

Prof. Patrizia Romana Mussini

CHIMICA ANALITICA E LABORATORIO

Ἀναλύω *analýo*

sciolgo, divido nei suoi componenti, risolvo, trovo la soluzione

Concetti fondamentali
Equilibri in soluzione
Analisi Volumetrica
Elettroanalisi

*Per i corsi di Laurea in Chimica
e in Chimica Industriale*

Che cos'è la chimica analitica?

Definizione tradizionale:

- La **Chimica Analitica** è quella **parte della Chimica**, pura e applicata, che si occupa della determinazione del **tipo (analisi qualitativa)** o **della quantità (analisi quantitativa)** dei componenti di un materiale o di una miscela.

Nuova definizione:

- L'**Analitica** è una **disciplina scientifica** che sviluppa ed applica metodi, strumenti e strategie per ottenere **informazioni sulla composizione e natura della materia nello spazio e nel tempo.**

[Euroanalysis VII, 1993, Edinburgh, UK]

L'Analitica ha uno **sviluppo interdisciplinare** che coinvolge molti ed innovativi campi della scienza e della tecnologia. Ecco solo alcuni esempi:

Micro e nanotecniche	Meccanica ed elettronica dei sensori
Fisica dello stato solido, Scienza dei materiali, Nanotecnologia	Materiali sensori Materiali per optoelettronica Tecnologia dei materiali in nanodimensioni Sensori e rivelatori Materiali per la componentistica
Chimica	Chimica fisica Elettrochimica Chimica delle superfici
Biologia	Processi di separazione biologici Processi enzimatici Biosensori
Elettronica ed Informatica	Tecnologie del segnale e della misura Elaborazione dei dati
Medicina	Biosistemi Diagnostica

L'Analitica è **presente in modo ubiquitario**

- nella scienza e nella tecnologia (Chimica, Fisica, Ingegneria, Biologia, Scienze Naturali e Ambientali, Geologia, Agraria, Medicina, Farmacia, Scienze dell'Alimentazione, Archeologia, Beni Culturali...)
- nell'industria, in ricerca e sviluppo e in produzione
- nel commercio
- nei servizi pubblici (protezione dell'ambiente, salute, sicurezza...)

Esempi pratici di utilità della Chimica Analitica:

- **AMBIENTE** La quantità di idrocarburi, ossidi di azoto e monossido di carbonio presenti nei gas di scappamento delle auto, devono essere monitorati per controllare l'efficacia delle misure antismog
- **MEDICINA** Misure quantitative di ioni calcio nel siero sanguigno servono a diagnosticare nei pazienti malattie alla tiroide
- **ALIMENTAZIONE** La determinazione quantitativa dell'azoto nel cibo serve a stabilirne il contenuto proteico e dunque il valore nutrizionale
- **MATERIALI DA COSTRUZIONE** L'analisi della composizione degli acciai in termini di C, Ni, Cr... durante la produzione permette di modularne le proprietà (durezza, resistenza alla trazione e agli urti, resistenza alla corrosione, duttilità...)
- **SICUREZZA** Il contenuto di mercaptani nel gas domestico è continuamente monitorato per assicurarsi che esso abbia sufficientemente odore (sgradevole) perché l'utente possa accorgersi di eventuali fughe.
- **AGRARIA** Gli agricoltori moderni regolano i fertilizzanti e l'irrigazione in base al monitoraggio analitico della crescita delle piante nelle varie stagioni
- **CHIMICA** Il procedere delle reazioni chimiche è monitorato con procedure analitiche
- **FISIOLOGIA, ZOOLOGIA** Il metabolismo animale, i meccanismi di trasmissione nervosi e di contrazione/rilassamento dei muscoli sono studiati monitorando le quantità di K^+ , Ca^{2+} , Na^+ nei fluidi corporei
- **SEMICONDUTTORI** Il monitoraggio di impurezze in tracce è fondamentale nella loro produzione
- **ARCHEOLOGIA** I reperti si possono datare con procedure analitiche; si pensi al metodo del C^{14} e anche ad altre procedure; ad esempio gli archeologi indentificano l'origine di vetri vulcanici (tipo ossidiana) misurandovi la concentrazione di elementi minori, e così ricostruiscono percorsi commerciali relativi ad attrezzi costruiti con quei materiali.

L'Analitica è un **fattore importante per l'economia**, per l'aumento di efficienza, sicurezza e qualità della produzione, e come condizione necessaria per l'innovazione.

La **richiesta di Analitica è in continua crescita** ed è una **competenza importantissima per un chimico**: si può valutare che un 20% dei chimici siano chimici analitici, un altro 30% eserciti correntemente l'analitica e un ulteriore 20% ha una figura professionale che comprende competenze analitiche.

In particolare, nell'ambito dell'Analitica la Chimica Analitica include

- la **SEPARAZIONE**
- l'**IDENTIFICAZIONE** (“analisi qualitativa”)
- e la **DETERMINAZIONE QUANTITATIVA** (“analisi quantitativa”)

dei componenti di un campione di materia.

Essa comprende una **grande varietà di metodi**, che potremmo suddividere a grandi linee come segue, in base a ciò che viene determinato/monitorato:

Gravimetrici	Volumetrici	Elettroanalitici	Spettroscopici	Cromatografici	Miscellanea di altri
Si determina una massa	Si determina un volume (di “titolante” che reagisce con l’analita)	Si osservano proprietà elettriche (potenziale E , corrente I , carica Q , resistenza R)	Si segue l’assorbimento o l’emissione di una radiazione	Si separano miscele nei loro componenti sfruttandone la diversa affinità per una fase stazionaria ed una fase mobile	Spettroscopia di massa Velocità di decadimento radioattivo Calore di reazione Velocità di reazione, Conducibilità termica, Attività ottica, Indice di rifrazione...

PASSI DI UNA TIPICA ANALISI QUANTITATIVA

- **Definizione generale del problema** (cliente)
- **Definizione analitica del problema** (analista con cliente)
- **SELEZIONE DEL METODO** (analista: conoscenze, esperienza, intuito; in base ad accuratezza, tempo, costo, numero e complessità dei campioni...)
- **OTTENIMENTO DI UN CAMPIONE RAPPRESENTATIVO** (analista con cliente) e **PREPARAZIONE DI UN CAMPIONE DA LABORATORIO** (analista: macinare, mischiare, immagazzinare, controllare umidità...)

IDENTIFICARE LA POPOLAZIONE DA ANALIZZARE



RACCOGLIERE A CASO N PARTICELLE
PER AVERE UN CAMPIONE GROSSOLANO



RIDURRE LA GRANDEZZA DELLE PARTICELLE
ED OMOGENEIZZARE IL TUTTO



RACCOGLIERE A CASO N PARTICELLE



LA GRANDEZZA DEL CAMPIONE
È OK PER IL METODO?

NO



SÌ



ARCHIVIARE IL CAMPIONE DA LABORATORIO



PRELEVARE PORZIONI DA ANALIZZARE

- **DEFINIZIONE DI CAMPIONI IN REPLICATO** (analista: determinando con esattezza massa o volume)
- **DISSOLUZIONE/PRETRATTAMENTO DEI CAMPIONI** (analista: trattare con acidi forti, con sostanze ossidanti o riducenti...; bruciare, fondere...)
- **ELIMINAZIONE DELLE INTERFERENZE** (analista: cambiare metodo; fare bianco; mascherare gli interferenti)
- **CALIBRAZIONE E MISURA** (analista)
- **CALCOLO DEI RISULTATI** (analista)
- **VALUTAZIONE DELL’AFFIDABILITÀ DEI RISULTATI** (analista: teoria degli errori; senza una stima della sua affidabilità una misura non ha alcun valore)
- Conclusioni e relazione finale (analista/cliente)

DEFINIZIONI FONDAMENTALI IN ANALISI QUANTITATIVA

- **TECNICA** insieme di principi teorici ed accorgimenti sperimentali che permettono di utilizzare un principio fondamentale per ottenere informazioni sulla natura di un campione
- **METODO (ANALITICO)** applicazione di una tecnica ad un problema specifico. Ve ne sono di standard (ASTM, NIST, IUPAC, NBS, UNICHIM...)
- **PROCEDURA** insieme di istruzioni di base necessarie per utilizzare il metodo
- **PROTOCOLLO** insieme di istruzioni dettagliate da seguire rigidamente perché il risultato possa essere accettato
- **MISURA** informazione data da NUMERO+INCERTEZZA+UNITÁ DI MISURA
- **MISURAZIONE** insieme di operazioni materiali e di calcolo per assegnare la misura al sistema misurato

ERRORI IN ANALISI QUANTITATIVA¹

E' impossibile eseguire una analisi chimica priva di errori o incertezze

Un dato analitico privo di indicazioni sulla sua incertezza è inservibile

Per questo occorrono calibrazioni, prove in bianco, ripetizioni... D'altronde, non ci si può neppure permettere di sprecare tempo ed energie oltre il necessario! E' perciò fondamentale essere capaci di valutare l'affidabilità delle proprie misure, attraverso la **statistica** e la **teoria degli errori**.

DEFINIZIONI BASE IN TEORIA DEGLI ERRORI

MEDIA (ARITMETICA)

E' il rapporto tra la somma delle misure ed il loro numero

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

Esempio: $\frac{19.4 + 19.5 + 19.6 + 19.8 + 20.1 + 20.3}{6} = 19.78$ arrotondato 19.8

[La media geometrica invece è la radice ennesima del prodotto dei valori:

$$G = \sqrt[N]{\prod_{i=1}^N x_i} \quad]$$

MEDIANA

Arrangiando in ordine crescente le osservazioni che compongono il set, è quella di mezzo (se il numero di osservazioni è dispari) o la media di quelle centrali (se il numero di osservazioni è pari). Dovrebbe idealmente essere uguale alla media, ma spesso non è così, soprattutto se il numero delle osservazioni è piccolo. E' meno "delicata" della media nei confronti di un singolo componente anomalo.

¹ Gli esercizi di questa sezione sono tratti prevalentemente dai testi seguenti:

- D. Skoog, D. West, F. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry 7th Edn., Harcourt (1996)
- D. C. Harris, Chimica Analitica Quantitativa, Zanichelli (1991)
- E. Desimoni, Chimica Analitica. Equilibri ionici e fondamenti di analisi chimica quantitativa, CLUEB (1996)
- A.R. Gordus, Analytical Chemistry (Schaum's Outlines) McGraw-Hill (1985)

PRECISIONE

Ci dice quanto una serie di misure fatte tutte esattamente nello stesso modo siano **riproducibili**, cioè quanto siano vicini tra di loro una serie di dati ottenuti allo stesso modo. Viene descritta da grandezze derivanti dalla

$$\text{deviazione dalla media } d_i = |x_i - \bar{x}|$$

come la deviazione media (mean absolute deviation)

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^N d_i}{N}$$

la deviazione standard e la varianza (che definiremo più avanti)

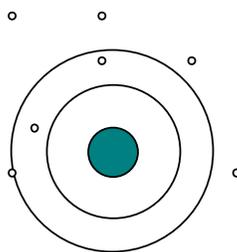
ACCURATEZZA

Ci dice quanto le misure fatte siano vicine al valor vero o accettato. Viene

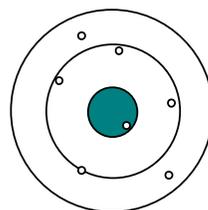
$$\text{descritta dall' errore assoluto } E_{\text{ass}} = x_i - x_{\text{vero}}$$

$$\text{e dall'errore relativo } E_{\text{rel}} = \frac{x_i - x_{\text{vero}}}{x_{\text{vero}}} \quad (\cdot 100\% \text{ errore relativo percentuale})$$

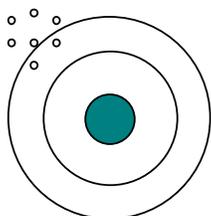
Un buon esempio viene dal tiro a segno:



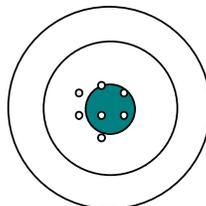
Bassa
precisione
Bassa
accuratezza



Bassa
precisione
**Alta
accuratezza**



**Alta
precisione**
Bassa
accuratezza



**Alta
precisione**
**Alta
accuratezza**

RIPETIBILITÀ

Precisione di misure fatte nello stesso laboratorio, dallo stesso operatore, con gli stessi apparecchi e in un tempo limitato.

RIPRODUCIBILITÀ

Precisione di misure fatte con lo stesso metodo analitico, ma da operatori, in laboratori e in tempi diversi.

SENSIBILITÀ $S = dx/dc$

Variazione del segnale x in funzione della concentrazione c . Se il diagramma di calibrazione è lineare, è la pendenza.

SENSIBILITÀ ANALITICA

$S' = S /$ (deviazione standard alla concentrazione di interesse)

RANGE DINAMICO

Intervallo di concentrazioni in cui x varia con c . Il limite inferiore è il “limite di rilevabilità”.

RANGE DINAMICO LINEARE

Intervallo di concentrazioni in cui x varia con c in modo lineare, cioè con sensibilità costante.

LIMITE DI RILEVABILITÀ

Concentrazione di analita corrispondente a quello che viene considerato il minimo segnale significativo rispetto al bianco.

SELETTIVITÀ

Capacità di una tecnica analitica di determinare un analita o gruppo di analiti in una miscela complessa senza interferenze da parte degli altri componenti della miscela.

RIFERIBILITÀ (*TRACEABILITY*)

Proprietà di un dispositivo di misura o regolazione che esso acquisisce quando viene sottoposto a taratura impiegando misurandi le cui misure sono state assegnate con riferimento a campioni riconosciuti come primari.

GLI ERRORI SISTEMATICI

Hanno una causa ed un valore definiti.

Sono della stessa grandezza e nello stesso senso per misure fatte nello stesso modo.

Si possono distinguere in:

- **ERRORI STRUMENTALI** Dovuti a carenze delle apparecchiature (vetreria usata alla temperatura sbagliata, lancetta di apparecchio analogico distorta, apparecchio alimentato da batteria quasi scarica...). Sono facilmente scopribili ed eliminabili con la calibrazione.
- **ERRORI DEL METODO** Dovuti a comportamento chimico o fisico non ideale dei reagenti o della reazione su cui è basato il metodo (lentezza, instabilità, reazioni secondarie...). Sono più insidiosi dei precedenti
- **ERRORI PERSONALI** Dovuti all'operatore (lettura sbagliata del menisco, percezione erronea di un viraggio, attivazione lenta di un timer)

Inoltre possono prodursi anche

- **ERRORI GROSSOLANI** prodotti da eventi anomali, e in genere facilmente riconoscibili
- **ERRORI IMPREVEDIBILI** "lack of control" dovuti a cause contingenti che rendono imperfetto il controllo del sistema chimico in oggetto. I parametri del sistema variano nel tempo per cause ignote all'operatore (campo magnetico in stanza vicina, raggio di sole su elettrodi di Ag|AgCl, temporale su misure di potenziale...)

Tutti i tipi di errori sistematici possono inoltre essere

- **COSTANTI** (ad esempio perdite di precipitato per lavaggio con un solvente); questi sono più gravi al diminuire della quantità misurata
- **PROPORZIONALI** (ad esempio per le presenze di contaminanti in un reattivo: la loro concentrazione aumenta con quella del reattivo)

COME SI INDIVIDUANO GLI ERRORI SISTEMATICI

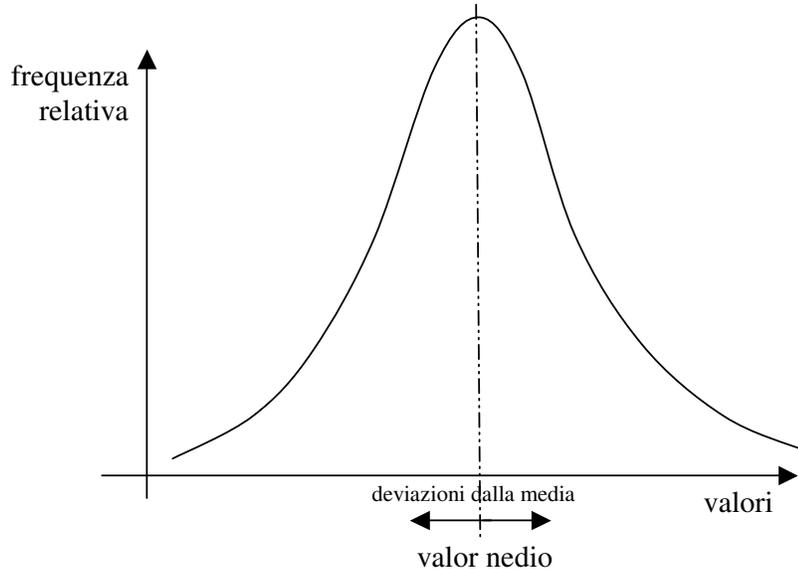
- **Analizzando campioni standard**, meglio di tutti gli *Standard Reference Materials*, circa 900 sostanze preparate e vendute dal **National Institute of Standards and Technology (NIST)** di cui è certificato il contenuto di uno o più analiti in concentrazione specificata [Tra queste: rocce e minerali, miscele di gas, vetri, miscele di idrocarburi, polimeri, polveri urbane, acque piovane, sedimenti di fiume...]. Tali concentrazioni sono determinate
 - a) Con **metodo precedentemente “validato”**
 - b) Per **analisi con 2 o più metodi indipendenti e affidabili**
 - c) Per analisi da parte di un **network di laboratori competenti**

Se l'analisi dello standard viene male occorre distinguere tra (I) errore random della propria misura (II) errore nel metodo.

