



ERRORES EXPERIMENTALES

En todo proceso de medición existen limitaciones dadas por los instrumentos usados, el método de medición, el observador (u observadores) que realizan la medición. Asimismo, el mismo proceso de medición introduce errores o incertezas. Por ejemplo, al usar un termómetro para medir una temperatura, parte del calor del objeto fluye al termómetro (o viceversa), de modo que el resultado de la medición es un valor modificado del original debido a la inevitable interacción que debemos realizar. Es claro que esta interacción podrá o no ser significativa: Si se mide la temperatura de un 1 m³ de agua, la cantidad de calor transferida al termómetro puede no ser significativa, pero sí lo será si el volumen en cuestión es de una pequeña fracción del mililitro.

Tanto los instrumentos usados para medir como las magnitudes mismas son fuente de incertezas al momento de medir. Los instrumentos tienen una precisión finita, por lo que, para un dado instrumento, siempre existe una variación mínima de la magnitud que puede detectar. Esta mínima cantidad se denomina **sensibilidad** y/o precisión del instrumento. Por ejemplo, con una regla graduada en milímetros, no podemos detectar variaciones menores que una fracción del milímetro.

Cuando se repite la medición de una misma cantidad, aun cuando se efectúe en las mismas condiciones se obtienen pequeñas diferencias en los valores medidos; estas diferencias se obtienen como consecuencia de diversos factores y constituyen los errores experimentales.

La diferencia entre la medición efectuada y la esperada se denomina **ERROR**.

ERROR ABSOLUTO: es la diferencia entre el valor obtenido (χ_i) y el valor verdadero (χ) de la magnitud.

$$e = \chi_i - \chi$$

Como en ningún caso se conoce el valor verdadero de una medida es aconsejable hablar de error aparente.

ERROR APARENTE: es la diferencia entre el valor obtenido (χ_i) y el valor más probable de la medición ($\bar{\chi}$). Se toma como valor más probable el correspondiente al promedio o media aritmética de todos los datos obtenidos (**n**). La magnitud del error aparente dará una medida de la exactitud del procedimiento aplicado.

$$\Delta\chi = \chi_i - \bar{\chi}$$

Siendo:

$$\text{MEDJA ARITMÉTICA: } \bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

ERROR RELATIVO: es el cociente entre el error aparente cometido y la medida efectuada.

$$E_r = \frac{\Delta\chi}{\chi_i}$$

ERROR RELATIVO PORCIENTO:

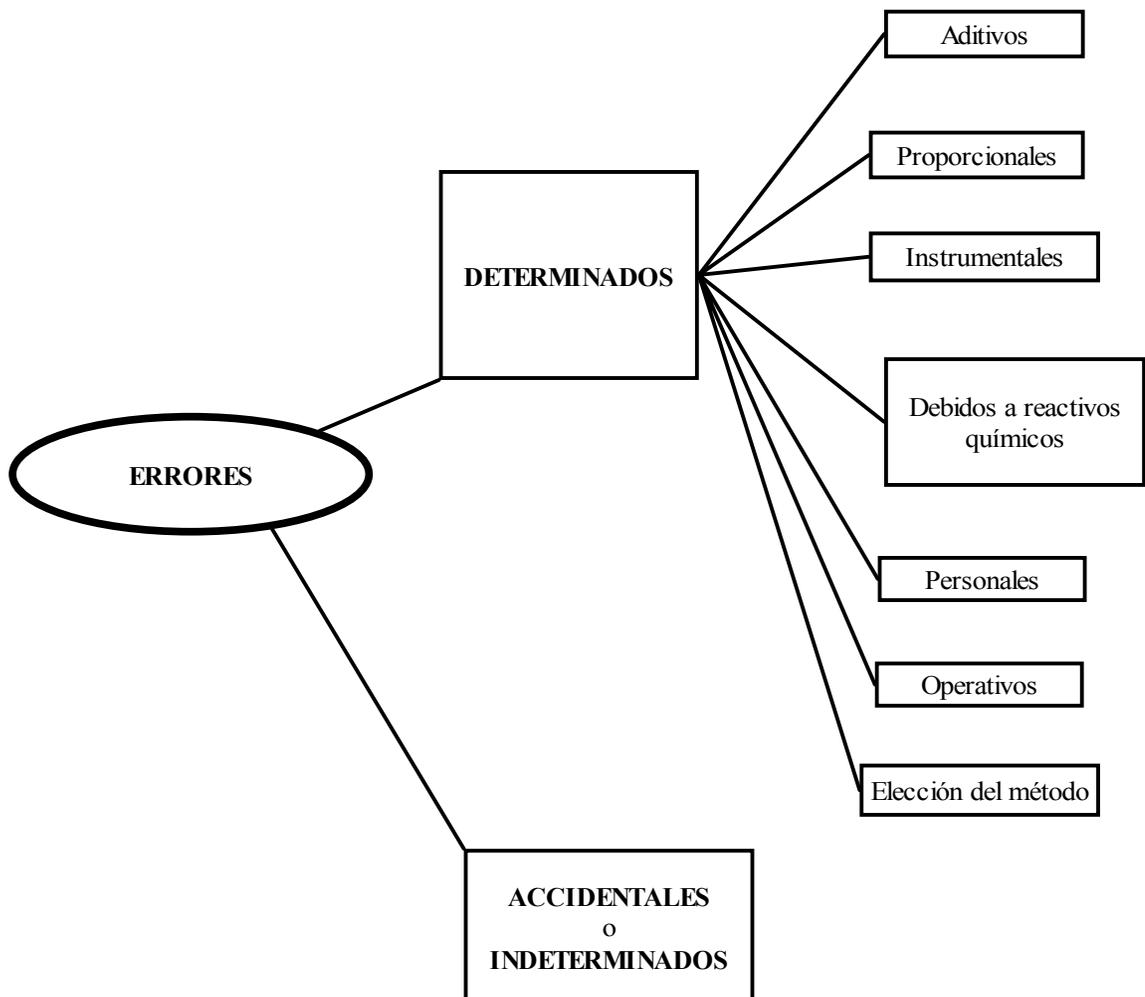
$$E_r \% = \frac{\Delta\chi}{\chi_i} \cdot 100$$

