Claudia Zanchini

Equilibri chimici in soluzione acquosa

Un'introduzione

ARACNE

ARACNE editrice S.r.l.

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

via Raffaele Garofalo, 133 A/B
00173 Roma
(06) 93781065

ISBN 978–88–548–1677–0

I edizione: aprile 2008

Indice

I Nozioni di base

Ma tu hai ordinato ogni cosa
con misura, numero e peso

Libro della Sapienza, XI, 20

1.1 Grandezze ed unità di misura

Possiamo descrivere l'universo e tutti i cambiamenti che in esso si verificano tramite due concetti fondamentali: *materia* ed *energia*. La materia può essere definita come ciò che occupa spazio ed ha una massa. In molti testi l'energia viene definita come la capacità di produrre lavoro o di trasferire calore. Una simile locuzione è, in realtà, una descrizione più che una definizione, in quanto lavoro e calore sono, come è noto, forme di energia. Si deve accettare l'impossibilità di dare una definizione generale di energia limitandosi ad analizzarne matematicamente le varie forme.

Le caratteristiche che possono essere usate per descrivere o identificare la materia vengono chiamate *proprietà*. Le *proprietà fisiche* possono essere osservate e misurate senza che si verifichino variazioni nella composizione della materia. Volatilità, densità, durezza, conducibilità termica ed elettrica, colore sono esempi di proprietà fisiche. Durante una *modificazione fisica* alcune proprietà del materiale cambiano, ma non la sua composizione. La chimica studia la composizione della materia e i cambiamenti cui è soggetta. Le *proprietà chimiche*, quali ossidabilità e acidità, descrivono il comportamento della materia, la sua reattività chimica.

Per descrivere un sistema materiale se ne esaminano costituzione e proprietà con la massima accuratezza consentita ed usando tutti gli strumenti che la tecnologia rende disponibili. I dati sperimentali così ottenuti vanno opportunamente inquadrati in una visione che non solo ne dia ragione, ma che sia anche tanto generale da potersi applicare al maggior numero possibile di sistemi analoghi. Il *modello* del sistema che viene così elaborato, non avrà, ovviamente, valore assoluto, ma potrà essere migliorato, completato o cambiato laddove le crescenti opportunità di indagine o una maggiore precisione nelle misure mettano in evidenza proprietà del sistema che non possono essere spiegate nell'ambito del modello in uso.

Il modello può talvolta essere un'opinione, spesso è l'opinione corrente, generalmente è la migliore approssimazione alla realtà che può essere formulata sulla base delle nostre conoscenze. Il sistema è, invece, la realtà con cui il modello deve sempre essere confrontato.

La descrizione delle proprietà e delle trasformazioni di un sistema avviene utilizzando leggi matematiche che esprimono relazioni tra *grandezze* fisiche, enti suscettibili di definizione quantitativa, cioè di misura. È lecito supporre che il concetto di misura sia parte del senso comune, anche se, come accade per molti concetti generali, è difficile darne una definizione semplice in termini logicamente rigorosi. La misura di una grandezza costituisce una prima forma di astrazione nello studio scientifico e porta a stabilire una corrispondenza tra la grandezza — più in generale tra grandezze della stessa specie — e una scala numerica. Dato un criterio di misurabilità per una classe di grandezze ne consegue per una di esse il valore uno. Questa grandezza è l'*unità di misura*.

Misurare una grandezza X significa trovare il valore numerico, x, rispetto alla grandezza X della stessa specie assunta come unità di misura tale per cui

$$X = \mathrm{x}\,\mathrm{X} \quad \text{o} \quad X / \mathrm{X} = \mathrm{x} \tag{1.1}$$

La misura della grandezza X è, quindi, il rapporto tra la grandezza da misurare e l'unità di misura prescelta. È opportuno che tutte le grandezze fisiche della stessa specie siano misurate con la stessa unità di misura in modo che l'uguaglianza delle grandezze derivi dall'uguaglianza delle loro misure.

Le grandezze che possono essere ben determinate da un modulo, indicato anche come *intensità*, vengono dette *scalari*, e sono tali, tra le altre, tempo, massa e temperatura. Le grandezze per la cui perfetta determinazione è necessario individuare, oltre al modulo, anche una direzione ed un verso si dicono *vettoriali*, come velocità, accelerazione, forza. Vengono indicate come *intensive*, le grandezze dipendenti dalla natura della sostanza, come densità e conduttività specifica, o dalle condizioni termodinamiche in cui la sostanza si trova, come pressione e temperatura. Le grandezze *estensive* dipendono dall'estensione del sistema e ne sono esempi massa, volume, peso ed energia.

Una *grandezza* è definita *fondamentale* se, nel misurarla, si usa un criterio intrinseco, cioè un confronto diretto con la sua unità di misura, senza alcun riferimento ad eventuali relazioni con grandezze di specie diversa. Questa caratteristica viene indicata come *indipendenza*. Oltre all'indipendenza, che garantisce loro di non dover essere espresse in funzione di altre, le grandezze fondamentali devono possedere *completezza*, così che tutte le grandezze derivate siano esprimibili attraverso di esse mediante equazioni di base.

Le leggi fisiche stabiliscono relazioni fra le grandezze, come ad esempio $A = l^2$, $V = l^3$, $\boldsymbol{F} = m\,\boldsymbol{a}$. Tali relazioni si dicono *equazioni di base* ed il loro insieme costituisce il sistema di equazioni di base, valido sia per le grandezze che per le unità di misura. Una *grandezza* si dice *derivata* se l'operazione di misura è essenzialmente basata sulla relazione esistente tra di essa ed altre grandezze scelte come fondamentali. L'unità di misura di una grandezza derivata è fissata algebricamente in accordo con le equazioni di base che la relano alle unità fondamentali.

Non esiste alcun criterio aprioristicamente valido per stabilire quali grandezze siano da considerare fondamentali e quali derivate; nondimeno vi sono esigenze operative che non possono essere ignorate e che indirizzano la scelta. L'XI Conferenza Generale dei Pesi e delle Misure (CGPM) (Parigi 1960) ha ufficialmente definito il *Sistema Internazionale di unità* (SI), un sistema coerente costruito su sette unità di misura, una per ognuna delle sette grandezze fondamentali. Dal 1993 è l'unico sistema legale per tutti gli usi commerciali, tecnici e scientifici. Sono, pertanto, da abbandonare le consuetudini legate all'uso di sistemi di misura non più accettati, basati sulle unità di misura di lunghezza, massa e tempo ed indicati come CGS (cm; g; s), MKS (m; kg; s) e MKSA (m; kg; s; A).

A completamento ed estensione di quanto segue ci si riferisca al sito ufficiale della IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry — www.iupac.org, e al testo *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry,* II ed., Blackwell Science Ltd. 25 John Street, London, WCIN 2BL 1993) noto come *IUPAC Green Book*, pubblicato dalla IUPAC-Divisione chimico-fisica; Commissione sui simboli chimico-fisici, sulla terminologia e sulle unità di misura. Il testo completo della II edizione è disponibile sul sito http://www.iupac.org/publications/books/gbook/green_book_2ed.pdf, e la sua traduzione in italiano[1], ad opera di Silvio Gori, è disponibile sul sito www.minerva.unito.it/Chimica&Industria/IUPACHTML/ManualeIUPAC0.htm. Il testo della III ed. (2006) è, ad oggi, ancora disponibile sul sito IUPAC come *Provisional Recommendations*.

In Tabella 1.1 sono riportate le grandezze fondamentali e le loro unità di misura con i rispettivi simboli. I simboli per le grandezze devono essere sempre riportati in corsivo a differenza di quelli per le unità di misura. I simboli per le unità di misura sono scritti con carattere minuscolo (kg non Kg) ad eccezione di quelli che derivano da nomi propri (K dal nome di Lord Kelvin, A dal fisico André Ampère). Queste regole si estendono anche alle grandezze derivate e ai loro simboli.

Tabella 1.1. Grandezze fondamentali ed unità di misura nel Sistema Internazionale.

Grandezza	Simbolo	Unità di misura	Simbolo
Lunghezza	l	metro	**m**
Massa	m	chilogrammo	**kg**
Tempo	t	secondo	**s**
Corrente elettrica	I	Ampere	**A**
Temperatura termodinamica	T	Kelvin	**K**
Quantità di sostanza	n	mole	**mol**
Intensità luminosa	I_v	candela	**cd**

È importante ribadire che il simbolo del Kelvin è K. La locuzione "grado Kelvin" e il simbolo °K sono errati e pertanto, *non devono* essere usati.

La grandezza *quantità di sostanza* è particolarmente importante nello studio della chimica. Va puntualizzato che la parola *sostanza* non sempre coincide con una specie chimica pura, ma può essere riferita anche ad una miscela purché di composizione nota e definita. Viene esplicitamente raccomandato dalle norme IUPAC (*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* pag. 4) di evitare l'uso di locuzioni come "numero di moli" perché errate. Espressione abbreviata corretta per *quantità di sostanza* è semplicemente *quantità.* Qualora si ipotizzi

[1]Nella traduzione in italiano sono presenti alcuni disallineamenti nelle tabelle e alcuni refusi.

confusione con il termine generico che, sovente, sottintende “massa di una sostanza”, si può specificare “quantità in moli”.