- **Analisi indipendente**: si analizza il campione incognito con un secondo metodo affidabile e indipendente
- **Determinazione di bianchi** (ad es. soluzioni che contengono il solvente e tutti i reagenti presenti nel campione incognito, eccetto l'analita). Questo può servire per eliminare le interferenze.
- **Cambiamenti nella dimensione del campione** (per rivelare errori sistematici costanti).

GLI ERRORI CASUALI (*RANDOM*)

Sono studiati dalla **STATISTICA**. Dovuti a cause molteplici non controllate, sono inevitabili, in genere di piccola entità, di segno sia positivo sia negativo. A causa di questo tipo di la distribuzione dei dati segue una curva “gaussiana” a campana:



Si ottiene una curva di questo genere ad esempio facendo tirare una moneta a una classe di studenti, calibrando più volte per pesata una pipetta, raccogliendo dati di durata di lampadine prodotte in serie...

La funzione generante la campana di Gauss è $y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$

$(x-\mu)^2$ → curva con asse verticale di simmetria
 $2\sigma^2$ → campana più larga al crescere di σ

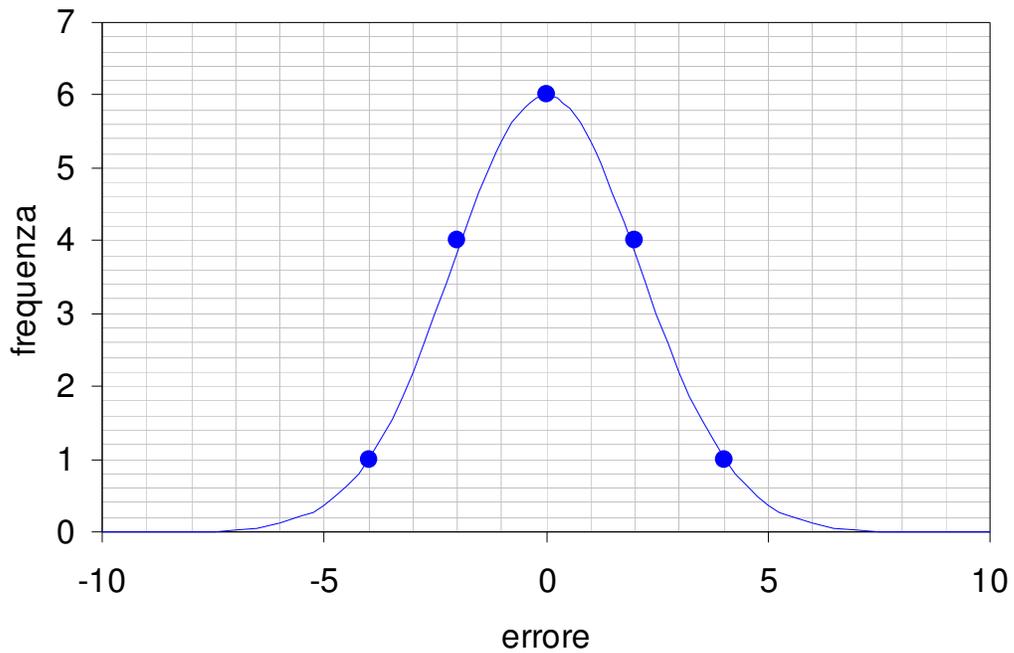
Possiamo tuttavia ricavarla intuitivamente .

Hp: 4 piccoli errori random si combinano a dare l'incertezza totale; ognuno ha la stessa probabilità di verificarsi, e ognuno può causare un errore o di +E o di -E.

Le evenienze possibili sono le seguenti:

Errore 1	Errore 2	Errore 3	Errore 4	Errore totale	Frequenza
+E	+E	+E	+E	4E	1
-E	+E	+E	+E	2E	4
+E	-E	+E	+E		
+E	+E	-E	+E		
+E	+E	+E	-E		
+E	+E	-E	-E	0	6
+E	-E	+E	-E		
+E	-E	-E	+E		
-E	+E	+E	-E		
-E	+E	-E	+E		
-E	-E	+E	+E		
-E	-E	-E	+E	-2E	4
-E	-E	+E	-E		
-E	+E	-E	-E		
+E	-E	-E	-E		
-E	-E	-E	-E	-4E	1

Ponendo in grafico la frequenza in funzione dell'errore si ottiene proprio una gaussiana.



POPOLAZIONE o UNIVERSO

Numero teoricamente infinito di dati che si potrebbero ottenere in un tempo infinito.

CAMPIONE

Piccola frazione del precedente ottenibile in un tempo limitato. Attenzione! Il campione statistico è formato da N campioni analitici (determinazione ripetuta N volte).

MEDIA SU UN CAMPIONE

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

x_i → i-esima osservazione
 N → numero delle osservazioni

con N piccolo

MEDIA SULLA POPOLAZIONE

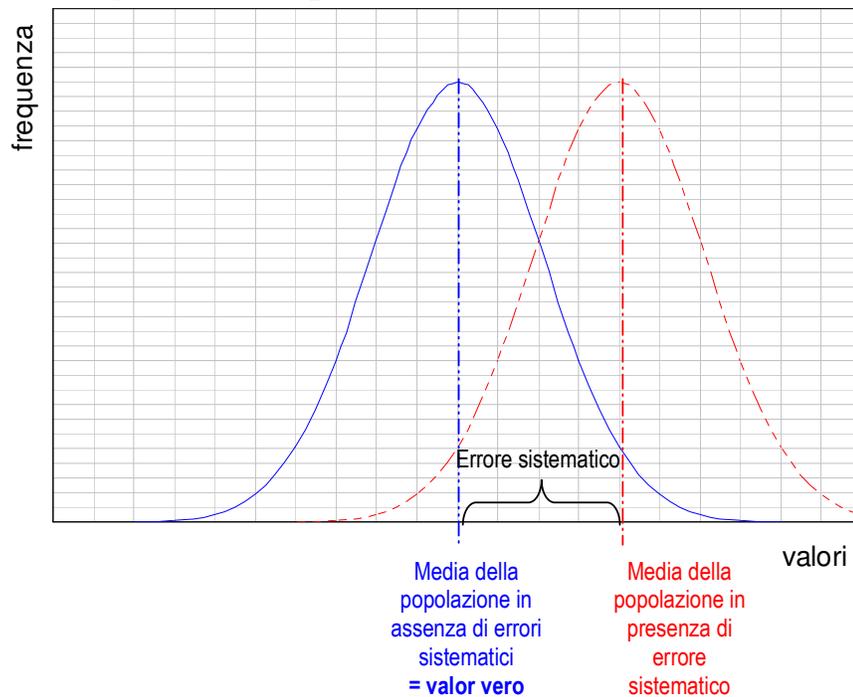
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

x_i → i-esima osservazione
 N → numero delle osservazioni

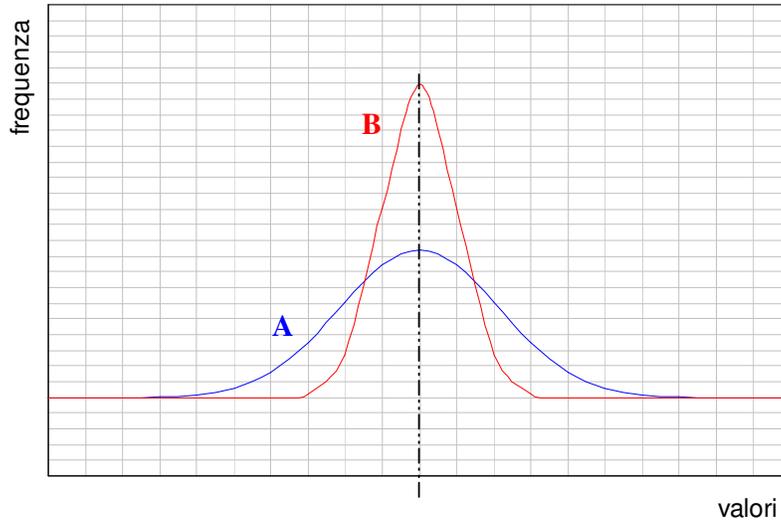
con $N \rightarrow \infty$

La media su un campione tende alla media sulla popolazione al crescere delle misure che compongono il campione, perché quest'ultimo diventa sempre più rappresentativo della popolazione intera.

In assenza di errori sistematici, la media sulla popolazione è anche il valor vero per la quantità misurata. In presenza di un errore sistematico positivo o negativo, si sposta in positivo o negativo di tale quantità.



CONFRONTO TRA DUE POPOLAZIONI AVENTI LA STESSA MEDIA



Un grafico di questo tipo si ottiene ad esempio determinando uno stesso analita con 2 metodi diversi, uno più preciso dell'altro, ma entrambi privi di errori sistematici

Le due popolazioni A e B hanno la stessa media ma diversa apertura della “campana di Gauss”; in particolare, nel caso A i dati sono più dispersi rispetto al caso B (minore precisione). Questa differenza si esprime col parametro **DEVIAZIONE STANDARD σ (standard deviation, root mean square deviation)** che è appunto una misura della precisione dei due set di dati, cioè della loro tendenza a raccogliersi intorno alla media.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}} \quad \text{deviazione standard}$$

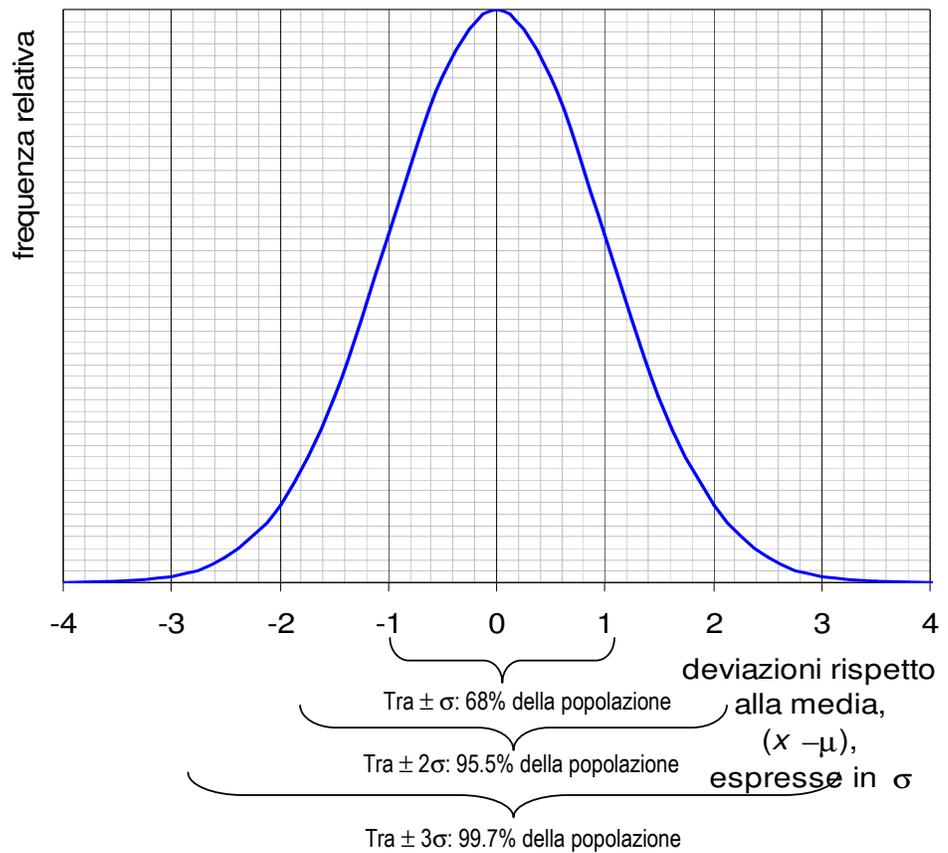
(dove x_i = singola osservazione, μ = media della popolazione, N = numero di osservazioni $\rightarrow \infty$).

Una curva di errore “normale” ha dunque

- La **media** coincidente col punto di **massima frequenza**
- Distribuzione simmetrica** di deviazioni positive e negative intorno al massimo
- Calo esponenziale** delle frequenza all'aumentare della deviazione

Si può dimostrare che:

- Entro $\pm\sigma$ dalla media è compreso il 68.3% della popolazione;
- Entro $\pm 2\sigma$ dalla media è compreso il 95.5% della popolazione;
- Entro $\pm 3\sigma$ dalla media è compreso il 99.7% della popolazione.



Come si vede, il grafico precedente è centrato sullo 0 perché è stata usata una ascissa “normalizzante”, la **deviazione dalla media** $(x_i - \mu)$.

Una ulteriore normalizzazione si può ottenere con il parametro z da essa derivante:

$$z = \frac{(x_i - \mu)}{\sigma} \quad \text{deviazione dalla media in termini di deviazione standard}$$

si ha infatti che rappresentate *vs* z , tutte le gaussiane, di diversa apertura a seconda della loro deviazione standard σ , vanno a coincidere.

Come vedremo, z è importante perché permette di generalizzare con tabelle il numero di σ necessario per avere una certa probabilità di trovare il dato nei dintorni del valor vero (o il valor vero nei dintorni del dato)

Se invece di operare su una popolazione operiamo su un campione limitato, la deviazione standard σ deve essere sostituita con s , così definita

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad \text{deviazione standard SUL CAMPIONE}$$

in cui:

- La media sulla popolazione μ (che in assenza di errore sistematico coincide col valor vero) è stata sostituita dalla media sul campione \bar{x} (che essendo ricavata su un numero limitato di osservazioni, può essere significativamente diversa dal valor vero);
- Il numero delle osservazioni N è stato sostituito dal **numero dei GRADI DI LIBERTÀ, (N-1)**, che coincide col numero dei dati meno uno, per la presenza del vincolo dato dalla presenza della media, nota la quale e (N-1) dati si può calcolare il dato mancante (alternativamente, si noti il vincolo costituito dal fatto che la somma dei residui $(x_i - \bar{x})$ è uguale a 0).

Si può dimostrare che

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N}}{N-1}}$$

Dimostrazione:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 &= \cancel{\sum_{i=1}^N x_i^2} - 2 \sum_{i=1}^N x_i \bar{x} + N \bar{x}^2 = \cancel{\sum_{i=1}^N x_i^2} - \frac{\left(\sum_{i=1}^N x_i\right)^2}{N} \\ &- 2 \sum_{i=1}^N x_i \bar{x} + N \bar{x}^2 = -\frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \sum_{i=1}^N x_i = -\bar{x} \sum_{i=1}^N x_i \\ &- 2 \sum_{i=1}^N x_i \bar{x} + \bar{x} \sum_{i=1}^N x_i = -\bar{x} \sum_{i=1}^N x_i \end{aligned}$$

A volte la espressione alternativa è più comoda per i calcoli; però bisogna fare attenzione perché è molto sensibile agli arrotondamenti.

ERRORE STANDARD DELLA MEDIA

Se selezioniamo a caso un campione di N dati da una popolazione normale infinita, è ovvio che in generale, la media del campione non sarà uguale alla media della popolazione, benchè vi tenda all'aumentare di N (naturalmente in assenza di errori sistematici). E' possibile esprimere matematicamente il modo in cui le medie di diversi campioni di una data dimensione sono distribuite.

In effetti si può mostrare che a sua volta la **distribuzione delle medie**

1. è normale
2. la sua media è uguale alla media della popolazione
3. la sua deviazione standard è data da

$$\frac{\sigma}{\sqrt{N}} \text{ DEVIAZIONE STANDARD DELLA MEDIA}$$

4. la distribuzione delle medie resta normale come quella dei dati originali, ma rispetto ad essa **cala di dispersione al crescere di N** (cioè delle dimensioni del campione).

Quindi trattando un set di dati si usa trovare la media \bar{x} e scriverla nella forma

$$\bar{x} \pm SE \text{ in cui } SE = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \text{ è chiamato l'errore standard della media.}$$

L'errore standard della media è utile per predire la media della popolazione a partire da un solo campione statistico (cioè da una serie di misure).

Se l'errore standard della media (ovvero la deviazione standard delle medie) è piccolo, allora la maggior parte delle medie sono vicine al centro costituito dalla media (vera) della popolazione, e quindi una certa media avrà una buona probabilità di essere vicino al centro, e quindi di essere una buona stima della popolazione.

Al contrario, se lo SE è grande, una data media avrà poche probabilità di essere una buona stima della popolazione.

Comunque, visto che la distribuzione delle frequenze delle medie è normale, la probabilità che un singolo campione giaccia entro $\pm SE$ è del 68.3%, ovvero la media della popolazione ha il 68.3% di probabilità di giacere entro $\pm SE$ dalla media su un singolo campione scelto a caso. \rightarrow C'è la probabilità del 68.3% che la media della

popolazione, cioè il valor vero in assenza di errori sistematici, giaccia entro l'intervallo $\bar{x} \pm SE$.

Quindi possiamo stimare la media vera della popolazione da un singolo campione, in termini di intervallo di valori (*intervallo di confidenza*, o *intervallo di fiducia*) al cui interno localizzare la media della popolazione, accompagnato dalla probabilità che essa effettivamente vi cada (*livello di confidenza*, o *livello di fiducia*).

