desviación cuadrática** que se obtiene como sigue: sea $y = f(x, z, \dots)$

$$\sigma_y = \sqrt{(\partial y / \partial x)_z^2 \sigma_x^2 + (\partial y / \partial z)_x^2 \sigma_z^2 + \dots} \quad [1]$$

siendo

$$\sigma_x = \sqrt{\sum \epsilon^2 / N} = \sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 / N}, \quad \sigma_z = \sqrt{\sum \epsilon^2 / N} = \sqrt{\sum (z_i - \bar{z})^2 / N}, \text{ etc.}$$

es decir, los **errores cuadráticos** de cada una de las variables independientes.

Ejemplo.- Sea un cilindro al cual medidos su radio $r = x$ y su altura $h = z$.
¿Cuál es volumen?

Tres medidas para determinar las causas de error:

$$x_1 = 1,68 \pm 0,01 \text{ cm} \quad x_2 = 1,66 \pm 0,01 \text{ cm} \quad x_3 = 1,64 \pm 0,01 \text{ cm}$$

$$D_x = x_1 - x_3 = 1,68 - 1,64 = 0,04 \text{ cm}$$

Como el error instrumental de x vale $\epsilon_x = 0,01 \text{ cm} \implies D_x > \epsilon_x$

$$z_1 = 10,2 \pm 0,1 \text{ cm} \quad z_2 = 10,1 \pm 0,1 \text{ cm} \quad z_3 = 10,0 \pm 0,1 \text{ cm}$$

$$D_z = z_1 - z_3 = 10,2 - 10,0 = 0,2 \text{ cm}$$

Como el error instrumental de z vale $\epsilon_z = 0,1 \text{ cm} \implies D_z > \epsilon_z$

Llegado a este punto hemos de ver el número de medidas que se han de realizar, para ello calculamos el tanto por ciento de dispersión para cada variable

PRÁCTICAS

independiente utilizando las siguientes fórmulas:

$$T\% = D / \bar{x} \cdot 100 = 0,04 / 1,66 \cdot 100 = 2,41 \%$$

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + x_3) / 3 = (1,68 + 1,66 + 1,64) / 3 = 1,66 \text{ cm}$$

$$T\% = D / \bar{z} \cdot 100 = 0,2 / 10,1 \cdot 100 = 1,98 \%$$

$$\bar{z} = (z_1 + z_2 + z_3) / 3 = (10,2 + 10,1 + 10,0) / 3 = 10,1 \text{ cm}$$

Como T% está entre 2% y 8% tenemos que seguir midiendo hasta **seis medidas** y daríamos los **valores medios ± la dispersión**. Si la dispersión en otro caso experimental fuese superior al 8 %, mediríamos 15 veces y tomaríamos la media como valor más representativo y el error cuadrático como índice de dispersión según la ecuación [1] de la página anterior. Supongamos que después de haber hecho las medidas necesarias hemos obtenido los siguientes datos:

$$\bar{x} = 1,64 \text{ cm y } \sigma_x = 0,04 \text{ cm} \rightarrow \bar{x} = 1,64 \pm 0,04 \text{ cm}$$

$$\bar{z} = 10,2 \text{ cm y } \sigma_z = 0,01 \text{ cm} \rightarrow \bar{z} = 10,2 \pm 0,01 \text{ cm}$$

El volumen del cilindro viene dado por: $v = \pi r^2 h$ y con nuestras variables $y = \pi x^2 z$ y su valor medio será: $\bar{y} = \pi \bar{x}^2 \bar{z} = \pi \cdot 1,64^2 \cdot 10,2 = 93 \text{ cm}^3$