Le definizioni delle unità di misura delle grandezze fondamentali sono date in Appendice I.A1.

In Tabella 1.2 sono riportate alcune grandezze derivate, la loro definizione, e le loro unità di misura con i rispettivi simboli.

Tabella 1.2. Rilevanti grandezze derivate e loro unità di misura.

Grandezze	Simbolo e definizione[a,b]		Unità di misura e simbolo	
area	A, S	$A = l^2$		m^2
volume	V	$V = l^3$		m^3
densità	ρ	$\rho = m / V$		$kg\ m^{-3}$
momento	$\boldsymbol{p}$	$\boldsymbol{p} = m\,\boldsymbol{v}$		$kg\ m\ s^{-1}$
forza	$\boldsymbol{F}$	$\boldsymbol{F} = d\boldsymbol{p} / dt = m\,\boldsymbol{a}$	N[c]	$kg\ m\ s^{-2}$
pressione	p, P	$p = F / A$	Pa[c]	$N\ m^{-2} = kg\ m^{-1}\ s^{-2}$
calore	q, Q		J[c]	$N\ m = kg\ m^2\ s^{-2}$
lavoro	w, W	$W = \int \boldsymbol{F} \cdot d\boldsymbol{s}$	J	
energia interna	U	$\Delta U = q + w$	J	
entalpia	H	$H = U + p\,V$	J	
entropia	S	$\mathrm{d}S = \mathrm{d}q_{\mathrm{rev}}/T$	$J\ K^{-1}$	
energia di Gibbs	G	$G = H - TS$	J	
energia potenziale	E_p, V, Φ	$E_p = -\int \boldsymbol{F} \cdot d\boldsymbol{s}$	J	
energia cinetica	E_k, T, K	$E_k = m\,v^2 / 2$	J	
carica elettrica	Q	$I = \mathrm{d}Q / \mathrm{d}t$	C[c]	$A\ s^{-1}$
potenziale elettrico forza elettromotrice	V, ϕ E	$V = \mathrm{d}W / \mathrm{d}Q$ $E = \int (\boldsymbol{F} / Q) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{s}$	V[c]	$J\ s^{-1} A^{-1} =$ $= kg\ m^2\ s^{-3} A^{-1}$

[a]Simboli ugualmente raccomandati per la stessa grandezza sono separati da una virgola.
[b]Il carattere grassetto per i simboli di alcune grandezze non è opzionale (Green Book IUPAC).
[c]N è Newton, Pa è Pascal, J è Joule, C è Coulomb, V è Volt.

In Tabella 1.2 vengono messe in evidenza le equazioni di base che stabiliscono le relazioni tra le grandezze derivate e le loro unità di misura con le grandezze fondamentali e le loro unità di misura. Alcune di esse hanno una denominazione speciale. Come si può notare le grandezze vettoriali, come velocità, accelerazione, forza, sono indicate con carattere grassetto: il loro modulo è, invece, solitamente indicato in carattere non grassetto.

In molti casi può risultare utile utilizzare multipli e sottomultipli decimali delle unità di misura. Vengono indicati da un prefisso che deve essere scritto senza spazi e con lo stesso carattere davanti al simbolo dell’unità di misura SI. In Tabella 1.3 sono indicati i prefissi stabiliti dalla IUPAC (*Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry* pag. 68).

Tabella 1.3. Prefissi SI[a]

Sottomultipli	Prefisso	Simbolo	Multipli	Prefisso	Simbolo
10^{-1}	deci	d	10^{1}	deca	da
10^{-2}	centi	c	10^{2}	etto	h
10^{-3}	milli	m	10^{3}	chilo	k
10^{-6}	micro	μ	10^{6}	mega	M
10^{-9}	nano	n	10^{9}	giga	G
10^{-12}	pico	p	10^{12}	tera	T
10^{-15}	femto	f	10^{15}	peta	P
10^{-18}	atto	a	10^{18}	exa	E
10^{-21}	zepto	z	10^{21}	zetta	Z
10^{-24}	yotto	y	10^{24}	yotta	Y

[a]Per la notazione scientifica far riferimento alla Sezione 1.4.

Sono attualmente ancora riportate in testi scientifici unità di misura non SI, il cui uso è generalmente scoraggiato, anche se in alcuni casi accettato in specifici contesti. In Tabella 1.4 sono elencate alcune delle più comuni unità di misura non SI, rilevanti nello studio della chimica, che sono certamente presenti nei testi della scuola secondaria ed in manuali universitari. Le unità attualmente accettate dalle norme IUPAC sono indicate in corsivo.

Tabella 1.4. Unità di misura non SI[a].

Grandezza	Unità di misura	Simbolo per l'unità di misura	Valore in unità SI
angolo piano	grado	°	(π/180) rad
angolo piano	minuto (di grado)	′	(π/10 800) rad
angolo piano	secondo (di grado)	″	(π/648 000) rad
lunghezza	*ångström*	Å	10^{-10} m
massa	*unità unificata di massa atomica*	u (= $m_a(^{12}C)/12$) (uma, Da)	≈$1{,}66054 \cdot 10^{-27}$ kg [b]
volume	litro	l, L	$dm^3 = 10^{-3}$ m^3
pressione	*bar*	bar [c]	10^5 Pa = 10^5 N m^2
pressione	atmosfera	atm	101325 Pa
pressione	mm di mercurio	mmHg	133,132 Pa
energia	elettronvolt	eV	≈$1{,}60218 \cdot 10^{-19}$ J [b]
energia	erg	erg	g cm^2 s^2 = 10^7 J
energia	caloria	cal	4,184 J

[a]In corsivo quelle attualmente ancora accettate.
[b]I valori di queste unità di misura in termini delle corrispondenti unità di misura SI non sono esatti, in quanto dipendono dai valori della costante di Avogadro, N_A (per l'unità unificata di massa atomica) e dalla costante e (carica dell'elettrone, per eV), che sono sperimentalmente determinate.
[c]Nel 1982 la IUPAC raccomandò per la pressione standard termodinamica il valore di 10^5 Pa = 1 bar. Prima del 1982 era usato il valore di 1 atm pari a 101325 Pa.

La massa di un atomo o di una molecola, i raggi atomici e le distanze interatomiche sono molto piccole e, quindi, vengono spesso più convenientemente espresse con unità di misura sottomultipli delle unità di misura SI. Per la lunghezza è caldeggiato dalla IUPAC l'uso del picometro (pm) — 1 pm = 10^{-12} m e 1 pm = 10^{-10} cm — anche se ancora assai diffusa e tollerata è l'unità Ångström, Å — 1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm. Per la massa viene talora usata l'unità di massa atomica unificata, u o m_u (v. sez. 2.5), definita come 1/12 della massa di un atomo di ^{12}C. Per il volume si usa il dm^3 — 1 m^3 = 1000 dm^3; 1 dm^3 = 1000 cm^3. L'unità di misura litro, l o L, è ancora riportata in testi didattici. Per convenzione, e a differenza di quanto previsto dal datato sistema di unità di misura MKSA, 1 l = 1 dm^3, quindi 1 ml = 1 cm^3, a qualsiasi temperatura (ml è talora indicato con il simbolo mL).

Il nome ed il simbolo usato per indicare una grandezza non implicano necessariamente la scelta dell'unità di misura che deve sempre essere specificata. Di norma il simbolo dell'unità di misura segue il valore numerico della grandezza — $V = 1{,}5\ dm^3$ o $V = 1{,}5 \cdot 10^3\ cm^3$ — ma è usata anche una diversa notazione in cui è riportato il rapporto tra la grandezza e l'unità di misura — $V / dm^3 = 1{,}5$ o $V / cm^3 = 1{,}5 \cdot 10^3$ — utile in particolar modo nelle equazioni ove si voglia evidenziare la dimensionalità delle grandezze, nel tabulare valori di serie di misure, e per definire correttamente gli assi dei grafici.

1.2 Misura delle grandezze ed errori

Esula dallo scopo di questo testo la trattazione rigorosa della teoria dell'errore, per l'analisi della quale si rimanda a testi e a corsi di introduzione al metodo scientifico. In questo paragrafo verranno fornite alcune informazioni generali che devono esser parte del patrimonio di conoscenze di chiunque si accinga allo studio di una disciplina sperimentale. In rete sono disponibili testi in italiano sull'argomento (tra cui di Lorenzo Roi, *Elementi di Teoria degli Errori* www.ing-giardiello.it/Acrobat/TeoriaErrori.pdf; il testo di Maurizio Loreti *Teoria degli errori e fondamenti di statistica* www.cdf.pd.infn.it/labo/INDEX.html e il Corso *Probabilità, statistica e analisi degli errori* della ISHTAR (Innovative Software for Higher-education Telematics Applications R & d) al sito http://ishtar.df.unibo.it/did/corsi.html)[2].

La misura di una grandezza viene solitamente effettuata usando strumenti e metodologie di cui è necessario conoscere caratteristiche e affidabilità in termini di sensibilità, precisione ed accuratezza.