Una difficoltà è che spesso non conosciamo μ ; però, se N è abbastanza alto, si può approssimare μ con \bar{x} , e σ con s ; allora abbiamo $SE = \frac{s}{\sqrt{N}}$

Quindi:

- se si conosce σ (o s per $N \rightarrow \infty$), l'intervallo di fiducia si definisce così:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \bar{x} \pm zSE \quad \text{con un livello di fiducia che dipende da } z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (\text{si veda la}$$

tabella; per $z = 1$ è del 68%, per $z = 2$ del 95.5%, per $z = 3$ del 99.7%)

- se si conosce solo s (con N piccolo) l'intervallo di fiducia si definisce così:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \quad \text{dove } t \text{ [“di Student”]} \text{ è funzione non solo, come } z, \text{ del livello di}$$

fiducia, ma anche dei gradi di libertà $N-1$ (quindi la tabella dei t è bidimensionale, a differenza di quella degli z). Infatti la distribuzione gaussiana vale per $N \rightarrow \infty$, cioè sull'intera popolazione; la distribuzione di Student è più allargata; tuttavia per $N \rightarrow \infty$ si restringe tendendo alla Gaussiana.

ESEMPIO 1

Uno standard che contiene il 20.00% di Cl è analizzato col metodo A e col metodo B.

Risultati:

A: % cloruri = 20.06 ± 0.25

B: % cloruri = 20.38 ± 0.07

Qual è il metodo più accurato? Quale il più preciso?

A è il più accurato, perché il risultato è più vicino al valor vero; B il più preciso, perché ha l'errore standard sulla media più basso

ESEMPIO 2

Una serie di misure ripetute su un campione dà come risultato 2.4; 2.1; 2.1; 2.3; 1.5.

Calcolate la media, la mediana, la deviazione standard sul campione, l'errore standard sulla media e l'intervallo di confidenza con un livello di confidenza del 95%

a) se non avete altre informazioni b) se sapete che per quel metodo (da osservazioni ripetute precedenti) $s \rightarrow \sigma = 0.20$.

$$N = 5; \text{ Gradi di libertà } 4; \text{ Media } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = 2.08 \text{ Mediana: } [1.5; 2.1]; 2.1 [; 2.3; 2.4]$$

Deviazione standard sul campione: *Calcolo non automatico:*

#	x_i	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$
1	2.4	5.76	0.1024
2	2.1	4.41	0.0004
3	2.3	5.29	0.0484
4	1.5	2.25	0.3364
5	2.1	4.41	0.0004
	$\sum x_i = 10.4$ $(\sum x_i)^2 = 108.16$	$\sum x_i^2 = 22.12$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0.4880$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N}}{N-1}} = 0.349$$

Errore standard sulla media: $SE = \frac{s}{\sqrt{N}} = 0.156$

Intervallo di fiducia in assenza di altre informazioni:

[t con 95% e 4 gradi di libertà = 2.78]: $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 2.08 \pm 2.78 \frac{0.349}{\sqrt{5}} = 2.08 \pm 0.43$

Intervallo di fiducia per $s \rightarrow \sigma = 0.20$:

[z con 95% = 1.96]: $\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 2.08 \pm 1.96 \frac{0.20}{\sqrt{5}} = 2.08 \pm 0.18$

ESEMPIO 2'

Una serie di misure ripetute su un campione dà come risultato 5.41; 5.12; 5.30; 5.13; 4.95. Calcolate la media, la mediana, la deviazione standard sul campione, l'errore standard sulla media e l'intervallo di confidenza con un livello di confidenza del 90%
 a) se non avete altre informazioni b) se sapete che per quel metodo (da osservazioni ripetute precedenti) $s \rightarrow \sigma = 0.139$.

$$N = 5; \text{ Gradi di libertà } 4; \text{ Media } \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = 5.182 \text{ Mediana: } 5.13$$

Deviazione standard sul campione: *Calcolo non automatico:*

#	x_i	x_i^2	$(x_i - \bar{x})^2$
1	5.41	29.2681	0.051984
2	5.12	26.2144	0.003844
3	5.30	28.0900	0.013924
4	5.13	26.3169	0.002704
5	4.95	24.5025	0.053824
	$\sum x_i = 25.91$ $(\sum x_i)^2 = 671.3281$	$\sum x_i^2 = 134.3919$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0.12628$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N}}{N-1}} = 0.178$$

Errore standard sulla media: $SE = \frac{s}{\sqrt{N}} = 0.079$

Intervallo di fiducia in assenza di altre informazioni:

[t con 90% e 4 gradi di libertà = 2.13]: $\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 5.182 \pm 2.13 \frac{0.178}{\sqrt{5}} = 5.182 \pm 0.17$

Intervallo di fiducia per $s \rightarrow \sigma = 0.139$:

[z con 90% = 1.64]: $\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 5.182 \pm 1.64 \frac{0.139}{\sqrt{5}} = 5.182 \pm 0.102$

ESEMPIO 3

Supponiamo che la media di un campione di 100 misure di una certa quantità fisica sia 2.341 e la deviazione standard 0.18. Tra quali limiti ho il 68% di probabilità di trovare il valor vero? Tra quali il 96%?

$$[z \text{ con } 68\% = 1]: \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 2.341 \pm 1 \frac{0.18}{\sqrt{100}} = 2.341 \pm 0.018$$

$$[z \text{ con } 96\% = 2]: \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 2.341 \pm 2 \frac{0.18}{\sqrt{100}} = 2.341 \pm 0.036$$

All'aumentare del livello di confidenza richiesto l'intervallo di confidenza diventa più largo.

ESEMPIO 4

Un set di 400 dati ha una media di 2.62. Può essere considerato, al 68% di probabilità, un campione random tratto da una popolazione normale con $\mu = 2.42$ e deviazione standard $\sigma = 1.24$?

$$\text{Intervallo di fiducia } [z \text{ con } 68\% = 1]: \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 2.42 \pm 1 \frac{1.24}{\sqrt{400}} = 2.42 \pm 0.062$$

cioè $2.558 < \mu < 2.682$

da confrontarsi con un valore di media del set di dati di $\bar{x} = 2.62$. Questo valore cade esternamente all'intervallo di confidenza. Quindi il campione non è un campione random tratto da quella popolazione.

ESEMPIO 5

Un metodo di assorbimento atomico per l'analisi di Fe^{2+} in un olio usato di motori di jet ha $\sigma = 2.4 \mu\text{g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$. Calcolate, per il risultato $\text{Fe}^{2+} = 18.5 \mu\text{g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$

- a) Gli intervalli di confidenza per i livelli dell'80% e del 95% se a1) fate 1 analisi; a2) fate la media di 2 analisi; a3) fate la media di 4 analisi;
- b) Quante ripetizioni occorrono per far calare gli intervalli di confidenza a $\pm 1.5 \mu\text{g Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ (con livelli di confidenza 95% e 99%)?

a)

80%, $z = 1.29$, $N = 1$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 18.5 \pm 1.29 \frac{2.4}{\sqrt{1}} = 18.5 \pm 3.10$	95%, $z = 1.96$, $N = 1$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 18.5 \pm 1.96 \frac{2.4}{\sqrt{1}} = 18.5 \pm 4.70$
80%, $z = 1.29$, $N = 2$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 18.5 \pm 1.29 \frac{2.4}{\sqrt{2}} = 18.5 \pm 2.19$	95%, $z = 1.96$, $N = 2$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 18.5 \pm 1.96 \frac{2.4}{\sqrt{2}} = 18.5 \pm 3.32$
80%, $z = 1.29$, $N = 4$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 18.5 \pm 1.29 \frac{2.4}{\sqrt{4}} = 18.5 \pm 1.55$	95%, $z = 1.96$, $N = 4$	$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 18.5 \pm 1.96 \frac{2.4}{\sqrt{4}} = 18.5 \pm 2.35$

L'intervallo di confidenza si restringe, a parità di livello di confidenza, all'aumentare del numero delle ripetizioni

L'intervallo di confidenza si allarga, a parità di numero di ripetizioni, all'aumentare del livello di confidenza richiesto.

b)

95%, $z = 1.96$	$1.5 = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm 1.96 \frac{2.4}{\sqrt{N}}$	$N = 9.83 \rightarrow 10$
99%, $z = 2.58$	$1.5 = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm 2.58 \frac{2.4}{\sqrt{N}}$	$N = 17.04 \rightarrow 17$

Il numero delle ripetizioni richiesto aumenta all'aumentare del livello di confidenza richiesto.

ESEMPIO 5'

Stiamo applicando un metodo standard per la determinazione del piombo tetraetile in un gasdotto; tale metodo è certificato avere $\sigma = 0.040 \text{ cm}^3 \text{ PTE/gallone}$. Quante ripetizioni di analisi dobbiamo fare perché la media sperimentale sia entro $\pm 0.03 \text{ cm}^3 \text{ PTE/gallone}$ rispetto al valor vero con 99% di probabilità?

99%, $z = 2.58$	$0.03 = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm 2.58 \frac{0.040}{\sqrt{N}}$	$N = 11.8 \rightarrow 12$
-----------------	---	---

RAGGRUPPAMENTO DI DIVERSI GRUPPI DI MISURE**PER MIGLIORARE s E FARLO TENDERE A σ** **(“Data pooling”)**

Se $N > 20$, in genere si può considerare che $s \rightarrow \sigma$. Se però non si possono fare così tante misure su un singolo campione si possono raggruppare risultati ottenuti in più riprese, su diversi campioni dello stesso tipo, con lo stesso metodo. In particolare, se M è il numero di set di dati raggruppati, si ha

$$s_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{\sum_i^{N_I} (x_i - \bar{x}_I)^2 + \sum_i^{N_{II}} (x_i - \bar{x}_{II})^2 + \dots + \sum_i^{N_M} (x_i - \bar{x}_M)^2}{N_I + N_{II} + \dots + N_M - M}}$$

ESEMPIO 6

Determinazione delle tracce di mercurio in 7 pesci pescati nella Chesapeake Bay.

Pesce	Numero di campioni	ppm di Hg rilevate	\bar{x}	$\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$
1	3	1.80, 1.58, 1.64	1.673	0.0259
2	4	0.96, 0.98, 1.02, 1.10	1.015	0.0115
3	2	3.13, 3.35	3.240	0.0242
4	6	2.06, 1.93, 2.12, 2.16, 1.89, 1.95	2.018	0.0611
5	4	0.57, 0.58, 0.64, 0.49	0.57	0.0114
6	5	2.35, 2.44, 2.70, 2.48, 2.44	2.482	0.0685
7	4	1.11, 1.15, 1.22, 1.04	1.130	0.0170
	Somma: 28			Somma: 0.2196

$$s_{\text{pooled}} = \sqrt{\frac{0.2196}{28-7}} = 0.10 \text{ ppm Hg}$$

GALLERIA DI TEST STATISTICI USATI DAI CHIMICI ANALITICI

1) RICERCA DI EVENTUALE ERRORE SISTEMATICO

Si fa paragonando \bar{x} di un'analisi con μ assunto vero, usando un campione noto, ad esempio uno standard, e paragonando l'errore ($\bar{x} - x_{\text{vero}}$) con l'intervallo di confidenza al livello di confidenza richiesto:

- se vi è racchiuso, si tratta di una deviazione frutto solo di errori random (al livello di confidenza richiesto)
- se non vi è racchiuso, vi è probabilmente un errore sistematico

Se il livello di confidenza non è specificato, si usa di solito il 95%.

In pratica paragono:

<p>A) L'errore totale</p> $ \bar{x} - x_{\text{vero (standard)}} $	<p>con B) l'errore massimo classificabile come random al livello di confidenza richiesto (in altre parole, l'intervallo di confidenza $z \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$, se possediamo σ, oppure $t \frac{s}{\sqrt{N}}$)</p>
--	--

Se $A > B$, A include anche un errore sistematico, oltre agli errori random.

ESEMPIO 7

Stiamo testando una nuova procedura per la determinazione dello zolfo S nel kerosene, utilizzando uno standard per il quale è certificato il valore, assunto come vero $x_{\text{vero}} = 0.123 \% \text{ S}$.

La nuova procedura ci dà, in quattro ripetizioni di analisi:

% S: 0.112%, 0.118%, 0.115%, 0.119%.

Vi è errore sistematico?

$$\bar{x} = 0.116; s = 0.0032$$

Errore	Intervallo di confidenza al 95% di livello di confidenza
$= \bar{x} - x_{\text{vero}} = 0.007$	$N-1 = 3; 95\%; \rightarrow t = 3.18$ $\mu - \bar{x} = \frac{ts}{\sqrt{N}} = \pm 3.18 \frac{0.0032}{\sqrt{4}} = \pm 0.0051$

→ c'è errore sistematico perché $0.007 > 0.005$.

ESEMPIO 8

Verifichiamo la presenza di errori sistematici (con CL 95%) associati ad una nuova procedura che

- a) per un campione standard di vino, che è certificato contenere il 12.55% di EtOH, dà: 12.32; 12.19; 11.98; 12.24; 12.15; 11.99
 b) dopo ricalibrazione dello strumento, dà invece: 12.45; 12.59; 12.57; 12.50; 12.30; 12.55

a) $\bar{x} = 12.145$; $s = 0.136$

Errore	Intervallo di confidenza al 95% di livello di confidenza
$ \bar{x} - x_{\text{vero}} = 0.405$	$N-1 = 5$; 95%; $\rightarrow t = 2.57$ $\mu - \bar{x} = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \pm 2.57 \frac{0.136}{\sqrt{6}} = \pm 0.143$

Quindi vi è errore sistematico

b) $\bar{x} = 12.49$; $s = 0.107$

Errore	Intervallo di confidenza al 95% di livello di confidenza
$ \bar{x} - x_{\text{vero}} = 0.06$	$N-1 = 5$; 95%; $\rightarrow t = 2.57$ $\mu - \bar{x} = \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = \pm 2.57 \frac{0.107}{\sqrt{6}} = \pm 0.112$

E' calato l'errore, ed anche la deviazione standard è calata, col risultato di provocare un restringimento dell'intervallo di confidenza; tuttavia nonostante questo restringimento l'errore adesso vi è contenuto; quindi abbiamo eliminato (col 95% di probabilità) l'errore sistematico.

ESEMPIO 9

Un tecnico novellino ottiene per un'analisi, con 16 misure 103.0 ± 7.5 . Precedenti analisi di molti operatori esperti seguite da *pooling* hanno invece dato 94.0 ± 5.5 .

In quel laboratorio le misure di routine vengono affidate solo ad operatori i cui risultati sono in accordo col valor vero al 95% di probabilità. Che cosa accadrà al novellino?

Errore	Intervallo di confidenza al 95% di livello di confidenza
$ \bar{x} - x_{\text{vero}} = 9.0$	95%; siccome possiedo $\sigma = 5.5$ uso $z \rightarrow z = 1.96$ $\mu - \bar{x} = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm 1.96 \frac{5.5}{\sqrt{16}} = \pm 2.69$

Quindi il novellino non potrà iniziare misure di routine, ma dovrà fare ancora un po' di pratica!

2) PARAGONE DI DUE MEDIE SPERIMENTALI (cioè due set di misure ripetute fatte con lo stesso metodo su due campioni diversi)

Serve per vedere ad esempio se due materiali siano identici abbiano la stessa origine.

[**Premessa:** la deviazione standard su un binomio $(a \pm b) = c$ si calcola passando per i quadrati s^2 (che vengono detti “varianze”) delle deviazioni standard s dei due termini; infatti vale la equazione:

$$s_a^2 + s_b^2 = s_c^2$$

con il segno + sia nel caso della somma $(a+b)$ sia nel caso della differenza $(a-b)$

Abbiamo dunque

- Serie I di analisi su campione I $x_{I,1}, x_{I,2}, x_{I,3}, x_{I,4}, \dots x_{I,N_I}$,

$$\text{e quindi } \bar{x}_I \text{ e } SE_I = \frac{s_I}{\sqrt{N_I}}$$

- Serie II di analisi su campione II $x_{II,1}, x_{II,2}, x_{II,3}, x_{II,4}, \dots x_{II,N_{II}}$,

$$\text{e quindi } \bar{x}_{II} \text{ e } SE_{II} = \frac{s_{II}}{\sqrt{N_{II}}}$$

Dobbiamo valutarne la differenza $d = |\bar{x}_I - \bar{x}_{II}|$ e confrontarla con il suo intervallo di confidenza al livello di confidenza richiesto. Ma per calcolare questo intervallo dobbiamo calcolare s_d .

Applicando la relazione vista sopra abbiamo (N.B. poiché abbiamo due serie di misure usiamo per ciascuna la deviazione standard della media o standard error,

$$SE = \frac{s}{\sqrt{N}}):$$

$$\frac{s_I^2}{N_I} + \frac{s_{II}^2}{N_{II}} = s_d^2$$

poiché il metodo è uguale e anche i campioni sono simili, possiamo porre $s_I \approx s_{II} \approx s_{pooled}$). Quindi otteniamo

$$s_d^2 = s_{pooled}^2 \left(\frac{1}{N_I} + \frac{1}{N_{II}} \right) = s_{pooled}^2 \frac{N_I + N_{II}}{N_I N_{II}} \quad \text{cioè } s_d = s_{pooled} \sqrt{\frac{N_I + N_{II}}{N_I N_{II}}}$$

A questo punto, analogamente al caso della ricerca dell'errore sistematico, possiamo paragonare la differenza con il suo intervallo di confidenza (N.B. I gradi di libertà sono $(N_I + N_{II} - 2)$):

se $d = |\bar{x}_I - \bar{x}_{II}| < ts_d$ i campioni sono uguali al livello di confidenza richiesto;

se $d = |\bar{x}_I - \bar{x}_{II}| > ts_d$ i campioni sono significativamente diversi.