Teniendo en cuenta que:

$$(\partial y / \partial x)_{z,\dots} = 2\pi x \rightarrow (\partial y / \partial x)_{z,\dots} = 2\pi \bar{x} \bar{z}$$

$$(\partial y / \partial z)_{x,\dots} = \pi x^2 \rightarrow (\partial y / \partial z)_{x,\dots} = \pi \bar{x}^2$$

$$\sigma_y = \sqrt{(\partial y / \partial x)_{z,\dots}^2 \sigma_x^2 + (\partial y / \partial z)_{x,\dots}^2 \sigma_z^2 + \dots} = \sqrt{(2\pi \bar{x} \bar{z})^2 \sigma_x^2 + (\pi \bar{x}^2)^2 \sigma_z^2} \text{ sustituyendo valores:}$$

$$\sigma_y = \pi \bar{x} \sqrt{(2\bar{z}\sigma_x)^2 + (\bar{x}\sigma_z)^2} = \pi \cdot 1,64 \sqrt{(2 \cdot 10,2 \cdot 0,04)^2 + (1,6 \cdot 0,01)^2} = 4,205 = 4 \text{ cm}^3$$

El volumen es por tanto: $\bar{y} = 93,4 \pm 4 \text{ cm}^3$, escrito de otra forma $\bar{v} = 93,4 \pm 4 \text{ cm}^3$.

REPRESENTACIÓN GRÁFICA.

- En la práctica es muy útil expresar los resultados experimentales gráficamente, ya que tiene las siguientes ventajas:

1.^a De un solo golpe de vista se destacan no sólo los detalles, sino el conjunto del fenómeno en el intervalo en que se han hecho las medidas.

2.^a Es posible conocer otros valores de la variable dependiente sin necesidad de determinarlos experimentalmente.

3.^a Se pone de relieve aquellas medidas que están afectadas de un error anormalmente alto pues se separan netamente de la gráfica.

- Ahora bien, para que de la representación gráfica se obtenga la máxima información ha de ajustarse a ciertas normas que vamos a dar a continuación:

I. La gráfica debe representarse en papel milimetrado, empezando por dibujar los ejes de coordenadas.

II. Debe llevar un título suficientemente explícito en la parte superior y, sobre ambos ejes y en los extremos de los mismos, la indicación de la magnitud representada en cada uno de ellos, así como la unidad en que ha sido medida. También se anotará sobre el papel milimetrado la tabla de valores de las variables obtenidos en la experiencia.

III. La variable independiente ha de ir representada en el eje de abscisas y la dependiente en el de ordenadas; nunca al revés.

PRÁCTICAS

IV. Deben escogerse las escalas correspondientes a ambos ejes de forma que comprendan solamente los intervalos dentro de los cuales vamos a representar las medidas realizadas; por tanto, en algunos casos las escalas no empezarán en cero. Con el fin de que sean fácilmente situables los valores de las variables y representables las distintas fracciones o múltiplos de la unidad, se recomienda que ésta corresponda a 1, 2, 5, 10, 20 ó 50 mm., etc.

V. Sobre los ejes sólo se indican los valores correspondientes a las desviaciones enteras de la escala, que quedan de esta forma uniformemente espaciados; jamás se señalan sobre ellos los valores correspondientes a las medidas realizadas.

VI. Los valores medidos se representan sobre el papel milimetrado por el punto correspondiente a sus dos coordenadas (llamados puntos experimentales) y rodeados por el llamado **rectángulo de error** cuya base abarca desde $x - \epsilon_x$ hasta $x + \epsilon_x$ y cuya altura abarca desde $y - \epsilon_y$ hasta $x + \epsilon_y$. En el caso de que ϵ_x o ϵ_y sean despreciables en comparación con la escala correspondiente utilizada, el rectángulo de error queda reducido a un simple segmento vertical u horizontal, respectivamente. Si son despreciables ambos errores, solamente se representa por un punto.

VII. Las gráficas han de ser líneas finas y continuas, **nunca quebradas**, aunque, para ello, dejen muchas veces de pasar por los puntos experimentales que pueden quedar a la derecha o a la izquierda de la gráfica. Si algún punto cae exageradamente desplazado hay que rechazarlo y suponer que, por alguna razón la medida fue errónea, por lo que debe repetirse.

