Corso di Laboratorio di Chimica Generale ed Inorganica

Prof. R. Centore

1ª dispensa: Cenni di analisi degli errori nelle operazioni di laboratorio

Prima versione: Settembre 1996; versione aggiornata: Gennaio 2012

Argomenti trattati

Misure di grandezze fisiche e sistemi di unità di misura. Caratteristiche degli strumenti di misura: intervallo di funzionamento, prontezza, sensibilità, precisione. Errore di sensibilità. Errore sistematico ed errore casuale. Distribuzione delle misure: errore massimo ed errore statistico. Stima dell'errore nelle misure dirette di grandezze fisiche. Analisi delle misure ripetute: media e deviazione standard. Propagazione degli errori massimi e degli errori statistici. Cifre significative. Esempi di propagazione dell'errore in semplici calcoli chimici e di uso delle cifre significative.

1. Misura di una grandezza fisica e sistemi di unità di misura

Misurare una grandezza fisica significa confrontare il valore di quella grandezza fisica con una unità di misura, scelta arbitrariamente, per vedere quante volte essa vi è contenuta. Così, se diciamo che la massa di un certo oggetto è di 3 Kg, vuol dire che la massa di tale oggetto è pari a tre volte la massa della unità di misura scelta, l chilogrammo in questo caso. Una operazione di misura, quindi, può essere considerata come un procedimento di confronto tra la grandezza da misurare e l’unità di misura scelta per quella grandezza, ed il risultato della misura è un numero che ci dice quante volte l’unità di misura è contenuta nella grandezza misurata. La scelta delle unità di misura è, in linea di principio, arbitraria; in pratica essa viene fatta sulla base di esigenze di praticità, riproducibilità e inalterabilità del campione della unità di misura. In passato, ad esempio, si usava come campione di lunghezza, pari a 1 metro, la distanza, a 0 °C, tra due incisioni praticate su una sbarra di lega Pt/Ir conservata in un opportuno ufficio di un organismo internazionale, e di essa esistevano pochissime copie sparse in pochi laboratori nel mondo; qualsiasi taratura accurata andava effettuata per confronto con uno di questi campioni, e tutti i righelli, micrometri e regoli ufficialmente in corso derivavano, in sostanza, da una catena di processi di confronto che partiva proprio dal campione fondamentale. E’ abbastanza facile immaginare difficoltà di trasporto, ma anche problemi di possibile alterazione del campione fondamentale. Oggi il metro viene definito in modo che il campione possa essere realizzato in modo univoco da chiunque. Esso, infatti, è definito in termini di lunghezza d’onda di una transizione elettronica dell’atomo di Kripton, che è un evento inalterabile e univocamente definito, sebbene, per la maggior parte degli scopi pratici, il vecchio campione è ancora del tutto adeguato.

Un problema riguarda il numero di grandezze fisiche da scegliere come fondamentali. Infatti, l’unità di misura deve essere fissata in modo arbitrario solo per un certo numero di grandezze fisiche, dette fondamentali; le altre grandezze fisiche vengono ad essere espresse come funzioni di quelle fondamentali, e quindi anche le loro unità di misura lo sono. Così, se tra le grandezze fondamentali poniamo la lunghezza ed il tempo, e definiamo per esse le unità di misura, ad esempio metro e secondo, la velocità avrà una unità di misura già univocamente determinata (il m/s) e che quindi non può essere fissata arbitrariamente. In ambito scientifico esiste un sistema di unità di misura accettato ufficialmente a partire dal 1971, ed al quale tutti i ricercatori dovrebbero attenersi. Esso è il cosiddetto **Sistema Internazionale di unità di misura** (abbreviato come **SI**); va ricordato, tuttavia, che in alcuni settori scientifici continuano ad essere impiegati sistemi alternativi di unita di misura (p. es. il sistema gaussiano in elettromagnetismo). Nel sistema internazionale si assumono sette grandezze fisiche come fondamentali. Esse sono riportate di sotto assieme alla corrispondente unità di misura SI.

Grandezza	Nome	Simbolo
Lunghezza	metro	m
Massa	chilogrammo	kg
Tempo	secondo	s
Intensità di corrente	ampere	A
Temperatura termodinamica	kelvin	K
Quantità di materia	mole	mol
Intensità luminosa	candela	cd

Notare come, nel simbolo, la lettera maiuscola compaia solo quando il nome dell’unità di misura deriva dal cognome di una persona. Lo studente potrà trovare la definizione delle varie unità di misura in qualsiasi testo universitario di Fisica. In questa sede vogliamo aggiungere qualcosa solo a proposito della massa. Il campione SI di massa è un cilindro di Pt/Ir custodito presso l’Ufficio Internazionale di Pesi e Misure di Parigi, al quale è stata attribuita, per accordo internazionale, la massa di 1 chilogrammo. Sono stati poi inviati ai laboratori di campionatura di altri paesi dei campioni secondari e le masse di altri corpi si possono determinare con la bilancia a bracci uguali con una precisione di due parti su 10^8. Dunque, per il campione di massa vale lo stesso discorso, in termini di inconvenienti, del campione di lunghezza originariamente usato; tuttavia non è ancora stato possibile introdurre una unità di misura della massa che, al pari di quelle SI di lunghezza e tempo, sia facilmente riproducibile ed univocamente determinata, perché legata a fenomeni atomici.

Su scala atomica si dispone di un secondo campione di massa, che, però, non è SI. E' la massa dell'atomo di carbonio 12, al quale, per accordo internazionale, è stata assegnata una massa atomica di esattamente 12 unità atomiche di massa (uma). Le masse di altri atomi, in uma, possono essere determinate con elevata precisione mediante spettrometro di massa. La necessità di introdurre un secondo campione di massa è dovuta al fatto che le attuali tecniche di laboratorio ci consentono di confrontare l'una con l'altra le masse atomiche con precisione maggiore di quella ottenuta dal confronto con il chilogrammo campione. La relazione tra i due campioni è approssimativamente

$$1 \text{ uma} = 1.660 \cdot 10^{-27} \text{ kg}. \qquad (1)$$

Riportiamo appresso alcune grandezze fisiche non fondamentali usate comunemente (in grassetto quelle del sistema SI) assieme ai loro simboli.

