Cifras exactas en el factor de normalidad

Resumen. — De los dos casos generales, por pesada y por comparación con una solución valorada, para obtener el factor de normalidad, se calculan los errores relativos que influyen en el dato final. Se obtiene un error relativo de 3/10.000 a 5/10.000, para los casos de mayor exactitud, con el método por pesada. (Presupone utilización de matraces certificados, balanza con pesas contrastadas). Para el caso de comparación con una solución valorada el error relativo del factor es de 4/1.000 (determinaciones hechas en las mismas condiciones que la anterior). Se trata un caso práctico corriente y el error relativo del factor es de 2/1.000 en el método por pesada y de 8/1.000 en el método comparativo. El mayor error es, si no se corrige, el de volumen del matraz y de la solución.

Se desarrollará sólo el aspecto más general del problema, admitiendo como errores únicamente los instrumentales de la operación.

El factor de normalidad es un número por el cual se transforma el valor normal de una solución en su valor empírico. Los métodos que tenemos para realizar la determinación de esta constante son dos.

1. Relacionar el peso conocido de la sustancia al peso contenido en idéntico volumen de una solución normal de la misma sustancia.

Estableciéndolo en forma matemática $f = \frac{\sqrt{e}}{\sqrt{n}}$

donde $\sqrt{e}$ es la cantidad de sustancia contenida en un mililitro de solución y $\sqrt{n}$ la cantidad de sustancia (en las mismas unidades que la anterior) contenida en un mililitro de solución normal.

2. Postular cierta equivalencia, de acuerdo con determinados indicadores, entre la solución valorada y la que está en estudio, calculando luego el factor desconocido.

$$\text{es decir} \quad f.n = f'.\,n' \quad f' = \frac{f.n}{n'} \quad \text{donde}$$

f es el factor conocido, f' el factor desconocido, n el número de mililitros gastados de solución valorada y n' el número de mililitros de solución desconocida.

De lo antedicho se desprende que el factor de normalidad es una medida indirecta, y que por lo tanto estará sujeto a los errores inherentes a todas estas medidas.

Admitamos que el error relativo de un producto o cociente es igual a la suma de los errores relativos de los factores, dividendos o divisores.

Caso General 1.

De acuerdo a lo anteriormente expresado el factor de normalidad es

$$f = \frac{\sqrt{e}}{\sqrt{n}} = \frac{m/v}{m''/v'}$$

donde m' es la masa contenida en un mililitro (volumen v) de solución normal.

entonces el error relativo del factor será:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta m'}{m'} + \frac{\Delta v}{v}$$

donde x $\frac{\Delta v}{v}$ es el error relativo del volumen del matraz donde se prepara la solución.

Supongamos ahora una pesada de 10 grs. para llevar a un litro y consideremos que,

$\frac{\Delta m}{m}$ = 2/100.000 es el error relativo de una buena balanza, con operador experimentado y con pesas contrastadas.

$\frac{\Delta m'}{m'}$ = error relativo de la masa equivalente, puede variar con la sustancia entre 1/5.000 (a) y 1/50.000 (b).

$\frac{\Delta v}{v}$ = error relativo del volumen del matraz. Para los certificados es de 3/10.000 a la temperatura de aforo.

Obtendríamos así para el error relativo del factor

$$1\ a. \quad \frac{\Delta f}{f} = \frac{2}{100{,}000} + \frac{1}{5{,}000} + \frac{3}{10{,}000} = \frac{5{,}2}{10{,}000}$$

$$1\ b. \quad \frac{\Delta f}{f} = \frac{2}{100{,}000} + \frac{1}{50{,}000} + \frac{3}{10{,}000} = \frac{3{,}4}{10{,}000}$$

Con los datos que anteceden, cuantas cifras exactas tendría el factor f = 1,0988?

Según 1 (a) $1{,}0988 \pm 0{,}0005$

1 (b) $1{,}0988 \pm 0{,}0003$ quedarían por lo tanto como cifras exactas del factor f = 1,09 (cifra exacta es aquella que no está afectada por ningún error). Se han anulado dos cifras, pues el 0.0005 ó bien el 0,0003 modifican también a la penúltima cifra. Sin embargo deben tomarse como cifras operativas, las exactas más la primera incierta, es decir f = 1,099.

Caso general 2.

Si obtenemos el factor de normalidad de acuerdo a la siguiente expresión. $f' = \frac{f.n}{n'}$ el error relativo estará dado por la siguiente suma.

$$\frac{\Delta f'}{f'} = \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta n'}{n'} =$$

Si tomamos

$\frac{\Delta f}{f}$ = como el error relativo del factor conocido, igual a 5/10,000 (según 1 (a) o 3/10,000 (según 1 (b).

$\frac{\Delta n'}{n'}$ = es el error relativo de la bureta certificada, según el Buerau of Standards es de 2/1,000.

$\frac{\Delta n}{n}$ = es el mismo error que el anterior si la toma se hizo con bureta.