REGRESIÓN LINEAL. MÉTODO DE LOS MÍNIMOS CUADRADOS.

► Introducción:

Muy frecuentemente en la práctica se halla que existe una relación entre dos o más variables.

El problema es expresar esta relación entre ellas en forma matemática determinando una ecuación que ligue las variables.

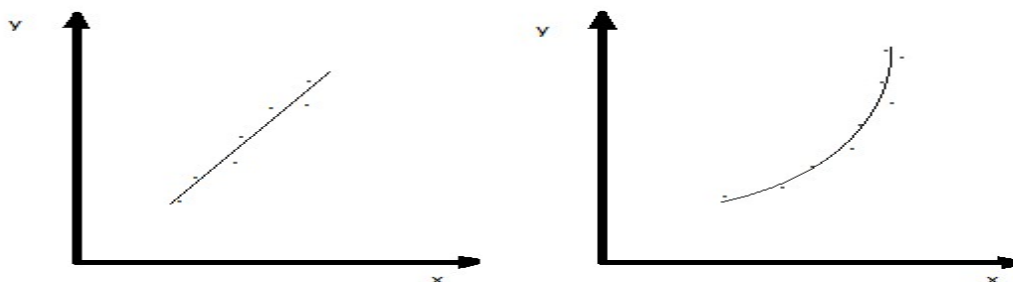
Para determinar una ecuación que ligue las variables:

> El primer paso es recoger los datos experimentales que muestren los pares de valores correspondientes de las variables que se estudian. Una muestra de N datos experimentales tendría los valores de la variable dependiente: $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ y los valores de la variable dependiente: $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$.

> El segundo paso es situar los puntos $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ en un sistema de coordenadas rectangulares. El conjunto resultante de puntos se llama **nube de puntos** o **diagrama de dispersión**.

Del diagrama de dispersión frecuentemente es posible visualizar una curva suave que se aproxime a los datos. Tal curva se llama curva de aproximación. El problema general de hallar ecuaciones de curvas de aproximación que se ajusten al conjunto de datos se llama **ajuste** de curvas. Así que:

PRÁCTICAS



Ajuste es la operación de determinar la línea geométrica o la expresión matemática que mejor represente la relación existente entre los valores de la variable independiente y los valores de la variable dependiente.

Luego el problema comprende dos partes:

1.^a Determinar la clase de función o curva que mejor pueda representar el fenómeno que se estudia.

2.^a El cálculo de las constantes o parámetros que determinan la función o curva que representa el fenómeno.

La línea que se quiere ajustar debe cumplir la condición de dejar, aproximadamente a ambos lados un número igual de datos reales.

En todos los casos y métodos de ajuste lo que se persigue siempre es que las desviaciones de los valores teóricos respecto de los experimentales sean mínimas.

Los métodos más comunes de ajuste de curvas son: **el de los mínimos cuadrados** y el de los momentos.

Nos vamos a ocupar del **método de los mínimos cuadrados**.

Si se admite que la línea de regresión es una recta, su ecuación será del tipo:

$$y = n + mx$$

En esta hay que determinar **n** y **m** de modo que la recta resultante sea la que mejor describa los datos.

Según el método de mínimos cuadrados, la línea que mejor se ajusta a una serie estadística es una línea para la cual la suma de los cuadrados de las desviaciones (las diferencias entre las ordenadas de los puntos de la línea y los valores reales correspondientes) respecto de ella sea mínima (Fig. 1).