ESEMPIO 10

Analizziamo 2 barili di vino in termini di % di alcol.

- Con 6 analisi, Barile A ha 12.61% EtOH
- Con 4 analisi, Barile B ha 12.53% EtOH

Il valore di s_{pooled} (su queste 10 analisi) è 0.070% EtOH.

I due vini contenuti in A e B sono diversi?

Differenza $d = \bar{x}_A - \bar{x}_B = 0.08\%$

Intervallo di confidenza (CL 95%, gradi di libertà 8, quindi $t = 2.31$):

$$\pm t s_{pooled} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = 2.31 \times 0.070 \sqrt{\frac{10}{24}} = 0.104$$

Siccome la differenza è minore dell'intervallo di confidenza, al livello di confidenza richiesto i due vini sono uguali.

ESEMPIO 11

Un procuratore legale vuole sapere se i pezzi di vetro trovati nel cappotto di un imputato coincidono con i resti di un'antica vetrata andata in frantumi durante un crimine. Le analisi su 5 elementi in tracce contenuti nel vetro danno i seguenti risultati:

Elemento	Nr. ripetizioni (sia su vestito sia su vetro)	media ppm in vestito	media ppm in vetro	$s \rightarrow \sigma$
As	3	129	119	9.5
Co	3	0.53	0.60	0.025
La	3	3.92	3.52	0.20
Sb	3	2.75	2.71	0.25
Th	3	0.61	0.73	0.043

[CL richiesto: 99%]

Si tratta di vedere per ciascun elemento se le medie sperimentali sul vestito e sul vetro sono statisticamente coincidenti (con il CL richiesto). Poiché disponiamo dei valori di σ , le s_d calcolate hanno rango di σ e quindi possiamo usare gli z .

Elemento	$d = \bar{x}_I - \bar{x}_{II} $	$s_d = s_{pooled} \sqrt{\frac{N_I N_{II}}{N_I + N_{II}}}$	z (CL 99%)	Intervallo di confidenza $= \pm z s_d$	Le medie coincidono?
As	10	$= 9.5 \sqrt{\frac{6}{9}} = 7.76$	2.58	20.0	$d < z s_d $: sì
Co	0.07	$= 0.025 \sqrt{\frac{6}{9}} = 0.020$	2.58	0.053	$d > z s_d $: no
La	0.40	$= 0.20 \sqrt{\frac{6}{9}} = 0.163$	2.58	0.42	$d < z s_d $: sì
Sb	0.04	$= 0.25 \sqrt{\frac{6}{9}} = 0.20$	2.58	0.53	$d < z s_d $: sì
Th	0.12	$= 0.043 \sqrt{\frac{6}{9}} = 0.035$	2.58	0.090	$d > z s_d $: no

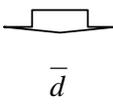
Quindi Co e Th nei due campioni sono significativamente diversi.

3) PARAGONE DI DUE METODI DI MISURA APPLICATI ALLA STESSA SERIE DI CAMPIONI DIVERSI

Vogliamo giudicare l'equivalenza, dal punto di vista della accuratezza, di due metodi di misura, e per fare ciò li applichiamo alla stessa serie di campioni diversi.

Otterremo

Campione	risultato con metodo A	risultato con metodo B	differenza
1	x_1^A	x_1^B	$d_1 = x_1^A - x_1^B$
2	x_2^A	x_2^B	$d_2 = x_2^A - x_2^B$
3	x_3^A	x_3^B	$d_3 = x_3^A - x_3^B$
...
N	x_N^A	x_N^B	$d_N = x_N^A - x_N^B$



$$\bar{d}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_i^N (d_i - \bar{d})^2}{N - 1}}$$

Quello che devo fare è di vedere se le d sono distribuite statisticamente intorno a 0, cioè cadono nell'intervallo di confidenza da me fissato intorno al valore di riferimento corrispondente a uguale accuratezza dei due metodi, e cioè $\mu_d = 0$.

Quindi paragono

\bar{d} (ovvero l'errore $|\bar{d} - 0|$ rispetto al valore di riferimento 0)

con

$\frac{s_d t}{\sqrt{N}}$ cioè con l'intervallo di confidenza al livello di confidenza richiesto.

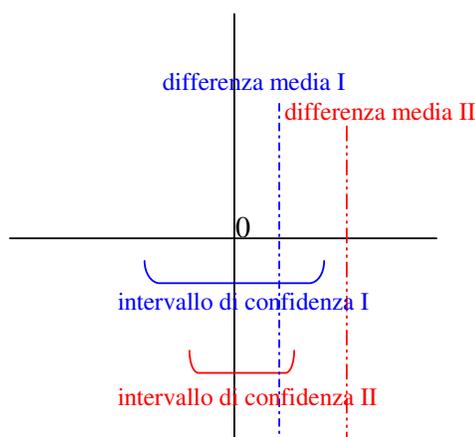
Se è minore, posso considerare i due metodi di uguale accuratezza.

Se è maggiore, i metodi hanno accuratezza diversa.

ESEMPIO 12

Confrontiamo 2 metodi di misura del colesterolo nel sangue (in g dm^{-3}). Sono di uguale accuratezza (con CL del 95%)? Vi si propone un caso I e un caso II.

Campione di plasma	Risultato con metodo A	Risultato con metodo B	d_i , I caso	d_i , II caso
1	1.46	1.42	0.04	0.04
2	2.22	2.38	-0.16	+0.16
	II caso: 2.54			
3	2.84	2.67	0.17	0.17
4	1.97	1.80	0.17	0.17
5	1.13	1.09	0.04	0.04
6	2.35	2.25	0.10	0.10
→ $t [(N-1) = 5,$ CL 95%] = 2.57			$\bar{d} = 0.06$ $s_d = \sqrt{\frac{\sum_i (d_i - \bar{d})^2}{N-1}}$ $= 0.12(2)$ $\pm \frac{ts_d}{\sqrt{N}} = \frac{2.57 \cdot 0.122}{\sqrt{6}} = 0.128$ $\bar{d} < \frac{ts_d}{\sqrt{N}}$ quindi i metodi hanno la stessa accuratezza	$\bar{d} = 0.11$ $s_d = \sqrt{\frac{\sum_i (d_i - \bar{d})^2}{N-1}}$ $= 0.06(3)$ $\pm \frac{ts_d}{\sqrt{N}} = \frac{2.57 \cdot 0.063}{\sqrt{6}} = 0.06$ $\bar{d} > \frac{ts_d}{\sqrt{N}}$ quindi i metodi hanno accuratezza diversa



3) F Test, ovvero PARAGONE DELLA PRECISIONE DI DUE METODI DI MISURA (O DI 2 SET DI MISURE EFFETTUATE DA 2 DIVERSI OPERATORI)

Questo test ha 2 possibili varianti:

- “Test a una coda” : vogliamo verificare se, con una certa probabilità residua di errore, B è più preciso di A (non ammettiamo che possa essere meno preciso)
- “Test a due code”: vogliamo verificare se la precisione dei due metodi è significativamente diversa, senza fare ipotesi su quale sia necessariamente il più preciso

N.B. i set di dati confrontati non devono derivare necessariamente dallo stesso campione, ma devono essere sufficientemente simili, così che le fonti di errori random siano praticamente le stesse.

Praticamente si deve verificare l'ipotesi che le due precisioni siano identiche.

La quantità chiave è

$$F_{\text{sper}} = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_B^2}$$

cioè il rapporto delle varianze delle due misure (con al denominatore quella inferiore), calcolato in base ai dati sperimentali e da confrontarsi con F critico, cioè il valore massimo atteso per tale rapporto ad un certo livello di probabilità in dipendenza dai gradi di libertà, cioè, in ultima analisi, dal numero delle osservazioni (deve naturalmente tendere a 1 al tendere a ∞ delle misure dell'uno e dell'altro set.

In particolare,

nel caso a) $F_{\text{sper}} = \frac{\sigma^2 \text{ del metodo di riferimento}}{\sigma^2 \text{ del metodo sperimentato come più preciso}}$ e si usa la seguente

tabella riferita ad un margine di incertezza residua del 5% (cioè, di probabilità residua che F_{sper} sia $>F_{\text{critico}}$ pur essendo uguali le due precisioni):

	2	3	4	5	6	12	20	∞
2	19	19.16	19.25	19.30	19.33	19.41	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.74	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.91	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.68	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.00	3.87	3.67
12	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.69	2.54	2.30
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.28	2.12	1.84
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.75	1.57	1.00

Se $F_{\text{sper}} > F_{\text{critico}}$, B è significativamente più preciso di A

Nel caso b) $F_{sper} = \frac{\sigma^2 \text{ più alta}}{\sigma^2 \text{ più bassa}}$ e vi è un'apposita tabella; in alternativa si usa

quella del caso a) con un livello di incertezza doppio. Se $F_{sper} > F_{critico}$, la precisione dei due set è significativamente diversa.

Esempio 13

Paragoniamo un metodo standard per la determinazione di CO in miscele gassose, con 2 sue varianti che ci aspettiamo possano migliorarne la precisione.

Metodo standard A: molte centinaia di misure, $S \rightarrow \sigma = 0.21$ ppm CO

Metodo A': *pooled* data set: $v=12$, $s = 0.15$ ppm CO

Metodo A'': *pooled* data set: $v=12$, $s = 0.12$ ppm CO

La modifica A'' è significativamente più precisa di A? e A'?

- 1) $F_{sper A/A'} = 0.21^2/0.15^2 = 1.96$ $F_{crit, \infty/12} = 2.30$ **NO**
 2) $F_{sper A/A''} = 0.21^2/0.12^2 = 3.06$ $F_{crit, \infty/12} = 2.30$ **SÌ**

Esempio 14

Un singolo campione di lega metallica viene usato per paragonare 2 laboratori di analisi A e B. I due laboratori differiscono significativamente in precisione?

	Laboratorio A		Laboratorio B	
	s	v (gradi di libertà)	s	v (gradi di libertà)
Fe	0.10	6	0.12	12
Ni	0.07	12	0.04	20
Cr	0.05	20	0.07	6
Mn	0.02	20	0.035	6

Fe : $F_{sper} = 0.12^2/0.10^2 = 1.44$ $F_{crit, 12/6} = 4.00$ **NO (al 10% di incertezza)**

Ni : $F_{sper} = 0.07^2/0.04^2 = 3.06$ $F_{crit, 12/20} = 2.28$ **SÌ (al 10% di incertezza)**

Cr : $F_{sper} = 0.07^2/0.05^2 = 1.96$ $F_{crit, 6/20} = 2.60$ **NO (al 10% di incertezza)**

Mn : $F_{sper} = 0.035^2/0.02^2 = 3.06$ $F_{crit, 6/20} = 2.60$ **SÌ (al 10% di incertezza)**

Quindi su Fe e Cr i due laboratori hanno uguali precisioni, su Ni e Mn no, e in particolare su Ni B è più preciso e su Mn A è più preciso.

ESEMPIO 15

Si sperimenta un nuovo metodo di analisi strumentale per un elemento in tracce.

L'analisi di un campione standard fornisce:

(a) con metodo standard: $\bar{x}=30.1$ ppm, $s = 0.45$ ppm ($n = 5$)

(b) con nuovo metodo: $\bar{x}=29.0$ ppm, $s = 0.22$ ppm ($n = 13$)

Il nuovo metodo è significativamente più preciso di quello standard?

$$F_{\text{sper}} = 0.45^2/0.22^2 = 4.18 \quad F_{\text{crit}, 4/12} = 3.26 \quad \text{SÌ (al 5\% di incertezza)}$$

ESEMPIO 16

Due studentesse standardizzano una soluzione di KMnO_4 ottenendo

(a) Rossi: $\bar{x}=0.0106$ M, $s = 0.0002$ M ($n = 7$)

(b) Bianchi: $\bar{x}=0.0108$ M, $s = 0.0005$ M ($n = 7$)

a) La loro precisione è significativamente diversa?

b) Bianchi riprova, fa un seconda serie di 7 misure e arriva a $s_{\text{pooled}} = 0.0004$.

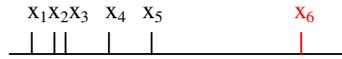
Adesso le precisioni sono significativamente diverse?

$$\text{a) } F_{\text{sper}} = 0.0005^2/0.0002^2 = 6.25 \quad F_{\text{crit}, 6/6} = 4.28 \quad \text{SÌ (al 10\% di incertezza)}$$

$$\text{a) } F_{\text{sper}} = 0.0004^2/0.0002^2 = 4 \quad F_{\text{crit}, 12/6} = 4 \quad \text{Border line!}$$

4) Il Q TEST di Dixon

E' un semplice test usato per eliminare da un set errori grossolani (“outliers”)



Si calcola

$$Q_{sper} = \frac{|x_{dubbio} - x_{prossimovicino}|}{|x_{piùalto} - x_{piùbasso}|}$$

e si paragona Q_{sper} con $Q_{critico}$ al CL richiesto e in corrispondenza al numero di osservazioni di ciascun caso. Se $Q_{sper} > Q_{critico}$, allora il punto deve essere eliminato.

Però prima di risolversi ad applicare asetticamente il Q test, nel caso di dati grossolanamente diversi dagli altri è consigliabile:

- controllare se vi è qualche fattore sperimentale che li può avere causato (ecco perché il quaderno va tenuto bene)
- se possibile, stimare la precisione che ci si può attendere dalla procedura. Forse l'”outlier” non è ingiustificato.
- ripetere se possibile le analisi, se vi è abbastanza campione e abbastanza tempo
- solo a questo punto, se i punti a), b) e c) non sono stati efficaci, applicate il Q test.
- se Q test dà indicazione di eliminare, considerate anche l'idea di usare la mediana anziché la media (spesso è più affidabile di una media da cui è stato tolto l'outlier)

ESEMPIO 17

Analizziamo un campione contenente calcite CaO. Otteniamo

#	% CaO
1	55.95
2	56.00
3	56.04
4	56.08
5	56.23

L'ultimo valore appare anomalo. Deve essere tenuto o eliminato?

$$Q_{\text{per}} = \frac{56.23 - 56.08}{56.23 - 55.95} = 0.536$$

$$Q_{\text{crit}} (N=5) = 0.642 \text{ (CL 90\%); } 0.710 \text{ (CL 95\%); } 0.821 \text{ (CL 99\%)}$$

Quindi il punto va tenuto.

ESEMPIO 18

Analizziamo la % di proteine nel siero del latte

#	% proteine
1	0.75
2	0.78
3	0.85
4	0.77

a) Il dato 0.85 va tenuto (al 95% CL)?

b) E se facciamo altre 3 ripetizioni che danno 0.76, 0.79 e 0.78?

$$\text{a) } Q_{\text{per}} = \frac{0.85 - 0.78}{0.85 - 0.75} = 0.7 \quad Q_{\text{crit}} (N=4) = 0.829$$

Quindi il punto va tenuto

$$\text{b) } Q_{\text{per}} = \frac{0.85 - 0.79}{0.85 - 0.75} = 0.6 \quad Q_{\text{crit}} (N=7) = 0.569$$

Quindi il punto va scartato

ESEMPIO 19

Analizziamo il cromo in un acciaio AISI 304

#	% Cr
1	19.02
2	18.81
3	19.21
4	18.99
5	20.93

- a) L'ultimo dato può essere scartato al 95%?
b) Come sono media, mediana e deviazione standard prima e dopo?

$$a) Q_{\text{per}} = \frac{20.93 - 19.21}{20.93 - 18.81} = 0.81 \quad Q_{\text{crit (N=5)}} = 0.71$$

Quindi il punto va scartato

- b) Prima: $\bar{x} = 19.39$, mediana=19.02, $s = 0.87(2)$; dopo $\bar{x} = 19.01$, mediana=19.00, $s = 0.16(4)$

5) STIMA DEL LIMITE DI RILEVABILITÀ (“DETECTION LIMIT”)

È la minima misura statisticamente significativa rispetto al bianco.

Abbiamo:

- una serie di misure sul bianco con \bar{x}_b
- una serie di misure sul campione con \bar{x}

Si tratta di un caso particolare del confronto di due medie, già trattato in precedenza (vedi). La media sul campione \bar{x} è significativa quando la sua differenza rispetto alla media sul bianco \bar{x}_b è maggiore dell'intervallo di confidenza per l'errore random sulla differenza delle medie:

$$|\bar{x} - \bar{x}_b| > t s_{pooled} \sqrt{\frac{N + N_b}{N N_b}}$$

ESEMPIO 20

$^{14}\text{CO}_2$ (radioattiva) è usata come tracciante per studiare il metabolismo delle piante.

Con un contatore si esamina un composto isolato da una pianta e si vuol sapere se, rispetto al “fondo” naturale, è significativamente radioattivo.

