Incertidumbre en las mediciones

Apellidos, nombre	Atienza Boronat, Julia (matien@qim.upv.es) Morais Ezquerro, Sergi B. (smorais@qim.upv.es) Herrero Villén, Mª Asunción (maherrero@qim.upv.es) Noguera Murray, Patricia (pnoguera@qim.upv.es) Tortajada Genaro, Luis A. (luitorge@qim.upv.es)
Departamento	Departamento de Química
Centro	ETSIAMN (Universidad Politécnica de Valencia)

1 Resumen de las ideas clave

En Química, como en cualquier ciencia experimental, cuando hablamos de incertidumbre de una medida se usan diferentes términos para describir la confianza de los resultados obtenidos y se establecen reglas para expresarlos correctamente.

En este trabajo vamos a centrarnos en dos parámetros, exactitud y precisión, que se utilizan en el análisis de fiabilidad de los datos, así como en la presentación de los valores obtenidos, en concreto en el número de cifras significativas.

2 Introducción

El objetivo de toda determinación cuantitativa es obtener unos resultados numéricos que se aproximen al valor real (o valor verdadero) de la variable en estudio**.** Las cantidades de las magnitudes de un determinado fenómeno o reacción química se obtienen experimentalmente como resultado de las medidas realizadas. Estas medidas llevan siempre asociada una incertidumbre intrínseca derivada del propio observador, instrumento utilizado, condiciones ambientales, métodos de cálculo empleado, etc. De hecho, es posible tener datos muy consistentes aunque estos no sean coincidentes con el verdadero. También es posible obtener resultados diferentes al llevar acabo los mismos experimentos. En definitiva, todos los números que se obtienen en las medidas siempre son inexactos, es decir siempre hay incertidumbres en las cantidades medidas.

El resultado obtenido de una serie de medidas no se expresa con todas las cifras posibles, sino únicamente con aquellas que se establecen con un cierto grado de confianza. Se define las cifras significativas como los dígitos conocidos con certeza en una cantidad medida o calculada. A mayor fiabilidad de las medidas, mayor es el número de cifras significativas.

3 Objetivos

- Distinguir entre exactitud y precisión
- Comprender el significado de cifra significativa y presentar los resultados con el número apropiado de éstas.

4 Desarrollo

En este objeto de aprendizaje se explicará en primer lugar, la calidad de los resultados o medidas realizadas en términos de exactitud y precisión. También veremos cómo expresar correctamente los resultados obtenidos, mediante la identificación del número de cifras significativas adecuadas y el redondeo de resultados.

4.1 Exactitud y Precisión

La **exactitud** es el grado de concordancia entre el resultado de una medida y el valor real. Se expresa como la diferencia numérica entre el valor medio de una serie de medidas y el valor real. En ocasiones, la exactitud no se puede determinar, ya que el valor real no se conoce, de modo que en su lugar se utiliza un valor aceptado.

El **error** se expresa en términos absolutos o relativos y se calcula a partir de la diferencia entre el valor medido o calculado (x_i) y el valor real (x_v):

Error absoluto $E_a = x_i - x_v$ Error relativo $E_r(\%) = \frac{x_i - x_v}{x_v} \cdot 100$

De modo que, una elevada exactitud (o pequeña inexactitud) implica un pequeño error o diferencia entre el valor medio y el real.

La **precisión** es una medida de la concordancia de mediciones individuales entre sí. Así, una alta precisión (o pequeña imprecisión) implica una pequeña variación entre medidas repetidas de la misma muestra o experimento.

Para cuantificar la precisión de un conjunto de datos se utiliza la desviación estándar:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n-1}}$$

Donde, σ_{n-1} es la desviación estándar, x_i es el valor de la medida realizada, x_m es el promedio de las medidas y n el número de medidas

4.1.1 Ejemplos de cálculo de exactitud y precisión

Para explicar la idea de exactitud y precisión, considérese el siguiente ejemplo:

La masa de un patrón de metal de 5,5000 g se mide utilizando una balanza granatario que proporciona el resultado con un solo decimal. Además, la medida de la misma masa se realiza empleando una balanza analítica que muestra el resultado con cuatro cifras decimales. La tabla 1 muestra las medidas obtenidas cuándo se pesa el metal tres veces en cada balanza:

Tabla 1: Resultado de las medidas obtenidas

	Masa (g)			x_m
Balanza granatario	5,4	5,5	5,3	5,4
Balanza analítica	5,4988	5,4989	5,4987	5,4988

¿Cómo calcular la exactitud?