Per alcune grandezze è possibile procedere alla misura per via *diretta*, eseguendo solo dei rapporti con le relative unità di misura, senza far uso di grandezze di specie diversa da quella misurata. Ne è esempio la misura di un seg-

[2]É comunque assai più opportuno rivolgersi ai propri docenti che sapranno consigliare testi adeguati allo studio dell'argomento.

mento. La misura *indiretta* è, invece, ottenuta per mezzo di una relazione algebrica tra la grandezza di interesse e altre grandezze direttamente misurabili. Ne è esempio la misura della velocità che richiede misure di lunghezza e di tempo.

Il risultato di una misura non è mai assolutamente certo e dipende dai limiti di percezione, macroscopici o microscopici, che si vogliono raggiungere. Di nessuna grandezza si può conoscere il valore esatto ed anche postulando che tale valore esista, la misura consentirà soltanto di individuare l'intervallo, più o meno ampio, in cui può essere contenuto. Tra le cause di indeterminazione alcune turbano le operazioni di misura ed altre, per la stessa natura dell'oggetto o del fenomeno studiato, determinano un limite alla precisione, indipendentemente dalla bontà dei metodi e degli strumenti. L'imperfezione dei sensi umani si manifesta sia direttamente nella misurazione che attraverso i difetti degli strumenti di misura che vengono usati. A questo si aggiunge, talvolta, l'impossibilità di tener conto di perturbazioni di cui si intuisce l'esistenza senza possibilità di valutarne quantitativamente l'entità. L'incertezza nella misura può dipendere anche dalla perturbazione determinata dalle stesse operazioni di misura.

Misurando più volte una stessa grandezza X, senza mutare metodo e/o strumentazione, i risultati sono distribuiti con apparente regolarità intorno ad un valore x_1, come se gli errori per i quali si discostano dalla misura fossero dovuti al caso. Si tratta di *errori accidentali*: risultano evidenti dal confronto dei primi risultati di una serie di misure, non è possibile eliminarli completamente e se ne può al massimo valutare l'ordine di grandezza.

Una seconda serie di misure della stessa grandezza, eseguita utilizzando un metodo o uno strumento diverso, fornirà un valore intorno al quale si distribuiscono i risultati, x_2, diverso da x_1. Questo indica che almeno una — in realtà entrambe — le serie di misure sono affette da errori, detti *errori sistematici*, che si ripetono ugualmente nei singoli risultati di ciascun gruppo e che sono dovuti al metodo di misura, a difetti e/o deterioramento dello strumento utilizzato allo scopo, e ad errori di valutazione da parte dell'operatore. Gli errori sistematici non si evidenziano in una serie di misure eseguite seguendo la stessa procedura ed è possibile ridurli o tenerne conto in modo opportuno studiando attentamente le varie operazioni di misura.

L'indeterminazione è data dall'ampiezza dell'intervallo in cui cade il valore della misura e viene definita dalla sensibilità del metodo, dalla sensibilità della strumentazione e dagli errori. Nella misura di una grandezza la *soglia di sensibilità* è il limite inferiore alla variazione di X che può essere rivelata, Δx. La sensibilità del procedimento di misura è data da $1/\Delta x$.

Un diverso significato viene attribuito al termine *sensibilità* per strumenti nei quali il valore di una grandezza si deduce dalla posizione di un indice su una scala. In essi lo spostamento, lineare od angolare, dell'indice, s, è legato alla misura x di una grandezza X da una funzione, $s = f(x)$, la cui derivata, se esiste, è detta *sensibilità dello strumento*, $\sigma = ds/dx$. Ove si considerino incrementi finiti di s, X, Δs e Δx, il valore di σ è dato da $\Delta s/\Delta x$. Se Δs corrisponde ad una divisione della scala, ovvero $\Delta s = 1$, allora Δx è il valore minimo della variazione di

X che può essere letto, Δx_{minimo}, ed è sicuramente maggiore di quello che può essere rivelato, cui corrisponde, invece, la sensibilità del metodo di misura. È evidente che la misura di una grandezza non può essere nota con una incertezza minore della sensibilità dello strumento utilizzato.

La misura di una grandezza deve essere riportata con l'indicazione dell'errore, generalmente nella forma $x \pm \delta x$. δx viene detto *errore assoluto* se definisce l'intervallo nel quale si ritiene cada il valore vero della misura. Ha le stesse dimensioni della grandezza cui è relativo. Nel caso vengano effettuate poche misure della grandezza di interesse, l'errore assoluto, detto in questo caso anche *errore massimo,* dipende dalle caratteristiche del metodo, dalla strumentazione usata, dall'abilità dell'operatore. Se si analizzano i risultati di una serie numerosa di misure ripetute è necessario, innanzitutto, valutare la stima migliore del valore da assegnare a x, quindi l'errore assoluto viene determinato su base statistica (v. sez. 1.2.2). Una migliore indicazione della qualità della misura può essere ottenuta tramite l'*errore relativo*, definito dal rapporto tra l'errore assoluto — anche nel caso statistico — e la miglior stima del valore di x. È, ovviamente, adimensionale. Talvolta viene dato come *errore percentuale*, ovvero l'errore relativo moltiplicato per 100. Queste considerazioni, ovvie per le misure dirette di una grandezza, possono essere applicate, con attenzione e gli opportuni accorgimenti, anche al caso di misure indirette.

I concetti di precisione e accuratezza sono relati agli errori casuali e sistematici che le operazioni di misura comportano. La *precisione* di una misura ne indica il grado di riproducibilità ed è tanto maggiore quanto più il risultato, x_i, si avvicina al valore della media aritmetica della serie di n misure effettuate, $\overline{x}$, ovvero $p_i = |x_i - \overline{x}|$. La *precisione* è strettamente legata alla presenza di *errori accidentali* nelle operazioni di misura di una grandezza. L'*accuratezza*, ovvero l'errore assoluto di quella misura, $a_i = |x_i - x^*|$ è data dal valore assoluto della differenza tra il risultato ottenuto in quella misura e il valore *vero* della grandezza, x*, ed è, pertanto, affetta dagli *errori sistematici* propri del metodo e degli strumenti di misura. Per chiarire con un esempio: si possono eseguire n pesate di una piuma con una stadera e ottenere misure precise, ovvero che poco si discostano dal valor medio della serie di dati, ma certo per avvicinarsi al vero peso della piuma, ovvero per garantire accuratezza alla misura, è opportuno utilizzare una bilancia analitica. Secondo le norme più recenti l'*accuratezza* viene definita come la somma di *precisione* e di *esattezza* (o veridicità, dall'inglese *trueness*). *L'esattezza* è tanto maggiore quanto migliore è l'accordo tra il risultato della misura, o, meglio, tra il valore medio dei risultati di una serie numerosa di misure, ed il valore vero della grandezza[3] ed è affetta dagli *errori sistematici*.

Le cause degli errori accidentali, o almeno le entità dei loro effetti, sono, entro certi limiti, imprevedibili. La loro analisi richiede l'esecuzione di un grande numero di misurazioni, svolte tutte nelle medesime condizioni. Questo consente di semplificare la trattazione considerando trascurabile l'influenza degli errori

[3] L'esattezza corrisponde, di fatto, alla più datata definizione di accuratezza.

sistematici, sempre che la sensibilità strumentale sia sufficientemente elevata da consentire di evidenziare gli errori accidentali. Gli errori accidentali fanno dei risultati ripetuti di una misura un aggregato statistico, cui è applicabile la teoria degli errori che verrà di seguito sommariamente descritta.

1.2.1 Errori accidentali e teoria degli errori

Quanto verrà discusso in questa sezione riguarda serie di dati ottenuti da *misure ripetute* e *dirette* di una grandezza *X*. Affinché la procedura che verrà delineata abbia significato è necessario che la serie rappresenti un insieme statistico e questo richiede che il numero di misure effettuate sia grande. Una stima spesso suggerita indica un limite inferiore di *almeno* 50 misurazioni.

In una serie di misure, gli errori piccoli sono più frequenti di quelli grandi, e questi ultimi sono poco probabili. Inoltre, errori per eccesso e per difetto sono ugualmente probabili.

Si deve stabilire quale valore assegnare alla misura della grandezza, tenendo conto di tutti i risultati, ed entro quali limiti potrà aggirarsi l'errore commesso nell'assumere quel valore. Il primo problema è indeterminato in quanto esistono diverse funzioni dei risultati che potrebbero essere ragionevolmente scelte. Nel caso di misure ripetute, si sceglie la *media aritmetica* dei valori ottenuti per motivi legati alle proprietà statistiche della funzione. La media aritmetica di un insieme di dati, indicata con $\overline{x}$, è definita, come è noto, da

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{1.2}$$

dove la sommatoria è estesa alle n misure effettuate. Il valore *vero* di una misura, x*, è un valore certo, ma, per quanto già ricordato, non è né noto né conoscibile, mentre il valore della media, $\overline{x}$, dipende dal numero dei singoli risultati e tende ad x* per $n \to \infty$[4]. L'errore assoluto di ogni singola misura è dato da

$$\delta x_i = x_i - x^* \tag{1.3}$$

ma non è determinabile; l'errore assoluto della media,

$$\delta\overline{x} = \overline{x} - x^* \tag{1.4}$$

tende a zero per $n \to \infty$.

