

Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

Erros, Incertezas e Algarismos Significativos

Erros e Incertezas

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 duvidoso
- O número de algarismos significativos expressa a precisão de uma medida
- Pode ser obtido de duas formas:
 - Diretamente
 - Indiretamente
- Qual é a precisão das vidrarias comuns de laboratório?

Diretamente

- Determinação da massa de uma substância em uma balança
 - Balança analítica com incerteza $\pm 0,0001$ g
 - 0,0402 g de NaCl
 - 1,0056 g de CaCO₃
- Medida do volume de uma solução com uma pipeta
 - Pipeta volumétrica com capacidade de 5 mL (classe A) tem incerteza de $\pm 0,01$ mL
 - 5,00 mL
- Medida do volume de uma solução com uma bureta
 - Bureta com capacidade de 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 11,1213 g

Balança semi-analítica ($\pm 0,1$ g)

- 11,1 g

Balança analítica ($\pm 0,0001$ g)

- 11,1213 g

Notem: quantidade de algarismos significativos não depende do número de casas decimais!

- 15,1321 g : 6 algarismos significativos
- 15132,1 g : 6 algarismos significativos

Algarismos Significativos

- Zeros são significativos quando fazem parte do número
- Zeros não são significativos quando são usados para expressar a ordem de grandeza
 - 11 mg
 - 0,011 g 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
 - 2,0 g = 2000 mg ?
 - Uso da notação científica resolve ambiguidades
 - 2,0 , 10¹" g
 - 2,00 , 10¹" g
- Zeros à esquerda do número não são significativos

Algarismos Significativos

Em equipamentos digitais todos os algarismos são significativos e devem ser copiados

Exemplos:

- Massa do picnômetro: 43,5751 g
- Massa da amostra sólida: 12,53 g

Algarismos Significativos

Massa medida em balança analítica ($\pm 0,0001$ g)

Valor medido: 2,1546 g

- massa da amostra é maior que 2,1545 g e menor que 2,1547 g
- precisão em décimos de miligrama!

Posso escrever a massa como 2,15 g?

- Não, por que a precisão informada seria menor!

E como 2,15460 g?

- Não, por a precisão informada seria maior!

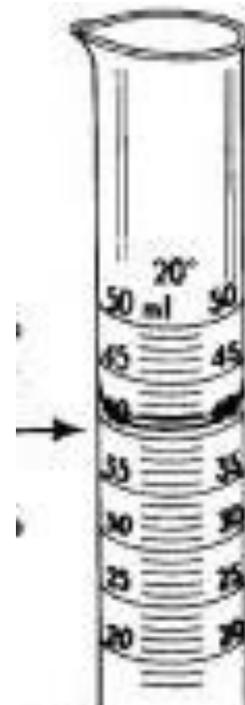
Algarismos Significativos

Em instrumentos graduados é possível ler um algarismo a mais do que o a menor divisão da escala

Exemplo:

- Proveta de 50 mL
 - Menor traço: 1 mL
 - Volume: $40,0 \pm 0,5$ mL

40,0 mL ou 39,5 mL ou 40,5 mL?



Operações Matemáticas

Soma/Subtração

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

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

$$\begin{array}{r} 47,186 \\ +107,4 \\ + 68,93 \\ \hline 224,516 \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} \text{Resultado correto:} \\ 224,5 \text{ m} \end{array}$$

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

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

Resultado correto:

$$1,70 \text{ m}^2$$

Algarismos Significativos

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

$$A = 2\pi(2,36 \text{ cm})^2 = 34,99482889 \text{ cm}^2$$



Resultado correto:
35,0 cm²

Algarismos Significativos

Exemplos

- $2,2 \text{ g} + 0,1145\text{g} = 2,3145\text{g}$
- Resultado correto: 2,3 g

- $1000,0 + 10,05 + 1,066 = 1011,116$
- Resultado correto: 1011,1

- $\frac{24,95 \times 0,1000}{25,05} = 0,099600798$
- Resultado correto: 0,09960

Erro de uma Medida

Erro absoluto (E_{abs})

$$E_{\text{abs}} = X - X_{\text{ref}}$$

- X : valor medido
- X_{ref} : valor de referência

Erro relativo (E_{rel})

$$E_{\text{rel}} = \frac{X - X_{\text{ref}}}{X_{\text{ref}}} = \frac{E_{\text{abs}}}{X_{\text{ref}}}$$