PRÁCTICAS

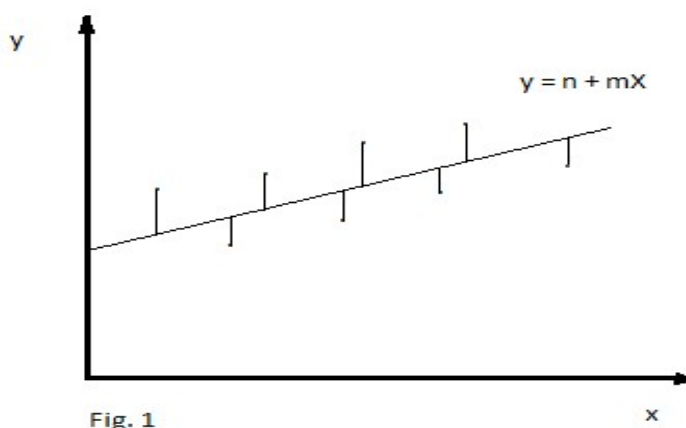


Fig. 1

Teniendo en cuenta el teorema de los mínimos cuadrados; es decir, la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores reales respecto de los valores teóricos sea mínima, podemos llegar a las ecuaciones normales de la línea recta que nos permite determinar n y m .

$$\Sigma y = N \cdot n + m \Sigma x$$

$$\Sigma xy = n \Sigma x + m \Sigma x^2$$

Ejemplo:

Experimentalmente se ha obtenido la siguiente tabla de valores de solubilidad en gramos de KCl anhidro en 100 gramos de agua a distintas temperaturas en grados centígrados y a la presión atmosférica. Se pide hallar la ecuación de regresión (la ecuación de la recta) que refleja la influencia de la temperatura (variable independiente) sobre la solubilidad (variable dependiente) del cloruro potásico anhidro en agua.

PRÁCTICAS

Tabla de valores: **x** (temperatura en °C) e **y** (gramos de KCl en 100 gramos de agua)

x	y	xy	x ²
0	26	0	0
20	32	640	400
40	38	1.520	1.600
60	45	2.700	3.600
80	51	4.080	6.400
Σx = 200	Σy = 192	Σxy = 8.940	Σx² = 12.000

Sustituyendo estas sumas en las ecuaciones normales de la línea recta.

$$\Sigma y = N \cdot n + m \Sigma x \rightarrow 192 = 5 \cdot n + m \cdot 200 \quad [1]$$

$$\Sigma xy = n \Sigma x + m \Sigma x^2 \rightarrow 8.940 = n \cdot 200 + m \cdot 12.000 \quad [2]$$

Tenemos un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas. Resolviendo:

De la ecuación [2] se obtiene que $n = (8.940 - 12.000m) / 200$; sustituyendo su valor en la ecuación [1] $192 = 5 \cdot (8.940 - 12.000m) / 200 + 200m \rightarrow$
 $\rightarrow 192 = 223,5 - 300m + 200m = 223,5 - 100m \rightarrow m = (192 - 223,5) / (-100) =$
 $0,315 \approx 0,32$

Para n obtenemos: $n = (8.940 - 12.000m) / 200 = (8.940 - 12.000 \cdot 0,315) / 200 =$
 $25,80 \approx 26$

La ecuación de la recta será:

$$y = 26 + 0,315x$$

INTERPOLACIÓN.

- Es muy corriente en la labor experimental la necesidad de obtener el valor de algunas magnitudes a partir de tablas numéricas. Estas tablas numéricas se clasifican de **simple entrada** y de **doble entrada**.

- Son tablas de **simple entrada** aquéllas en las que la variable dependiente **y**, es sólo función de una variable independiente **x**, es decir si se cumple: **y = f (x)**.

- Son tablas de **doble entrada** aquéllas en las que la variable dependiente, **y**, es función de dos variables independientes **x** y **z**, o sea si se cumple **y = f (x, z)**.

1º. Interpolación en las tablas de simple entrada.