La media aritmetica di una serie di n dati ha un errore inferiore a quello delle singole misure in quanto (v. eq. 1.2)

$$\delta\overline{x} = \overline{x} - x^* = \left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i\right) - x^* = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - x^*) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta x_i \tag{1.5}$$

certo minore di qualsiasi δx_i, come conseguenza della medesima probabilità di avere, nelle misure, errori per eccesso e per difetto.

[4]Vedi indice dei simboli.

Per una numerosa serie di dati lo scarto di una misura dalla media, $(x_i - \overline{x})$, tende al valore $\delta x_i = x_i - x^*$ per $n \to \infty$, per cui la differenza $(x_i - \overline{x}) - \delta x_i$ tende ad annullarsi, infatti (v. eq. 1.4)

$$(x_i - \overline{x}) - \delta x_i = x_i - \overline{x} - x_i + x^* = -(\overline{x} - x^*) = -\delta\overline{x} \tag{1.6}$$

e, come già puntualizzato, $\delta\overline{x}$ tende a zero per $n \to \infty$.

Per esprimere sinteticamente l'attendibilità di una serie di misure è necessario tener conto della dispersione propria di un insieme di dati, ovvero valutare l'ampiezza dell'intervallo intorno al valor medio in cui le misure sono distribuite. Si ricorre ad una funzione degli scarti dalla media. Considerando che deviazioni positive e negative dalla media sono ugualmente probabili è evidente che la somma degli scarti di un insieme di valori dalla loro media è identicamente nulla.

$$\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right) = 0 \tag{1.7}$$

Per la quantificazione dell'errore si prende, quindi, in considerazione un'altra funzione scelta considerando che $\overline{x}$ è il valore che minimizza la somma dei quadrati degli scarti, infatti

$$\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - x\right)^2 \text{ è minimo per } \sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right)^2 \tag{1.8}$$

La stima della dispersione è data dalla *deviazione quadratica media*, o *scarto quadratico medio*, o *deviazione standard* definita come radice quadrata della varianza

$$S = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right)^2} \tag{1.9}$$

È necessario, inoltre, tener conto che la dispersione dei dati è associata al numero di gradi di libertà. Con n misure di una grandezza si dispone di n equazioni indipendenti. La determinazione della media riduce a $n - 1$ i dati indipendenti da cui ricavare l'informazione sull'errore di misura, che viene valutato dalla quantità

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right)^2} \tag{1.10}$$

È evidente che se n è abbastanza grande la differenza tra i risultati di queste due espressioni è insignificante, infatti se n è grande $(n - 1) \approx n$. Al limite opposto, dato da $n = 1$, S dà risultato nullo, il che è privo di senso, mentre σ_s fornisce un risultato non definito (0 / 0), indicando l'impossibilità di definire l'incertezza disponendo di una sola misura. Anche σ_s viene indicato con il nome di *deviazione standard (standard deviation)* ed è l'errore assoluto della grandezza misurata. L'errore relativo è dato dal rapporto $(\sigma_s/\overline{x})$.

Si dimostra che l'*errore o scarto quadratico medio della media* aritmetica della serie di n termini, detto errore standard della media, è dato da

$$\sigma_m = \frac{\sigma_s}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - \overline{x}\right)^2} \tag{1.11}$$

Per chiarire meglio i risultati raggiunti è opportuno puntualizzare che l'apparente disordine con cui si distribuiscono i risultati di una serie di misure è regolato da una legge ben definita, che va individuata trattando il problema della misura in termini di probabilità. Considerando i risultati, x_i, di una serie di n misure dirette di una grandezza *X*, compresi tra due valori estremi x_{minimo} e $x_{massimo}$ è possibile studiare la frequenza con cui i dati si presentano in intervalli di ampiezza opportuna, dx, scelti tra i valori estremi.

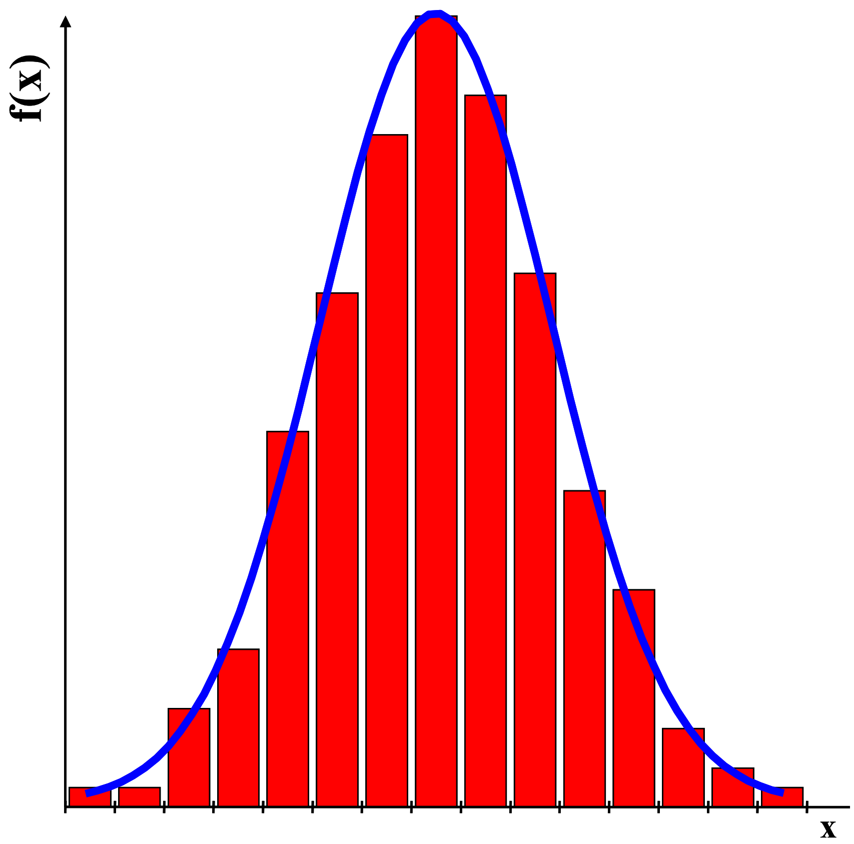

Figura 1.1. Esempio di istogramma con relativa funzione gaussiana.

Per *frequenza* di un risultato si intende il rapporto tra il numero di volte in cui tale risultato si presenta e il numero totale di misure effettuate. La scelta dell'ampiezza dell'intervallo è legata, tra l'altro, alla sensibilità dello strumento usato nella misura. La rappresentazione grafica delle misure viene fatta utilizzando diagrammi che riportano sull'asse delle ascisse i valori della grandezza e sulle ordinate la frequenza assoluta con la quale i diversi valori si presentano. Da una serie di misure si ottengono istogrammi in cui i rettangoli hanno per base gli intervalli dx ed altezza proporzionale alla frequenza con cui i risultati della misura cadono nell'intervallo indicato. L'analisi dettagliata del problema relativo alla scelta dell'ampiezza dell'intervallo e delle peculiarità degli istogrammi è rimandata a testi specialistici. Un esempio di istogramma è riportato in Figura 1.1.

È possibile associare a ciascun intervallo, dx, un numero *P* tale che la frequenza dei risultati compresi nell'intervallo sia approssimativamente uguale a *P* a fronte di una lunga serie di misure. *P* è definito univocamente come funzione dell'intervallo considerato, P = P(x, x + dx), è sempre compreso tra 0 e 1, $0 \leq P(x, x + dx) \leq 1$, ed è uguale ad 1 sull'intero campo considerato, $P(x_{minimo}, x_{massimo}) = 1$. P definisce, quindi, una *distribuzione di probabilità* e si può sempre definire una funzione f(x), detta funzione di frequenza o densità di probabilità tale che P(x, x + dx) = f(x) dx.

La forma della funzione è particolarmente semplice quando il limite di sensibilità è trascurabile rispetto agli errori accidentali, ovvero quando la sensibilità del metodo è alta, le cause di errori accidentali sono numerose, tra loro non correlabili e con effetti variabili di misura in misura, ma sempre piccoli.

Se queste condizioni sono verificate, riportando in grafico i valori di f(x) in funzione dei valori della grandezza si ottiene una curva detta gaussiana. L'area sottesa alla curva è uguale all'unità, come risultato dell'imposizione della condizione di normalizzazione. Senza pretesa di rigore e in modo intuitivo si può affermare che quanto maggiore è il valore di f(x) per un dato valore di x tanto più probabile è che la misura dia come risultato quel valore.

La curva gaussiana definisce un comportamento asintotico. Una serie di risultati sperimentali, sempre in numero finito, non permette mai di individuarla esattamente, ma la curva risulta estremamente utile per dare un'interpretazione geometrica del significato da attribuire all'errore (v. Fig. 1.2). Si può dire, senza pretesa di assoluto rigore, che la curva gaussiana di una serie di risultati è determinata dal loro valor medio, $\overline{x}$, che corrisponde al valore dell'ascissa del punto di massimo, e dal valore dello scarto quadratico medio, σ_s che può essere geometricamente interpretato come valore assoluto delle ascisse dei due punti di flesso della curva normale.