Para calcular la exactitud de las medidas realizadas se parte de la base de que el valor real de la masa del metal del ejemplo es 5,5000 g. En primer lugar, se calcula el error relativo para las medidas realizadas con la balanza granatario y la analítica.

Granatario $$E_r = \frac{5{,}4 - 5{,}5}{5{,}5}.100 = -1{,}8\%$$

Balanza analítica $$E_r = \frac{5{,}4988 - 5{,}5000}{5{,}5000}.100 = -0{,}02\%$$

Se observa que la balanza analítica proporciona medidas más exactas que el granatario dado que su error relativo es menor.

¿Cómo calcular la precisión?

En primer lugar, se calcula el valor promedio para las medidas registradas con el granatario dando x_m = 5,4 g. Posteriormente, se obtiene la dispersión de las medidas realizadas con su valor medio (Tabla 2).

Tabla 2. Medida de la precisión de las medidas realizadas en el granatario

Granatario (g)	$x_i - x_m$	$(x_i - x_m)^2$
5,4	0,0	0
5,5	0,1	0,01
5,3	- 0,1	0,01

A partir de $\sum (x_{i-} x_m)^2 = 0{,}02$, se calcula la desviación estándar como:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_m)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0{,}02}{2}} = 0{,}1$$

A continuación se realizan las mismas operaciones para las medidas registradas con la balanza analítica. El valor medio es x_m = 5,4988 g. La dispersión de las medidas realizadas en la balanza analítica se indica en la tabla 3.

Tabla 3. Medida de la precisión de las medidas realizadas en la balanza analítica

Balanza analítica (g)	$x_i - x_m$	$(x_i - x_m)^2$
5,4988	0,0000	0
5,4989	0,0001	10^{-8}
5,4987	- 0,0001	10^{-8}

Efectuando los cálculos, $\sum\left(x_{i-}x_m\right)^2 = 2\cdot 10^{-8}$ y la desviación estándar

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum\left(x_i - x_m\right)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{2.10^{-8}}{2}} = 0{,}0001g$$

Como conclusión se deduce de los resultados que la dispersión de las medidas obtenidas con la balanza granatario (± 0,1 g) es mayor que la obtenida con la balanza analítica (± 0,0001 g), por lo que la medida de la masa utilizando el granatario es menos precisa que midiendo con la balanza analítica.

No es necesario realizar estos cálculos de forma manual, ya que las calculadoras científicas y las hojas de cálculo los realizan de manera muy sencilla.

4.2 Cifras significativas

El resultado obtenido a partir de medidas experimentales o a partir de un cálculo debe expresarse indicando únicamente sus cifras significativas. Se debe incluir únicamente los dígitos conocidos con cierta certeza y eliminar los dígitos que no aportan información fiable. Por lo tanto, la incertidumbre de la medida es lo que limita el número de dígitos a representar, siendo el dígito final una estimación dependiente de la precisión asociada.

4.2.1 Notación científica

Los valores grandes o pequeños se pueden expresar utilizando una notación denominada científica. Esta consiste en expresar los números en forma exponencial sin importar su magnitud, como: $A \times 10^a$, donde A es un número entre 1 y 9 y el exponente a es un número entero positivo o negativo.

Ejemplo 1: 555.721 = $5{,}55721\times10^5$

Ejemplo 2: 0,000521 = $5{,}21\times10^{-4}$

4.2.2 Reglas para determinar el número de cifras significativas

- Todos los números distintos de cero son significativos
- Los ceros son significativos siempre que se encuentren entre dígitos significativos.

  Ejemplo: el valor 5,508 tiene cuatro cifras significativas.
- Los ceros al principio de un número no son significativos.

  Ejemplo: 0,000525 g tiene tres cifras significativas ya que los ceros que preceden a la coma decimal o al primer dígito no son significativos.
- Los ceros al final de un número y después de la coma decimal pueden ser significativos o no.

  Ejemplo: Si se indica como 0,002004300 tiene 7 cifras significativas y si se indica como 0,0020043 tiene 5 cifras significativas.

- Los ceros al final de un número y antes de la coma decimal pueden ser significativos o no. En estos casos es preferible escribir el número con notación científica.

  Ejemplo 1: 25.100 puede tener tres cifras significativas (2, 5, y 1) o cinco (2, 5, 1, 0, 0). En notación científica, se escribe como $2{,}51\times10^{4}$ o como $2{,}5100\times10^{4}$, respectivamente.