DESVIACIÓN de un valor: es la diferencia entre un valor medido y la media aritmética de una serie de mediciones de las que forma parte dicho valor.

$$d = \chi_i - \bar{\chi}$$

TIPOS DE ERRORES

Los errores experimentales se clasifican en :



ERRORES INDETERMINADOS

Los errores indeterminados o accidentales son los que aparecen entre sucesivas observaciones realizadas por un mismo individuo: las variaciones no son reproducibles y pueden llegar a tener el mismo valor solo casualmente. La causa por las cuales se producen estos errores escapan al control del observador.

Los errores accidentales son irreproducibles de una medición a otra y solo se repiten por causas al azar.

ERRORES DETERMINADOS

Un error determinado afecta a todas las mediciones de un conjunto de un modo definido y es el mismo para todas las mediciones del conjunto. En general, es posible advertir la presencia de un error determinado y se puede reducir hasta valores insignificantes.

Pueden ser:

1. **Errores determinados aditivos o constantes:** son independientes de la cantidad de sustancia a determinar. El resultado obtenido se ve incrementado siempre en una magnitud constante respecto del valor esperado.
Ejemplo: consumo de solución valorante por parte del indicador.
Errores determinados proporcionales: son dependientes de la cantidad de sustancia objeto de la valoración. Los errores obtenidos son proporcionales.
3. **Errores determinados instrumentales:** pueden ser debidos a material volumétrico, balanzas, instrumentos (espectrofotómetro, pHmetros, etc.) no calibrados.
4. **Errores determinados debidos a reactivos químicos:** son los debidos al uso de reactivos con impurezas que reaccionan o compiten con el constituyente analizado.
5. **Errores determinados personales:** son los debidos a limitaciones personales. El más común es el debido a defectos visuales. Este tipo de errores es bastante constante en cada individuo.
6. **Errores determinados operativos:** son debidos exclusivamente a falta de pericia del individuo, y no son inherentes al método. Con el correr del tiempo este error disminuye hasta hacerse casi nulo. Ejemplo: derrame de solución valorante por deficiente manipuleo de la llave de la bureta, pérdida de líquido por evaporación, etc..
7. **Errores determinados en la elección del método:** son debidos a una desacertada elección del método de análisis: solo puede eliminarse o disminuirse con la elección de otro método. Ejemplo: elección de un indicador inadecuado, elección de una reacción inadecuada, mala elección de un solvente, etc..