Cuando se quiere determinar el valor de **y** que corresponde a uno de **x** no tabulado, o viceversa, se determina previamente los valores tabulados de **x** e **y** entre los que se encuentran los de nuestro problema. Sean estos:

<u>x</u>		<u>y</u>
x ₁		y ₁
x ₂		y ₂

entonces la relación que liga **x** con **y** puede escribirse en la forma:

PRÁCTICAS

$$y = y_1 + [(y_2 - y_1) / (x_2 - x_1)] \cdot (x - x_1)$$

que permite determinar y en función de x , o viceversa. Igualmente el error de y resulta de:

$$\varepsilon_y = [(y_2 - y_1) / (x_2 - x_1)] \cdot \varepsilon_x$$

2º. Interpolación en las tablas de doble entrada.

En este caso el trozo de tablas entre cuyos valores se encuentra el de y buscando presente el aspecto:

$x \setminus z$	z_1	z_2
x_1	y_{11}	y_{12}
x_2	y_{21}	y_{22}

la relación aproximada que permite el cálculo de y es:

$$y = y_{11} + [(y_{21} - y_{11}) / (x_2 - x_1)] \cdot (x - x_1) + [(y_{12} - y_{11}) / (z_2 - z_1)] \cdot (z - z_1)$$

y que puede ser utilizada en la interpolación inversa, es decir en la determinada de x o z conocidos los valores de (z, y) o de (x, y) .

El error de y resulta análogamente de la expresión:

$$\varepsilon_y = [(y_{21} - y_{11}) / (x_2 - x_1)] \cdot \varepsilon_x + [(y_{12} - y_{11}) / (z_2 - z_1)] \cdot \varepsilon_z$$

☺ Normas para efectuar las prácticas:

1.º Tomar tres primeras medidas.

2.º Comprobar la dispersión D de éstas tres medidas.

- Si D es menor que el error instrumental ($D < \varepsilon$), son suficientes éstas tres medidas.

* En éste caso, el error absoluto de la medida es igual al error instrumental.

- Si D es mayor que el error instrumental ($D > \varepsilon$), se efectuará el número de medidas que indique el cuadro que hay en la página 5.

3.º Efectuar los cálculos necesarios para determinar el valor de la magnitud pedida en la práctica.

4.º Efectuar el correspondiente cálculo de errores.

5.º Representación gráfica en las prácticas que se les pida.

6.º Trazar la recta que mejor se ajuste a los puntos representados.

PRÁCTICAS

PRÁCTICA I

Fecha: _____

Preparación de una disolución sólido-líquido:

- Preparación de 1.000 mL de una disolución acuosa de sosa caustica, NaOH, de concentración 0,1 N:

Material y productos necesarios:

- | | |
|---|--------------------------------|
| 1 bote de plástico con hidróxido sódico de 96 % de riqueza. | |
| 1 frasco lavador con agua destilada. | |
| 1 balanza granataria. | 1 vidrio de reloj. |
| 1 espátula. | 1 embudo. |
| 1 vaso de precipitado 1.000 mL. | 1 varilla agitadora de vidrio. |
| 1 matraz aforado de 1.000 mL con tapón esmerilado. | 1 etiqueta. |
| 1 pipeta Pasteur o cuentagotas (gotero). | |

Cálculos:

$$\text{Fórmulas:} \quad N = v \cdot M \quad [1]$$

$$M = n_s / V_D(L) \quad [2]$$

$$n_s = m_s / M_{\text{mol}}(\text{g/mol}) \quad [3]$$

$$R(\%) = m_p / m_i \cdot 100 \quad [4]$$

N = normalidad. v = número de OH en la fórmula.

M = molaridad. $V_D(L)$ = volumen de disolución en litros.

n_s = moles de soluto (en nuestro caso de NaOH puro).

m_s = masa de soluto (en nuestro caso de NaOH puro).

m_i = masa de sosa caustica impura.

R(%) = riqueza de la sosa caustica impura en NaOH.

Mmol = masa del mol en gramos.

Mm = masa molecular.

Datos: $N = 0,1N$; $V_D(L) = 1 L$; $R(\%) = 96 \%$.

