



Erros e tratamento de dados experimentais

Fundamentos de Química Experimental

1º semestre de 2017



É possível obter o valor verdadeiro de uma grandeza através de medidas experimentais?

NÃO

Limitação das medidas experimentais:
há sempre uma incerteza associada

A magnitude desse erro pode ser expressa, de um modo simples, usando-se algarismos significativos.

Algarismos significativos

- Conjunto de algarismos corretos de uma medida mais um último algarismo, que é o duvidoso
- O número de algarismos significativos expressa a **precisão** de uma medida.
- Pode ser obtido de duas formas: diretamente ou indiretamente

Diretamente

- Determinação da massa de uma substância em uma balança.

Balança analítica com incerteza $\pm 0,1$ mg: 0,0402 g de NaCl e 1,0056 g de CaCO₃

- Medida do volume de uma solução com uma pipeta.

Pipeta volumétrica capacidade de 5mL (classe A) tem incerteza de $\pm 0,01$ mL: 5,00 mL

- Medida do volume de uma solução com uma bureta

Bureta capacidade 10 mL (classe A) tem incerteza de $\pm 0,02$ mL: 8,00 mL

Indiretamente

A partir dos valores de outras grandezas medidas.

- Cálculo da concentração de uma solução a partir da massa do soluto e do volume da solução.
- Solubilização de 0,0402 g de NaCl pesado em balança analítica em um balão volumétrico de 100 mL.
- Cálculo da densidade

Algarismos significativos

- Exemplo: corpo de massa 11,1213g
- Balança semi-analítica (0,1g) $\rightarrow$ 11,1g
- Balança analítica (0,0001g) $\rightarrow$ 11,1213g
- Não depende do número de casas decimais!!
- 15,1321g $\rightarrow$ 6 algarismos significativos
- 15132,1g $\rightarrow$ 6 algarismos significativos

Massa medida em balança analítica que possui quatro casas decimais

Valor medido = 2,1546 g.

Este resultado nos informa que a massa da amostra é maior do que 2,1545 g e menor do que 2,1547 g.

***Precisão em décimos de miligrama!**

Posso escrever a massa como 2,15 g?

Não, pois a precisão informada seria menor!

E como 2,15460 g?

Não, pois a precisão informada seria maior!

Algarismos significativos

- Zeros são significativos quando fazem parte do número;
- Zeros não são significativos quando são usados para expressar a ordem da grandeza.

- 11mg
- 0,011g 2 significativos!

- 0,1516
- 0,01516 4 significativos!
- 0,001516
- 0,0001516

Algarismos significativos

- Zeros à direita do número → só são significativos se forem resultado da medida
 - 2,0g 2 significativos!
 - 2000 mg: 4 significativos? Notação científica
 - $2,0 \cdot 10^{-3}$ g 2 significativos!
 - $2,00 \cdot 10^{-3}$ g 10^{-3} g 3 significativos!
- Zeros à esquerda do número → Não são significativos

Operações Matemáticas

- Soma/Subtração

O resultado deve conter tantas casas decimais quantas existirem no componente com o menor número delas.

soma de: 47,186 m, 107,4 m e 68,93 m.

Resultado correto = 223,5 m

Arredondamento de números

Em conformidade com a Resolução nº 886/66 da Fundação IBGE, o arredondamento é efetuado da seguinte maneira

Condições	Procedimentos	Exemplos
< 5	O último algarismo a permanecer fica inalterado.	53,24 passa a 53,2
> 5	Aumenta-se de uma unidade o algarismo a permanecer.	42,87 passa a 42,9 25,08 passa a 25,1 53,99 passa a 54,0
	(i) Se ao 5 seguir em qualquer casa um algarismo diferente de zero, aumenta-se uma unidade no algarismo a permanecer.	2,352 passa a 2,4 25,6501 passa a 25,7 76,250002 passa a 76,3
= 5	(ii) Se o 5 for o último algarismo ou se ao 5 só seguirem zeros, o último algarismo a ser conservado só será aumentado de uma unidade se for ímpar.	24,75 passa a 24,8 24,65 passa a 24,6 24,7500 passa a 24,8 24,6500 passa a 24,6

Obs: NÃO se deve efetuar arredondamentos sucessivos

Ex: 17,3452 passa para 17,3 e não para 17,35 e depois para 17,4

Operações Matemáticas

- Multiplicação/Divisão

o resultado final deve ser escrito com o mesmo número de algarismos significativos do fator que possui a menor quantidade de algarismos significativos

$$S = (2,083m).(0,817m) = 1,701811 \text{ m}^2$$

Resultado correto = 1,70 m²

Algarismos significativos

- Caso se esteja utilizando uma equação, os números puros não podem ser levados em conta como referência para a determinação dos algarismos significativos.