Massa: grammo (g).

Volume: **metro cubo (m^3)**, litro (L), millilitro (mL), centimetro cubo (cm^3).

Temperatura: Celsius (°C).

Pressione: **pascal (Pa)**, atmosfera (atm), millimetro di mercurio (mmHg), torricelli (torr), bar (bar).

Esercizi: ricavare, o cercare in qualche libro, la relazione tra metro cubo e litro per quanto riguarda il volume, e tra pascal, atmosfera e millimetri di mercurio per la pressione,

2. Caratteristiche degli strumenti di misura

Uno strumento di misura, in linea generale, fornisce una risposta ad una determinata sollecitazione connessa, quest'ultima, al valore della grandezza che si vuole misurare. La risposta viene poi visualizzata, per esempio attraverso una scala graduata o un visore analogico o digitale. Così, in un termometro a liquido, l'elemento sensibile dello strumento è il bulbo contenente il mercurio, la sollecitazione è rappresentata dalla variazione di temperatura e la risposta dello strumento è rappresentata dalla dilatazione del mercurio lungo il capillare, visualizzata attraverso una scala graduata. La relazione tra sollecitazione e risposta viene determinata eseguendo la **calibrazione** dello strumento, cioè sollecitando lo strumento con valori noti della grandezza da misurare e registrando le corrispondenti risposte; tale relazione deve, evidentemente, essere univoca. Tra le caratteristiche di uno strumento di misura che conviene citare in questa sede abbiamo: l'intervallo di funzionamento, la prontezza, la sensibilità, l'errore di sensibilità e la precisione.

L'intervallo di funzionamento è rappresentato dal valore minimo, detto soglia, e dal valore massimo, detto **portata**, della grandezza da misurare, che lo strumento è in grado di fornire. Al di fuori di questo intervallo, la relazione tra sollecitazione e risposta può essere differente, e quindi lo strumento può dare risultati errati; pure, al di sopra della portata, lo strumento può subire danni irreversibili.

La **prontezza** di uno strumento è legata al tempo necessario perché lo strumento risponda ad una data sollecitazione. Quanto minore è questo tempo, tanto più pronto si dice lo strumento. Ad esempio, occorre aspettare un certo intervallo di tempo minimo perché un termometro a mercurio dia il valore effettivo della temperatura da misurare.

La **sensibilità** dello strumento, *S*, è definita come il rapporto tra la risposta, *R*, e la sollecitazione *V*, quest'ultima non essendo poi altro che il valore da misurare della nostra grandezza (la lettera *V* sta per **valore** della grandezza):

$$Sensibilità = S = \frac{Risposta}{Sollecitazione} = \frac{R}{V} \qquad (2)$$

Quanto maggiore è la risposta dello strumento, a parità di sollecitazione, tanto più esso sarà sensibile. Ovviamente, la relazione tra risposta e sollecitazione non è necessariamente lineare, e quindi uno stesso strumento può essere più o meno sensibile a seconda dei valori della sollecitazione.

E’ facile rendersi conto che, per ogni strumento, esiste un limite alla accuratezza con la quale si può rivelare la risposta. In altre parole, valori della risposta che differiscono tra loro per meno di una certa quantità, che indichiamo con ΔR , sono indistinguibili, e quindi vengono percepiti dallo strumento come corrisponenti allo stesso valore della sollecitazione e quindi della grandezza da misurare; ciò determina, quindi, una incertezza sulla conoscenza di *V* che è legata ad *S* dalla relazione

$$\Delta V = \frac{\Delta R}{S} \qquad (3)$$

Per una data lettura di *R*, il valore effettivo di *R* è compreso tra R-ΔR e R+ΔR, e quindi il valore della grandezza da misurare è compreso tra V-ΔV e V+ΔV. La quantità ΔV è detta **errore di sensibilità** dello strumento.

Vediamo un caso concreto: la misura della temperatura con un termometro. Se due valori della temperatura differiscono tra loro di pochissimo, le corrispondenti altezze del capillare saranno praticamente indistinguibili, perché c’è un limite alla possibilità di apprezzare differenze di altezza lungo la scala graduata del capillare; pertanto, quei due valori della temperatura vengono percepiti dallo strumento come uno stesso valore, commettendosi così un errore che è detto errore di sensibilità, proprio perché lo strumento non è sensibile a differenze così piccole della grandezza da misurare. Negli strumenti con scale graduate, spesso si fa in modo da far corrispondere l’errore di sensibilità alla metà della distanza tra due tacche consecutive, che rappresenta anche l’errore massimo connesso alla lettura della scala graduata (*vide ultra*).

La **precisione** di uno strumento dà indicazione di quanto la risposta *R* ad una data sollecitazione *V* non dipenda solo dalla sollecitazione. In effetti, in ogni strumento non si possono evitare effetti quali isteresi, giochi meccanici, attriti, disturbi elettrici, i quali fanno si che uno stesso strumento possa dare risposte leggermente differenti anche se sottoposto alla stessa sollecitazione. Quanto minore è questo effetto, cioè quanto meno sono differenti le risposte dello strumento alla stessa sollecitazione, tanto maggiore sarà la precisione dello strumento. La precisione puo' quindi essere considerata come una quantità inversamente proporzionale alla larghezza della distribuzione dei valori che si ottengono misurando più volte la stessa grandezza. E’ opportuno ricordare che la precisione è una caratteristica dello strumento e quindi, la non riproducibilità dei risultati delle misure che essa determina, non va confusa con quella derivante dagli errori casuali (*vide ultra*). Aumentare la precisione di uno strumento richiede in genere grosse modifiche allo strumento stesso, nel senso di aumentarne i costi. Ancora, occorre notare che spesso gli strumenti vengono costruiti in modo da far coincidere o quasi l’errore di sensibilità e la precisione dello strumento. Infatti, uno strumento molto preciso, ma con un grosso errore di sensibilità, non consentirebbe di sfruttare appieno la elevata precisione, così come per uno strumento poco preciso ma con piccolo errore di sensibilità occorrerebbe ripetere più volte la misura per ottenere una stima corretta. In pratica, quindi, gli strumenti vengono realizzati in modo da conformare l’errore di sensibilità alla larghezza della distribuzione di valori legata alla precisione dello strumento; in questo caso è indifferente parlare di precisione e di errore di sensibilità dello strumento, pur essendo queste due quantità, in linea di principio, differenti. Spesso, inoltre, le caratteristiche di uno strumento sono tra loro connesse ponendo dei limiti alle specifiche da ottenere. Sarebbe ad esempio molto difficile realizzare un righello con una portata di 10 metri e una precisione corrispondente a 0.5 mm, o una bilancia con una portata di 100 Kg e una precisione di 0.1 mg.

