F.Mavelli

Università degli Studi di Bari
Dipartimento di Chimica

Laboratorio di Chimica Fisica

a.a. 2013-2014

Teoria degli Errori

Stima dell'errore

Stima errore assoluto

Vanno distinti i seguenti 4 casi:

- Metodo diretto → Letture su scala graduata
- Metodo diretto → Misure ripetute
- Metodo strumentale → Misure ripetute
- Metodo strumentale → Errore strumentale
- Metodo Indiretto → Legge di propagazione dell'errore

Scala Graduata

Se il risultato della misura si ottiene tramite una lettura su di una scala graduata, l'errore che si commette può essere stimato facilmente come la semi-differenza fra due tacche successive, ossia come la più piccola quantità misurabile diviso due.

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Errore strumentale

Errore percentuale

In alcuni strumenti è dichiarato dal costruttore l'errore percentuale o relativo commesso sulla singola misura.

Strumenti Analogici

Negli strumenti analogici la lettura viene effettuata mediante un indice mobile su di una scala graduata l'errore sarà la metà fra due tacche successive

Strumenti Digitali

Negli strumenti digitali l'errore può essere stimato come l'incertezza sull'ultima cifra significativa riportata dal display

Misure ripetute

Nel caso di più misure ripetute abbiamo già visto come una stima della grandezza può essere ottenuta facendo la media aritmetica delle singole misure ottenute:

$$x_m = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} = \bar{x}$$

ossia sommando i valori x_i delle singole misure e dividendo per il numero totale N di misure fatte

$\bar{x}$ simbolo media aritmetica

Misure ripetute

Si può dimostrare che in assenza di errori sistematici se x_r è il valore reale della grandezza in esame allora:

$$\lim_{N\to\infty} \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} = x_r$$

ossia al tendere ad infinito del numero di singole misure il loro valor medio tende al valore reale della grandezza in esame.

$$\lim_{N\to\infty} \bar{x} = x_r$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Misure ripetute

Dato un insieme di N misure della grandezza x_i vengono definite *deviazioni* dal valor medio le differenze d_i così espresse:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

ossia le differenze (dette anche scarti o scostamenti) fra le singole misure ed il valor medio.

Le deviazioni possono assumere valori sia positivi che negativi proprio perché le singole misure possono assumere valori superiori o inferiori alla media a causa degli errori casuali

$$x_i > \bar{x} \rightarrow d_i > 0 \qquad x_i < \bar{x} \rightarrow d_i < 0$$

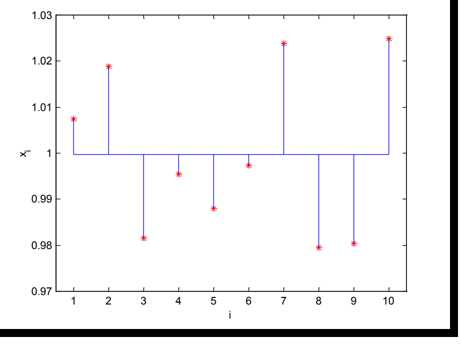
Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Misure ripetute

	x_i	d_i
1.	1.0074	0.0077
2.	1.0189	0.0192
3.	0.9816	-0.0181
4.	0.9955	-0.0042
5.	0.9880	-0.0117
6.	0.9973	-0.0024
7.	1.0239	0.0242
8.	0.9795	-0.0202
9.	0.9804	-0.0193
10.	1.0249	0.0252

$\bar{x} = 0.9997$ $\qquad \sum_i^N d_i = 0$

La media aritmetica degli scostamenti non può essere usata per stimare l'incertezza della misura poichè la sommatoria delle deviazione d_i è nulla.



Dimostriamo: $\sum_{i}^{N} \mathrm{d}_i = 0$

Ricordando la definizione di deviazione:

$$\sum_{i=1}^{N} \mathrm{d}_i = \sum_{i=1}^{N} (\mathrm{x}_i - \overline{\mathrm{x}}) = \sum_{i=1}^{N} \mathrm{x}_i - \sum_{i=1}^{N} \overline{\mathrm{x}}$$

dove:

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\mathrm{x}} = \overbrace{\overline{\mathrm{x}} + \overline{\mathrm{x}} + \cdots + \overline{\mathrm{x}}}^{\text{N volte}} = \mathrm{N} \cdot \overline{\mathrm{x}}$$

mentre dalla definizione di valor medio:

$$\overline{\mathrm{x}} = \frac{\sum_{i=1}^{N} \mathrm{x}_i}{\mathrm{N}} \rightarrow \sum_{i=1}^{N} \mathrm{x}_i = \mathrm{N} \cdot \overline{\mathrm{x}}$$

per cui sostituendo si ottiene:

$$\sum_{i=1}^{N} \mathrm{d}_i = \sum_{i=1}^{N} \mathrm{x}_i - \sum_{i=1}^{N} \overline{\mathrm{x}} = \mathrm{N} \cdot \overline{\mathrm{x}} - \mathrm{N} \cdot \overline{\mathrm{x}} = 0$$

Misure ripetute

Per stimare l'incertezza sulla singola misura viene introdotta la *deviazione standard* (*standard deviation*):

$$s_{\mathrm{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{N} \mathrm{d}_{\mathrm{i}}^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{\mathrm{i}=1}^{N} (\mathrm{x}_{\mathrm{i}} - \overline{\mathrm{x}})^2}{N-1}}$$

definita come la radice quadrata della somma delle deviazioni al quadrato diviso per il numero di misure meno 1.

Elevare al quadrato le deviazioni evita che la loro sommatoria sia nulla.

Estrarre la radice quadrata rende le dimensioni di s_x uguali a quelle del valor medio.

Misure ripetute

Deviazione standard

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \overline{x})^2}{N-1}}$$

Il fatto che al denominatore ci sia il fattore (N-1) e non N, implica che nel caso di una sola misura non sia possibile stimare l'incertezza.

N=1 ➔

$$s_x = \sqrt{\frac{(x_1 - x_1)^2}{1-1}} = \frac{0}{0}$$

Misure ripetute

In conclusione, nel caso delle misure ripetute il valore della grandezza in esame può essere stimato come il valor medio, mentre l'incertezza come la standard deviation:

$$\overline{x} \pm s_x$$

una migliore stima dell'errore si ottiene introducendo la deviazione standard della media

$$\overline{x} \pm \frac{s_x}{\sqrt{N}}$$

La giustificazione dell'affermazione precedente è dovuta la teorema del limite centrale che verrà enunciato dopo l'introduzione della distribuzione gaussiana.

Propagazione dell'errore

Il metodo indiretto per la misura di una grandezza *x* permette di stimare il valore della grandezza in esame attraverso la misura di altre grandezze *y,z,w,…* ad essa correlate mediante una relazione matematica:

$$x = f(y, z, w, \ldots)$$

per cui se $y_m, z_m, w_m, \ldots$ rappresentano i valori misurati per le grandezze *y,z,w,…* una stima della grandezza x sarà data da:

$$x_m = f(y_m, z_m, w_m, \ldots)$$

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Propagazione dell'errore

$$y_m, z_m, w_m, \ldots \xrightarrow{f} x_m$$

Il problema che ci poniamo adesso è se sia possibile stimare l'errore commesso nella valutazione della grandezza x, note le stime degli errori commessi sulle grandezze y,z,w,…

$$\delta y,\ \delta z,\ \delta w, \ldots \longrightarrow \delta x$$

ossia vogliamo capire come gli errori sulle grandezze misurate si propaghino sulla grandezza derivata in esame.

Definizione Errore

Ricordiamo che: affermare che la misura della grandezza x è uguale a

$$x_m \pm \delta x$$

significa affermare che se un'altro sperimentatore eseguisse la stessa misura utilizzando la nostra procedura troverebbe un valore per la variabile x compreso nell'intervallo di valori:

$$x_{new} \in [x_{min}, x_{max}] \qquad \begin{cases} x_{max} = x_m + \delta x \\ x_m \\ x_{min} = x_m - \delta x \end{cases}$$

Propagazione dell'errore

$$y_m, z_m, w_m, \ldots \xrightarrow{f} x_m$$

Per studiare come l'errore si propaga dalle grandezze misurate (y,z,w,…) alla grandezza derivata (x), ricaveremo i valori di x_{max} e x_{min} a partire dai valori massimi e minimi delle grandezze y,z,w,… e stimeremo l'errrore δx come:

$$\begin{pmatrix} (y_{min}, y_{max}) \\ (z_{min}, z_{max}) \\ (w_{min}, w_{max}) \\ \ldots \end{pmatrix} \xrightarrow{f} x_{max},\ x_{min} \rightarrow \delta x = \frac{x_{max} - x_{min}}{2}$$

Propagazione dell'errore

L'errore viene quindi stimato come la differenza fra il valore massimo e minimo possibili per la x:

$$\delta x = \frac{x_{max} - x_{min}}{2}$$

nell'ipotesi più pessimistica che gli errori δy, δz, δw,… commessi sulle grandezze misurate non si elidano mai, ma si sommino.

