

I.4.Evaluarea statistică a erorilor nedeterminate

Rezultatele obținute experimental în urma unei analize chimice nu sunt niciodată cele mai sigure, dar sunt cel mai probabile.

Un număr foarte mare de observații experimentale a dus la concluzia că erorile nedeterminate se distribuie după o curba de tip gaussian. Curba lui Gauss este o curbă de distribuție normală cu ajutorul căreia se poate estima probabilitatea cu care se produc anumite evenimente (respectiv anumite erori).

Pentru a trasa curba lui Gauss, se consideră următoarea situație: o eroare nedeterminată este rezultatul a unui număr de 4 incertitudini, considerând că incertitudinile au valoare egală și probabilitate egală de a se produce. Se notează incertitudinile cu I , și anume I_1 , I_2 , I_3 și I_4 .

În cazul în care toate cele 4 incertitudini sunt pozitive, atunci există o singură posibilitate de combinare a lor și suma algebrică a erorilor (respectiv mărimea erorii finale) este $+4 \cdot I$. Deoarece în acest caz există o singură posibilitate de combinare, frecvența este egală cu 1.

În mod similar, în cazul în care toate cele 4 incertitudini sunt negative, atunci există o singură posibilitate de combinare a lor și suma algebrică a erorilor (respectiv mărimea erorii finale) este $-4 \cdot I$. Deoarece în acest caz există o singură posibilitate de combinare, frecvența este de asemenea egală cu 1.

În cazul în care o incertitudine este negativă și celelalte 3 sunt pozitive există patru posibilități de combinare, și anume: cazul în care I_1 este negativă și celelalte pozitive, cazul în care I_2 este negativă și celelalte pozitive, cazul în care I_3 este negativă și celelalte pozitive și cazul în care I_4 este negativă și celelalte pozitive. Suma algebrică a

erorilor (respectiv mărimea erorii finale) este $+2 \cdot l$. Pentru că există patru posibilități de combinare, frecvența este egală cu 4.

În cazul în care o incertitudine este pozitivă și celelalte 3 sunt negative există patru posibilități de combinare, și anume: cazul în care l_1 este pozitivă și celelalte negative, cazul în care l_2 este pozitivă și celelalte negative, cazul în care l_3 este pozitivă și celelalte negative și cazul în care l_4 este pozitivă și celelalte negative. Suma algebrică a erorilor (respectiv mărimea erorii finale) este $-2 \cdot l$. Pentru că există patru posibilități de combinare, frecvența este egală cu 4.

În cazul în care două incertitudini sunt pozitive și două sunt negative, există 6 posibilități de combinare, deci frecvența este egală cu 6, iar suma algebrică a erorilor (respectiv mărimea erorii finale) este egală cu zero.

Așadar raportul frecvențelor este de $6 : 4 : 1$.

OBSERVAȚII

-În cazul în care frecvența e cea mai mare, eroarea are valoarea cea mai apropiată de medie (în acest caz este zero).

-Cu cât valoarea erorii este mai mare, cu cât frecvența acesteia are valoare mai mică (fig. 1 și fig. 2).

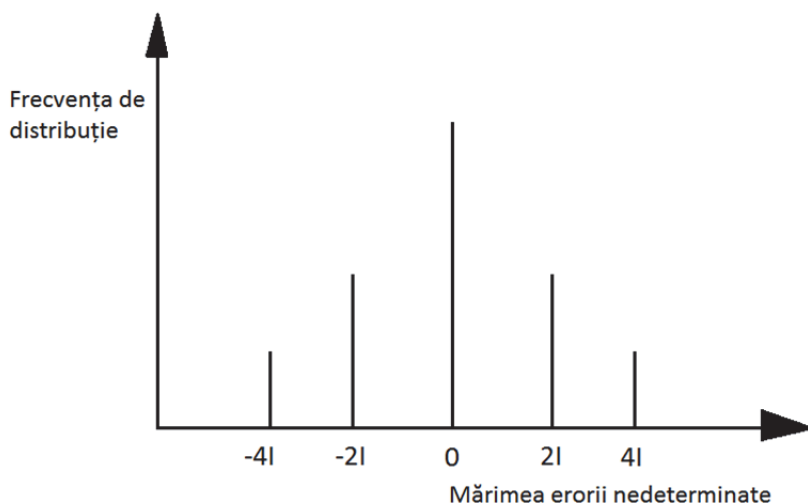


Fig. 1. Reprezentarea grafică a frecvenței de distribuție a mărimii erorii nedeterminate pentru cazul unei erori nedeterminate care își are originea în 4 incertitudini