Precisão de Vidrarias

Instrumento	Capacidade (mL)	Precisão (mL)
Bureta	50,0	0,1
Pipeta graduada	5,0	0,1
Proveta graduada(1)	10,0	0,1
Proveta graduada(2)	50,0	0,5
Proveta graduada(3)	100,0	1,0
Béquer	100	-

Precisão de Vidrarias

Balões Volumétricos		Pipetas Volumétricas	
Capacidade (mL)	Precisão (mL)	Capacidade(mL)	Precisão (mL)
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		

Precisão de Balanças

Balança analítica	Balança semi-analítica
Precisão	Precisão
0,0001 g	0,01 g

Representação de Medidas

- Uma medida direta deve ser representada da seguinte forma:
 - **(valor medido \pm precisão da vidraria/equipamento) unidade**
- **Exemplos**
 - $m = (2,4153 \pm 0,0001)$ g – balança analítica
 - $m = (2,41 \pm 0,01)$ g – balança semi-analítica
 - $V = (5,00 \pm 0,01)$ mL – pipeta volumétrica de 5 mL
 - $V = (5,0 \pm 0,1)$ mL – pipeta graduada de 5 mL
 - $V = (15,0 \pm 0,5)$ mL – proveta graduada de 50 mL

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.

Calcule o erro absoluto e o erro relativo.

Erro absoluto

$$\begin{aligned}E_{\text{abs}} &= X - X_{\text{ref}} \\ &= 0,1010 \text{ mol/L} - 0,1005 \text{ mol/L} \\ &= 0,0005 \text{ mol/L}\end{aligned}$$

Erro relativo

$$\begin{aligned}E_{\text{rel}} &= (X - X_{\text{ref}})/X_{\text{ref}} \\ &= (0,0005 \text{ mol/L})/(0,1005 \text{ mol/L}) \\ &= 4,975124378 \cdot 10^{-3} \\ &= 0,5\%\end{aligned}$$

Média e Desvio

Média de N medidas de uma mesma grandeza ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$)

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

Desvio (erro aparente, d_i ou v_i) é a diferença entre o valor medido e o valor médio

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

Desvio Médio e Desvio Padrão

Desvio médio, δ , é a média aritmética do valor absoluto dos desvios

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |X_i - \bar{X}| = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |d_i|$$