3. Errori nella misura di grandezze fisiche

Le esercitazioni di laboratorio comportano l'esecuzione di esperimenti durante i quali vengono misurate grandezze fisiche. La **misura di una grandezza fisica** (massa, volume, concentrazione, etc.) comporta necessariamente l'introduzione del concetto di **errore**. Di seguito ci riferiremo esclusivamente ai cosiddetti **errori casuali**, cioè errori che traggono origine dalle molteplici e spesso incontrollabili variabili che influenzano il risultato di una misura (*vide ultra*): essi sono per loro stessa natura ineliminabili, ma possono essere ridotti e comunque stimati. Per fare un esempio basta quello della misura di una lunghezza con un righello. La riproducibilità di due misure consecutive di una stessa lunghezza con lo stesso righello dipende da vari fattori, alcuni dei quali sono di fatto incontrollabili: per esempio, da una misura all'altra, potremmo posizionare l'origine del righello in modo impercettibilmente diverso rispetto all'origine del nostro oggetto, ottenendo così un risultato leggermente diverso, sottostimato o sovrastimato a seconda dello scostamento tra zero del righello e estremità dell'oggetto presa come riferimento. Diversi dagli errori casuali sono i cosiddetti **errori sistematici**. Questi ultimi traggono origine, tipicamente, da un difetto dello strumento di misura o del metodo di misura. Supponiamo, ad esempio, di dover misurare un intervallo di tempo e di usare a questo scopo un cronometro difettoso perché troppo lento. I tempi che noi misuriamo saranno sottostimati, cioè saranno sistematicamente più bassi di quello che dovrebbero. Questo tipo di errore è detto sistematico proprio perché, traendo origine da un imperfetto funzionamento dello strumento, esso si verifica in tutte le misure effettuate con quello strumento, e la sua entità (in valore assoluto e in segno) è la stessa in tutte le misure; così, nell'esempio precedente, **tutte le misure di tempo sono sottostimate**. Notare poi che all'errore sistematico si sovrappongono sempre gli errori casuali, in questo caso dovuti alla non riproducibilità, in misure ripetute, delle operazioni di partenza e arresto del cronometro legate ai tempi di reazione (*vide ultra*). Gli errori casuali, però, per loro stessa natura, tendono a fluttuare in misure ripetute. Così, riferendoci al caso precedente, l'effetto degli errori casuali tenderà a sottostimare alcune misure e a sovrastimarne altre, compensandosi, in media, in molte misure ripetute. Gli errori sistematici sono i più difficili da trattare e anche da evidenziare. In realtà, la cosa migliore da fare, a questo scopo, è quella di procedere ad una attenta verifica del funzionamento dello strumento che si deve usare, mediante accurata calibrazione, alfine di rendere l'entità dell'errore sistematico trascurabile rispetto alle fluttuazioni dei risultati dovute agli errori casuali. Nel seguito ci riferiremo solo ad errori casuali.

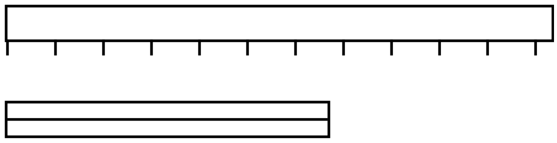
In effetti, per così dire, il valore vero di una grandezza fisica non esiste, è un concetto astratto, in pratica esistono valori misurati delle grandezze fisiche, i quali sono inevitabilmente affetti da errore. La stima dell'errore che accompagna una misura è importante per varie ragioni. Innanzitutto essa ci dà informazioni sulla bontà e precisione della misura e quindi ci dice se essa può esserci utile o no. Così, volendo conoscere l'altezza di un ponte per sapere se possiamo passarci sotto con il nostro camion che è alto 3.4 metri, una misura del tipo 5 ± 3 m non ci è di alcuna utilità, mentre un risultato del tipo 5.0 ± 0.7 m ci è utile e ci dice chiaramente che possiamo passare sotto il ponte (sempreché la misura sia affidabile). Inoltre, la conoscenza dell'errore ci è di aiuto, se siamo degli sperimentatori, perché permette di confrontare i nostri risultati con quelli di altri che hanno eseguito, in altri posti, la stessa misura. Per esempio, è noto che l'accelerazione di gravità, a una certa latitudine, è g=9.82 m/s^2. Supponiamo di eseguire in laboratorio una misura di g a quella latitudine, e di trovare come risultato g=11 m/s^2. Se non stimiamo l'errore, non possiamo dire né che la misura è sbagliata né che è corretta. Viceversa, se dessimo 11 ± 2 m/s^2, la nostra misura, benché grossolana, sarebbe accettabile, mentre se dessimo 11.1 ± 0.1 m/s^2 essa sarebbe chiaramente sbagliata. Sempre in campo scientifico, va ricordato che normalmente, per trarre conclusioni da esperimenti tesi a verificare una teoria o comunque un'ipotesi, la decisione deve essere presa sulla base dello scostamento tra valori teorici attesi di una certa grandezza e valori trovati sperimentalmente. La conoscenza dell'errore sulla grandezza misurata è allora imprescindibile perché qualsiasi conclusione possa essere tratta. In definitiva, un lavoro sperimentale che comporti la misura di una qualche grandezza fisica non può ritenersi **serio** se accanto alla misura non si riporta anche la **stima dell'errore** connesso con la misura, nella forma

$$X_m \pm \delta X \qquad (4)$$

dove X_m rappresenta la nostra miglior stima della grandezza misurata (il pedice m sta per "migliore"), e δX rappresenta la nostra stima dell'errore (detto **errore assoluto**), nel senso che riteniamo che il valore probabilmente più corretto della grandezza sia X_m e che comunque esso sia ragionevolmente compreso in qualche punto dell'intervallo $X_m - \delta X$ e $X_m + \delta X$.