Datos de masas atómicas: $Na = 23$; $O = 16$; $H = 1$.

Sustituyendo los datos en la fórmula [1] tenemos: $0,1 = 1M$, de donde $M = 0,1 M$.

Sustituyendo datos en la fórmula [2] tenemos: $0,1 = n_s / 1$; y despejando n_s

obtenemos: $n_s = 0,1$ moles.

Sustituyendo datos en la fórmula [3] tenemos: $0,1 = m_s / 40$; y despejando m_s obtenemos:

$$m_s = 4 \text{ g.}$$

Sustituyendo datos en la fórmula [4] tenemos: $96 = 4 / m_i \cdot 100$; y despejando m_i

obtenemos: $m_i = 4 \cdot 100 / 96 = 4,17 \text{ g.}$

En consecuencia debemos mezclar 4,17 g de sosa caustica impura del bote con 1.000 mL de agua destilada del frasco lavador.

Actividades:

- 1.- Dibuja el material utilizado ¹.
- 2.- Describe la manera de operar.

¹ Algunas palabras básicas par describir la manera de operar: abrir, coger, extraer, echar, pesar, tarar, verter, mezclar, agitar, enrasar, tapar, etiquetar, lavar, ordenar, colocar, limpiar, etc.

PRÁCTICAS

PRÁCTICA II

Fecha: _____

Preparación de una disolución líquido-líquido:

- Preparación de 100 mL 0,1 N de una disolución acuosa diluida de agua fuerte, HCl, a partir de una disolución acuosa concentrada de agua fuerte (sal fumán) de densidad 1,18 g/mL y una riqueza en HCl de 35 %.

Material y productos necesarios:

1 botella con 1 L de ácido clorhídrico de densidad 1,18 g/mL y 35 % de riqueza.
1 frasco lavador con agua destilada. 1 pipeta de 10 mL.
1 embudo. 1 perilla de goma.
1 matraz aforado de 100 mL con tapón esmerilado. 1 etiqueta.
1 pipeta Pasteur o cuentagotas (gotero).

Cálculos:

Fórmulas: $N = \nu \cdot M$ [1]
 $M = n_s / V_D(L)$ [2]
 $n_s = m_s / M_{mol}(g/mol)$ [3]
 $R(\%) = m_s / m_D \cdot 100$ [4]
 $d = m_D / V_D$ [5]
 $V_c \cdot M_c = V_d \cdot M_d$ [6]

N = normalidad. ν = número de H en la fórmula;
M = molaridad. $V_D(L)$ = volumen de disolución en litros.

n_s = moles de HCl puros.

m_s = masa de soluto (en nuestro caso HCl puro) en gramos.

m_d = masa de disolvente (en nuestro caso agua destilada) en gramos.

R(%) = riqueza de la disolución concentrada en ácido clorhídrico.

d = densidad de la disolución concentrada de ácido clorhídrico.

m_D = masa de la disolución concentrada de ácido clorhídrico.

V_D = volumen de la disolución concentrada.

V_c = volumen a extraer de la disolución concentrada de ácido clorhídrico.

M_c = molaridad de la disolución concentrada de ácido clorhídrico.

V_d = volumen a preparar de la disolución diluida de ácido clorhídrico.

M_d = molaridad de la disolución diluida de ácido clorhídrico.

Datos: N = 0,1N ; $V_D = 1.000$ mL ; R(%) = 35 % ; d = 1,18 g/mL.

Datos de masas atómicas: H = 1 ; Cl = 35,5.

Sustituyendo datos en la fórmula [5] tenemos: $1,18 \text{ g/mL} = m_D / 1.000 \text{ mL}$; y despejando m_s obtenemos: $m_s = 1.180$ g. Sustituyendo datos en la fórmula [4] tenemos:

$35 = m_s / 1.180 \cdot 100$; y despejando m_s obtenemos: $m_s = 413$ g.