Le misure (dei colpi per disintegrazioni radioattive) sono:

Bianco	28	21	28	20	
Composto isolato da pianta	28	32	27	39	40

Possiamo affermare (al 95% di CL) che il composto è radioattivo?

$$\bar{x}_{Bianco} = 24.25 \quad \bar{x}_{Campione} = 33.2$$

$$s_{pooled} = \sqrt{\frac{\sum_i^{N_{BIANCO}} (x_i - \bar{x}_{Bianco})^2 + \sum_i^{N_{Composto}} (x_i - \bar{x}_{Composto})^2}{N_{Bianco} + N_{Composto} - 2}} = 5.39$$

$$t(95\% \text{ CL}, v [\text{gradi di libertà}] = 7) = 2.36$$

$$\rightarrow \text{intervallo di confidenza} = 2.36 \cdot 5.39 \sqrt{\frac{4+5}{4 \cdot 5}} = 8.53$$

Poiché $|\bar{x} - \bar{x}_b| = 8.95$, e quindi è maggiore dell'intervallo di confidenza, il composto è significativamente radioattivo al livello di confidenza richiesto.

RIASSUNTO DEI TEST STATISTICI DA NOI CONSIDERATI

Test	Paragone A...	...con B	Diagnosi
1) Ricerca dell'errore sistematico	Differenza rispetto a valor vero (in genere da standard) $\left \bar{x} - x_{\text{vero(standard)}} \right $	Intervallo di confidenza per la media $\frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \text{ o } \frac{ts}{\sqrt{N}}$	Se $A > B$ vi è errore sistematico
2) Paragone di 2 medie (fatte con lo stesso metodo) per vedere se si tratta di campioni uguali	Differenza delle medie $d = \left \bar{x}_I - \bar{x}_{II} \right $	Intervallo di confidenza per la differenza delle medie $ts_{\text{pooled}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}$	Se $A > B$ le due medie sono significativamente diverse
3) Paragone dell'accuratezza di 2 metodi di misura applicati alla stessa serie di diversi campioni	Media delle differenze (rispetto al valore di riferimento 0) $\left \bar{d} - 0 \right $	Intervallo di confidenza per le differenze delle medie $\frac{s_d t}{\sqrt{N}}$	Se $A > B$, allora i due metodi hanno accuratezza diversa
4) Paragone della precisione di 2 metodi di misura (o di 2 operatori o laboratori) [F test]	a 1 coda $F_{\text{sper}} = \frac{\sigma^2 \text{ del metodo di riferimento}}{\sigma^2 \text{ del metodo sperimentato come più preciso}}$	F_{critico}	Se $A > B$, il nuovo metodo è significativamente più preciso di quello di riferimento
	a 2 code $F_{\text{sper}} = \frac{\sigma^2 \text{ più alta}}{\sigma^2 \text{ più bassa}}$	F_{critico}	Se $A > B$, la precisione dei due metodi è significativamente diversa
5) Ricerca di outlier (Q test)	$Q_{\text{sper}} = \frac{\left x_{\text{dubbio}} - x_{\text{prossimovicino}} \right }{\left x_{\text{più alto}} - x_{\text{più basso}} \right }$	Q_{critico}	Se $A > B$ il punto è da scartare
6) Stima del limite di rilevabilità (detection limit)	Differenza tra la media delle misure e la media dei bianchi $\left \bar{x} - \bar{x}_b \right $	Intervallo di confidenza su tale differenza $ts_{\text{pooled}} \sqrt{\frac{N + N_b}{N N_b}}$	Se $A > B$, la misura è significativamente diversa dal bianco

APPENDICE

Valori di z per diversi livelli di confidenza(da Skoog/West/Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, pag.49)

Livello di confidenza, %	z
50	0.67
68	1.00
80	1.29
90	1.64
95	1.96
96	2.00
99	2.58
99.7	3.00
99.9	3.29

Valori di t per vari livelli di confidenza e gradi di libertà(da Skoog/West/Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, pag.49)

Gradi di libertà	Livelli di confidenza				
	80%	90%	95%	99%	99.9%
1	3.08	6.31	12.7	63.7	637
2	1.89	2.92	4.30	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59

Valori di Q_{critico} per vari livelli di confidenza e numeri di osservazioniD. B. Rorabacher, *Analytical Chemistry* 63, 139 (1991)

Numero di osservazioni	Livelli di confidenza		
	90%	95%	99%
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

Tabella di F_{critici} per F test a una coda, con incertezza residua del 5%(da Skoog/West/Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*)

gradi di libertà numeratore

	2	3	4	5	6	12	20	∞
2	19	19.16	19.25	19.30	19.33	19.41	19.45	19.50
3	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.74	8.66	8.53
4	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	5.91	5.80	5.63
5	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.68	4.56	4.36
6	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.00	3.87	3.67
12	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.69	2.54	2.30
20	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.28	2.12	1.84
∞	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	1.75	1.57	1.00

gradi di libertà denominatore

PROPAGAZIONE DELLE INCERTEZZE NEI CALCOLI

Operazione	Propagazione dell'errore
$y = a + b - c$	$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$
$y = \frac{a \cdot b}{c}$	$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$
$y = a^x$	$\frac{s_y}{y} = x \frac{s_a}{a}$
$y = \log_{10} a$	$s_y = \frac{1}{2.303} \frac{s_a}{a}$
$y = \text{anti log}_{10} a$	$\frac{s_y}{y} = 2.303 s_a$

NOTA BENE!

Anche se il risultato dell'operazione è lo stesso, $s_{x^2} \neq s_{x \cdot x}$

Consideriamo ad esempio $x = 4.0 \pm 0.2$:

$y = x^2 \quad y = 16.0$ $\frac{s_y}{y} = 2 \frac{s_x}{x} = \frac{s_y}{16} = 2 \frac{0.2}{4.0} \rightarrow s_y = 1.6$ <p>→ $y = 16.0 \pm 1.6$ (con 2 cifre di errore) o $y = 16 \pm 2$ (con 1 cifra di errore)</p>	$y = x \cdot x \quad y = 16.0$ $\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_x}{x}\right)^2} = \frac{s_y}{16} = \sqrt{\left(\frac{0.2}{4.0}\right)^2 + \left(\frac{0.2}{4.0}\right)^2}$ $\rightarrow s_y = 1.13$ <p>→ $y = 16.0 \pm 1.1$ (con 2 cifre di errore) o $y = 16 \pm 1$ (con 1 cifra di errore)</p>
--	---

CIFRE SIGNIFICATIVE ED ARROTONDAMENTI

Il risultato di un esperimento si riporta con tutte le cifre significative fino alla prima (o alla seconda) cifra incerta, da determinarsi in base al valore calcolato per il corrispondente errore.

N.B. Per determinare le cifre significative:

- a) Scartate tutti gli 0 iniziali (ad esempio in 0.03024 i primi 0 servono solo a localizzare la virgola e non sono cifre significative);
- b) Scartate tutti gli 0 finali a meno che non siano dopo la virgola [ad esempio in 2000 cm³ l'unica cifra significativa è la prima, a meno che non si scriva il numero come 2.000 dm³ (o come 2.000·10³ cm³); invece ad esempio in 1.200 tutti gli 0 sono significativi]
- c) Tutte le cifre restanti, inclusi gli 0 inclusi tra cifre ≠0, sono significative

N.B.2: ...N5 viene arrotondato al numero pari più vicino (ad esempio, ...45 a 4, ...55 a 6)

Quando non è possibile fare il calcolo della propagazione dell'errore, in generale:

- **Somma o sottrazione:** si tiene per il risultato un numero di cifre significative uguale a quello dell'addendo che ne ha meno: $3.4+0.020+7.31=10.7$;
- **Prodotto o quoziente:** una regola spesso suggerita è quella di darlo con lo stesso numero di cifre significative del fattore che ne ha meno. Spesso però questo porta ad arrotondamenti scorretti. Consideriamo ad esempio:

$$\frac{24 \times 4.52}{100.0} = 1.08$$

$$\frac{24 \times 4.02}{100.0} = 0.965$$

Applicando la prassi suddetta, dovremmo arrotondare il primo risultato a 1.1 e il secondo a 0.96. Tuttavia, se controlliamo la propagazione dell'errore, assegnando a ciascun fattore un'incertezza di ± 1 sull'ultima cifra:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{1}{24}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{4.52}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{100.0}\right)^2} = \frac{s_y}{1.08} \quad \frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{1}{24}\right)^2 + \left(\frac{0.01}{4.02}\right)^2 + \left(\frac{0.1}{100.0}\right)^2} = \frac{s_y}{0.965}$$

$$\rightarrow s_y = 0.0451$$

$$\rightarrow s_y = 0.0403$$

$$\rightarrow y = 1.08 \pm 0.04$$

$$\rightarrow y = 0.96 \pm 0.04$$

troviamo che nel primo caso l'arrotondamento secondo la prassi non era corretto; nel secondo invece sì.

- **Logaritmi e antilogaritmi:** sono particolarmente critici! In genere:
 1. Nel fare il logaritmo di un numero, tenete tante cifre a destra della virgola quante sono le cifre significative nel numero originale. (in altre parole, in un logaritmo le cifre significative sono quelle della *mantissa* o parte decimale, e non della parte intera, o *caratteristica*, che corrisponde solo ad un fattore moltiplicativo costituito da una potenza della base del logaritmo, e in particolare, in un logaritmo decimale, ad una potenza di 10: ad esempio,

$$\log_{10} 654.23 = \log_{10} 6.5423 \cdot 10^2 = 2.8173;$$

$$\log_{10} 65.423 = \log_{10} 6.5423 \cdot 10^1 = 1.81573;$$

$$\log_{10} 6.5423 = \log_{10} 6.5423 \cdot 10^0 = 0.81573;$$

$$\log_{10} 0.65423 = \log_{10} 6.5423 \cdot 10^{-1} = -0.18427 = 0.81573 - 1.00000$$

2. Per il motivo simmetrico, nell'antilogaritmo di un numero tenete tante cifre significative quante sono le cifre oltre la virgola nel numero originale, cioè le cifre della mantissa del logaritmo.

Esempi:

$$\log_{10} (9.57 \cdot 10^4) = 4.981$$

(3 cifre significative nell'argomento del logaritmo → 3 cifre nella mantissa del logaritmo)

$$\log_{10} (6.000 \cdot 10^{-5}) = -4.2218$$

(4 cifre significative nell'argomento del logaritmo → 4 cifre nella mantissa del logaritmo)

$$\text{anti log}_{10} 12.5 = 3 \cdot 10^{12}$$

(1 cifra nella mantissa del logaritmo → 1 cifra significativa nel risultato dell'antilogaritmo = argomento del logaritmo)

ESEMPIO 21

Calcolare (con il suo errore) il risultato dell'operazione:

$$(0.50 \pm 0.02) + (4.10 \pm 0.03) - (1.97 \pm 0.05)$$

Il risultato è 2.63; l'errore è $s_y = \sqrt{0.02^2 + 0.03^2 + 0.05^2} = 0.06$

$$\rightarrow \mathbf{2.63 \pm 0.06}$$

ESEMPIO 22

Calcolare (con il suo errore) il risultato dell'operazione:

$$\frac{(4.10 \pm 0.02) \times (0.0050 \pm 0.0001)}{(1.97 \pm 0.04)}$$

Il risultato è 0.0104; l'errore si ricava da

$$\frac{s_y}{0.0104} = \sqrt{\left(\frac{0.02}{4.10}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.0050}\right)^2 + \left(\frac{0.04}{1.97}\right)^2}$$

e risulta $s_y = 0.000301$

$$\rightarrow \mathbf{0.0104 \pm 0.0003}$$

ESEMPIO 23

Calcolare (con il suo errore) il risultato dell'operazione:

$$\frac{[(14.3 \pm 0.2) - (11.6 \pm 0.2)] \times (0.050 \pm 0.001)}{[(820 \pm 10) + (1030 \pm 5)] \times (42.3 \pm 0.4)}$$

Calcoliamo prima le somme in parentesi quadra con i loro errori:

$$\frac{[2.7 \pm 0.2828] \times (0.050 \pm 0.001)}{[1850 \pm 11.18] \times (42.3 \pm 0.4)} \text{ ed il risultato } 0.000001725. \text{ Poi:}$$

$$\frac{s_y}{0.000001725} = \sqrt{\left(\frac{0.2828}{2.47}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{0.050}\right)^2 + \left(\frac{11.18}{1850}\right)^2 + \left(\frac{0.4}{42.3}\right)^2} \text{ da cui } s_y = 0.000000184$$

$$\rightarrow \mathbf{0.0000017 \pm 0.0000002}$$

ESEMPIO 24

La deviazione standard nella misura del diametro d di una sfera è 0.02 cm. Se $d = 2.15$ cm, qual è σ sul volume della sfera V ?

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 5.30 \text{ cm}^3 = Q \cdot a \quad \text{con } a = d^3$$

$$\frac{s_V}{V} = \sqrt{\left(\frac{s_Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{s_a}{a}\right)^2} \text{ ma } s_Q = 0 \rightarrow \frac{s_V}{V} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2} = \sqrt{\left(3 \frac{s_d}{d}\right)^2}$$

$$\frac{s_V}{5.30} = \sqrt{\left(3 \frac{0.02}{2.15}\right)^2} \rightarrow s_V = 0.145$$

$$\rightarrow \mathbf{V = (5.20 \pm 0.14) \text{ cm}^3}$$

ESEMPIO 25

K_s per AgX è $(4.0 \pm 0.4) \times 10^{-8}$. La solubilità di AgX in acqua è dunque $[Ag^+] = [X^-] = \sqrt{K_s} = 0.00020$.

Qual è l'incertezza?

$$\frac{s_{[Ag^+]}}{0.00020} = \frac{1}{2} \frac{s_{K_s}}{K_s} = \frac{1}{2} \frac{0.4}{40} \rightarrow s_{[Ag^+]} = 0.00001$$

$$\rightarrow [Ag^+] = (0.00020 \pm 0.00001) \text{ cm}^3$$

ESEMPIO 26

$$y = \log[(2.00 \pm 0.02) \times 10^{-4}] = 3.6990$$

$$s_y = \frac{1}{2.303} \frac{0.02 \cdot 10^{-4}}{2.00 \cdot 10^{-4}} = 0.00434$$

$$\rightarrow y = 3.699 \pm 0.004$$

ESEMPIO 27

$$y = \text{anti log}[1.200 \pm 0.003] = 15.849$$

$$\frac{s_y}{15.849} = 2.303 \cdot 0.003 \rightarrow s_y = 0.1095$$

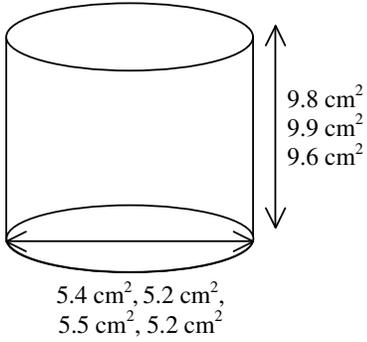
$$\rightarrow y = 15.8 \pm 0.1$$

ESEMPIO 28

$$y = \text{anti log}[45.4 \pm 0.3] = 2.512 \cdot 10^{45}$$

$$\frac{s_y}{2.512 \cdot 10^{45}} = 2.303 \cdot 0.3 \rightarrow s_y = 1.736 \cdot 10^{45}$$

$$\rightarrow y = (2.5 \pm 1.7) \cdot 10^{45} \text{ (con 2 cifre di errore) o } y = (2 \pm 2) \cdot 10^{45} \text{ (con 1 cifra di errore)}$$

ESEMPIO 29

Dalla serie di misure a fianco riportate, qual è il volume del cilindro con il suo errore?

$$\text{Altezza: } \bar{h} = 9.767 \text{ cm} \quad s_h = \sqrt{\frac{0.046667}{2}} = 0.153 \text{ cm}$$

$$\text{Diametro di base: } \bar{d} = 5.325 \text{ cm} \quad s_d = \sqrt{\frac{0.0675}{3}} = 0.150 \text{ cm}$$

$$V = \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot h = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h = 217.5155 \text{ dm}^3 = Q \cdot a \cdot h$$

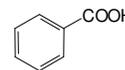
$$\frac{s_V}{V} = \sqrt{\left(\frac{s_Q}{Q}\right)^2 + \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_h}{h}\right)^2} = \sqrt{\left(2 \frac{s_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{s_h}{h}\right)^2} = \sqrt{\left(2 \frac{0.150}{5.325}\right)^2 + \left(\frac{0.153}{9.767}\right)^2}$$

$$\rightarrow s_V = 12.719 \text{ cm}^3$$

$\rightarrow V = (218 \pm 13) \text{ cm}^3$ (con 2 cifre di errore) o $y = (2.2 \pm 0.1) \cdot 10^2 \text{ cm}^3$ (con 1 cifra di errore)

ESEMPIO 30

Un campione di 3.4842 g di una miscela che contiene acido benzoico (PM = 122.123 g mol⁻¹) è stato sciolto e titolato con una base usando fenolftaleina come indicatore. Per raggiungere il p.e. si sono utilizzati 41.36 cm³ di NaOH 0.2328 M. Calcolate la % in peso di acido benzoico nel campione (con il suo errore).