4. Stima dell’errore nella lettura di scale graduate

Una volta stabilita la necessità di associare ad ogni misura fisica il corrispondente errore, si pone il problema di come stimare tale errore. Quando si effettua la misura diretta di una grandezza fisica, generalmente una stima ragionevole dell'errore può essere fatta esaminando il dispositivo usato nella misura. Supponiamo di voler misurare la lunghezza di un oggetto, in millimetri, usando un righello al millimetro, cioè nel quale la distanza tra due tacche consecutive sia 1 mm. Posizioniamo un estremo dell'oggetto in corrispondenza dello zero, e vediamo dove capita l'altro estremo



Dalla figura, si può vedere che l'estremo capita piu vicino al centro tra la tacca 6 e la 7 che non vicino alle due tacche stesse. Quindi la migliore stima della lunghezza sembrerebbe 6.5 e comunque essa è maggiore di 6 e minore di 7. Dunque il risultato potrebbe essere 6.5 ± 0.5. Quindi la nostra stima dell'errore è la metà della distanza tra due tacche consecutive. In generale, **quando si usano strumenti di misura con scale graduate, una stima ragionevole dell'errore è data dalla metà della distanza tra due tacche consecutive sulla scala graduata**. Così, se la scala è al millimetro, l'errore sarà il mezzo millimetro (± 0.5 mm), se la scala è al mezzo millimetro, l'errore sarà il quarto di millimetro (± 0.25 mm). Ovviamente si può anche fare di meglio, ma questa è la regola più ragionevole. Notare come l’errore vada **sempre** riportato con **una sola cifra significativa**, tranne quando la seconda cifra significativa è 5; in tal caso la si può mantenere (± 0.25 mm) anziché arrotondare per eccesso (± 0.3 mm).

Un errore stimato in questo modo si dice errore di tipo massimo, e si presenta, ad esempio, nella **misura di volumi con pipette, cilindri e burette graduate**. Questo vuol dire che, con lo strumento che stiamo usando e con le modalità di misura che stiamo seguendo, il valore vero della grandezza è certamente compreso nell’intervallo fornito. L’errore di tipo massimo definito in questo modo si identifica con l’errore di sensibilità definito precedentemente. L’errore di tipo massimo viene preso in considerazione, tipicamente, quando si effettua una sola operazione di misura. In certi casi, però, l’errore di tipo massimo, fornito dalla lettura della scala, può non avere senso; ciò accade quando le modalità di misura che noi stiamo seguendo comportano una non riproducibilità, di tipo casuale, la cui entità è maggiore dell’errore massimo stimato dalla lettura delle scala. In tal caso l’errore da associare alla misura è il cosiddetto errore statistico, discusso nel paragrafo seguente.

5. Errore massimo ed errore statistico

Supponiamo ora di eseguire la misura di una grandezza fisica più volte, nelle stesse condizioni sperimentali. Per esempio supponiamo di misurare il periodo di oscillazione di un pendolo con un cronometro. In una prima serie di misure, utilizziamo un cronometro preciso al secondo, cioè con un errore di sensibilità pari ad 1 secondo. Ripetendo 10 volte la nostra misura otteniamo i seguenti valori (in secondi)

$$28, 28, 28, 28, 28, 28, 28, 28, 28, 28 \qquad (5)$$

otteniamo, cioè lo stesso risultato nelle 10 misure.

In una seconda serie di misure utilizziamo un cronometro al centesimo di secondo, cioè con un errore di sensibilità di ± 0.01 secondi. I risultati ottenuti sono i seguenti:

$$28.29, 28.34, 28.38, 28.34, 28.32, 28.31, 28.29, 28.30, 28.30, 28.27 \qquad (6)$$

si ottengono, cioè, valori in generale differenti, anche se comunque "ragionevolmente" vicini tra loro. Come possiamo commentare i due set di misure?

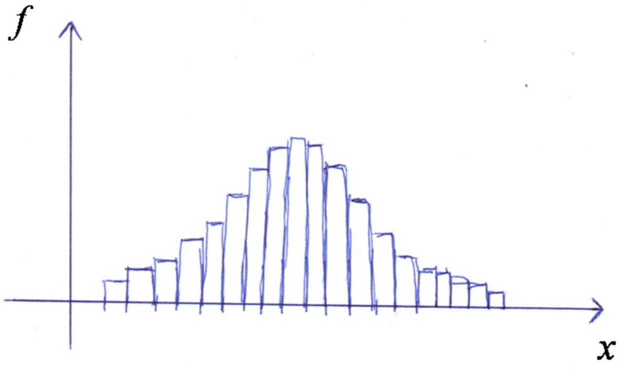
Ripetere una misura più volte nelle stesse condizioni sperimentali è un qualcosa di astratto e fisicamente non realizzabile. Infatti, l'esecuzione di una misura comporta, tra l'altro, l'interazione dello strumento di misura con il sistema oggetto della misura e, inoltre, l'interazione dello sperimentatore con lo strumento di misura. Queste interazioni, soprattutto la seconda, contengono un qualcosa di intrinsecamente non riproducibile, dovuto anche alle circostanze psicofisiche dello sperimentatore nell'istante in cui sta eseguendo la misura. In concreto, riferendoci alla misura del periodo sopracitata, lo sperimentatore dovrà decidere quando far partire il cronometro (istante in cui il pendolo parte) e quando arrestarlo (istante in cui il pendolo ripassa per il punto iniziale dopo aver descritto una oscillazione completa). Tra l'istante in cui lo sperimentatore decide che l'oscillazione è finita e l'istante in cui preme il pulsante di arresto del cronometro, intercorre un lasso di tempo, **definito tempo di reazione** dello sperimentatore. Il tempo di reazione varia da persona a persona e per una stessa persona dipende dallo stato psicofisico della persona nel momento considerato. Mediamente, i tempi di reazione sono di circa **un decimo di secondo**; il punto importante è che questo errore dovuto al tempo di reazione fluttua in valore assoluto ed in segno, nel senso che in qualche caso comporta un ritardo, in qualche altro un anticipo. Di fatto, in una misura come quella descritta, la maggiore fonte di non riproducibilità è proprio dovuta ai tempi di reazione. Se si usa uno strumento con un errore di sensibilità tanto grande da coprire le fluttuazioni dovute al fenomeno casuale che si sovrappone alla misura (in questo caso il tempo di reazione dello sperimentatore) tali fluttuazioni non compaiono nel risultato finale, come nel primo caso, mentre se si usa uno strumento di misura con un errore di sensibilità più piccolo di tali fluttuazioni, come nel secondo caso, esse figureranno in un set di misure ripetute. In generale, in una misura esistono sempre delle fluttuazioni di tipo casuale; queste, oltre che ai tempi di reazione dello sperimentatore, possono essere dovute anche a fattori intrinseci al fenomeno da studiare o all'effetto apprezzabile che altri fenomeni cominciano ad avere sul fenomeno in studio quando si aumenta sempre più la finezza delle misure. Per inciso, il problema dei tempi di reazione si presenta, ad esempio, nel determinare il punto finale di una titolazione (intervallo di tempo tra l'istante in cui si percepisce la variazione cromatica dell'indicatore e quello in cui si chiude il rubinetto della buretta); sempre nel caso di una titolazione, un'altra fonte di errore casuale può essere connessa alla non riproducibilità con la quale si coglie la variazione cromatica da una titolazione ad un'altra.