È necessario puntualizzare che indicare il valore di σ_s, parametro utile nel definire l'attendibilità di una singola misura, non significa che la misura della grandezza debba essere uguale a $\overline{x} + \sigma_s$ o a $\overline{x} - \sigma_s$ o che debba essere compresa tra questi due valori. In realtà è vero solo — e lo si può dimostrare con argomenti che esulano da una così elementare trattazione — che la probabilità che l'errore sia inferiore a $\sigma_s/2$ è 0,383 (38,3%), che non superi σ_s è 0,683 (68,3%), che non superi $2\sigma_s$ è 0,954 (95,4%) e che sia inferiore a $3\sigma_s$ è 0,997 (99,7%). $3\sigma_s$ è spesso indicato con il termine di *errore massimo* e viene talora utilizzato, in presenza di insiemi di dati non numerosi, come limite per eliminare valori eccessivamente lontani dalla media.

In Figura 1.2 è indicato graficamente, sulla curva di distribuzione normale o gaussiana, il significato di quanto sopra esposto. La probabilità che la misura di una grandezza cada in un intervallo finito è pari all'area sottesa alla curva di Gauss in tale intervallo. L'area sottesa alla curva normale tra i valori di $-\sigma_s$ e di σ_s è legata alla probabilità, pari al 68%, che le misure cadano nell'intervallo di tale ampiezza centrato sul valore vero della grandezza misurata (area rosa in Fig. 1.2).

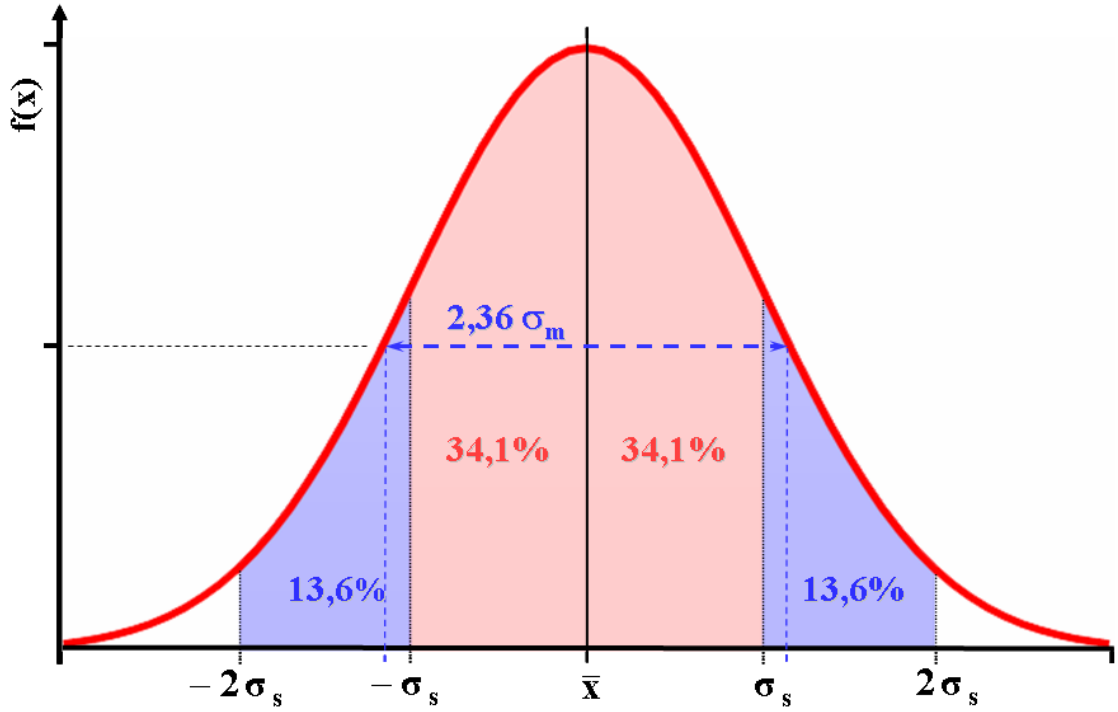

Figura 1.2. Interpretazione geometrica dell'errore di misura.

Se si eseguono diverse serie di misure, la distribuzione dei valori medi ottenuti mostra una distribuzione caratterizzata da una gaussiana (più ragionevolmente un istogramma) in cui l'errore quadratico medio è σ_m, l'*errore quadratico medio della media*. È importante notare che il valore di σ_m è ottenibile senza la necessità di *svolgere effettivamente* più serie di misure, grazie alla relazione che lo lega allo scarto quadratico medio di una singola serie di misurazioni.

La notazione con cui vengono presentati i risultati di una misura riporta il valore di σ_m accanto al valor medio $\bar{x} \pm \sigma_m$. Questo significa che la probabilità che l'intervallo $(\bar{x} - \sigma_m; \bar{x} + \sigma_m)$ contenga la media di una diversa serie di misure è del 68%. L'intervallo scelto viene indicato come livello di attendibilità e la percentuale fornisce il *livello di confidenza* del valore dato della misura.

Il trattamento svolto riguarda il semplice caso di misura diretta di una grandezza con un metodo di misura altamente sensibile e cause di errore accidentale indipendenti tra loro e con effetti piccoli. Se le due ultime condizioni non si verificano la distribuzione dei risultati non è più gaussiana e, generalmente, nemmeno simmetrica. Risulta evidente, quindi, quanto sia inutile cercare un valore esatto dell'errore o accanirsi nel determinare un valore estremamente preciso della misura, e, al contempo, quanto sia opportuno svolgere le misure il più accuratamente possibile. L'aumento indiscriminato del numero di misure può risultare controproducente in quanto le condizioni per il calcolo della deviazione standard non sono quasi mai esattamente verificate e questo indurrebbe a calcolare un errore inferiore a quello realmente compiuto.

Come già puntualizzato all'inizio del paragrafo, questa metodologia non ha senso ove il numero di misurazioni sia basso. Nei casi intermedi è norma riportare il risultato come media dei risultati ottenuti con un'incertezza valutata in modo più semplice come media dei valori assoluti degli scarti, o indicando il massimo scarto dalla media osservato. A fronte di solo una o due misurazioni, sarà l'esperienza dell'operatore e la sua conoscenza della strumentazione e del metodo di misura a suggerire l'incertezza attribuibile al dato.

Nelle *misure indirette* si presenta la necessità di analizzare come gli errori sulle misure di più grandezze fra loro indipendenti si ripercuotono su quello relativo alla misura di una grandezza ad esse legata da una relazione matematica nota. Si consideri il semplice caso di una grandezza Z, $Z = f\,(X_1, X_2, \dots, X_k)$, funzione di più variabili indipendenti, X_i, misurabili direttamente e di cui siano noti i rispettivi valori medi $\overline{x}_i$, e gli errori σ_{si}. Dai dati disponibili è necessario ottenere una stima del valore vero di Z ed è dimostrabile che tale stima è data dal valore medio di Z, calcolabile usando i valori medi $\overline{x}_i$ delle variabili.

$$\overline{Z} = f\,(\overline{x}_1, \overline{x}_2, \dots, \overline{x}_k) \qquad (1.12)$$

Si può dimostrare che l'errore quadratico medio è dato da

$$\sigma_{sZ} = \sqrt{\left(\frac{\partial Z}{\partial x_1}\right)^2 \sigma_{s1}^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_2}\right)^2 \sigma_{s2}^2 + \dots\dots + \left(\frac{\partial Z}{\partial x_k}\right)^2 \sigma_{sk}^2} \qquad (1.13)$$

dove le derivate devono essere calcolate per i valori medi $\overline{x}_i$ delle variabili.

Questa espressione, nota come *formula di propagazione degli errori*, è applicabile tenendo conto delle approssimazioni cui è soggetta. In particolare richiede che gli errori commessi sulle singole variabili siano piccoli e che le variabili siano tra loro statisticamente indipendenti. Sono di seguito riportati i risultati per alcuni casi in cui la grandezza Z è relata altre grandezze, indicate da A e B, da semplici relazioni. Ove più opportuno sono stati usati gli errori relativi già precedentemente definiti, indicati con il simbolo ε_r ($\varepsilon_r = \sigma_s/\overline{x}$).

$$Z = A \pm B \qquad \overline{Z} = \overline{A} \pm \overline{B} \qquad \sigma_{sZ} = \sqrt{\sigma_{sA}^2 + \sigma_{sB}^2} \qquad (1.14)$$

$$Z = A^a \times B^b \qquad \overline{Z} = \overline{A}^a \times \overline{B}^b \qquad \varepsilon_{rZ} = \sqrt{a^2\,\varepsilon_{rA}^2 + b^2\,\varepsilon_{rB}^2} \qquad (1.15)$$

$$Z = A^n \qquad \overline{Z} = \overline{A}^n \qquad \varepsilon_{rZ} = |n|\,\varepsilon_{rA} \qquad (1.16)$$

$$Z = k\,A \qquad \overline{Z} = k\,\overline{A} \qquad \sigma_{sZ} = |k|\,\sigma_{sZ}\,;\ \varepsilon_{rZ} = \varepsilon_{rA} \qquad (1.17)$$

$$Z = \lg A \qquad \overline{Z} = \lg \overline{A} \qquad \sigma_{sZ} = \varepsilon_{rA} \qquad (1.18)$$

1.3 I logaritmi

La conoscenza dei logaritmi dovrebbe far parte del patrimonio di base di chiunque si affacci a corsi di studio universitario di ambito scientifico, nell'accezione più ampia che a questo termine può esser data. In questo paragrafo le informazioni verranno esposte in modo schematico, senza pretesa di esaustività, riportate al solo scopo di fornire a coloro che sono, con o senza colpa, completamente digiuni dell'argomento, uno strumento di lavoro e una base per l'approfondimento personale.