Obtendremos para el error relativo del factor,

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{5}{10{,}000} + \frac{2}{1{,}000} + \frac{2}{1{,}000} = \frac{4{,}5}{1{,}000}$$

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{3}{10,000} + \frac{2}{1,000} + \frac{2}{1,000} = \frac{4,3}{1,000}$$

Cuantas cifras exactas tendría entonces el factor 1,0687?

1,0687 ± 0,0045 o sea que en ambos casos son
1,0687 ± 0,004 exactas sólo dos cifras, f = 1,0 (operativas serían 1,07). Se aumenta siempre en una unidad la cifra inmediatamente superior cuando la cifra que se suprime es mayor que 5.

Caso práctico.

Hasta ahora hemos desarrollado el tema tomando en cuenta sólo los errores instrumentales admitidos en aparatos certificados (matraz, buretas pipetas) o el de buenas balanzas con pesas contrastadas.

Fácil es darse cuenta que en los casos prácticos el error es mayor. Veamos un cálculo a manera de ejemplo, en cada una de las dos posibilidades.

El factor entonces tendría el siguiente error relativo:

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{1}{10,000} + \frac{1}{5,000} + \frac{16}{10,000} = \frac{18,5}{10,000} = \frac{2}{1,000}$$

Si el cálculo nos diera f = 1,0596 tendríamos como cifras exactas del factor únicamente las siguientes, 1,0 (cifras operativas 1,06).

Segundo caso.

El error relativo del factor en la ecuación $f' = \frac{f.n}{.n'}$ sería el siguiente:

$$\frac{\Delta f'}{f'} = \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta n'}{n'} = \text{——}$$ Si tomamos entonces el error relativo del factor conocido como 3/10,000 (trabajando con matraces certificados y realizando todas las correcciones posibles).

$$1.\text{—} \quad f = \frac{\sqrt{e}}{\sqrt{n}} \quad \text{y su error relativo} \quad \frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta m'}{m'} + \frac{\Delta v}{v}$$

Supongamos entonces un error relativo en el peso equivalente de 1/5,000. Sabemos que este error varía hasta 1/50,000, dependiendo de la sustancia que se está pesando.

Un error de pesada que, utilizando una balanza común y pesas no contrastadas, puede ser de 1mg., si pesáramos 10gr., el error relativo sería entonces 1/10,000.

Queda ahora por calcular el error relativo en la medida del volumen. En este error influyen varios, a saber: el error de aforo, que en los no certificados se admite el doble del correspondiente al de matraces certificados, es decir, 6/10.000, para matraces de un litro; además, el error, debido a la diferencia entre la temperatura de aforo y la ambiente en el momento de la medida, que hay en el volumen aparente de la solución (ver Olsen Chemical Annual, p. 67, 1934. Ed. Van Nostrand), que oscila alrededor de 8/10,000; también el error de enrase que varía alrededor de 0,2 mililitro, o 2/10,000. Lo que daría para el error relativo total debido al matraz, 16/10,000 (1). No se ha tomado el error por pasar al aire.

El error de bureta no certificada como si fuera el doble (para aparatos Pyrex) del correspondiente a la certificada, es decir 4/1,000; tendríamos finalmente

$$\frac{\Delta f}{f'} = \frac{3}{10,000} + \frac{4}{1,000} + \frac{4}{1,000} = \frac{8,3}{1,000}$$

Si el factor obtenido por operaciones matemáticas diera 1,0596, serían exactas solamente las cifras 1,0 (operativas 1,06).

Se aconseja, por todo lo antedicho, que en todos los casos se deben calcular las cifras exactas que tiene el factor obtenido, (nunca poner más de una cifra incierta. Puede ayudar al criterio el saber que el método por pesada da generalmente (último caso tratado) un error del orden de los milésimos, y que el método por valoración (suponiendo, lo que es muy difícil, que no hay error en la observación del punto de equivalencia) un error del orden de los ocho milésimos.

Alfredo y Harold Behrens.

Nueva técnica de identificación de metales microscópicos

Del "Chemistry and Chemical Engeneering in the United States"

Un solo cristal mil veces menor que la cabeza de un alfiler puede ser examinado y químicamente identificado por una nueva y más precisa técnica microscópica. Esta fué descrita por el Dr A. A. Benedetti-Pichler del Queen College, Flushing, New York, en una reciente reunión de la American Chemical Society.

Informado que el método ha sido aplicado con éxito a muchas sustancias, principalmente farmacéuticas, el Dr. Benedetti-Pichler dijo que depende de la observación de los puntos de fusión e índice de refracción.

Un solo cristal que puede ser de un tamaño no apreciable a simple vista, es colocado en un calentador bajo las lentes de un microscopio. Se toman delicadas medidas en el momento que funde. El uso de un cristal único disminuye la probabilidad de error que puede ser de impurezas, causales de modificaciones de la sustancia en observación.

Expertos en Petrografía, rama de la Geología que estudia la composición de las rocas, han hecho un uso extensivo de una técnica similar. Pero aunque este método ha tenido un éxito notable en Petrografía, donde el número de tipos de cristales es relativamente pequeño, no es generalmente aplicable a los problemas del químico, de acuerdo con el Dr. Benedetti-Pichler.