In un esperimento ben progettato si dovrebbero usare strumenti di misura tali da non coprire le fluttuazioni statistiche dovute alla distribuzione delle misure; tali fluttuazioni danno spesso informazioni preziose sulla natura del fenomeno che si sta studiando; questo però non è sempre fattibile sia per ragioni di tempo che di costo. Ad esempio, nel caso di una titolazione, la sensibilità dello strumento di misura (buretta, scala graduata al decimo di mL, errore ± 0.05 mL) è tale da non risentire, in generale, delle fluttuazioni dovute ai tempi di reazione, sempreché, ovviamente, questi siano intorno al decimo di secondo. Comunque, quando da un set di misure ripetute si ottiene sempre lo stesso risultato, l'errore da associare alla misura è di tipo massimo e può essere ricavato dalle caratteristiche dello strumento di misura impiegato. Se, invece, si ottengono risultati differenti, allora essi devono essere sottoposti ad una **analisi statistica** alfine da estrarre da essi la migliore stima della grandezza misurata e del suo errore.

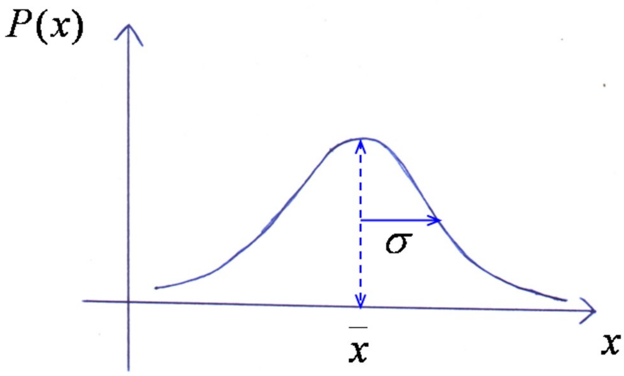
6. Cenni di trattazione delle misure affette da errori statistici

Quando si ha un set di risultati come quello relativo al secondo caso del paragrafo precedente, relativo alla misura ripetuta di una stessa grandezza fisica, si pone il problema di estrarre dall'insieme dei dati sperimentali la migliore stima del valore della grandezza e del suo errore. Nel caso di errori statistici, ciò può essere fatto. Nel seguito omettiamo le dimostrazioni, fornendo solo i risultati e qualche spiegazione di carattere qualitativo.

Quando ripetendo una stessa misura nelle stesse condizioni sperimentali si ottengono risultati sparpagliati, questi possono essere portati in grafico sotto forma di **istogramma** (cioè si può suddividere, opportunamente, l'intera escursione dei risultati ottenuti in più intervalli, e riportare in grafico la frazione di misure capitate in ogni intervallo sotto forma di rettangoli di area proporzionale a tale numero).



Facendo tendere a zero l'ampiezza degli intervalli e all'infinito il numero delle misure, il grafico tende ad assumere la forma di una curva continua, che dicesi **curva di distribuzione delle misure**. E' chiaro che la frazione di misure capitate in ogni intervallo, in questo caso, diventa una probabilità e la funzione di cui la curva è il grafico si chiama anche la funzione di densità di probabilità (o funzione di distribuzione) di quelle misure. Nella maggior parte dei casi, la curva di distribuzione delle misure di una grandezza fisica ha un andamento caratteristico, presentando cioè una forma a campana.



L'espressione matematica di questa funzione è

$$P(x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \qquad (7)$$

Questo tipo di distribuzione si chiama **distribuzione normale o gaussiana**, e l'attributo normale vuole appunto significare che essa è la curva di distribuzione che di norma è seguita dai risultati di una misura sperimentale. In realtà, si può dimostrare su basi statistiche rigorose che quando una misura di grandezza fisica è soggetta a molte piccole cause di errore casuale, allora essa segue necessariamente la distribuzione normale o gaussiana (teorema del limite centrale). La curva di distribuzione gaussiana definita dalla (7) è determinata da due parametri, $\bar{x}$ e σ. Se una grandezza fisica è distribuita normalmente, si può dimostrare che la migliore stima del valore vero della grandezza, su *n* misure sperimentali, è data dal cosiddetto valore medio

$$\bar{x}=\frac{\sum_{1}^{n} x_i}{n} \qquad (8)$$

mentre la migliore stima dell'errore da associare al valore medio è data dalla cosiddetta deviazione standard della media, σ_{vm}

$$\sigma_{vm}=\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (9).$$

La quantità σ è detta deviazione standard del set di misure ed è data da

$$\sigma^2=\frac{\sum_1^n (x_i-\bar{x})^2}{n-1} \qquad (10).$$

Nelle precedenti espressioni, x_i rappresenta il risultato della i-esima misura, ed n è il numero totale di misure effettuate. Ripetiamo ancora che le deviazioni standard vanno sempre arrotondate ad una cifra significativa. Il significato di media e deviazione standard con riferimento alla curva di Gauss è evidente dalla figura riportata sopra: il valor medio è il valore della x per il quale la funzione di distribuzione è massima, mentre la deviazione standard rappresenta la distanza (in valore assoluto) tra il valor medio e l'ascissa corrispondente al punto di flesso della curva.