Le espressioni di x_{min} e x_{max} dipenderanno ovviamente dal tipo di relazione funzionale $x=f(y,z,w\ldots)$.

Somma : $x = y + z$

Il caso più semplice che può essere analizzato è quello di una somma:

$$x = f(y,z) = y + z$$

la misura della grandezza x può quindi essere ottenuta attraverso la relazione f come somma delle misure di y e z:

$$x_m = f(y_m, z_m) = y_m + z_m$$

Somma : $x = y + z$

Se gli errori sulle grandezze y e z sono rispettivamente δy, δz

$$y_m \pm \delta y \qquad z_m \pm \delta z$$

allora avremo rispettivamente:

$$y_{\min} = y_m - \delta y \qquad z_{\min} = z_m - \delta z$$

$$y_{\max} = y_m + \delta y \qquad z_{\max} = z_m + \delta z$$

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Somma : $x = y + z$

I valori x_{min} e x_{max} saranno dati da:

$$x_{\min} = y_{\min} + z_{\min}$$

$$x_{\max} = y_{\max} + z_{\max}$$

Si noti come in entrambi i casi la stima del valore massimo e minimo sia una stima pessimistica:

$$x_{\max} = y_{\max} + z_{\max} = (y_m + \delta y) + (z_m + \delta z)$$

si è assunto che sia nella misura di y che di z si è commesso un errore per eccesso (sovrastima).

$$x_{\min} = y_{\min} + z_{\min} = (y_m - \delta y) + (z_m - \delta z)$$

si è assunto che sia nella misura di y che di z si è commesso un errore per difetto (sottostima),

Somma : $x = y + z$

Possiamo allora ricavare il valore x_{max} dalla somma dei valori massimi di y e z:

$$x_{\max} = y_{\max} + z_{\max} = (y_m + \delta y) + (z_m + \delta z) = \\ = (y_m + z_m) + (\delta y + \delta z) = x_m + (\delta y + \delta z)$$

ed in maniera del tutto analoga possiamo ricavare il valore x_{min}:

$$x_{\min} = y_{\min} + z_{\min} = (y_m - \delta y) + (z_m - \delta z) = \\ = (y_m + z_m) - (\delta y + \delta z) = x_m - (\delta y + \delta z)$$

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Somma : $x = y + z$

Quindi l'intervallo entro cui stimiamo siano comprese le misure della variabile x diventa:

$$x \in [x_{min}, x_{max}]$$

$$\begin{cases} x_{max} = x_m + \overbrace{(\delta y + \delta z)}^{\delta x} \\ x_m \\ x_{min} = x_m - (\delta y + \delta z) \end{cases}$$

$$x_{max} - x_{min} = 2(\delta y + \delta z)$$

e quindi l'errore commesso sulla variabile x risulta:

$$\delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} = \delta y + \delta z$$

Differenza : $x = y - z$

Trattiamo adesso il caso della differenza:

$$x = f(y,z) = y - z$$

la misura della grandezza x può quindi essere ottenuta attraverso la relazione f come differenza delle misure di y e z:

$$x_m = f(y_m, z_m) = y_m - z_m$$

I valori x_{min} e x_{max} saranno dati da:

$$x_{\min} = y_{\min} - z_{\max}$$

$$x_{\max} = y_{\max} - z_{\min}$$

Differenza : $x = y - z$

Se gli errori sulle grandezze y e z sono rispettivamente δy, δz

$$y_m \pm \delta y \qquad z_m \pm \delta z$$

allora avremo rispettivamente:

$$y_{\min} = y_m - \delta y \qquad z_{\min} = z_m - \delta z$$

$$y_{\max} = y_m + \delta y \qquad z_{\max} = z_m + \delta z$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Differenza : $x = y - z$

Possiamo allora stimare il valore x_{max} come la somma del valore massimo di y meno il valore minimo di z:

$$x_{\max} = y_{\max} - z_{\min} = \left(y_m + \delta y\right) - \left(z_m - \delta z\right) = \\ = \left(y_m - z_m\right) + \left(\delta y + \delta z\right) = x_m + \left(\delta y + \delta z\right)$$

mentre il valore x_{min}: può essere ottenuto come la somma del valore minimo di y meno il valore massimo di z:

$$x_{\min} = y_{\min} - z_{\max} = \left(y_m - \delta y\right) - \left(z_m + \delta z\right) = \\ = \left(y_m - z_m\right) - \left(\delta y + \delta z\right) = x_m - \left(\delta y + \delta z\right)$$