[N.B.: arrotondate i calcoli solo alla fine, in base all'errore sul risultato]

In mancanza di altre informazioni possiamo considerare in tutti i casi una incertezza di ± 1 sull'ultima cifra significativa fornita, tranne che nel caso della lettura del volume di soluzione di NaOH al p.e. Infatti si tratta (vedi a fianco) una determinazione differenziale tra due letture successive della buretta, V_0 e $V_{p.e.}$, a ciascuna delle quali possiamo attribuire una incertezza pari al volume di una goccia, che possiamo stimare in $20\mu\text{l} = 0.020\text{ cm}^3 = 0.000020\text{ dm}^3$. Quindi a tale lettura $y = V_0 - V_{p.e.}$ corrisponde un errore

$$s_y = \sqrt{0.000020^2 + 0.000020^2} = 0.000028\text{ dm}^3$$

Dopo questo ragionamento preliminare possiamo scrivere la risolvete del problema:

$$\% \text{ acido benzoico} = \frac{(0.04136 \pm 0.000028)\text{dm}^3 \cdot (0.2328 \pm 0.0001)\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \cdot (122.123 \pm 0.001)\frac{\text{g}}{\text{mol}}}{(3.4842 \pm 0.0001)\text{g miscela}} \cdot 100\% = 33.748\%$$

$$\frac{s_{\%AB}}{\%AB} = \sqrt{\left(\frac{0.000028}{0.04136}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{0.2328}\right)^2 + \left(\frac{0.001}{122.123}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{3.4842}\right)^2} = \frac{s_{\%AB}}{33.748\%}$$

$$\rightarrow s_{\%AB} = 0.027\%$$

$$\rightarrow \%AB = (33.748 \pm 0.027)\text{ cm}^3 \text{ (con 2 cifre di errore) o } y = (33.75 \pm 0.03)\text{ cm}^3 \text{ (con 1 cifra di errore)}$$

RIEPILOGO DI CONCETTI FONDAMENTALI DI TERMODINAMICA CHIMICA

- **Termodinamica** = studio delle trasformazioni dell'**energia** (*ἐνέργεια* *enérgeia* da *ἐν* *en* “dentro” + [*ἔργον* [*v*] *érgon* “lavoro” cfr. tedesco *Werk* e inglese *work*) nell'universo, in cui s'identifica un **sistema**, oggetto di studio, ed un **ambiente** ad esso circostante.
- Se i confini del sistema sono tali da lasciar passare materia, il sistema si dice **aperto**; in caso contrario **chiuso**.
- Se i confini di un sistema chiuso sono tali da non lasciar passare neanche energia, il sistema si dice **isolato**.
- L'energia interna di un sistema chiuso può essere variata mediante trasferimento tra il sistema e l'ambiente di **calore** (energia “disordinata”) o di **lavoro** (energia “ordinata”)

→

Energia interna di un sistema U :

$$dU \text{ (J)} = dq \text{ (J)} + dw \text{ (J)} \quad (*)$$

Calore, per convenzione positivo se acquistato dal sistema (trasmesso dall'ambiente al sistema)

Lavoro, per convenzione positivo se fatto dall'ambiente sul sistema. Può essere di diversi tipi:

- di estensione $dw \text{ (J)} = F \text{ (N)} dx \text{ (m)}$
- di espansione superficiale $dw \text{ (J)} = \gamma \text{ (N m}^{-1}\text{)} d\sigma \text{ (m}^2\text{)}$
dove γ = tensione superficiale e σ = superficie
- di espansione $dw \text{ (J)} = -p \text{ (N m}^{-2}\text{ = Pa)} dV \text{ (m}^3\text{)}$ (**)
- elettrico $dw \text{ (J)} = \Phi \text{ (V)} dq \text{ (C)}$
dove Φ = potenziale e q = carica

Energia interna molare : $U/n = U_m \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$

PRIMO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA: l'energia totale di un sistema isolato è costante ($dU = 0$)

(*) spesso in pratica è più conveniente esprimere U , H e G in kJ e le corrispondenti gradezze molari in kJ mol⁻¹

(**) udm della pressione: $1 \text{ Pa} = 1 \text{ J m}^{-3} = 1 \text{ N m}^{-2}$;
 $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} \approx 760 \text{ mm Hg} = 101325 \text{ Pa}$;
 $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Nell'eq. di stato dei gas perfetti $pV = nRT$ la costante R vale $0.0821 \text{ atm dm}^3 / (\text{mol K})$, esprimendo p in atm e V in dm³, oppure $8.314 \text{ J} / (\text{mol K})$, esprimendo p in Pa = J m⁻³ e V in m³ (obsoleto il valore $1.98 \text{ cal} / (\text{mol K})$, che tiene conto della vecchia udm dell'energia, la caloria = 4.18 J.

Entalpia H (da *ἐν* “dentro” + *θάλπω* *thálpō* “riscaldo”) = calore fornito ad un sistema a pressione costante (escludendo ogni lavoro diverso da quello di espansione)

$$H \text{ (J)} = U \text{ (J)} + pV \text{ (J)}$$

Entalpia interna molare : $H/n = H_m$ (J mol⁻¹)

Energia interna ed entalpia sono **funzioni di stato**, ossia dipendono solo dallo stato (p, V, T) del sistema e non da come lo si è raggiunto; lavoro e calore no.

Calore scambiato a volume costante:

$$dq_V = C_V dT = n C_{V,m} dT$$

dove

$$C_V \text{ (J K}^{-1}\text{)} = \text{capacità termica a volume costante} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_{V,m} \text{ (J K}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{)} = C_V / n = \text{capacità termica molare a volume costante}$$

$$\rightarrow \text{a volume costante: } dU = C_V dT = n C_{V,m} dT$$

[“capacità termica specifica” o “calore specifico” fornisce invece la capacità termica per unità di massa, in genere per grammo]

per un gas perfetto monoatomico $C_{V,m} = 3/2 R$

Calore scambiato a pressione costante:

$$dq_P = C_P dT = n C_{P,m} dT$$

dove

$$C_P \text{ (J K}^{-1}\text{)} = \text{capacità termica a pressione costante} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$C_{P,m} \text{ (J K}^{-1} \text{mol}^{-1}\text{)} = C_P / n = \text{capacità termica molare a pressione costante}$$

$$\rightarrow \text{a pressione costante: } dH = C_P dT = n C_{P,m} dT$$

→ **Dipendenza dell'entalpia dalla temperatura**

$$H_{T_2} = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

Relazione tra le capacità termiche

Per un gas perfetto: $C_P = C_V + nR$ ovvero $C_{P,m} = C_{V,m} + R$

La termochimica ($\theta\epsilon\rho\mu\acute{o}\nu$ *thermón* = calore) è lo studio dei calori prodotti o assorbiti nelle reazioni chimiche. Se queste avvengono a pressione costante tali calori si identificano con le variazioni di entalpia. In particolare, per una reazione si ha

$$\Delta H_m^\circ = \text{entalpia di reazione molare standard} = \sum_{\text{prodotti}} \nu_j H_{m,j}^\circ - \sum_{\text{reagenti}} \nu_i H_{m,i}^\circ$$

dove prodotti e reagenti sono nello stato standard (la forma pura alla temperatura specificata alla pressione di 1 bar) e con ν vengono indicati i coefficienti stechiometrici di reazione. In pratica, per il calcolo sopra citato si possono utilizzare sia per i reagenti sia per i prodotti i corrispondenti ΔH_m° di formazione, di cui esistono ampie tabulazioni, e che corrispondono (vedi tabella alla pagina seguente) alla reazione di formazione di ciascuna specie a partire dai corrispondenti elementi nei loro stati standard (ai quali si associa $H_m^\circ = 0$).

Una casistica di entalpie è riportata alla pagina seguente.

Entalpie di reazione incognite si possono ottenere, oltre che con misure sperimentali

- **mediante combinazioni lineari di altre entalpie di reazione note secondo la legge di Hess**

oppure con un

- **ciclo di Born Haber**

Dipendenza dalla temperatura delle entalpie di reazione:

$$\Delta H_{T_2, \text{reazione}} = \Delta H_{T_1, \text{reazione}} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{P, \text{reazione}} dT$$

$$\text{con } \Delta C_{P, \text{reazione}} = \sum_{\text{prodotti}} \nu_j C_{m,j} - \sum_{\text{reagenti}} \nu_i C_{m,i}$$

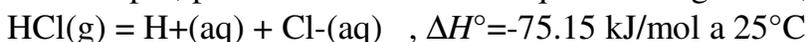
- Una reazione è **esotermica** (il sistema cede calore) se $\Delta H < 0$

(se tocchiamo il bicchiere in cui avviene la reazione, sentiamo caldo: il sistema sta cedendo calore)

- Una reazione è **endotermica** (il sistema acquista calore) se $\Delta H > 0$

(se tocchiamo il bicchiere in cui avviene la reazione, sentiamo freddo: il sistema sta assorbendo calore)

Ad esempio, per la dissoluzione in acqua di HCl gassoso,



→ il sistema libera calore, la reazione è (fortemente) esotermica.

CASISTICA DI ENTALPIE DI REAZIONE (cfr. P. Atkins, <i>Physical Chemistry</i> , paragrafi su termochimica)		
Entalpia standard di reazione, $\Delta_{\text{reaz}}H^\circ$	reagenti stato std (puri, 1 bar, T specificata) → prodotti stato std (idem)	
Entalpia standard di transizione, $\Delta_{\text{trans}}H^\circ$	Fase $\alpha \rightarrow$ Fase β	
Entalpia standard di fusione, $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$	solido → liquido	
Entalpia standard di vaporizzazione, $\Delta_{\text{vap}}H^\circ$	liquido → gas	
Entalpia standard di sublimazione, $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$	solido → gas	
Entalpia standard di miscelamento, $\Delta_{\text{mix}}H^\circ$	puro A + puro B → miscela	
Entalpia standard di soluzione, $\Delta_{\text{sol}}H^\circ$	soluto + solvente → soluzione	riferita ad una quantità specificata di solvente
Entalpia “limite di soluzione”	soluto + solvente → soluzione	riferita a diluizione infinita
Entalpia standard di prima ionizzazione, $\Delta_{\text{ion}}H^\circ$	$X(\text{g}) \rightarrow X^+(\text{g}) + e^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ion}}H^\circ = \Delta_{\text{ion}}U^\circ + RT = E_i + RT$ $E_i = \text{“energia di ionizzazione”}$
Entalpia standard di seconda ionizzazione, $\Delta_{\text{IIion}}H^\circ$	$X^+(\text{g}) \rightarrow X^{2+}(\text{g}) + e^-(\text{g})$	come sopra; è molto maggiore della precedente perchè toglie un elettrone ad una specie già carica
Entalpia standard di guadagno elettronico, $\Delta_{\text{ge}}H^\circ$	$X(\text{g}) + e^-(\text{g}) \rightarrow X^-(\text{g})$	$\Delta_{\text{ion}}H^\circ = \Delta_{\text{ion}}U^\circ - RT = -E_a - RT$ $E_a = \text{“affinità elettronica”}$
Entalpia standard di atomizzazione, $\Delta_{\text{at}}H^\circ$	specie (l,s,g) → atomi(g); per elem. solido A che evapora a gas monoatomico = $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = \Delta_{\text{f}}H^\circ_{\text{A(g)}}$	
Entalpia standard di dissoc. di legame, $\Delta H^\circ(\text{A-B})$	$\text{A-B (g)} \rightarrow \text{A(g)} + \text{B(g)}$	
Entalpia media di legame	media del prec. su una serie di composti che lo contengono	
Entalpia standard di combustione, $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$	specie (l,s,g) + $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l o g})$	
Entalpia standard di idrogenazione, $\Delta_{\text{idr}}H^\circ$	composto insaturo → composto saturo	
Entalpia standard di formazione, $\Delta_{\text{form}}H^\circ$	elementi puri in stato “di riferimento” (lo stato più stabile alla T in questione e 1 bar; eccezione fosforo bianco più “riproducibile”) → composto; = 0 per gli elementi nel loro stato di riferimento	
Entalpia standard di attivazione, $\Delta_{\text{att}}H^\circ$	reagenti → complesso attivato	
Entalpia standard di reticolo, $\Delta_{\text{ret}}H^\circ$	$\text{MX(s)} \rightarrow \text{M}^+(\text{g}) + \text{X}^-(\text{g})$	
Entalpia standard di formazione in soluzione	es. $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl(aq)}$ cioè $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	
Entalpia standard di formazione degli ioni in soluzione	es $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq})$; questa in particolare è per conv. 0 a tutte le T → trovo le altre	
Entalpia standard di idratazione (o di solvatazione), $\Delta_{\text{idr}}H^\circ$	$\text{X}^\pm(\text{g}) \rightarrow \text{X}^\pm(\text{aq})$	
Entalpia standard di idratazione (o di solvatazione) ionica	ioni (g) → ioni (aq) per il singolo ione H^+ si calcola $\Delta_{\text{idr}}H^\circ_{\text{H}^+} = -1090 \text{ kJ mol}^{-1}$	
Entalpia standard di dissoluzione $\Delta_{\text{diss}}H^\circ$	elettrolita $\text{AB(s, reticolo)} \rightarrow$ ioni in soluzione $\text{A}^{z\text{A}+}(\text{aq}) + \text{B}^{z\text{B}-}(\text{aq})$	

Schema riassuntivo di grandezze termodinamiche per trasformazioni isoterliche (= a T costante) o adiabatiche (con q = 0), reversibili (in ogni punto della trasformazione il sistema si può considerare in equilibrio) o irreversibili [le espressioni segnate con ° valgono solo per un gas perfetto]

	w	q	ΔT	ΔU	ΔH
Espansione contro $p = 0$					
Isoterma	0	0°	0	0°	0°
Adiabatica	0	0	0	0	0
Espansione contro $p = \text{costante}$					
Isoterma	$-p_{\text{est}}\Delta V$	$p_{\text{est}}\Delta V$	0	0°	0°
Adiabatica	$-p_{\text{est}}\Delta V$	0	$-p_{\text{est}}\Delta V/C_V$ °	$-p_{\text{est}}\Delta V$ [= $C_V\Delta T$ °]	$C_P\Delta T$ °
Espansione o compressione reversibile					
Isoterma	$-nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ °	$nRT\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ °	0	0°	0°
Adiabatica	$C_V\Delta T$ °	0	$\left\{\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{R}{C_{V,m}}} - 1\right\}T_i$ °	$C_V\Delta T$ °	$C_P\Delta T$ °

Il lavoro compiuto dal sistema (espansione) è massimo se viene effettuato in condizioni reversibili

Il lavoro compiuto sul sistema (compressione) è minimo se viene effettuato in condizioni reversibili

Più trasformazioni che danno come risultato uno stato finale uguale a quello iniziale formano un **ciclo**. Al termine di un ciclo è nullo il bilancio delle funzioni di stato ($\rightarrow \Delta U, \Delta H = 0$) mentre non quello di calore e lavoro che devono risultare uguali e opposti.

Entropia S (da $\acute{\epsilon}\nu$ en “dentro” + $\tau\rho\acute{\epsilon}\pi\omega$ *trépo* “rivolgo”):

É una misura del disordine di un sistema; ad esempio cala nella sequenza gas>liquido>ioni solvatati >cristallo

a) Definizione statistica: $S = k \ln W$

k = costante di Boltzmann = $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

W = numero di stati possibili alla temperatura considerata

$W \rightarrow 1$ per $T \rightarrow 0 \text{ K}$; quindi l'entropia tende ad annullarsi allo zero assoluto (vedi oltre).

b) Definizione termodinamica:

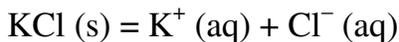
$$\Delta S = \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$$

dove q_{rev} è il calore scambiato in condizioni reversibili.

L'entropia è funzione di stato.

$$\Delta S_m^\circ = \text{entalpia di reazione molare standard} = \sum_{\text{prodotti}} \nu_j S_{m,j}^\circ - \sum_{\text{reagenti}} \nu_i S_{m,i}^\circ$$

Esempi:



$$\Delta S^\circ = 76 \text{ J/(K mol)} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Quindi l'entropia nella dissoluzione del sale cresce; infatti il cristallo è più ordinato degli ioni solvatati in soluzione



Quindi l'entropia nella dissoluzione dell'acido cala; infatti gli ioni solvatati sono più ordinati del gas.

SECONDO PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

- è impossibile che in un processo si abbia quale unico risultato l'assorbimento di calore da una riserva e la sua completa conversione in lavoro
- l'entropia di un sistema isolato cresce in un cambiamento spontaneo

Disuguaglianza di Clausius: per qualsiasi processo $dS \geq (dq/T)$

Entropia di transizione di stato:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{trans}}{T_{trans}}$$

Entropia per espansione reversibile isoterma di gas perfetto:

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Variatione dell'entropia con la temperatura: $S_{T_2} = S_{T_1} + \int_i^f \frac{dq_{rev}}{T}$

in un processo a pressione costante: $S_{T_2} = S_{T_1} + \int_i^f \frac{C_p dT}{T}$

in un processo a volume costante: $S_{T_2} = S_{T_1} + \int_i^f \frac{C_v dT}{T}$

Entropia di una sostanza alla temperatura T:

$$S_T = S_{0K} + \int_{0K}^{T_{fusione}} \frac{C_{p,solido}}{T} dT + \frac{\Delta H_{fusione}}{T_{fusione}} + \int_{T_{fusione}}^{T_{ebollizione}} \frac{C_{p,liquido}}{T} dT + \frac{\Delta H_{vaporizzazione}}{T_{ebollizione}} + \int_{T_{ebollizione}}^T \frac{C_{p,gas}}{T} dT$$

Teorema di Nernst:

La variazione di entropia che accompagna ogni trasformazione chimica o fisica tende a 0 al tendere della temperatura allo zero assoluto.