Dalle proprietà della distribuzione di Gauss si può dimostrare che se le misure di una grandezza fisica sono distribuite normalmente con valore medio $\bar{x}$ e deviazione standard σ, allora vi è una probabilità pari al 68 % che una qualsiasi misura singola della grandezza capiti entro una deviazione standard dal valore vero (che per $n \to \infty$ si identifica con $\bar{x}$). Pertanto σ, nel significato statistico sopra citato, è anche l'errore da associare ad una singola misura, mentre $\sigma/\sqrt{n}$ è l'errore statistico da associare al valore medio. Un altro problema che si pone è quello del numero di misure ripetute da doversi eseguire prima di poter ritenere che le stime del valor medio e, soprattutto, della deviazione standard, date dalle equazioni (8) e (10), possano ritenersi attendibili. La risposta a questo problema non è semplice e dipende a seconda dei casi; tuttavia, raramente la stima di una deviazione standard fatta su meno di una ventina di misure ripetute può essere considerata attendibile.

Difficilmente, però, in un laboratorio introduttivo di tipo chimico una misura può essere ripetuta un così elevato numero di volte (si pensi ad esempio ad una titolazione); nella maggior parte dei casi un certo esperimento può essere ripetuto non più di due o tre volte. E' chiaro che, in questo caso, non ha senso calcolare una deviazione standard, perché essa sarebbe completamente inattendibile; in particolare, se per caso le tre misure sono molto vicine, la deviazione standard calcolata sarebbe sottostimata, mentre se per caso sono molto lontane sarebbe sovrastimata. Se invece il numero di misure ripetute aumenta, è improbabile che si ottengano per caso tutte misure molto differenti tra loro o molto poco differenti: lo sparpagliamento dei risultati rifletterà, in questo caso, la reale distribuzione della misura. Tuttavia, anche con poche misure a disposizione, l'eventuale sparpagliamento dei risultati non deve essere trascurato, perché fornisce comunque una stima della riproducibilità dei risultati, come conseguenza della esistenza di errori casuali. In tal caso, il valore più attendibile della grandezza si ottiene ancora **mediando** i singoli valori, mentre l'errore può essere stimato, grossolanamente, proprio dall'entità dello sparpagliamento, anche se, ovviamente, non avrà il contenuto di informazione teorico-statistico che compete alla deviazione standard vera e propria. Così, se tre misure di uno stesso intervallo di tempo danno i tre valori

12.1 s, 12.0 s, 11.9 s,

probabilmente la miglior stima del valore finale è 12 secondi, mentre una stima ragionevole dell'errore potrebbe essere ± 0.1 s, ovvero, più concisamente, 12.0 ± 0.1 s. Se invece le tre misure dessero esattamente lo stesso risultato, in mancanza di informazioni sull'errore statistico, l'errore da associare alla misura deve essere quello massimo. Evidentemente, o ci troviamo nel caso in cui l'errore di sensibilità è maggiore della deviazione standard e quindi copre le fluttuazioni statistiche per cui effettivamente è corretto dare l'errore massimo, oppure le misure sono soggette ad errore statistico, ma, "per caso", abbiamo ottenuto tre risultati uguali. Potendolo fare, comunque, la cosa migliore sarebbe quella di ripetere altre volte la misura per vedere se il risultato otenuto cambia dai tre precedenti (errore statistico) o no (errore massimo).

In conclusione, a causa della inevitabile presenza di errori casuali, la cui entità dipende da vari fattori quali gli strumenti usati, il metodo impiegato, lo sperimentatore stesso, ogni misura di grandezza fisica presenta una distribuzione (generalmente gaussiana) caratterizzata da un valore vero e da una deviazione standard. Se lo strumento impiegato nelle misure ha un errore di sensibilità maggiore della deviazione standard della distribuzione, misure ripetute daranno sempre lo stesso risultato, ed una trattazione statistica è impossibile (si dà l'errore massimo); se invece l'errore di sensibilità dello strumento è più piccolo della deviazione standard della distribuzione, misure ripetute daranno risultati differenti e si potrà procedere ad una analisi statistica (si dà l'errore statistico).

7. Stima degli errori nelle misure indirette: la propagazione degli errori

Molto spesso, nella pratica sperimentale di laboratorio, la grandezza fisica alla quale uno è interessato non può essere misurata direttamente, ma viene ricavata attraverso formule matematiche che la mettono in relazione ad altre grandezze fisiche che invece possono essere misurate direttamente. Si parla in tal caso di **misura indiretta** di una grandezza fisica. Così, se vogliamo determinare l'area di un campo rettangolare, non è conveniente farlo direttamente ma, piuttosto, misurare le lunghezze dei due lati e farne il prodotto; la resistenza di un conduttore verrà determinata indirettamente facendo il rapporto tra la differenza di potenziale applicata (misurata sperimentalmente) e l'intensità di corrente che circola (pure misurata sperimentalmente); ancora, in una titolazione, la concentrazione incognita della soluzione viene determinata conoscendo il volume di titolante al punto equivalente e quello di titolando (misurati direttamente) nonché la concentrazione di titolante (determinata sperimentalmente).

In tutti questi casi, si pone il problema di stabilire come gli errori sulle grandezze misurate direttamente si propaghino nel risultato finale. Così, nel caso dell'area del campo rettangolare, per conoscere l'errore sull'area bisogna vedere come gli errori sui lati si propagano nell'operazione di moltiplicazione.