$$S = \frac{2,36 \text{ cm} \cdot 11,45 \text{ cm}}{2} = 13,511 \text{ cm}^2$$

Resultado correto = 13,5 cm²

Algarismos significativos

Exemplos:

$$2,2 \text{ g} + 0,1145\text{g} = 2,3145\text{g}$$

Resultado correto = 2,3g

$$1000,0 + 10,05 + 1,066 = 1011,116$$

Resultado correto = 1011,1

$$\frac{24,95 \times 0,1000}{25,05} = 0,0996007$$

Resultado correto = 0,09960

Erro de uma Medida

- **Erro absoluto**

$$E = X - X_v$$

E = erro absoluto

X = valor medido

X_v = valor tabelado

- **Erro relativo**

$$Er = \frac{E \text{ absoluto}}{\text{Valor tabelado}}$$



Instrumento	Capacidade (mL)	Precisão
Bureta	50mL	1/10
Pipeta graduada	5mL	1/10
Proveta graduada(1)	10mL	1/10
Proveta graduada(2)	50mL	1/2
Proveta graduada(3)	100mL	1/1
Béquer	100mL	-

Balões Volumétricos		Pipetas Volumétricas	
Capacidade (mL)	Erro	Capacidade(mL)	Erro
25	0,05	2	0,006
50	0,10	5	0,01
100	0,15	10	0,02
200	0,20	25	0,03
300	0,25	50	0,05
500	0,30	100	0,08
1000	0,50	200	0,10
2000	1,00		

Erro de uma Medida

Exemplo: o teor de cloro num dado material é 33,30%, mas o resultado encontrado por um analista foi de 32,90%. *Calcular o erro absoluto e o erro relativo*

- Erro absoluto= $32,90 - 33,30 = -0,40\%$
- Erro relativo= $(-0,40/33,30) \cdot 100 = -1,2\%$

Erro de uma Medida

Exemplo: a concentração de uma solução é 0,1005 mol/L, mas o valor encontrado por um analista foi de 0,1010 mol/L. *Calcular o erro absoluto e o erro relativo*

- Erro absoluto= $0,1010 - 0,1005 = 0,0005$ mol/L
- Erro relativo= $(0,0005/0,1005) \cdot 100 = 0,497512 = 0,5$

Média e desvio

- n medidas de uma mesma grandeza
($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$)

A média será igual a:

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} X_i$$

Desvio (erro aparente, d_i ou v) $\rightarrow$ diferença entre o valor medido e o valor médio

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

Desvio médio e Desvio padrão

- Desvio médio (δ) → média aritmética do valor absoluto dos desvios

$$\delta = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n}$$

- Desvio Padrão (σ) → desvio cujo quadrado é igual a média dos quadrados dos desvios

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad \text{ou} \quad S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

- Variância → desvio padrão elevado ao quadrado (σ^2)

Representação de medidas

Uma medida feita mais de uma vez (duplicata, triplicata...) deve ser representada da seguinte forma:

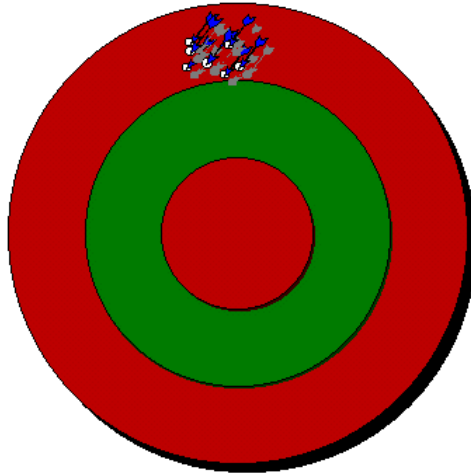
(valor médio $\pm$ desvio padrão) *unidade da medida*

Exatidão x Precisão

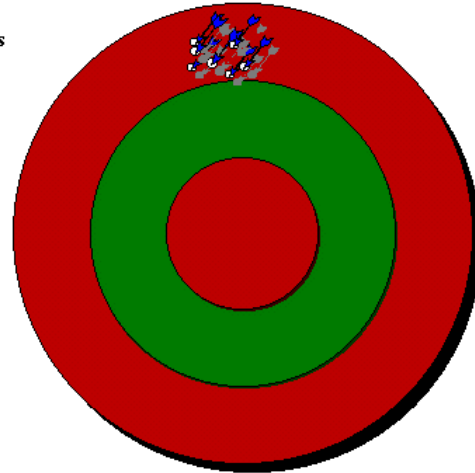
- Exatidão → Proximidade do valor medido em relação ao valor da grandeza. Relacionada ao erro absoluto.
- Precisão → concordância das medidas entre si. Quanto maior a dispersão dos valores, menor a precisão. Relacionada ao desvio padrão.