Terzo principio della termodinamica:

Se l'entropia di ogni elemento nel suo stato più stabile a $T = 0$ viene assunta = 0, allora ogni sostanza ha un'entropia positiva che può azzerarsi allo zero assoluto, e che si azzerava effettivamente per un cristallo perfetto.

ENERGIA LIBERA E COSTANTI DI EQUILIBRIO

In natura i sistemi tendono a diminuire la propria entalpia e ad aumentare la propria entropia; quindi le reazioni chimiche sono spostate a destra da un valore negativo di ΔH e da un valore positivo di ΔS . Per tener conto di entrambi i contributi, che possono essere sinergici o antitetici, si utilizza la **funzione di stato energia libera di Gibbs G** (esiste anche una energia libera di Helmholtz A [in tedesco Arbeit = lavoro] in cui al posto di H (per i casi di pressione costante, come è generalmente il caso delle reazioni chimiche) compare U (per i casi di volume costante).

Energie libere

Energia libera di Helmholtz	Energia libera di Gibbs
$A = U - TS$	$G = H - TS$
<i>a T = costante</i>	
$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

- Reazione spontanea (esoergonica) $\Delta A_{T,V}$ o $\Delta G_{T,P} < 0$

- **Equilibrio** $\Delta A_{T,V}$ o $\Delta G_{T,P} = 0$
- **Reazione non spontanea (endoergonica)** $\Delta A_{T,V}$ o $\Delta G_{T,P} > 0$

Trattando le reazioni chimiche è comunque molto più usata G che spesso viene chiamata “energia libera” per antonomasia.

Le derivate parziali dell’energia libera:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{equazione di Gibbs/Helmholtz}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j} = \mu_i \quad \text{Potenziale chimico di una sostanza pura } i$$

Misura la variazione di energia libera di un sistema quando gli si aggiunge tale sostanza mantenendo costanti temperatura, pressione ed ogni altra specie chimica $j \neq i$:

Equazione fondamentale della termodinamica chimica che tiene conto anche delle variazioni di concentrazione delle specie presenti:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$$

Collegamento di ΔG a T e P costanti con le concentrazioni ed attività delle specie presenti:

[NB. Come vedremo meglio più avanti, l’**attività** di una specie, che si ottiene moltiplicando la concentrazione per un “**coefficiente di attività**” serve ad esprimere per così dire la “concentrazione efficace” della specie considerata, quando non siamo in condizioni ideali, ossia quando le interazioni di una particella con le particelle circostanti ne modificano le proprietà intrinseche.

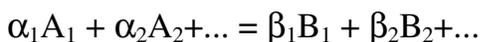
In particolare, l’**attività del soluto** si può esprimere, come concentrazione \times coefficiente di attività:

- * in scala **molalità**: $a = m\gamma$
- * in scala **molarità**: $a = cy$
- * in scala **frazione molare**: $a = fx$

La scala molalità è particolarmente conveniente perché la preparazione delle soluzioni avviene esclusivamente attraverso pesate, intrinsecamente molto più precise di prelievi volumetrici ed inoltre indipendenti dalla temperatura.]

A temperatura e pressione costanti, $dG = \sum_J \mu_J dn_J$

Data la reazione seguente



si ha

$$\Delta G = \sum(\beta_i \mu_{B_i}) - \sum(\alpha_i \mu_{A_i})$$

Consideriamo in particolare una reazione in soluzione. Si ha:

		Stati standard ($a = 1$):
Soluto i	$\mu_i = \mu^\circ_i + RT \ln a_i$	ipotetica soluzione con $m = 1$ ma ideale ($\gamma = 1$) in cui il soluto avrebbe attività unitaria ($a = m\gamma=1$) [hyp mol = 1] nelle soluzioni reali $\gamma \rightarrow 1$ quando $m \rightarrow 0$
Solvente S	$\mu_S = \mu^\circ_S + RT \ln a_S$	il solvente puro : $x = 1, f=1 \rightarrow a = 1$

Dove

$$\mu^\circ = \text{potenziale chimico standard} = (\partial G^\circ / \partial n_i)_{n, J, T, P}$$

Ricordiamo anche:

- che convenzionalmente $\mu^\circ = 0$ per gli **elementi nel loro stato standard**.
- che i **solidi** vengono considerati ad attività unitaria $\rightarrow \mu = \mu^\circ$;
- che per i **gas** si utilizza la pressione: $\mu_G = \mu^\circ_G + RT \ln p_G$ o la fugacità per i gas reali con forti deviazioni rispetto ai gas perfetti.

Si ottiene perciò:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln [(a_{B1})^{b1} (a_{B2})^{b2} \dots] / [(a_{A1})^{a1} (a_{A2})^{a2} \dots] = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Dove $\Delta G^\circ = \sum(\beta_i \mu^\circ_{B_i}) - \sum(\alpha_i \mu^\circ_{A_i})$ e $Q = \text{“quoziente di reazione”}$

E **all'equilibrio**,

$$\Delta G = 0 = \Delta G^\circ + RT \ln [(a_{B1, eq})^{b1} (a_{B2, eq})^{b2} \dots] / [(a_{A1, eq})^{a1} (a_{A2, eq})^{a2} \dots] = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

Quindi **K , costante di equilibrio della reazione**, consistente nel valore assunto dal quoziente di reazione quando la reazione raggiunge l'equilibrio, è data da:

$$\ln K = -\Delta G^\circ/RT$$

La dipendenza delle costanti di equilibrio dalla temperatura può essere ottenuta combinando l'equazione di Gibbs Helmholtz con l'equazione che definisce la costante di equilibrio, nel modo seguente:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right)_p = -\frac{H}{T^2}, \quad \ln K = -\Delta G^\circ/RT$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \right)_p = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = +\frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

$$\rightarrow \int_{T_1}^{T_2} d \ln K = +\frac{\Delta H^\circ}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

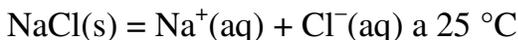
$$\rightarrow \boxed{\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad \text{equazione di Van t'Hoff}$$

$$(\text{in forma differenziale } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} \text{ oppure } \frac{d \ln K}{d(1/T)} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R})$$

Come si può facilmente verificare, l'equazione di Van t'Hoff implica una crescita della costante di equilibrio al crescere della temperatura, se la reazione è endotermica (cioè se assorbe calore); un calo della costante di equilibrio al crescere della temperatura, se la reazione è esotermica (cioè se cede calore).

ESEMPIO 31

Per la reazione



abbiamo per le entalpie ed energie libere di formazione di reagenti e prodotti:

	NaCl(s) KCl(s)	Na ⁺ (aq) K⁺(aq)	Cl ⁻ (aq)
$\Delta H_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	-411.15 -436.75	-240.12 -252.38	-167.16
$\Delta G_f^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	-384.14 -409.14	-261.91 -283.27	-131.23

Determinate e commentate, per la reazione in oggetto (a) ΔH° di reazione a 25°C (b) ΔG° di reazione a 25°C (c) ΔS° di reazione a 25°C (b) la K_{eq} a 25°C (c) la K_{eq} a 35°C .

(a) $\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = -240.12 - 167.16 + 411.15 = 3.87 \text{ kJ mol}^{-1}$ **17.21 kJ mol⁻¹**
 è positivo, quindi la reazione è endotermica, cioè assorbe calore

(b) $\Delta G^\circ_{\text{reazione}} = -261.91 - 131.23 + 384.14 = -9.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ **-5.36 kJ mol⁻¹**
 è negativo, quindi la reazione è esoergonica, cioè spontanea

(c) $\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{(3.87 + 9.00) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}}{298.15 \text{K}} = 43.2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ **75.7 J K⁻¹ mol⁻¹**

è positivo, quindi la reazione porta ad un aumento del disordine (in effetti, ad un cristallo si sostituiscono degli ioni solvatati)

(b) $K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-9.00 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298.15 \text{K}}\right) = 37.74$ **8.69**

(c) $K_{\text{eq}, 30^\circ\text{C}} = 303.15 \text{ K}$

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln 37.74 - \frac{3870 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}} \left(\frac{1}{303.15} - \frac{1}{298.15} \right) = 3.6564$$

→ $\ln K_{T_2} = 38.72$

9.75

Osservazione: trattandosi di reazione endotermica ($\Delta H^\circ > 0$), un aumento di temperatura la deve favorire, ed infatti aumentando la temperatura la costante di equilibrio cresce.

(per il caso di KCl i dati e i risultati sono riportati in arancione)

Combinazioni di reazioni e di loro costanti di equilibrio:

La K di una reazione inversa è il reciproco della K della reazione diretta.

La K di una somma di reazioni è il prodotto delle K corrispondenti.

La K di una reazione moltiplicata per n volte è $= K^n$

ESEMPIO 32

$K_{\text{eq, A}}$ per $\text{HF} = \text{H}^+ + \text{F}^-$ è $6.76 \cdot 10^{-4}$

$K_{\text{eq, B}}$ per $\text{PbF}_2 = \text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$ è $3.70 \cdot 10^{-8}$

Determinate $K_{\text{eq, C}}$ per $\text{Pb}^{2+} + 2\text{HF} = \text{PbF}_2 + 2\text{H}^+$

$$C = 2A - B$$

$$\rightarrow K_C = \frac{K_A^2}{K_B} = \frac{(6.76 \cdot 10^{-4})^2}{(3.70 \cdot 10^{-8})} = 12.4$$

ESEMPIO 33

$K_{\text{eq, A}}$ per $\text{Ag}_3\text{PO}_4 (\text{s}) = 3 \text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ è $1.30 \cdot 10^{-20}$

$K_{\text{eq, B}}$ per $\text{AgCl} (\text{s}) = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$ è $1.78 \cdot 10^{-10}$

Determinate $K_{\text{eq, C}}$ per $\text{Ag}_3\text{PO}_4 + 3 \text{Cl}^- = 3 \text{AgCl} + \text{PO}_4^{3-}$

$$C = A - 3B$$

$$\rightarrow K_C = \frac{K_A}{K_B^3} = \frac{(1.30 \cdot 10^{-20})}{(1.78 \cdot 10^{-10})^3} = 2.31 \cdot 10^9$$

Il principio di Le Chatelier

Se un sistema all'equilibrio è sottoposto ad un cambiamento che lo perturba, per tornare all'equilibrio segue una direzione tale da compensare parzialmente il cambiamento. Ad esempio:

- se aggiungiamo reagenti o togliamo prodotti, l'equilibrio si sposta verso destra;
- se aggiungiamo prodotti o togliamo reagenti, l'equilibrio si sposta verso sinistra.

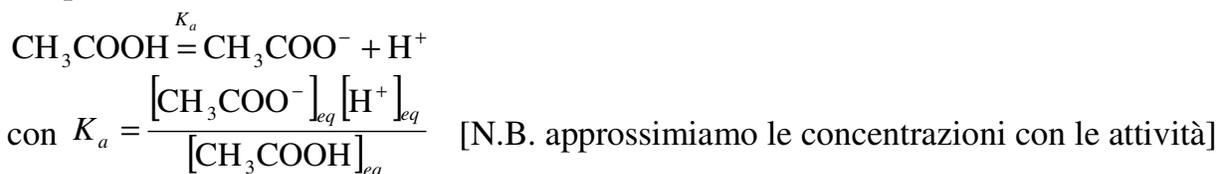
ESEMPIO 34

1 dm³ di CH₃COOH 0.1 M è all'equilibrio.

Che cosa accade se:

1. aggiungo qualche cm³ di HCl 0.1 M
2. aggiungo una punta di spatola di CH₃COONa
3. aggiungo acqua diluendo 1:3

L'equilibrio da considerare è:



Quindi:

Caso 1: cresce [H⁺], quindi provvisoriamente ci si sposta dall'equilibrio ad un quoziente di reazione $Q > K_{eq}$. Per riportare il valore di Q a K_{eq} l'equilibrio deve spostarsi verso sinistra, facendo diminuire la dissociazione dell'acido debole (perché così calano i fattori al numeratore e cresce il fattore a denominatore del quoziente Q)

Caso 2: cresce [CH₃COO⁻], quindi provvisoriamente ci si sposta dall'equilibrio ad un quoziente di reazione $Q > K_{eq}$. Per riportare il valore di Q a K_{eq} l'equilibrio deve anche questa volta spostarsi verso sinistra, facendo diminuire la dissociazione dell'acido debole

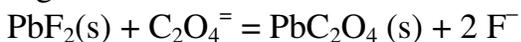
Caso 3: Calano tutte le concentrazioni, e, visto che vi sono più concentrazioni al numeratore, provvisoriamente ci si sposta dall'equilibrio ad un quoziente di reazione $Q < K_{eq}$.

$$Q = \frac{\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} [\text{H}^+]_{eq}}{3}}{3}}{3} < K_{eq}$$

Per riportare il valore di Q a K_{eq} l'equilibrio deve questa volta spostarsi verso destra, facendo aumentare la dissociazione dell'acido debole. Del resto è ragionevole che diluendo si favorisca l'aumento del numero di particelle in soluzione (così come, in una reazione che coinvolge specie gassose, aumentando il volume l'equilibrio si sposta nella direzione in cui aumenta il numero di molecole di gas presenti).

ESEMPIO 35

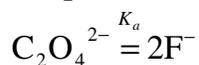
Abbiamo una soluzione ($V = 1 \text{ dm}^3$) con corpo di fondo all'equilibrio a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, come segue:



Che cosa accade se:

1. aggiungo una punta di spatola di NaF?
2. aggiungo una punta di spatola di PbF_2 ?
3. aggiungo acqua diluendo 1:2?
4. aggiungo NaNO_3

L'equilibrio da considerare è:



$$\text{con } K = \frac{[\text{F}^-]_{eq}^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq}}$$

Quindi:

Caso 1: NaF è solubile, quindi cresce $[\text{F}^-]$; quindi provvisoriamente ci si sposta dall'equilibrio ad un quoziente di reazione $Q > K_{eq}$. Per riportare il valore di Q a K_{eq} l'equilibrio deve spostarsi verso sinistra, facendo trasformare parzialmente l'ossalato di piombo in fluoruro di piombo (perché così cala il numeratore e cresce il denominatore del quoziente Q)

Caso 2: PbF_2 va solo ad aumentare il corpo di fondo già presente, e quindi l'equilibrio resta inalterato

Caso 3: Calano entrambe le concentrazioni, e, visto che la concentrazione al numeratore è al quadrato, provvisoriamente ci si sposta dall'equilibrio ad un quoziente di reazione $Q < K_{eq}$.

$$Q = \frac{\left(\frac{[\text{F}^-]_{eq}}{2}\right)^2}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]_{eq}} < K_{eq}$$

Per riportare il valore di Q a K_{eq} l'equilibrio deve questa volta spostarsi verso destra, trasformando piombo fluoruro in piombo ossalato e facendo così aumentare il numero di particelle in soluzione (per ogni ione ossalato consumato si producono due ioni fluoruro liberi).

Caso 4: l'aggiunta dell'elettrolita, che non è coinvolto nell'equilibrio, ha solo l'effetto di fare aumentare la forza ionica I . Se continuiamo a valutare la K in modo

approssimativo in termini di concentrazioni, non ci accorgiamo di questo effetto; se invece la scriviamo correttamente in termini di attività $a = m\gamma$ abbiamo:

$$K = \frac{m_{F^-}^2 \gamma_{F^-}^2}{m_{C_2O_4^{2-}} \gamma_{C_2O_4^{2-}}}$$

che con l'aggiunta di elettrolita inerte diventa provvisoriamente

$$Q = \frac{m_{F^-}^2 \gamma_{F^-}'^2}{m_{C_2O_4^{2-}} \gamma_{C_2O_4^{2-}}'}$$

perché la forza ionica cambia e dunque cambiano i coefficienti di attività. Valutando quantitativamente il cambiamento di questi con l'equazione di Debye-Hückel (vedi) si può capire se, a seconda della forza ionica a cui si opera, il Q provvisorio risulta maggiore o minore di K_{eq} ; e quindi si può anche dedurre se l'equilibrio si sposterà a destra o a sinistra.

APPROFONDIMENTO SUI COEFFICIENTI DI ATTIVITÀ

Dimostrazione sperimentale della necessità di considerare le attività (invece delle concentrazioni)

Sperimentalmente si osserva che la posizione degli equilibri chimici in soluzione varia a seconda della concentrazione globale di elettroliti, includendo anche le specie che non partecipano direttamente all'equilibrio: ad esempio, la solubilità di un sale poco solubile aumenta aggiungendo un elettrolita inerte.

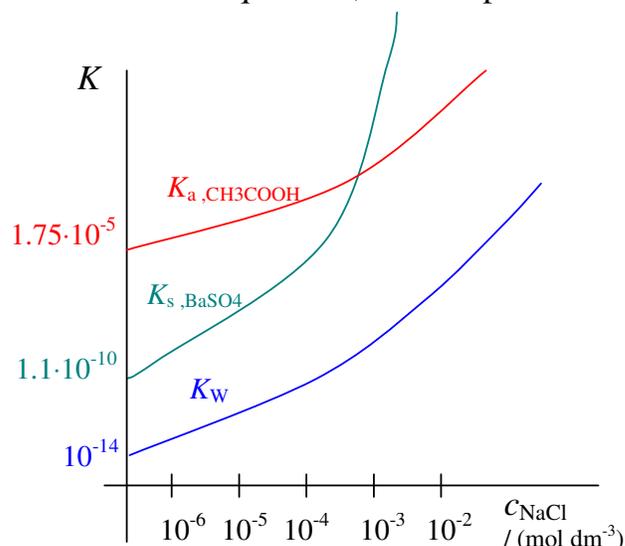
Se proviamo a determinare sperimentalmente una costante di equilibrio, ad esempio:

- la costante di dissociazione dell'acqua
- la costante di solubilità di BaSO_4 in una sua soluzione satura
- la costante di dissociazione dell'acido acetico

in base alle concentrazioni attuali delle specie che partecipano ai relativi equilibri, a diverse concentrazioni di un sale non coinvolto nell'equilibrio, troviamo che **le costanti** apparenti (che possiamo definire "stechiometriche" perché ricavate in base alle concentrazioni) non sono costanti, ma **dipendono dalla concentrazione di tale elettrolita (in particolare, crescono).**

Tendono però ad un valore costante (la "costante termodinamica") al tendere di tale concentrazione a 0.