Si dice *logaritmo* in *base* a di un *numero* x l'esponente cui a deve essere elevato per ottenere x. In altre parole, se

$$x = a^y \tag{1.19}$$

ne consegue che "y è il logaritmo in base a di x",

$$y = \log_a x \tag{1.20}$$

a è detta *base* del logaritmo, x viene chiamato *argomento* del logaritmo, indicato anche come *antilogaritmo* di y. La funzione logaritmica può essere descritta come funzione inversa di quella esponenziale di ugual base. L'uso della notazione esponenziale consente di semplificare espressioni matematiche a prima vista laboriose. Di uso comune sono le seguenti

$$\frac{1}{d} = d^{-1} \tag{1.21}$$

$$\sqrt[n]{d^b} = \left(\sqrt[n]{d}\right)^b = d^{b/n} \Rightarrow \sqrt{d} = d^{1/2} \tag{1.22}$$

per le cui condizioni di validità è opportuno consultare testi specifici.

L'espressione "$\log_a x$" ha significato, nel campo reale, solo se la base a è un numero reale positivo e diverso da 1 e l'argomento x è un numero reale positivo. Si possono fare alcune considerazioni:

1) se la base è nulla (a = 0) e l'argomento è diverso da zero ($x \neq 0$) il logaritmo è impossibile

2) se la base è nulla (a = 0) e l'argomento è nullo (x = 0) il logaritmo è indeterminato.

3) se la base è 1 (a = 1) e l'argomento è 1 (x = 1) il logaritmo è indeterminato in quanto ogni numero reale è una soluzione possibile

4) se la base è 1 (a = 1) e l'argomento è diverso dall'unità ($x \neq 1$) il logaritmo è impossibile.

I logaritmi possono essere calcolati per qualunque base purché diversa da 1, ma quelli più frequentemente utilizzati nello studio della chimica sono i logaritmi in base 10 — a = 10 — detti anche *logaritmi decimali* o volgari o di Briggs e i logaritmi in base e — a = e — detti *logaritmi naturali* o *neperiani*, il cui uso è estremamente diffuso in vari campi dello scibile. La notazione con cui vengono indicati e, quindi distinti, è fortemente influenzata dalle diverse tradizioni scientifiche. Con l'avvento delle calcolatrici tascabili è entrata nell'uso la notazione per la quale il simbolo "log x" ha significato di "$\log_{10} x$", mentre "ln x" sottintende "$\log_e x$". Nei più comuni linguaggi di programmazione, comunque, log e LOG sottintendono il logaritmo naturale.

La base dei *logaritmi naturali,* e, indicata come numero di Nepero o, talora, numero di Eulero, è un numero irrazionale dalle molte ed interessanti proprietà matematiche. Ad esso è legata la funzione esponenziale e^x scritta in molti testi come exp(x). Il suo valore, qui dato in forma fortemente approssimata, è e = 2,71828.

Nello studio della chimica l'uso delle funzioni logaritmiche è esteso e basilare. Sovente, per motivi diversi, viene effettuato un cambiamento di base che trasforma i logaritmi naturali, utilizzati nelle trattazioni rigorose, nei più *maneggevoli* logaritmi decimali. Dato il valore del logaritmo di x in base l, il logaritmo di x in base k, $\log_k x$, con l, x, e k tutti numeri reali positivi e diversi da 1 ($l \neq 1$ e $k \neq 1$) è dato dall'espressione generale

$$\log_l x = \frac{\log_k x}{\log_k l} \qquad (1.23)$$

e, con particolare riferimento alle basi 10 ed e

$$\log_{10} x = \frac{\log_e x}{\log_e 10} \quad \Rightarrow \quad \log_e x = \log_{10} x \cdot \log_e 10 = \log_{10} x \cdot 2{,}3026 \qquad (1.24)$$

L'uso delle funzioni logaritmiche consente notevoli semplificazioni nella rappresentazione grafica delle caratteristiche degli equilibri chimici, ed è indispensabile, pertanto, conoscerne le proprietà che sono riportate più oltre in forma schematica. Per approfondimenti e analisi delle dimostrazioni si rimanda a testi specialistici. Per una più veloce consultazione sull'argomento si può far riferimento al sito http://it.wikipedia.org/wiki/Pagina_principale.

Le proprietà dei logaritmi importanti ai fini del presente testo sono le seguenti:

– il logaritmo in base a di a è 1 qualsiasi sia la base, ovvero

$$\log_a a = 1 \quad \forall\, a \qquad (1.25)$$

– il logaritmo di 1 è zero in qualsiasi base, ovvero

$$\log_a 1 = 0 \;\forall\, a \qquad (1.26)$$

– vale l'identità

$$\log_a a^n = n \qquad (1.27)$$

come ad esempio $\log_{10} 10^{-5,6} = -5{,}6$

– il logaritmo del prodotto di due numeri è uguale alla somma dei logaritmi dei due numeri nella stessa base

$$\log_m (x \cdot y) = \log_m x + \log_m y \qquad (1.28)$$

– il logaritmo di un rapporto è uguale alla differenza tra i logaritmi del dividendo e del divisore nella stessa base

$$\log_m (x / y) = \log_m x - \log_m y \qquad (1.29)$$

per cui il logaritmo dell'inverso di x è l'opposto del logaritmo di x

$$\log_m (1 / x) = \log_m 1 - \log_m x = -\log_m x \qquad (1.30)$$

– il logaritmo di un numero elevato all'esponente n è uguale al prodotto dell'esponente per il logaritmo del numero nella stessa base

$$\log_m x^n = n \log_m x \qquad (1.31)$$

da cui consegue che il logaritmo della radice ennesima di un numero è dato da

$$\log_m \sqrt[n]{x} = \log_m x^{1/n} = \frac{1}{n} \log_m x \qquad (1.32)$$

È importantissimo ricordare che *l'argomento del logaritmo deve essere adimensionale* o, in altre parole, *l'argomento del logaritmo è sempre un numero* e mai una grandezza. Questa considerazione ha una notevole rilevanza, tra l'altro, nell'analisi termodinamica dell'equilibrio chimico. Nel logaritmo di un numero le cifre che precedono la separazione decimale sono dette *caratteristica*, le cifre che la seguono prendono il nome di *mantissa*.

1.4 Notazione scientifica

La *notazione scientifica* o *esponenziale* è un modo conciso di esprimere i numeri reali utilizzando le potenze intere di dieci (10), ed è usata per esprimere numeri molto grandi o, ricordando che $10^{-n} = 1/10^{n}$, molto piccoli. La notazione evita di scrivere e leggere lunghe file di zeri, riducendo l'impatto di errori di distrazione e rivelandosi molto utile per esprimere le quantità fisiche e chimiche in modo compatto e chiaro. Un numero in notazione scientifica è espresso nella forma "$a \cdot 10^{b}$" dove a è un numero maggiore o uguale a 1 e minore di 10, $1 \leq a < 10$, con una sola cifra, detta *mantissa,* prima del separatore decimale, e b è un numero intero.

Secondo quanto stabilito dalla Risoluzione 10 della XXII CGPM 2003 (Conférence Générale de Poinds et Mesures)[5] il sistema SI ammette attualmente due simboli come separatori decimali: la virgola, storicamente adottata nei paesi europei, e il punto, usato nei paesi di lingua inglese. La stessa risoluzione riafferma (IX CGPM, 1948) che «i numeri devono essere divisi in gruppi di tre per facilitarne la lettura: né punti né virgole devono essere inseriti tra i gruppi». In questo testo la virgola verrà usata come separatore decimale e lo spazio separatore verrà inserito nei numeri costituiti da lunghe sequenze di cifre. Di seguito sono mostrati alcuni esempi

$10 = 1 \cdot 10^{1}$
$1\,000 = 1 \cdot 10^{3}$
$5\,635 = 5{,}635 \cdot 10^{3}$
$1\,070\,300\,000 = 1{,}0703 \cdot 10^{9}$
raggio della Terra $6{,}4 \cdot 10^{6}$ m

$0{,}01 = 1 \cdot 10^{-2}$
$0{,}000\,064\,5 = 6{,}45 \cdot 10^{-5}$
$0{,}000\,000\,000\,042 = 4{,}2 \cdot 10^{-11}$

raggio atomico del C $7{,}0 \cdot 10^{-11}$ m

È opportuno chiarire il concetto di *ordine di grandezza*[6]. L'espressione è ormai entrata nell'uso comune e viene frequentemente usata anche in ambito non scientifico, ma sempre per stabilire un confronto tra due o più entità. L'*ordine di grandezza* esprime il confronto tra numeri, siano essi o meno, espressioni delle misure di grandezze, in funzione del loro rapporto dato in termini di potenze di 10. Affermare che un numero è di un ordine di grandezza superiore o inferiore ad un altro significa che il primo è 10 volte maggiore o minore del secondo.