  Ejemplo 2: ¿Cuántas cifras significativas asignamos a 8200 m? Dependiendo de la forma de expresarlo, sería: $8{,}2.10^{3}$ m con dos cifras significativas, $8{,}20.10^{3}$ m con tres cifras significativas ó $8{,}200.10^{3}$ m con cuatro cifras significativas.

4.2.3 Cifras significativas de medidas experimentales

El número de cifras significativas en una medida depende de la capacidad del instrumento y la precisión de las medidas.

Al realizar la medida en balanza granatario, la masa se conoce hasta la aproximación de 0,1 g. El valor medio de la medida de la masa del metal patrón utilizando el granatario resultó ser 5,4 g. Esta medida tiene dos cifras significativas; la primera cifra (5) se conoce con certeza y la segunda (4) tiene asociado un error. La masa medida se expresa como 5,4 ± 0,1g.

Al realizar la medida en balanza analítica, la masa se conoce hasta la aproximación de 0,0001 g. De modo que al pesar el metal se obtiene un valor medio de 5,4988 g. Esta medida tiene cinco cifras significativas, la primeras cifras (5,498) se conoce con certeza y la quinta (8) tiene asociado un error. El resultado se expresa como 5,4988 ± 0,0001g.

4.2.4 Cifras significativas en los cálculos numéricos

Un valor numérico puede ser resultado de una determinada operación matemática. Para determinar cómo expresar con precisión el resultado de dicho cálculo hay que tener en cuenta algunas reglas respecto a las cifras significativas:

- Cuando se realiza una operación de multiplicación o división, el resultado debe tener las mismas cifras significativas que el número inicial que se conoce con menor precisión (el de menor número de cifras significativas):

Ejemplo:	11,84 x	10,14 x	**5,03** =	603,889 =	**603**
c. significativas	4	4	3	6	3

- El resultado de una operación de suma o resta debe expresarse con el mismo número de cifras decimales que la magnitud que presente menos cifras decimales. En este caso el resultado no está condicionado por el número de cifras significativas.

  Ejemplo: 11,80 + **9340,1** + 2,516 = 9354,416 = **9354,4**

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

4.3 Redondeo de cifras

Una vez determinado el número de cifras significativas, el resultado debe expresarse atendiendo a unas normas de redondeo, o de eliminación de cifras no significativas, que se explican con el siguiente ejemplo:

Ejemplo: 8,464545

a) Si el resultado se tiene que expresar con tres cifras significativas se redondea a 8,46, porque el primero de los números eliminados (4) es **menor que 5**, por lo que el **redondeo se realiza a la baja**, es decir, manteniendo la última cifra significativa.

b) Si el resultado se expresa con dos cifras significativas, la cifra se redondea a 8,5, porque el primero de los números eliminados (6) es **mayor que 5**, por lo que el **redondeo se realiza al alza**, es decir, sumando 1 a la última cifra significativa.

c) Si el resultado se tiene que expresar con cuatro cifras significativas, en este ejemplo el primer dígito que se elimina es **igual a 5**, y como hay más números distintos de cero, el redondeo se realiza al alza. La cifra redondeada resulta 8,465.

d) Si el resultado se tiene que expresar con seis cifras significativas, el dígito que se elimina es **igual a 5** y al ser la última cifra, el número precedente se redondea al alza si es impar y se mantiene sin cambio si es par. En este caso, el número redondeado es 8,46454.

5 Cierre

A lo largo de este objeto de aprendizaje se ha visto con una serie de ejemplos el significado de precisión y exactitud. Además se ha explicado el procedimiento para el cálculo de estos dos parámetros. Por último, se ha abordado el concepto de cifra significativa y el procedimiento de redondeo con el fin de expresar correctamente los resultados obtenidos de un experimento o de un cálculo.

6 Bibliografía

6.1 Libros:

[1] McMurry, J.E.; Fay, R.C.: “Química General” 5ª edición. Ed Pearson Educación. México, 2099, pág. 18–20.

[2] Chang, R: “Química” 10ª edición, Ed. McGraw-Hill, México, 2010, pág. 23-25.

[3] Petrucci, R.H.; Herring, F.G.; Madura, J.D.; Bisonnette, C: “Química general ” 10ª edición, Ed. Pearson Educación, Madrid, 2011, pág. 19-21.