PRECISIÓN Y EXACTITUD

Al mejorar los dispositivos y las técnicas empleadas las diferencias entre las mediciones disminuyen, pero nunca desaparecen totalmente. Al disminuir estas diferencias, o sea al aumentar la reproducibilidad de las mismas se dice que se ha ganado en **precisión**. Una serie de medidas precisas da idea de un alto grado de reproducibilidad, pero no necesariamente representa **exactitud**.

1. **Precisión**: en una serie de mediciones es la cercanía de cada medida con respecto a las otras. Está relacionada con la reproducibilidad de los resultados. A mayor reproducibilidad, mayor precisión. La precisión es una medida de la concordancia de mediciones individuales entre sí.

$$\text{Precisión porcentual: } 100\% - \sigma\%$$

Siendo:

Incertidumbre porcentual:

$$\sigma\% = \frac{\sigma}{x} \cdot 100$$

Desviación estándar:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|^2}{(n-1)}}$$

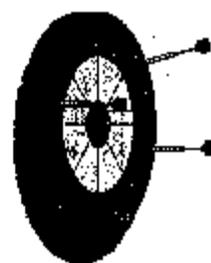
2. **Exactitud**: en una serie de mediciones es la cercanía del promedio de las mediciones con respecto al valor verdadero o más probable de la magnitud medida. La exactitud se refiere a que tanto las mediciones individuales se acercan al valor correcto o “verdadero”.

$$\text{Exactitud porcentual: } 100\% - \varepsilon\%$$

Siendo:

$$\text{Error porcentual: } \varepsilon\% = \frac{|\bar{x} - x_{TEOR}|}{x_{TEOR}} \cdot 100$$

Ejemplo:



Buena exactitud
Buena precisión

Mala exactitud
Buena precisión

Mala exactitud
Mala precisión

En general, cuando más precisa es una medición, más exacta es. Adquirimos confianza en la exactitud de una medición si obtenemos prácticamente el mismo valor en muchos experimentos distintos.

INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES

La **incertidumbre absoluta** o máximo error posible es la mitad de la escala más pequeña. La **incertidumbre relativa** de una medición es el cociente entre la incertidumbre absoluta y la medición, $\delta = \delta_{\text{abs}}/x$, y la **incertidumbre porcentual** como el producto de la incertidumbre relativa multiplicada por cien: $\delta\% = \delta_r \cdot 100$

Algunos aparatos de medición traen de fábrica una marca donde se especifica la tolerancia o incertidumbre absoluta.

El valor medido se expresa como: Medición \pm Tolerancia

ERRORES DE VOLUMEN

Al efectuar el enrase de soluciones en recipientes volumétricos se cometen errores que dependen del observador y de las características del material volumétrico utilizado.

1. **Error debido al observador:** efectuando la observación a una distancia de 25 cm del ojo, se considera que un individuo normal es capaz de distinguir a dos líneas como separadas, cuando se hallan entre sí a una distancia de 1/5 mm (0,02cm).
2. **Error debido al material volumétrico:** será dependiente del radio del recipiente volumétrico en la zona de enrase. El error de volumen cometido al efectuar un enrase estará dado por la expresión:

$$\Delta V = \pi r^2 h$$

r = radio del recipiente volumétrico en el sector del enrase

h = distancia mínima que permite ver como separadas a dos líneas (0,02 cm).

Aplicando la fórmula anterior a los materiales volumétricos se tendrá:

Recipiente Volumétrico	Diámetro medio (mm)	V (cm ³ = mL)	Error máximo cometido (mL)
Bureta 50 mL	10	0,016	0,032
Bureta 25 mL	9	0,013	0,026
Pipeta doble aforo 10 mL	3,5	0,002	0,004
Pipeta graduada 10 mL	8	0,010	0,020
Matraz aforado	13	0,027	0,027

En los recipientes volumétricos por escurrimiento se mide el volumen escurrido. Por lo tanto, se cometerán 2 errores de volumen, dado que se efectuarán 2 lecturas de volumen (en el enrase y en el escurrimiento). En esos casos se deberá multiplicar por 2 el volumen calculado por la fórmula.

$$\Delta V_{\text{máx}} = 2 \cdot \Delta V$$

En la práctica se considerará el error aparente de todas las medidas con un valor de 1 en la última cifra significativa a excepción de la bureta en la que se considerará un error aparente de $\pm 0,03$ mL.