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Differenza : $x = y - z$

Quindi l'intervallo entro cui stimiamo siano comprese le misure della variabile x diventa:

$$x \in [x_{min}, x_{max}] \qquad \begin{cases} x_{max} = x_m + (\delta y + \delta z) \\ x_m \\ x_{min} = x_m - (\delta y + \delta z) \end{cases}$$

$$\delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} = \delta y + \delta z$$

Anche nel caso di una differenza l'errore sulla variabile derivata può essere quindi stimato come la somma degli errori commessi sulle variabili misurate

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Somma algebrica:

Nel caso più generale di una somma algebrica di più variabili:

$$x = \sum_{i=1}^{M} \pm y_i = \pm y_1 \pm y_2 \pm y_3 .... \pm y_M$$

l'errore sulla variabile derivata può quindi essere stimato come la somma degli errori commessi sulle variabili misurate:

$$\delta x = \sum_{i=1}^{M} \delta y_i = \delta y_1 + \delta y_2 + \delta y_3 .... + \delta y_M$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Prodotto: x = y·z

Consideriamo adesso il caso di una grandezza x ottenuta come prodotto di due grandezze y e z misurabili:

$$x = f(y, z) = y \cdot z$$

la misura della grandezza x può quindi essere ottenuta attraverso la relazione f:

$$x_m = f(y_m, z_m) = y_m \cdot z_m$$

ESEMPIO

$W = -P\Delta V$

si consideri il lavoro di volume fatto a pressione costante da un sistema termodinamico.

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Prodotto: x = y·z

Se le incertezze sulle misure delle grandezze y e z sono espresse in termini di errori relativi:

$$y_m\left(1 \pm \frac{\delta y}{|y_m|}\right) \qquad z_m\left(1 \pm \frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

allora risulterà:

$$y_{\max} = y_m\left(1 + \frac{\delta y}{|y_m|}\right) \qquad y_{\min} = y_m\left(1 - \frac{\delta y}{|y_m|}\right)$$

$$z_{\max} = z_m\left(1 + \frac{\delta z}{|z_m|}\right) \qquad z_{\min} = z_m\left(1 - \frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Due casi: $x_m>0$ e $x_m<0$

Per quel che segue occorre distinguere due casi diversi che si differenziano per l'espressioni di x_{min} e x_{max}:

$x_m>0$ allora i valori x_{min} e x_{max} saranno dati da:

$$x_m > 0 \rightarrow \begin{cases} x_{\min} = y_{\min} \cdot z_{\min} \\ x_{\max} = y_{\max} \cdot z_{\max} \end{cases}$$

$x_m<0$ allora che x_{min} e x_{max} corrispondono a:

$$x_m < 0 \rightarrow \begin{cases} x_{\min} = y_{\max} \cdot z_{\max} \\ x_{\max} = y_{\min} \cdot z_{\min} \end{cases}$$

Prodotto: x = y·z > 0

Possiamo adesso calcolare x_{min} in funzione di δy e δz:

$$x_{min} = y_{min} \cdot z_{min} = y_m\left(1-\frac{\delta y}{|y_m|}\right)\cdot z_m\left(1-\frac{\delta z}{|z_m|}\right) =$$

$$= y_m z_m\left(1-\frac{\delta y}{|y_m|}-\frac{\delta z}{|z_m|}+\frac{\delta y}{|y_m|}\frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

e trascurando i termini del second'ordine in δy e δz si ottiene:

$$x_{min} \approx y_m z_m\left[1-\left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)\right] = x_m\left[1-\left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)\right]$$

Prodotto: x = y·z > 0

Analogamente x_{max} risulta:

$$x_{max} = y_{max} \cdot z_{max} = y_m\left(1+\frac{\delta y}{|y_m|}\right)\cdot z_m\left(1+\frac{\delta z}{|z_m|}\right) =$$

$$= y_m z_m\left(1+\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}+\frac{\delta y}{|y_m|}\frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

e, trascurando i termini del second'ordine in δy e δz, si ottiene:

$$x_{max} \approx y_m z_m\left[1+\left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)\right] = x_m\left[1+\left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)\right]$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Prodotto: x = y·z > 0

Possiamo quindi stimare l'errore commesso su x:

$$\delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} =$$

$$= \frac{1}{2}\left\{ x_m \left[1 + \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right) \right] - x_m \left[1 - \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right) \right] \right\} =$$

$$= x_m \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right)$$

$$x_m > 0$$

$$\frac{\delta x}{|x_m|} = \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right)$$