Per la propagazione dell'errore esistono delle regole che sono molto semplici a ricordarsi. Esse possono essere facilmente ricavate, ma noi ometteremo la loro derivazione, dando solo i risultati finali; queste formule, poi, hanno una veste matematica leggermente diversa a seconda che si considerino errori di tipo massimo o di tipo statistico. Prima però dobbiamo introdurre il concetto di errore relativo. L'**errore relativo** è definito come il rapporto tra l'errore assoluto ed il valore stimato della grandezza misurata. Così è

$$\text{errore relativo} = \delta X / X_m. \qquad (11)$$

Poiché esso è un numero in genere piccolo, si preferisce spesso moltiplicarlo per cento ed esprimerlo come errore percentuale. L'errore relativo evidenzia ancor più obiettivamente dell'errore assoluto la bontà di una misura. Così, a parità di errore assoluto, per esempio 1 cm in una misura di lunghezza, è ben diverso se questo errore si riferisce alla misura di una lunghezza di 1 metro (errore relativo pari a 1%) oppure alla misura di una lunghezza di 1 dm (errore relativo del 10 %). Le formule di propagazione degli errori possono essere ricavate per qualsiasi tipo di operazione e di espressione funzionale tra grandezze fisiche. Noi ci limiteremo a dare, in questa sede, le regole valide per le operazioni più semplici.

Le regole per la propagazione degli **errori di tipo massimo** sono allora:

1) **in una somma o differenza di due o più grandezze, l'errore assoluto sul risultato è la somma degli errori assoluti sugli addendi**. Cioè se $q = x \pm y$ è $\delta q = \delta x + \delta y$.

2) **in un prodotto o quoziente di due o più grandezze, l'errore relativo sul risultato è la somma degli errori relativi sugli operandi**. Cioè se $q = xy$ o $q = x/y$ è sempre $\delta q/q = \delta x/x + \delta y/y$.

Nel caso di errori di tipo statistico, le formule precedenti cambiano solo per il fatto che le somme ordinarie vanno sostituite con le "somme in quadratura", dove per somma in quadratura di a e b si intende la quantità

$$\sqrt{a^2+b^2}\ .$$

Così, nel caso della somma o differenza, q = x ± y, si avrà

$$\sigma(q)=\sqrt{\sigma^2(x)+\sigma^2(y)} \qquad (12)$$

mentre nel caso del prodotto o quoziente, q = xy o q = x/y, si avrà

$$\frac{\sigma(q)}{q}=\sqrt{\left(\frac{\sigma(x)}{x}\right)^2+\left(\frac{\sigma(y)}{y}\right)^2} \qquad (13)$$

Notare che in questo caso gli errori ottenuti conservano il loro significato di errori statistici, cioè di deviazioni standard (evidenziato dal fatto che sono stati indicati con la lettera sigma).

8. Cifre significative

Strettamente collegata con la nozione di errore è quella di **cifre significative**. Quando un numero rappresenta il risultato della misura di una grandezza fisica, il numero di cifre con il quale esso è dato non può essere arbitrario, ma deve riflettere e conformarsi all'errore dal quale la misura è affetta. Così, se misuriamo una lunghezza con un sistema che ci dà un errore di ± 0.1 m (cioè di più o meno un decimetro) non possiamo dare un risultato preciso al centimetro o addirittura al millimetro; così una espressione del tipo 10.23 ± 0.1 m è chiaramente sbagliata, o meglio, in essa il 3 finale non ha alcun senso perché, essendo l'errore di più o meno un decimetro, il centimetro non è apprezzabile e sul suo valore non possiamo dire alcunché. Dunque, il risultato va arrotondato a 10.2 ± 0.1 m. Pertanto, se un numero esprime il risultato di una misura, e quindi è affetto da errore, **le cifre significative sono solo quelle che arrivano fino alla prima cifra sulla quale incide l'errore**. Tutte le eventuali cifre successive non hanno significato e quindi vanno omesse o arrotondate a zero. Così:

103 ± 10 va arrotondato a 100 ± 10

10.253 ± 0.02 va arrotondato a 10.25 ± 0.02

1283 ± 100 va arrotondato a 1300 ± 100.

Nel prosieguo dei suoi studi, lo studente apprenderà in prima persona quanta fatica e lavoro possa costare il voler aumentare anche solo di una unità il numero di cifre significative di una grandezza da lui misurata. Spesso ciò comporta, ad esempio, la necessità di dover cambiare completamente lo strumento di misura o il metodo di misura, oppure di aumentare notevolmente i tempi richiesti dalle misure. Lo stabilire il numero corretto di cifre significative di un numero è, quindi, una cosa molto seria, perché tale numero riflette la "qualità" della misura e quindi anche gli sforzi che sono stati compiuti per raggiungerla.

Come si è visto, è facile stabilire il numero di cifre significative di una misura che sia accompagnata dal proprio errore, cosa, questa, che dovrebbe sempre essere fatta. Tuttavia, in molti casi, vengono riportati numeri esprimenti il risultato di misure, non accompagnati da una indicazione esplicita dell'errore, o per dimenticanza, o perché la stima dell'errore non era di interesse per gli sperimentatori. In questi casi, però, se i dati vengono poi usati in calcoli per ricavare altre grandezze, si pone il problema di stabilire, almeno grossolanamente, il numero di cifre da assegnare alle grandezze calcolate. L'uso delle **calcolatrici tascabili**, che sono tranquillamente in grado di evidenziare fino a dieci cifre di un risultato, **deve essere condotto con raziocinio**, perché altrimenti può portare ad affermazioni chiaramente ridicole e prive di significato fisico. Così, ad esempio, se si calcola la densità di un liquido facendo il rapporto tra una massa, pesata, di 10 chilogrammi ed un volume, misurato, di 9.00 litri, il risultato fornito da una calcolatrice a 10 cifre è 1.111111111 Kg/L, che, però, è chiaramente troppo preciso se rapportato, anche solo qualitativamente, ai due dati, massa e volume, da cui è stato ricavato.

In assenza di una indicazione esplicita dell'errore che accompagna un dato sperimentale, ci si rifà giocoforza a delle convenzioni per valutare il suo numero di cifre significative. In particolare **il numero di cifre significative è dato dal numero di cifre (inclusi eventuali zeri) ottenute contando da destra verso sinistra, fino all'ultima cifra diversa da zero**. Così i numeri

$$0.0321,\ 0.03210,\ 0.003211,\ 1.003211$$

contengono, rispettivamente, 3, 4, 4 e 7 cifre significative, mentre la densità riportata sopra, così come è scritta, ne contiene 10.