Exatidão X Precisão

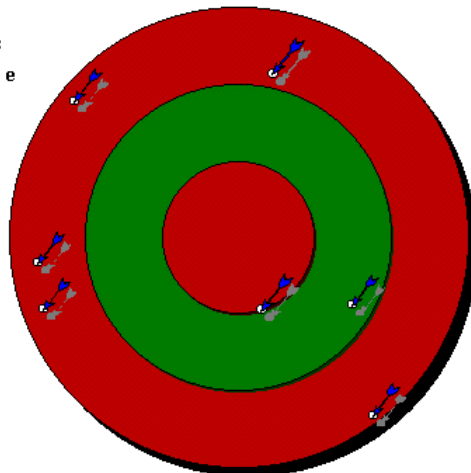
Resultados
Precisos e
Inexatos



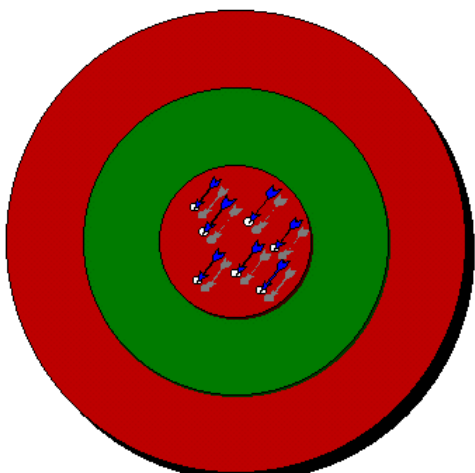
Resultados
Precisos e
Inexatos



Resultados
Imprecisos e
Inexatos



Resultados
Precisos e
Exatos



Erros

- Sistemáticos (determinados)
 - *Possuem valor definido e podem ser mensurados*
- Indeterminados
 - *Não possuem valor definido, não são mensuráveis*

Erros Sistemáticos

- Erros de método

(má interpretação de roteiros, reagentes inadequados)

Erro GRAVE!!!!

- Erros operacionais

(capacidade técnica do analista)

- Erros pessoais

(dificuldade de observar mudança de cor em indicadores, pré-julgamento)

- Erros devido a instrumentos e reagentes

(imperfeições de instrumentos, aparelhos volumétricos e reagentes)

Precisão de uma medida

- $\uparrow$ dispersão das medidas $\downarrow$ menor a precisão
- Precisão é expressa por meio de desvios

Bibliografia

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. 3ª ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2001.

VIDROS

Tabela 6: Composição das principais famílias de vidros a base de sílica.

Tipo do vidro	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	PbO
I. "Soda"-silicato ^a (<i>water glass</i>)	Composição variável razão SiO ₂ – Na ₂ O de 1,6 a 3,7							
II. "Soda-lime" ^b silicato (<i>lime glass</i>)	72,1 72,1	21,1 14,0	– –	2,8 9,9	– 3,2	– –	2,0 0,3	– –
III. Borossilicato	81,0	4,5	–	–	–	12,5	2,0	–
IV. Aluminossilicato	54,5 59,0 65,8	– 11,0 3,8	– 0,5 –	17,5 16,0 10,4	4,5 5,5 –	10,0 3,5 –	14,0 4,5 6,6	– – –
V. Silicato de chumbo	56,0 3,0 5,0	2,0 – –	13,0 – –	– – –	– – –	– 11,0 10,0	– 11,0 3,0	29,0 75,0 62,0
VI. Alta sílica	96,7 99,9	– –	– –	– –	– –	2,9 –	0,4 –	– –

^asoda (do inglês) = Na₂O; ^blime (do inglês) = CaO.

Tabela 5: Espécies químicas (agentes de coloração) utilizados para dar cor aos vidros.

Agente de coloração	Estado de oxidação	Coloração
Cobre	Cu^{2+}	Azul claro
Crômio	Cr^{3+}	Verde
	Cr^{6+}	Amarelo
Manganês	Mn^{3+}	Violeta
	Mn^{4+}	Preto
Ferro	Fe^{3+}	Marrom-amarelado
	Fe^{2+}	Verde-azulado
Cobalto	Co^{2+}	Azul intenso ou rosa
	Co^{3+}	Verde
Níquel	Ni^{2+}	Marrom, amarelo, verde, azul a violeta, dependendo da matriz vítrea
Vanádio boratos	V^{3+}	Verde, em vidros silicatos e Marrom, em vidros
Titânio	Ti^{3+}	Violeta
Neodímio	Nd^{3+}	Violeta-avermelhado
Praseodímio	Pr^{3+}	Verde claro
Ouro	Au^0	Rubi (partículas coloidais dispersas na matriz vítrea)
Cádmio	CdS , CdSe	Laranja