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Prodotto: x = y·z < 0

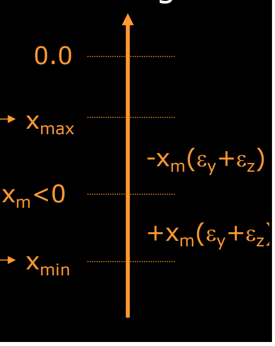
Se $x_m < 0$ ricordando che x_{min} e x_{max} corrispondono a:

$$x_m < 0 \rightarrow \begin{cases} x_{\min} = y_{\max} \cdot z_{\max} \\ x_{\max} = y_{\min} \cdot z_{\min} \end{cases}$$

con un procedimento del tutto analogo al precedente si ottiene:

$$x_{\max} \approx x_m \left[1 - \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right) \right]$$

$$x_{\min} \approx x_m \left[1 + \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right) \right]$$



Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Prodotto: x = y·z < 0

Possiamo quindi stimare l'errore commesso su x:

$$\delta x = \frac{x_{\max} - x_{\min}}{2} =$$
$$= \frac{1}{2}\left\{ x_m \left[1 - \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right) \right] - x_m \left[1 + \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right) \right] \right\} =$$
$$= -x_m \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right)$$

$$x_m < 0 \rightarrow -x_m = |x_m|$$

$$\frac{\delta x}{|x_m|} = \left(\frac{\delta y}{|y_m|} + \frac{\delta z}{|z_m|} \right)$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Esercizio

Durante una trasformazione un gas, contenuto in un cilindro graduato, subisce un'espansione isobara contro la pressione esterna.

Sapendo che $P_{ext} = 0.50 \pm 2\%$, che il volume passa da V_1=0.050dm^3 a V_2=0.100dm^3 e che le tacche di graduazione del cilindro sono distanziate di 1ml, calcolare il lavoro compiuto dal sistema $p(V_2-V_1)$ e l'errore commesso.

Quoziente: x = y/z

Consideriamo adesso il caso di una grandezza x ottenuta come quoziente di due grandezze y e z misurabili:

$$x = f(y,z) = \frac{y}{z}$$

la misura della grandezza x può quindi essere ottenuta attraverso la relazione f:

$$x_m = f(y_m, z_m) = \frac{y_m}{z_m}$$

Argomento di approfondimento facoltativo (INIZIO)

Quoziente: x = y/z

Esprimendo le incertezze sulle misure delle grandezze y e z in termini di errori relativi:

$$y_m\left(1 \pm \frac{\delta y}{|y_m|}\right) \qquad z_m\left(1 \pm \frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

risulta:

$$y_{max} = y_m\left(1 + \frac{\delta y}{|y_m|}\right) \qquad y_{min} = y_m\left(1 - \frac{\delta y}{|y_m|}\right)$$

$$z_{max} = z_m\left(1 + \frac{\delta z}{|z_m|}\right) \qquad z_{min} = z_m\left(1 - \frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

Due casi: $x_m>0$ e $x_m<0$

Anche in questo caso occorre distinguere due casi diversi che si differenziano per l'espressioni di x_{min} e x_{max}:

$x_m>0$ allora i valori x_{min} e x_{max} saranno dati da:

$$x_m > 0 \rightarrow \begin{cases} x_{\min} = y_{\min} / z_{\max} \\ x_{\max} = y_{\max} / z_{\min} \end{cases}$$

$x_m<0$ allora che x_{min} e x_{max} corrispondono a:

$$x_m < 0 \rightarrow \begin{cases} x_{\min} = y_{\max} / z_{\min} \\ x_{\max} = y_{\min} / z_{\max} \end{cases}$$

Quoziente: x = y/z > 0

Possiamo adesso calcolare x_{min} in funzione di δy e δz:

$$x_{\max} = \frac{y_{\max}}{z_{\min}} \cdot = \frac{y_m\left(1+\frac{\delta y}{|y_m|}\right)}{z_m\left(1-\frac{\delta z}{|z_m|}\right)} = \frac{y_m}{z_m}\frac{\left(1+\frac{\delta y}{|y_m|}\right)}{\left(1-\frac{\delta z}{|z_m|}\right)}$$

riscriviamo adesso il fattore al denominatore nel seguente modo:

$$\frac{1}{\left(1-\frac{\delta z}{|z_m|}\right)} = \frac{1}{1-b}$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Serie di MacLaurin