Per quanto poi detto sopra, l'errore da associare a queste misure può essere ragionevolmente assunto di una unità sull'ultima cifra significativa. Con questa stima dell'errore, sia pure approssimata, si può poi procedere ad eventuali propagazioni, nel caso in cui i dati vengano usati per calcolare altre grandezze. Ritornando al caso visto in precedenza del calcolo della densità, la massa è data con 2 cifre significative, ed il volume con tre. Vediamo l'errore sulla densità. E'

$$\frac{\Delta m}{m}=\frac{1}{10}=0.10 = 10\ \% \quad \text{e} \quad \frac{\Delta V}{V}=\frac{0.01}{9.00}= 1.1\cdot 10^{-3}= 0.11\ \% \simeq 0.1\ \%$$

ed allora sarà

$$\frac{\Delta\rho}{\rho}=\frac{\Delta m}{m}+\frac{\Delta V}{V}= 10\ \% \ +0.1\ \% =10.1\ \%\ ,$$

per cui si avrà

$$\Delta\rho=1.1111\cdot 0.101=0.112\simeq 0.1$$

in cui, come si può notare, l'errore è stato troncato ad una sola cifra significativa. In definitiva, l'errore stimato sulla densità è di una unità sulla prima cifra decimale, per cui non ha senso esprimere il risultato del calcolo di densità con più di una cifra decimale. Il risultato corretto per la densità sarà dunque 1.1 Kg/L, con due cifre significative. Come si vede, il numero di cifre significative del risultato è uguale a quello della grandezza che ne ha di meno, tra quelle usate nei calcoli (la massa nel nostro caso); questa circostanza è abbastanza generale e può essere assunta come regola di lavoro: **il risultato di un calcolo in cui figurano valori misurati di grandezze fisiche deve essere dato con un numero di cifre significative pari a quelle della grandezza usata nei calcoli che ne ha di meno**. Si ricordi, però, che questo modo di operare è comunque approssimato, e può andar bene in lavori qualitativi o semiquantitativi. In lavori accurati, i valori delle grandezze fisiche debbono sempre essere accompagnati da una indicazione specifica dell'errore (massimo o statistico) e del modo in cui esso è stato stimato. L'errore sulle grandezze calcolate si calcolerà poi in modo rigoroso applicando le opportune leggi di propagazione.

Una volta stabilito il corretto numero di cifre significative da assegnare ad un risultato, si pone il problema di **arrotondare** il risultato stesso, eliminando le cifre non significative. Le regole per arrotondare i risultati numerici sono abbastanza semplici, e possono essere così riassunte:

1) se la prima cifra eliminata è minore di 5 si lascia invariata l'ultima cifra;
2) se la prima cifra eliminata è maggiore di 5 o è 5 seguita da almeno un'altra cifra diversa da zero, si aumenta di una unità l'ultima cifra;
3) se la prima cifra eliminata è 5 seguita da nessun'altra cifra o da zeri, non ci sono criteri univoci per il troncamento. Probabilmente, in questi casi conviene lasciare una cifra in più (cioè il 5) nel risultato finale.

Così, i numeri 1.237, 1.261, 1.255, 1.253, 1.250, approssimati a due cifre significative diventano, rispettivamente, 1.2, 1.3, 1.3, 1.3, 1.25.

Molto spesso, nei calcoli scientifici, compaiono grandezze sperimentali che hanno valori molto piccoli o molto grandi (carica dell'elettrone, massa dell'elettrone, costante di Planck, costante di Boltzmann: lo studente cerchi il valore di queste grandezze in qualche libro di Fisica o di Chimica); in questi casi, si usa la **notazione scientifica esponenziale**, cioè il numero viene scritto come numero decimale ad una sola cifra intera, moltiplicato per una opportuna potenza di dieci; ovviamente, le cifre significative sono solo quelle del numero decimale. Così, il numero 0.00000000000123, che ha 3 cifre significative, viene scritto più comodamente, come $1.23 \cdot 10^{-12}$, mentre, troncato a due cifre significative, si scrive $1.2 \cdot 10^{-12}$; analogamente, il numero 123456789, che ha 9 cifre significative così come scritto, ovvero nella notazione esponenziale $1.23456789 \cdot 10^{8}$, troncato a 3 cifre significative si scrive $1.23 \cdot 10^{8}$.

Esercizi

1) Scrivere accanto ai seguenti numeri il numero di cifre significative di ciscuno di essi

0.0000061
0.6100000
$7.33 \cdot 10^5$
$7.33 \cdot 10^6$

2) Troncare alla 2ª cifra decimale, ed opportunamente arrotondare, i seguenti numeri

1.496
1.494
9.994
9.999

3) Scrivere in notazione scientifica il numero 789 rispettivamente con una, due e con tre cifre significative.

4) Dire quante cifre significative sono presenti nei seguenti valori:
a) peso atomico dell'idrogeno 1.0080 uma; b) costante di ionizzazione della dietilammina 0.0012; c) numero di Avogadro 6.02×10^{23} particelle/mol.

5) 20.1 g di una sostanza e 3.1348 g di un'altra sostanza vengono mescolati. Come si deve scrivere il peso della miscela ?

6) La massa m di un cubo di lato $\ell = 3.00 \pm 0.01$ cm è pari a m $= 8.0 \pm 0.1$ g. Assumendo che gli errori dati siano di tipo massimo esprimere la densità dell'oggetto con il suo errore.

7) Uno studente misura la densità di un liquido cinque volte e ottiene i risultati (tutti in g/cm^3):1.8, 2.0, 2.0, 1.9,1.8. Qual è la migliore stima della densità e del suo errore basati su tali misure?

8) Per determinare la densità di un liquido è stato misurato (con una buretta) un volume di 5 mL con un errore di $\pm$ 0.05 mL e la massa, determinata con una bilancia analitica, è risultata 6.3147 ± 0.0002 g. Calcolare la densità del liquido e l'errore assoluto e relativo.

9) La misura del diametro di un cerchio vale $d = 0.3183 \pm 0.0001$ m. Giustificare qual è il numero minimo di cifre decimali con cui bisogna esprimere il valore di π per ottenere alla fine la migliore stima del valore della circonferenza e del suo errore.

10) Calcolare media, deviazione standard e deviazione standard della media delle dieci misure di tempo (6) del paragrafo **5**. Qual è la migliore stima del periodo e del suo errore?