Desvio padrão (σ) é a raiz quadrada da média dos desvios ao quadrado

$$s = \left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \right)^{1/2}$$

Variância (s^2) é o quadrado do desvio padrão

Representação de Medidas

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

(valor médio \pm desvio padrão) unidade de medida

Exatidão e Precisão

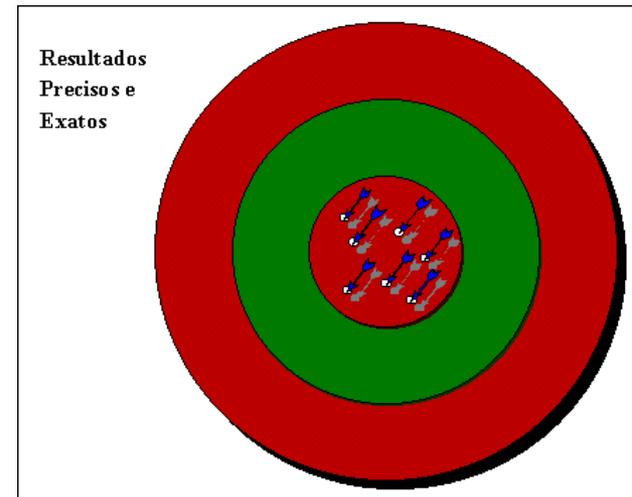
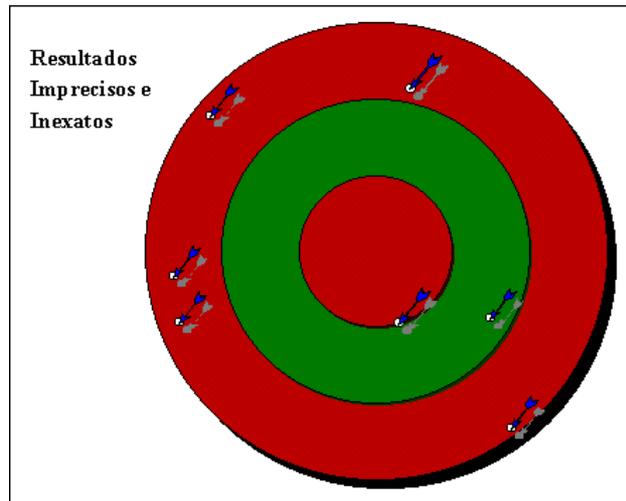
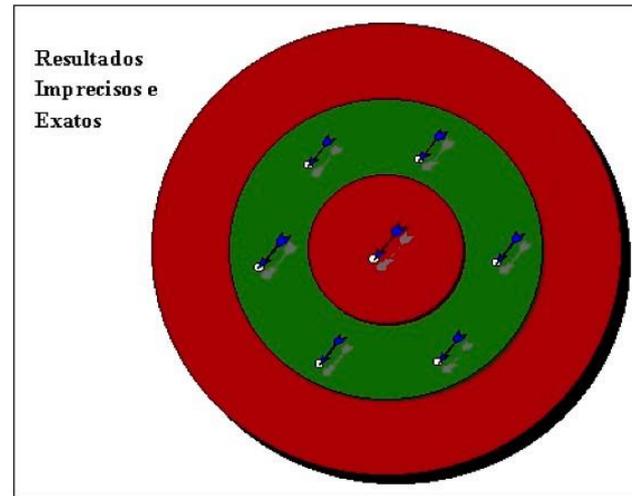
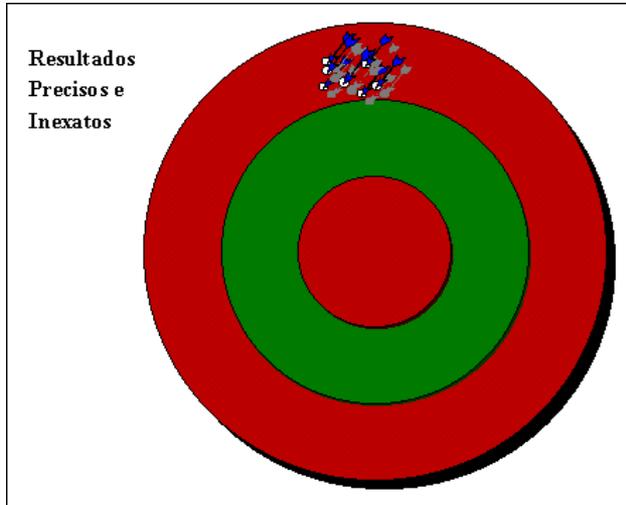
- Exatidão

Proximidade do valor medido em relação ao valor da grandeza. Relacionada ao erro absoluto.

- Precisão

Concordância das medidas entre si. Quando maior a dispersão dos valores, menor a precisão. Relacionada ao desvio padrão.

Exatidão e Precisão



Tipos de 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

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.

GARLAND, C.W.; NIBLER, J.W.; SHOEMAKER, D.P. *Experimentos in Physical Chemistry*. 8ª ed. New York: McGraw-Hill, 2009.

ROCHA-FILHO, R.C.; FAUSTO, R. *Grandezas, Unidades e Símbolos em Físico-Química*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química, 2018.