Una generica funzione f(x) definita e derivabile n volte in 0, può essere espansa in serie di Mac-Laurin, ossia in serie di Taylor di punto iniziale $x_0=0$:

Serie di Taylor:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{df(x_0)}{dx}(x-x_0) + \frac{d^2 f(x_0)}{dx^2}\frac{(x-x_0)^2}{2!} + \ldots \frac{d^n f(x_0)}{dx^n}\frac{(x-x_0)^n}{n!} + \ldots$$

Serie di Mac Laurin:

$$f(x) = f(0) + \frac{df(0)}{dx}x + \frac{d^2 f(0)}{dx^2}\frac{x^2}{2!} + \ldots \frac{d^n f(0)}{dx^n}\frac{x^n}{n!} + \ldots$$

Espandiamo in serie di Mac-Laurin la funzione f(b):

$$f(b) = \frac{1}{1-b}$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Serie di MacLaurin $f(b) = \frac{1}{1-b}$

Calcoliamo le derivate prima e seconda della f (b) rispetto a b:

$$\frac{df(b)}{db} = \frac{d}{db}(1-b)^{-1} = (-1)(1-b)^{-2}(-1) = (1-b)^{-2} \rightarrow \frac{df(0)}{db} = 1$$

$$\frac{d^2 f(b)}{db^2} = \frac{d}{db}(1-b)^{-2} = (-2)(1-b)^{-3}(-1) = 2(1-b)^{-3} \rightarrow \frac{d^2 f(0)}{db^2} = 2$$

quindi esplicitiamo la serie di MacLaurin troncata al secondo termine

$$\frac{1}{1-b} \approx 1 + b + 2\frac{b^2}{2!} = 1 + b + b^2$$

poiché b << 1 (l'errore relativo è dell'ordine di 10^{-2}) possiamo trascu-rare i termini del second'ordine in b ed approssimare f(b):

$$\frac{1}{1-b} \approx 1 + b$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Quoziente: x = y/z > 0

Quindi x_{max} risulta:

$$x_{\max} = \frac{y_m}{z_m}\left(1+\frac{\delta y}{|y_m|}\right)\left(1+\frac{\delta z}{|z_m|}\right) \approx x_m\left(1+\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

con un procedimento del tutto analogo si trova che:

$$x_{\min} = \frac{y_m}{z_m}\left(1-\frac{\delta y}{|y_m|}\right)\left(1-\frac{\delta z}{|z_m|}\right) \approx x_m\left(1-\frac{\delta y}{|y_m|}-\frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

sfruttando in questo caso l'approssimazione:

$$\frac{1}{1+b} \approx 1-b$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Quoziente: x = y/z > 0

δx risulta quindi:

$$\delta x = \frac{x_{\max}-x_{\min}}{2} = x_m\left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right) = |x_m|\left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

dove in base all'ipotesi x>0 si è sostituito $|x_m|$ a x_m. Alla fine si ottiene il risultato cercato:

$$\frac{\delta x}{|x_m|} = \left(\frac{\delta y}{|y_m|}+\frac{\delta z}{|z_m|}\right)$$

l'errore relativo sulla variabile derivata può quindi essere stimato come la somma degli errori relativi commessi sulle variabili misurate.

---

nel caxo x<0 la dimostrazione è del tutto analoga e si lascia a cura del lettore.

Argomento di approfondimento facoltativo (FINE)

Quoziente:

Analogamente anche nel caso più generale del quoziente di più variabili:

$$x = \frac{\prod_{i=1}^{P} y_i}{\prod_{j=1}^{M} z_j} = \frac{y_1 \cdot y_2 \cdot y_3 \ldots \cdot y_P}{z_1 \cdot z_2 \cdot z_3 \ldots \cdot z_M}$$

l'errore relativo sulla variabile derivata può quindi essere stimato come la somma degli errori relativi commessi sulle variabili misurate:

$$\frac{\delta x}{|x|} = \sum_{i=1}^{P} \frac{\delta y_i}{|y_i|} + \sum_{i=1}^{M} \frac{\delta z_j}{|z_j|} = \frac{\delta y_1}{|y_1|} + \ldots + \frac{\delta y_P}{|y_P|} + \frac{\delta z_1}{|z_1|} + \ldots + \frac{\delta z_M}{|z_M|}$$