La scala decimale è certo quella più usata, ma non è l'unica e di particolare importanza è quella basata, come già accennato, sulle potenze di e*,* base dei logaritmi neperiani.

In modo più rigoroso l'ordine di grandezza di un numero può essere definito

[5] Il testo completo delle risoluzioni adottate è disponibile sul sito http://www.bipm.org/.

[6] Per una esemplificazione visiva del significato di ordine di grandezza può essere istruttivo e divertente osservare le immagini, dall'infinito al microscopico, fornite sul sito http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/scienceopticsu/powersof10/index.html.

in termini di logaritmo decimale o neperiano e fornisce, quindi, la sua posizione approssimativa su una scala logaritmica. In Figura 1.3 viene messa in relazione una scala numerica decimale con la corrispondente scala numerica logaritmica.

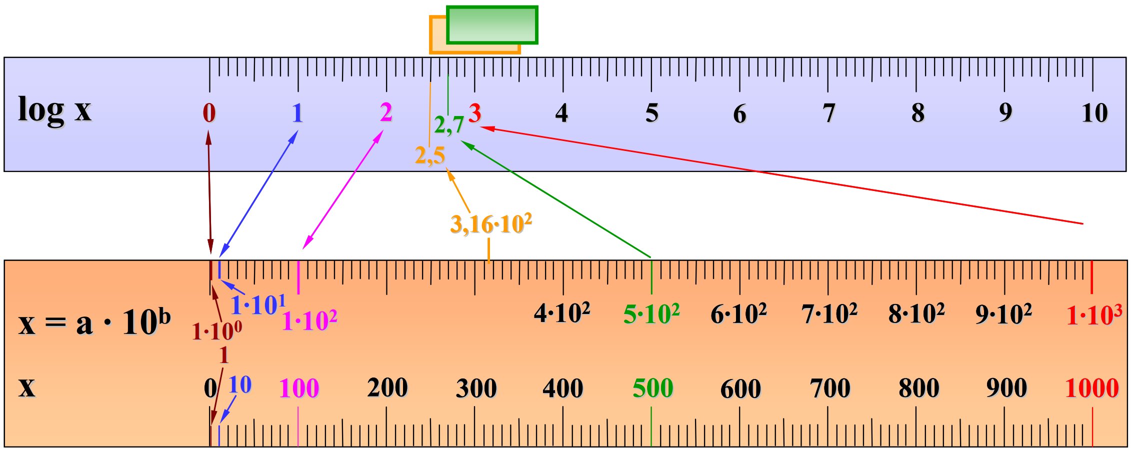

Figura 1.3. Scale numeriche logaritmica in base 10 e decimale. I rettangoli giallo e verde sopra la scala logaritmica indicano gli intervalli in cui cadono i valori dei logaritmi dei numeri aventi ordine di grandezza 3 secondo i due criteri discussi nel testo.

L'ordine di grandezza di un numero può essere assai facilmente esplicitato scrivendolo in notazione scientifica. Per $a \cdot 10^b$ il valore di b è *legato* all'ordine di grandezza cercato. La relazione di ordine di grandezza tra due numeri può essere, in molti casi, facilmente ricavata dal rapporto tra i rispettivi valori di 10^b, quindi dalla differenza tra i rispettivi valori di b. Dati i valori di due costanti di equilibrio $K_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-2}$ e $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^{-9}$, il rapporto $10^{-2} / 10^{-9} = 10^7$ e K_2 può esser detta di sette ordini di grandezza inferiore a K_1.

Per avere una più corretta stima del rapporto di ordine di grandezza tra due numeri è, però, sovente necessario analizzarli con maggiore attenzione. Se si considerano le masse del protone, $1{,}6726 \cdot 10^{-27}$ kg, e quella dell'elettrone, $9{,}1096 \cdot 10^{-31}$ kg, sarebbe affrettato affermare che l'elettrone ha una massa di quattro ordini di grandezza inferiore a quella del protone. Infatti, anche se $10^{-27} / 10^{-31} = 10^4$, il rapporto $m_p / m_e \approx 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ e, quindi, l'elettrone ha massa di soli tre ordini di grandezza inferiore a quella del protone. Questo suggerisce che dato il numero $a \cdot 10^b$, l'esponente b non riesce a dare sempre la corretta valutazione dell'ordine di grandezza, che potrebbe essere più ragionevolmente fornita da b+1. Considerando sulla scala logaritmica uguali intervalli intorno a ciascuna unità, il valore b è da considerarsi l'ordine di grandezza più appropriato per il numero n se log n ha valore compreso tra b – 0,5 e b + 0,5 ovvero per

$$(b - 0{,}5) < \log n \le (b + 0{,}5) \qquad (1.33)$$

Ricordando che log 0,5 = 3,162 27, questo significa che l'ordine di grandezza di $a \cdot 10^b$ è uguale a b se a ≤ 3,162 27 ed è, invece dato da b+1 se a > 3,162 27.

Un diverso criterio di valutazione, più immediato, anche se meno rigoroso è quello di considerare l'ordine di grandezza di $a \cdot 10^b$ pari a b per a ≤ 5,0 e uguale a b+1 per a > 5,0. La differenza tra i due criteri è evidenziata dai rettangoli giallo e verde che, sulla scala logaritmica in Figura 1.3, indicano gli intervalli in cui, nei due casi, cadono i valori dei logaritmi dei numeri aventi ordine di grandezza 3.

1.5 Cifre significative

I risultati sin qui ottenuti mettono in evidenza la necessità di stabilire una relazione tra l'errore, che in varie forme caratterizza ogni misura, con l'espressione numerica di tale misura. Il dato deve essere scritto con un numero di cifre tale da garantire l'affidabilità del risultato della misura e da fornire tutte le informazioni utili. Tali cifre sono dette *cifre significative*, indicate nei testi in lingua inglese come *significant figures* o *significant digits*. Daniel C. Harris definisce le cifre significative come il numero minimo di cifre necessarie per esprimere un valore, in notazione scientifica, senza alcun aumento di incertezza o perdita di accuratezza. Questo richiede che il valore numerico di una misura includa tutte le cifre certe. Viene indicata, inoltre, anche la prima cifra incerta, quella, cioè, su cui grava l'incertezza. Qualora l'incertezza sia data da due cifre, graverà sulle due ultime cifre del numero indicante la misura. Devono essere escluse dal dato tutte le eventuali altre cifre, non significative in quanto non informative.

L'incertezza sulla misura può essere indicata in modo *esplicito*, nella forma $x \pm \delta x$, scritta usando notazioni come $1{,}753 \pm 0{,}002$ o come 1,753(2). L'indeterminazione viene frequentemente indicata in modo *implicito*, secondo la convenzione per la quale il valore vero della misura è compreso in un intervallo i cui estremi si ottengono diminuendo ed aumentando di una unità la cifra incerta. Per esempio, per la massa di un oggetto indicata con $m = 854$ g la convenzione in uso sottintende $m = 854 \pm 1$ g con una variabilità della misura tra 853 g e 855 g. Qualora l'incertezza sull'ultima cifra significativa fosse superiore all'unità è necessario esplicitarla. Nota la misura di una piccola massa espressa in forma esplicita $(1{,}56 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-2}$ g è evidente che il dato indica una variabilità maggiore — $0{,}02 \cdot 10^{-2}$ g — di quella — $0{,}01 \cdot 10^{-2}$ — convenzionalmente attribuita alla notazione $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ g. È imperativo, in ogni caso, fornire i risultati della misura con il corretto numero di cifre significative.

Vi sono alcune semplici regole che consentono di scrivere il numero corretto di cifre significative nel risultato di una misura. Tutte le cifre diverse da zero sono significative. Per esempio, nell'esempio precedente la misura della massa di un oggetto, 854 g o, con notazione scientifica, $8{,}54 \cdot 10^{2}$ g ha tre cifre significative.

La cifra zero richiede una trattazione attenta, sia che si trovi a destra o a sinistra dell'indicatore decimale. Lo zero è sempre cifra significativa se compreso tra due cifre diverse da zero, come in 6,05. Gli zeri hanno spesso la sola funzione di indicare la posizione delle cifre significative: in questo caso l'uso della notazione scientifica si rivela particolarmente utile. Per esempio, se si afferma che la distanza tra la Terra e la Luna è di 384 400 000 m il dato può avere diversi significati in dipendenza del numero di cifre significative. Se gli zeri finali servono solo ad indicare l'ordine di grandezza della misura allora non sono cifre significative, il numero ha solo quattro cifre significative e la notazione scientifica consente di evidenziare questa caratteristica: $3{,}844 \cdot 10^8$ m indica che la distanza tra il nostro pianeta e il suo satellite è intesa con una indeterminazione di $1 \cdot 10^5$ m. Se invece il numero è scritto $3{,}844\,00 \cdot 10^8$ m, con zeri dopo la virgola, allora ha 6 cifre significative ed indica che la distanza in questione è nota con una indeterminazione dell'ordine di $1 \cdot 10^3$ m. Se si scrive $3{,}844\,000\,00 \cdot 10^8$ m, il dato è riportato con nove cifre significative, ed indica una distanza interplanetaria nota con l'approssimazione di 1 m!