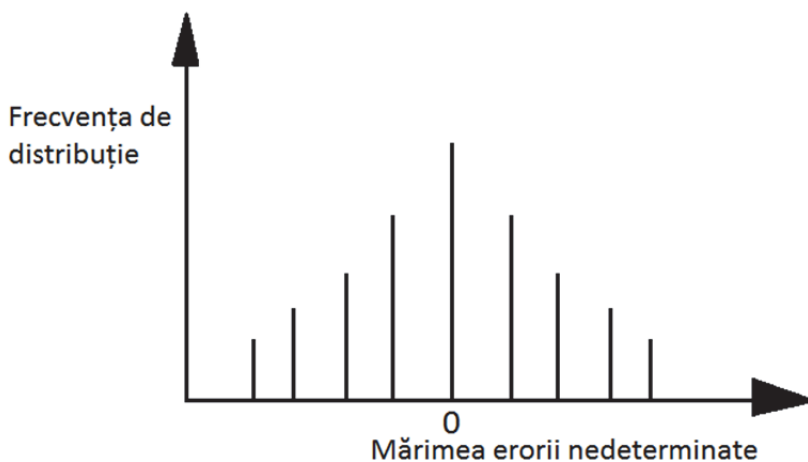


Fig. 2. Reprezentarea grafică a frecvenței de distribuție a mărimii erorii nedeterminate pentru cazul unei erori nedeterminate care își are originea în 10 incertitudini

I.4.1.Ecuția curbei de distribuție normală

Curba de distribuție normală se mai numește și curba lui Gauss.

Alura curbei lui Gauss este prezentată în fig. 3.

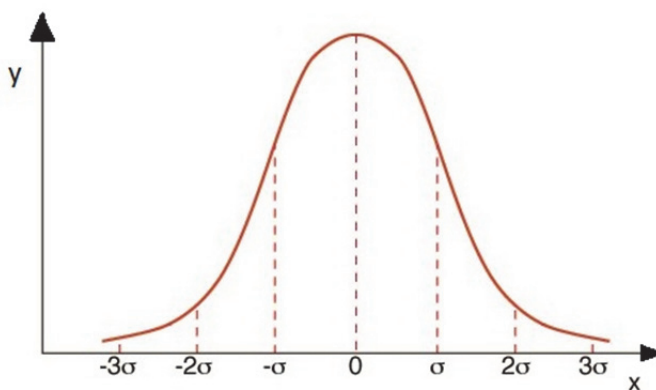


Fig. 3. Curba de distribuție normală (curba lui Gauss)

Ecuția matematică ce descrie curba de distribuție normală este:

$$y = \frac{e^{-(x_i - \mu)^2 / 2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}},$$

unde:

x_i = valoarea experimentală individuală;

σ = deviația standard;

y = frecvența de distribuție a abaterilor față de un număr foarte mare de determinări;

μ = media pe un număr foarte mare (care tinde către infinit) de determinări,

x = valorile de pe abscisă = mărimea erorii experimentale în unități de deviație standard, unde:

$$x = \frac{x_i - \mu}{\sigma}.$$

Dacă, de exemplu, $x_i - \mu = \sigma$, atunci $x = \sigma$, deci pe abscisă se va trece σ ;

Dacă $x_i - \mu = 2\sigma$, atunci $x = 2\sigma$, deci pe abscisă se va trece 2σ , etc.

1.4.2. Caracteristicile curbei lui Gauss

Curba de distribuție normală are următoarele caracteristici:

- frecvența maximă aparține erorilor nedeterminate cu valoarea egală cu zero;

- de-o parte și de alta a mediei erorile pozitive și negative sunt distribuite simetric, astfel încât erorile cu valori absolute egale se produc cu frecvențe egale și tind să se anuleze reciproc;

- odată cu creșterea mărimii erorii, frecvența descrește exponențial;

- există o singură curbă de distribuție pentru fiecare valoare a deviației standard.