Formula Generale

Nel caso di una generica relazione funzionale fra la grandezza derivata x e le grandezze misurate y,z,w,…:

$$x = f(y, z, w, \ldots)$$

l'errore commesso su x_m può essere stimato mediante l'uso della formula per il differen-ziale totale della funzione f(y,z,w,…):

$$df(y, z, w, \ldots) = \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz + \frac{\partial f}{\partial w} dw + \ldots$$

che permette di calcolare una variazione infinitesima della funzione f dovuta a variazioni infinitesime delle variabile y,z,w… indipendenti, note tutte le sue derivate parziali

Formula Generale

Poiché se la procedura di misura utilizzata è precisa l'errore risultate deve essere piccolo, allora si può stimare l'errore δx in in funzione degli errori δy,δz,δw… come:

$$\delta x = \left|\frac{\partial f}{\partial y}\right|\delta y + \left|\frac{\partial f}{\partial z}\right|\delta z + \left|\frac{\partial f}{\partial w}\right|\delta w + \ldots$$

I valori assoluti delle derivate parziali sono stati introdotti per assicurare che δx>0.

Va notato che aver preso il valore assoluto delle derivate parziali rende la stima dell'errore una stima pessimistica, ossia elimina qualsiasi possibilità di compensazione degli errori casuali.

Formula Generale

$$\delta x = \left|\frac{\partial f}{\partial y}\right|\delta y + \left|\frac{\partial f}{\partial z}\right|\delta z + \left|\frac{\partial f}{\partial w}\right|\delta w + \ldots$$

La formula generale permette di stimare l'errore quale che sia la relazione funzionale fra la grandezza x e le grandezza misurate y,z,w,….

Con tale formula è quindi possibile riottenere tutti i risultati precedentemente ottenuti per la somma algebrica ed il quoziente.

Formula Generale

Mostriamo come sia possibile ottenere con la formula generale il risultato ottenuto per la funzione quoziente:

Calcolo derivate parziali

$$x = f(y,z) = \frac{y}{z} \quad \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{1}{z} \quad \frac{\partial f}{\partial z} = \frac{-y}{z^2}$$

Differ. totale

$$df(y,z) = \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz = \frac{1}{z}dy + \frac{-y}{z^2}dz$$

Stima Errore

$$\delta x = \left|\frac{1}{z}\right|\delta y + \left|\frac{-y}{z^2}\right|\delta z$$

Formula Generale

Sfruttando le proprietà del valore assoluto: $|ab| = |a||b|$ $\quad |-a| = |a|$

si ottiene:

$$\delta x = \left|\frac{1}{z}\right|\delta y + \left|\frac{-y}{z^2}\right|\delta z = \frac{1}{|z|}\left(\delta y + \frac{|y|}{|z|}\delta z\right) =$$
$$= \frac{|y|}{|z|}\left(\frac{\delta y}{|y|} + \frac{\delta z}{|z|}\right) = |x|\left(\frac{\delta y}{|y|} + \frac{\delta z}{|z|}\right)$$

e quindi il risultato cercato: $\frac{\delta x}{|x|} = \left(\frac{\delta y}{|y|} + \frac{\delta z}{|z|}\right)$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Tavola riassuntiva I

	Relazione funzionale	Stima Errore
Somma Algebrica	$x = \sum_{i=1}^{M} \pm y_i$	$\delta x = \sum_{i=1}^{M} \delta y_i$
Quoziente	$x = \dfrac{\prod_{i=1}^{P} y_i}{\prod_{j=1}^{M} z_j}$	$\dfrac{\delta x}{\lvert x \rvert} = \sum_{i=1}^{P} \dfrac{\delta y_i}{\lvert y_i \rvert} + \sum_{i=1}^{M} \dfrac{\delta z_j}{\lvert z_j \rvert}$
Funzione generica	$x = f(y_1, \ldots y_M)$	$\delta x = \sum_{i=1}^{M} \left\lvert \dfrac{\partial f}{\partial y_i} \right\rvert \delta y_i$

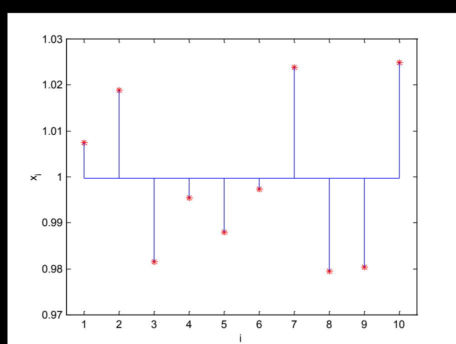
F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Somme Quadratiche

Nelle formula ottenute precedentemente per stimare l'errore si è comunque sempre considerato il caso più pessimistico di errori random sulle grandezze misurate che si sommano e non si elidono mai.