Sustituyendo datos en la fórmula [3] tenemos: $n_s = 413 / 36,5 = 11,3151$ moles

Sustituyendo datos en la fórmula [2] tenemos: $M = 11,3151 / 1 = 11,3151$ M.

Sustituyendo los datos en la fórmula [1] tenemos: $0,1 = 1M$, de donde $M = 0,1$ M

Sustituyendo datos en la fórmula [6] tenemos: $V_c \cdot 11,3151 = 100 \text{ mL} \cdot 0,1$; y despejando V_c obtenemos: $V_c = 0,1 / 11,3151 \cdot 100 \text{ mL} = 8,8$ mL.

En consecuencia debemos extraer 8,8 mL de la disolución de la botella de ácido concentrado y adicionarle agua destilada del frasco lavador hasta llegar a 100 mL de disolución.

Actividades:

1.- Dibuja el material utilizado ¹.

2.- Describe la manera de operar.

¹ Algunas palabras básicas par describir la manera de operar: abrir, extraer, echar, medir, verter, mezclar, agitar, enrasar, tapar, etiquetar, lavar, ordenar, colocar, limpiar, etc.

PRÁCTICAS

PRÁCTICA III

Fecha: _____

Volumetrías de neutralización (valoraciones volumétricas): acidimetrías y alcalimetrías:

- Tenemos dos objetivos:

1.º Objetivo determinar la concentración de una disolución de un ácido utilizando una disolución de una base de concentración conocida (a este tipo de valoración se le denomina acidimetría).

2.º Objetivo determinar la concentración de una disolución de una base utilizando una disolución de un ácido de concentración conocida (a este tipo de valoración se le denomina alcalimetría).

Fundamento:

Los ácidos son sustancias que cuando se disuelven en agua se disocian y dan protones H^+ que originan iones H_3O^+ (hidronio u oxonio). Por el contrario las bases, o hidróxidos, se disocian en el agua originando iones OH^- (hidroxilo u oxidrilo). Cuando un ácido reacciona con una base, tiene lugar una reacción de neutralización:



Si a una disolución ácida, por ejemplo HCl, comenzamos a añadirle poco a poco una base (como sucede en las acidimetrías), por ejemplo NaOH, el carácter ácido irá disminuyendo hasta que lleguemos a un punto en que la disolución resultante es neutra. Dicho punto se llama <<punto de equivalencia>>; es el momento en que el número de equivalentes de base añadidos es igual al número de equivalentes de ácido que habíamos puesto. Este momento se pone de manifiesto mediante los indicadores, que son sustancias que, añadidas en pequeña cantidad (unas 6-8 gotas - a veces 3-) experimentan un cambio brusco de color al llegar a dicho punto. En el punto de equivalencia se cumplirá:

$$n^\circ \text{ de equivalentes de base} = n^\circ \text{ de equivalentes de ácido}$$

Y como $n^\circ \text{ equivalentes} / V(\text{volumen}) = \text{Normalidad}$ por tanto: $V_b \cdot N_b = V_a \cdot N_a$, siendo $b = \text{base}$, $a = \text{ácido}$.

Material y productos necesarios:

- | | |
|--|--|
| 1 frasco lavador con agua destilada. | 1 pipeta de 10 mL. |
| 1 embudo. | 1 perilla de goma. |
| 1 bureta. | 1 erlenmeyer de 250 mL. |
| 1 soporte pie plano. | 1 cuartilla de papel de filtro o papel blanco. |
| 1 nuez. | 1 pinza. 2 etiquetas. |
| 1 matraz aforado de 100 mL con tapón esmerilado lleno de disolución 0,1 N de NaOH. | |
| 1 matraz aforado de 100 mL con tapón esmerilado lleno de disolución 0,1 N de HCl. | |
| 1 gotero con una disolución alcohólica de fenolftaleína al 1 %. | |

Realización:

1.º Realización de la acidimetría:

- 1.- Tomar con la pipeta 10 ml (una alícuota) de la disolución a valorar de ácido HCl y verterlo en el erlenmeyer. Añadir aproximadamente unos 50 mL de agua destilada y unas 3 ó 4 gotas de indicador fenolftaleína.
- 2.- Llenar la bureta con NaOH de concentración conocida 0,1 N y sujetarla con la pinza al soporte.
- 3.- Colocar en el pie del soporte una cuartilla y poner el erlenmeyer sobre ella.
- 4.- Abrir con cuidado la llave de la bureta y dejar caer, poco a poco, la base dentro del erlenmeyer, agitando éste en forma rotatoria al mismo tiempo.

PRÁCTICAS

5.- Cuando aparezca un cambio de color que permanezca al menos durante unos 20 ó 30 segundos, se da por terminada la valoración. Anotar el volumen gastado de NaOH. Tirar el contenido del erlenmeyer, lavarlo bien y repetir la valoración otras dos veces.

2.º Realización de la alcalimetría:

- 1.- Tomar con la pipeta 10 ml (una alícuota) de la disolución a valorar de NaOH y verterlo en el erlenmeyer. Añadir aproximadamente unos 50 mL de agua destilada y unas 3 ó 4 gotas de indicador fenolftaleína.
- 2.- Llenar la bureta con HCl de concentración conocida 0,1 N y sujetarla con la pinza al soporte.
- 3.- Colocar en el pie del soporte una cuartilla y pone el erlenmeyer sobre ella.
- 4.- Abrir con cuidado la llave de la bureta y dejar caer, poco a poco, el ácido dentro del erlenmeyer, agitando éste en forma rotatoria al mismo tiempo.
- 5.- Cuando aparezca un cambio de color que permanezca al menos durante unos 20 ó 30 segundos, se da por terminada la valoración. Anotar el volumen gastado de HCl. Tirar el contenido del erlenmeyer, lavarlo bien y repetir la valoración otras dos veces.

Actividades:

1.ª Actividades relacionadas con la acidimetría:

- 1.- Dibuja el material utilizado.
- 2.- Rellenar la tabla siguiente con los datos obtenidos:

Valoración	Volumen de base en mL	Volumen de ácido en mL
Primera		10
Segunda		10
Tercera		10
Volumen medio		10

- 3.- Utilizando los valores medios obtenidos, calcular la normalidad de la disolución problema.
- 4.- Escribe la reacción que ha tenido lugar entre la base y el ácido.
- 5.- ¿Cuántos moles de ácido hay en 10 mL?
- 6.- ¿Cuántos gramos de base hay en 15 mL de disolución?
- 7.- A la disolución a valora se han añadido unos 50 mL de agua. ¿Daría igual añadirle 75 mL de agua? ¿Por qué?
- 8.- ¿Qué color tenía la disolución de ácido después de añadirle la fenolftaleína?

2.ª Actividades relacionadas con la alcalimetría:

- 1.- Dibuja el material utilizado.
- 2.- Rellenar la tabla siguiente con los datos obtenidos:

Valoración	Volumen de ácido en mL	Volumen de base en mL
Primera		10
Segunda		10
Tercera		10
Volumen medio		10

- 3.- Utilizando los valores medios obtenidos, calcular la normalidad de la disolución problema.
- 4.- Escribe la reacción que ha tenido lugar entre el ácido y la base.
- 5.- ¿Cuántos moles de base hay en 10 mL?
- 6.- ¿Cuántos gramos de ácido hay en 15 mL de disolución?



IES SIERRA SUR
-Valdepeñas de Jaén-



Dpto. de Física y Química

2º BCH

QUÍMICA

PRÁCTICAS

7.- A la disolución a valorar se han añadido unos 50 mL de agua. ¿Daría igual añadirle 75 mL de agua? ¿Por qué?

8.- ¿Qué color tenía la disolución de base después de añadirle la fenoftaleína?