Una notazione che viene usata in alternativa a quella scientifica richiede l'uso di opportuni multipli e sottomultipli delle unità di misura (v. Tab. 1.3). In questo caso, con riferimento all'esempio precedente si ha $3{,}844 \cdot 10^8$ m = 384,4 Mm e $3{,}844\,00 \cdot 10^8$ m = 384,400 Mm.

Gli zeri che compaiono a sinistra di una prima cifra diversa da zero non sono cifre significative, in quanto servono soltanto come identificativi di posizione per le cifre che seguono. Per esempio la massa di un diamante in unità SI potrebbe essere 0,000 21 kg ed il dato ha due cifre significative. La notazione scientifica evidenzia più chiaramente il numero esatto di cifre significative: $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ kg.

Nel caso di misure indirette il risultato finale e l'indeterminazione su di esso sono determinati dalle relazioni (operazioni) algebriche tra le grandezze. È ovvio che il risultato finale non può avere una indeterminazione minore della misura primaria più incerta. Se necessario si procede all'arrotondamento del dato numerico. Il criterio usato nella procedura si basa sull'analisi della cifra non significativa che segue quella incerta, ovvero la prima a non essere inclusa nel risultato, e sull'eventuale corrispondente variazione della cifra significativa che la precede. Se la prima cifra non significativa è inferiore a 5, quella che la precede rimane invariata, se è superiore a 5 quella che la precede viene aumentata di una unità. Se la cifra non significativa è 5 la situazione è un poco più complessa; la prassi più diffusa suggerisce che la cifra significativa che precede il 5 venga aumentata di una unità se dispari e rimanga invariata se pari. Nell'esempio che segue sono indicate in rosso le cifre significative, l'ultima delle quali è indicata in corsivo, ed in blu le cifre non significative

2,727*7*3	diventa	**2,727**	**5,46*8*5**	diventa	**5,468**
2,727*7*8	diventa	**2,728**	**5,46*3*5**	diventa	**5,464**

Il numero di cifre significative che deve comparire nell'espressione della misura di una grandezza data dalla somma algebrica di più grandezze primarie, è determinato dal mantenimento dell'incertezza propria dell'addendo più incerto. Non vi sono restrizioni sul numero totale di cifre significative che, nel risultato finale può essere maggiore o minore di quello degli addendi. Si consideri, per esempio, il volume totale di una soluzione ottenuta aggiungendo 82,1 cm^3 di acqua a 25,77 cm^3 di alcol etilico. Sommando si ottiene $V = 82{,}1 + 25{,}77 = 107{,}87$ cm^3. Questo dato non è corretto perché attribuisce al risultato un'incertezza minore di quella di uno degli addendi, ma è comunque opportuno procedere all'arrotondamento per evitare una perdita di accuratezza. Il risultato corretto è, pertanto $V = 107{,}9$ cm^3 in cui l'indeterminazione è indicata sul decimo di cm^3

come nel dato di partenza a maggiore indeterminazione.

Se la grandezza di interesse è determinabile tramite prodotti e/o rapporti di più grandezze il risultato viene riportato con il numero di cifre significative del termine che ne possiede meno. Per esempio dovendo determinare l'area di una stanza rettangolare di lati rispettivamente 5,178 m (quattro cifre significative) e 2,62 m (tre cifre significative) si ha, usando la calcolatrice, 13,5664…, e il risultato, dato con tre cifre significative e tenendo conto della necessaria approssimazione è $5{,}178\ \mathrm{m} \times 2{,}62\ \mathrm{m} = 13{,}6\ \mathrm{m}^2$.

Nell'eseguire il logaritmo di un numero il risultato deve avere un numero di cifre significative decimali quante sono le cifre significative dell'argomento. Per esempio dati i numeri $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ e 7,256, i loro logaritmi sono rispettivamente –4,74 e 0,8607: la cifra prima del separatore decimale è, infatti, solo un identificativo di posizione.

Se si esegue il logaritmo decimale dei numeri sotto indicati si può notare come la caratteristica ne determini solo l'ordine di grandezza, mentre la mantissa sia definita dal numero pre-esponenziale, da cui prende il nome, e, quindi, relata direttamente alle cifre significative con cui il numero è espresso. La particolarità di 3,1623 è già stata evidenziata in Figura 1.3.

31,623	$\log 3{,}1623 \cdot 10^{1}$	$= \log 10^{1} + \log 3{,}1623$	$= 1 + 0{,}50000$	$= 1{,}50000$
3,1623	$\log 3{,}1623 \cdot 10^{0}$	$= \log 10^{0} + \log 3{,}1623$	$= 0 + 0{,}50000$	$= 0{,}50000$
0,31623	$\log 3{,}1623 \cdot 10^{-1}$	$= \log 10^{-2} + \log 3{,}1623$	$= -1 + 0{,}50000$	$= -0{,}50000$
0,031623	$\log 3{,}1623 \cdot 10^{-2}$	$= \log 10^{-2} + \log 3{,}1623$	$= -2 + 0{,}50000$	$= -1{,}50000$
20	$\log 2 \cdot 10^{-1}$	$= \log 10^{1} + \log 2$	$= 1 + 0{,}3$	$= 1{,}3$
2	$\log 2 \cdot 10^{-0}$	$= \log 10^{0} + \log 2$	$= 0 + 0{,}3$	$= 0{,}3$
0,2	$\log 2 \cdot 10^{-1}$	$= \log 10^{-1} + \log 2$	$= -1 + 0{,}3$	$= -0{,}7$
0,02	$\log 2 \cdot 10^{-2}$	$= \log 10^{-1} + \log 2$	$= -2 + 0{,}3$	$= -1{,}7$

Nell'eseguire l'antilogaritmo di un numero y, ovvero nel determinare x noto y, essendo $\log x = y$, x dovrà essere riportato con un numero di cifre significative pari a quello della mantissa.

È necessario fare molta attenzione nell'uso delle calcolatrici tascabili. In molte di esse il numero di cifre indicate dopo la virgola è fisso, quindi non necessariamente corretto rispetto a quanto previsto dal calcolo in esecuzione. Nell'eseguire un calcolo è opportuno procedere alla quantificazione del numero opportuno di cifre significative solo all'atto del suo completamento e, quindi, alla presentazione del risultato finale. Naturalmente i dati iniziali devono essere noti con il corretto numero di cifre significative.

APPENDICI I.A

I.A1 Definizioni delle unità di misura delle grandezze fondamentali

•Il *metro*, simbolo m, è la lunghezza del percorso fatto dalla luce nel vuoto nell'intervallo di tempo di 1 / 299 792 458 s
•Il *chilogrammo*, simbolo kg, è la massa del prototipo internazionale del chilogrammo conservato al Pavillon de Breteuil (Sevres, Francia). È l'unica unità fondamentale del SI basata su un campione artificiale costituito da un cilindro di Pt-Ir di 38 mm di diametro e di altezza, custodito in una tripla teca sotto vuoto insieme ad altre sei copie di riscontro, nelle condizioni stabilite dalla prima CGPM del 1889. La precisione relativa del campione è dell'ordine di 10^{-9}. E' allo studio la possibilità di introdurre un campione naturale di massa basato su proprietà atomiche.
•Il *secondo*, simbolo s, è la durata di 9 192 631 770 oscillazioni di una radiazione emessa dal ^{133}Cs nella transizione tra i due livelli iperfini (F = 4, M = 0) e (F = 3, M = 0) dello stato fondamentale $^2S(1/2)$.
•L'*Ampere*, simbolo A, è la corrente che fluendo in due conduttori rettilinei paralleli, infiniti e di sezione trascurabile, posti a distanza di 1 m nel vuoto, determina fra essi una forza di $2 \cdot 10^{-7}$ newton per metro di conduttore.
•Il *Kelvin,* simbolo K, è la frazione 1 / 273,16 della temperatura termodinamica del punto triplo dell'acqua. Il punto triplo è lo stato termodinamico a varianza zero, in cui tre fasi di una sostanza pura coesistono in equilibrio. Il punto triplo dell'acqua esiste a $P = 6{,}11 \cdot 10^3$ Pa e $T = 273{,}16$ K.
•La *mole*, simbolo mol, è la quantità di sostanza di un sistema che contiene tante unità elementari quanti sono gli atomi contenuti in 0,012 kg di ^{12}C. Le unità elementari devono essere specificate e possono essere atomi, molecole, ioni, elettroni, o altre particelle o gruppi di particelle.
•La *candela*, simbolo cd, è l'intensità di luminosità, in una data direzione, di una sorgente che emette una radiazione monocromatica di frequenza $540 \cdot 10^{12}$ Hz e che ha un'intensità radiante in quella direzione pari a 1 / 683 W / sr (sr è il simbolo dello steradiante, l'angolo solido che sottende, su una sfera centrata nel suo vertice, una calotta sferica di area uguale al quadrato del raggio). Il massimo di sensibilità dell'occhio umano medio alla radiazione elettromagnetica è per una lunghezza d'onda di circa 556 nm, corrispondente ad una frequenza di $540 \cdot 10^{12}$ Hz. L'intensità luminosa corrisponde all'energia emessa da una sorgente nell'unità di tempo e nell'unità di angolo solido, pesata dalla curva media di sensibilità dell'occhio umano.