Ma gli errori random per definizione hanno il 50% di probabilità di avvenire per eccesso o per difetto.



Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Somme Quadratiche

Per cui l'ipotesi pessimistica che gli errori random non si elidano mai, può essere rivista nel caso di misure completamente indipendenti.

Ad esempio nel caso della somma: $x = y + z$

se le grandezze y e z sono misurate indipendentemente l'una dall'altra (ad es.: una misura di spazio ed una di tempo) allora si dimostra che un stima migliore dell'errore è data dalla somma quadratica:

$$\delta x = \sqrt{(\delta y)^2 + (\delta z)^2} < \delta y + \delta z$$

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Somme Quadratiche

La somme quadratiche sono sempre inferiori alle rispettive somme ordinarie:

$$(\delta y + \delta z)^2 = (\delta y)^2 + (\delta z)^2 + 2\delta y \delta z > (\delta y)^2 + (\delta z)^2$$

considerando solo il primo e l'ultimo membro della precedente:

$$(\delta y + \delta z)^2 > (\delta y)^2 + (\delta z)^2$$

ed estraendo la radice quadrata da ambo i membri:

$$\sqrt{(\delta y + \delta z)^2} > \sqrt{(\delta y)^2 + (\delta z)^2}$$

si ottiene il risultato cercato:

$$(\delta y + \delta z) > \sqrt{(\delta y)^2 + (\delta z)^2}$$

Tavola riassuntiva II

Relazione funzionale	Stima errori indipendenti	Stima errori dipendenti
Somma algebrica	Somme quadratiche	Somme ordinarie
$x = \sum_{i=1}^{M} \pm y_i$	$\delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^{M} (\delta y_i)^2}$	$< \sum_{i=1}^{M} \delta y_i$
Quoziente		
$x = \dfrac{\prod_{i=1}^{P} y_i}{\prod_{j=1}^{M} z_j}$	$\dfrac{\delta x}{\lvert x \rvert} = \sqrt{\sum_{i=1}^{P} \left(\dfrac{\delta y_i}{y_i}\right)^2 + \sum_{i=1}^{M} \left(\dfrac{\delta z_j}{z_j}\right)^2}$	$< \sum_{i=1}^{P} \dfrac{\delta y_i}{\lvert y_i \rvert} + \sum_{i=1}^{M} \dfrac{\delta z_j}{\lvert z_j \rvert}$
Funzione generica: $x = f(y_1, \ldots y_M)$	$\delta x = \sqrt{\sum_{i=1}^{M} \left(\dfrac{\partial f}{\partial y_i} \delta y_i\right)^2}$	$< \sum_{i=1}^{M} \left\lvert \dfrac{\partial f}{\partial y_i} \right\rvert \delta y_i$

F.Mavelli - Laboratorio Chimica Fisica - a.a. 2013-2014

Università degli Studi di Bari - Dipartimento di Chimica

Esercizio

La costante di velocità di una reazione chimica in funzione della temperatura è data da:

$$k = A \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

calcolare il valore di *k* a 63.0 ± 0.5 °C sapendo che:

A = (1.4 ± 0.1) x 10^9 s^{-1}
E_a = 103 ± 1 kJ mol^{-1}

sono state stimate con misure indipendenti.

Esercizio

Stimiamo k:

$$k = A\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] = 1.4\cdot 10^9 \exp\left[\frac{-103\cdot 10^3}{8.314\cdot(273.15+63.0)}\right] = 1.381\cdot 10^{-7}\, s^{-1}$$

Calcoliamo le derivate parziali

$$f(A, E_a, T) = A\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial A} = \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial E_a} = \frac{-A}{RT}\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = A\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right]\left(\frac{E_a}{RT^2}\right)$$

$$\delta k = \sqrt{\left[\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)\delta A\right]^2 + \left[\left(\frac{-k}{RT}\right)\delta E_a\right]^2 + \left[\left(\frac{kE_a}{RT^2}\right)\delta T\right]^2}$$

Esercizio

$$\delta k = \sqrt{\left[(9.87)\cdot(0.1\cdot 10^9)\right]^2 + \left[(5.01\cdot 10^{11})\cdot(1\cdot 10^3)\right]^2 + \left[(1.53\cdot 10^{-8})(0.5)\right]^2}$$
$$= 5\cdot 10^{-8}$$

$$k = (1.4 \pm 0.5)10^{-7}\, s^{-1}$$