Questo effetto dell'elettrolita è legato allo stato di carica dei partecipanti all'equilibrio, tant'è vero che se essi sono neutri, la posizione dell'equilibrio è praticamente indipendente dalla concentrazione dell'elettrolita aggiunto, mentre l'effetto di tale elettrolita è maggiore se i partecipanti all'equilibrio hanno una carica elevata. Ad esempio, in una soluzione 0.02 M di KNO_3 , la solubilità di BaSO_4 (costituito da due ioni entrambi bivalenti) è circa doppia di quella in acqua, mentre quella di $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ è maggiore solo di 1.25 volte e quella di AgCl solo di circa 1.2 volte. Questo effetto della presenza di particelle cariche in soluzione è espresso quantitativamente dalla **forza ionica I** , e si può spiegare col fatto che gli ioni in una soluzione che non sia a diluizione infinita sono circondati, per effetto delle interazioni elettrostatiche tra cariche + e -, da una distribuzione asimmetrica delle altre particelle cariche (in particolare, intorno ad una particella carica + si addenseranno preferenzialmente particelle cariche - e viceversa). Questo si esprime dicendo che ogni ione è circondato da una **atmosfera ionica**, che per un catione ha una piccola carica netta - e per un anione ha una piccola carica netta +. Questo fa apparire il catione (inclusa la sua atmosfera ionica) un po' meno positivo e l'anione (inclusa la sua atmosfera ionica) un po' meno negativo. Così ad esempio diminuisce l'attrazione



reciproca tra Ba^{2+} e $\text{SO}_4^{=}$, che ne provoca la precipitazione e quindi produce l'aumento sperimentale di solubilità che dà luogo all' "anomalo" aumento della costante di solubilità stechiometrica.

Il fatto è che l'espressione corretta, termodinamica, della costante di solubilità (che rimane effettivamente costante all'aumentare della concentrazione dell'elettrolita) non deve essere redatta in termini di concentrazioni, ma di attività.

Forza ionica

E' definita come $I = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{ioni presenti}} m_i z_i^2$

Quindi, per un singolo elettrolita binario:

Tipo di elettrolita	Esempio	Calcolo della forza ionica
1:1	NaCl m	$I = \frac{1}{2} (z_{Na}^2 \cdot m_{Na} + z_{Cl}^2 \cdot m_{Cl}) = \frac{1}{2} (1 \cdot m + 1 \cdot m) = m$
1:2 o 2:1	CaCl ₂ m	$I = \frac{1}{2} (z_{Ca}^2 \cdot m_{Ca} + z_{Cl}^2 \cdot m_{Cl}) = \frac{1}{2} (4 \cdot m + 1 \cdot 2m) = 3m$
2:2	FeSO ₄ m	$I = \frac{1}{2} (z_{Fe}^2 \cdot m_{Fe} + z_{SO_4}^2 \cdot m_{SO_4}) = \frac{1}{2} (4 \cdot m + 4 \cdot m) = 4m$
1:3 o 3:1	FeCl ₃ m	$I = \frac{1}{2} (z_{Fe}^2 \cdot m_{Fe} + z_{Cl}^2 \cdot m_{Cl}) = \frac{1}{2} (9 \cdot m + 1 \cdot 3m) = 6m$
1:4 o 4:1	TiCl ₄ m	$I = \frac{1}{2} (z_{Ti}^2 \cdot m_{Ti} + z_{Cl}^2 \cdot m_{Cl}) = \frac{1}{2} (16 \cdot m + 1 \cdot 4m) = 10m$
2:3 o 3:2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ m	$I = \frac{1}{2} (z_{Fe}^2 \cdot m_{Fe} + z_{SO_4}^2 \cdot m_{SO_4}) = \frac{1}{2} (9 \cdot 2m + 4 \cdot 3m) = 15m$

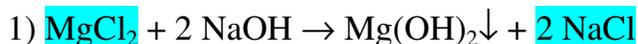
ESEMPIO 36

Calcolare le forze ioniche delle seguenti soluzioni:

NaNO ₃ 0.1 M	$I = \frac{1}{2} (0.1 \cdot 1 + 0.1 \cdot 1) = 0.1M$
Na ₂ SO ₄ 0.10 M	$I = \frac{1}{2} (0.2 \cdot 1 + 0.1 \cdot 4) = 0.3M$
Cs ₂ CrO ₄ 0.02 M	$I = \frac{1}{2} (0.04 \cdot 1 + 0.02 \cdot 4) = 0.06M$
FeSO ₄ 0.04 M	$I = \frac{1}{2} (0.04 \cdot 4 + 0.04 \cdot 4) = 0.16M$
KBr 0.02 M + ZnSO ₄ 0.03 M	$I = \frac{1}{2} (0.02 \cdot 1 + 0.02 \cdot 1 + 4 \cdot 0.03 + 4 \cdot 0.03) = 0.14M$
MgCl ₂ 0.02 M + AlCl ₃ 0.03 M	$I = \frac{1}{2} (0.02 \cdot 4 + 0.04 \cdot 1 + 9 \cdot 0.03 + 1 \cdot 0.09) = 0.24M$
KNO ₃ 0.05 M + Na ₂ SO ₄ 0.1 M	$I = \frac{1}{2} (0.05 \cdot 1 + 0.05 \cdot 1 + 1 \cdot 0.2 + 4 \cdot 0.1) = 0.35M$
FeCl ₃ 0.10 M + FeCl ₂ 0.20 M	$I = \frac{1}{2} (0.10 \cdot 9 + 0.3 \cdot 1 + 4 \cdot 0.2 + 1 \cdot 0.4) = 1.2M$

ESEMPIO 37

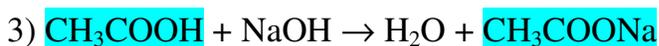
Trascurando le variazioni di volume, che cosa accade alla forza ionica di una soluzione diluita di 1) MgCl_2 2) HCl 3) CH_3COOH , se si aggiunge qualche goccia di NaOH diluita (in difetto rispetto alla sostanza di volta in volta considerata)?



Per ogni 2 moli di idrossido aggiunto, 1 mole di MgCl_2 si trasforma in 2 moli di NaCl . Però nel caso di NaCl $I = m$, invece nel caso di MgCl_2 $I = 3m$. Quindi la forza ionica cala.



Per ogni mole di idrossido aggiunto, 1 mole di HCl si trasforma in 1 mole di NaCl . Poichè per entrambi gli elettroliti $I = m$, trascurando la dissociazione dell'acqua la forza ionica resta invariata



Per ogni mole di idrossido aggiunto, 1 mole di acido acetico, elettrolita debole, cioè solo parzialmente dissociato, si trasforma in 1 mole di acetato di sodio, che è un sale completamente dissociato (anche se l'anione acetato è una base debole con una sua costante di dissociazione basica). Quindi la forza ionica cresce.

Attività di un soluto

L'attività del soluto esprime quanto della concentrazione determina effettivamente le proprietà chimico-fisiche del soluto (come farebbe la concentrazione in una soluzione ideale, cioè priva di interazioni soluto/soluto) e si può esprimere, come concentrazione × coefficiente di attività

- * in scala **molalità**: $a = m\gamma$
- * in scala **molarità**: $a = cy$
- * in scala **frazione molare**: $a = fx$

Coefficienti di attività in scala molare ed equazione di Debye-Hückel

Per l'attività di un elettrolita binario del tipo $C^{z_C} A^{z_A}$ (con $n = n_C + n_A$) in soluzione a molalità m valgono le seguenti relazioni:

$$a_{CA} = a_C a_A = m_C^{n_C} \gamma_C^{n_C} \times m_A^{n_A} \gamma_A^{n_A} = n_C^{n_C} m^{n_C} \gamma_C^{n_C} \times n_A^{n_A} m^{n_A} \gamma_A^{n_A}$$

$$= n_C^{n_C} n_A^{n_A} m^n \gamma_C^{n_C} \gamma_A^{n_A}$$

$\gamma_{\pm}^n = \gamma_C^{n_C} \gamma_A^{n_A}$ [γ_{\pm} = coefficiente di attività ionico medio] $\rightarrow a_{CA} = n_C^{n_C} n_A^{n_A} (m\gamma_{\pm})^n$
 che per un univalente tipo CA diventa $a_{CA} = (m\gamma_{\pm})^2$

e per un unibiivalente tipo C_2A o CA_2 diventa $a_{CA} = 4(m\gamma_{\pm})^3$

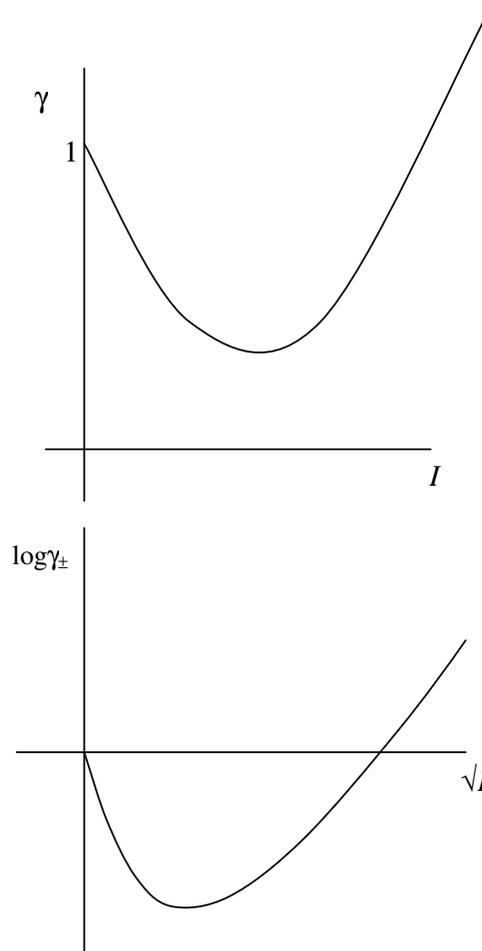
Una delle espressioni più usate per esprimere la dipendenza di γ_{\pm} dalla concentrazione è la **equazione di Debye/Hückel** la cui forma estesa è la seguente:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1 + a_0 B \sqrt{I}} - \frac{\log(1 + nmM_S)}{3} + \frac{bI}{4} + cI^2 + dI^3 + \dots$$

dove

- A e B sono costanti tipiche dipendenti da densità e costante dielettrica del solvente; ad esempio, a 25°C e in acqua, $A = 0.5108 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$; $B = 0.3286 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$;
- M_S è il peso molecolare del solvente in kg/mole;
- I = forza ionica della soluzione = $\frac{1}{2} \sum (z_i^2 m_i)$ estesa a tutti gli ioni i presenti in soluzione, che per un elettrolita univalente a molalità m coincide con m , per un unibiivalente a $3m$, per un univalente a $6m$, etc. (vedi il paragrafo precedente);
- a_0 (*ion-size parameter*, o “distanza di massimo avvicinamento degli ioni”) e b (*salting out parameter*) sono tipici di ciascun elettrolita e variano cambiando temperatura e/o solvente. per molti elettroliti $a_0 \approx 3\text{--}5 \text{ \AA}$ e $b \approx 0.02\text{--}0.05 \text{ kg mol}^{-1}$.

Si tratta di un'equazione non ricavata da relazioni termodinamiche, ma costruita in base a



considerazioni modellistiche. Per soluzioni diluitissime basta il numeratore 1, poi si aggiungono via via il denominatore 2 e il termine 4, mentre il termine 3 è un fattore di conversione dalla scala frazione molare (in cui originariamente fu formulata l'equazione) alla scala molalità.

Per un uniunivalente l'equazione diventa:

$$\log \gamma_{\pm} = -A\sqrt{m} / (1 + a_0 B \sqrt{m}) - \log(1 + nmM_s) + bm$$

che risulta definita caso per caso conoscendo a_0 e b

La curva dei coefficienti di attività ha qualitativamente la forma riportata nei grafici a fianco. A diluizione infinita, dove le interazioni tra particelle cariche sono assenti, i coefficienti di attività sono =1 (il loro logaritmo è = 0) e quindi l'attività coincide con la concentrazione. Al crescere della forza ionica, i coefficienti di attività calano (e quindi l'attività risulta sempre più inferiore alla concentrazione), anche se, ad un certo punto, a forze ioniche piuttosto elevate (in genere tra 0.5 m e 1 m) vi è una risalita (descritta dal termine 4 e dagli eventuali termini successivi) che in alcuni casi, a forze ioniche elevatissime, può portare a coefficienti di attività anche molto maggiori di 1 (anche dell'ordine di grandezza delle decine).

Ottimi database di coefficienti per equazioni modellistiche tipo Debye-Hückel sono i seguenti articoli:

- Elettroliti uniunivalenti CA: W. J. Hamer, Y. C. Wu, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1 (1972) 1074
- Elettroliti biunivalenti CA₂: R. N. Goldberg J. Phys. Che. Ref. Data, 10 (1981) 671

**TABELLA DI COEFFICIENTI
PER LA EQUAZIONE DI DEBYE-HÜCKEL
PER DIVERSI ELETTROLITI UNIUNIVALENTI E BIUNIVALENTI**

Convenzioni per la valutazione dei coefficienti di attività ionici singoli

Questi ultimi, così come i singoli potenziali di elettrodo, non sono termodinamicamente determinabili a causa della inconoscibilità del potenziale chimico dell'elettrone. Vengono valutati, quando è indispensabile utilizzarli, con una convenzione (come per i potenziali singoli di elettrodo, che vengono valutati ponendo = 0 il potenziale standard dell'elettrodo a idrogeno). Le più utilizzate sono le seguenti:

- **MacInnes.** A qualsiasi temperatura, in una soluzione di KCl, $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}$; e, in altri sali contenenti K^+ o Cl^- , $\gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-} = \gamma_{\pm KCl}$ di una soluzione di KCl a pari forza ionica.
- **Debye/Hückel.** Per un elettrolita binario, $\gamma_+ = \gamma_{\pm}^{z_+/|z_-|}$, $\gamma_- = \gamma_{\pm}^{|z_-|/z_+}$, che implica $\log \gamma_i = -z_i^2 A \sqrt{I} / (1 + a_0 B \sqrt{I})$
- **Bates/Guggenheim.** $\log \gamma_{Cl^-} = -A \sqrt{I} / (1 + 1.5 \sqrt{I})$, dove $a_0 B = 1.5$ implica a 25°C $a_0 = 4.46 \text{ \AA}$, come per NaCl acquoso.
- **Stokes/Robinson.** (necessaria per forze ioniche elevate)

$$\log \gamma_+ = \log \gamma_{\pm} + (h_+ - h_-) \Phi m M_S / \ln 10,$$

$$\log \gamma_- = \log \gamma_{\pm} + (h_- - h_+) \Phi m M_S / \ln 10$$

con h_+ e h_- = numeri d'idratazione del catione e dell'anione e Φ = coefficiente osmotico, legato all'attività del solvente, a_s , mediante la $\ln a_s = -\Phi (v m M_S) / 1000$, dove v = ioni complessivamente liberati da una molecola di sale e M_S = peso molecolare del solvente in kg mol^{-1}

Collegamento tra i coefficienti di attività nelle varie scale

Si trova a partire dalla definizione del potenziale chimico in base alle attività sulle due scale:

$$\mu_{C_{n^+}A_{n^-}} = \mu_{c,CA}^0 + RT \ln n_+^{n^+} n_-^{n^-} (y_{\pm} c)^n = \mu_{m,CA}^0 + RT \ln n_+^{n^+} n_-^{n^-} (\gamma_{\pm} m)^n$$

$$\ln \gamma_{\pm} = \ln y_{\pm} + \ln \left(\frac{c}{m} \right) + \frac{\mu_{c,CA}^0 - \mu_{m,CA}^0}{nRT}$$

Per $c, m \rightarrow 0$:

$$\gamma_{\pm} \rightarrow 1, y_{\pm} \rightarrow 1, \quad \ln \gamma_{\pm} \rightarrow 0, \ln y_{\pm} \rightarrow 0,$$

e

$$\ln \left(\frac{c / \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3 \text{ soluzione}} \right)}{m / \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg solvente}} \right)} \right) \rightarrow \ln \frac{\text{kg solvente}}{\text{dm}^3 \text{ solvente}} = \ln d^{\circ} \text{ con } d^{\circ} = \text{densità del solvente}$$

$$\rightarrow \frac{\mu_{c,CA}^0 - \mu_{m,CA}^0}{nRT} = -\ln d^{\circ} \quad \rightarrow \quad \ln \gamma_{\pm} = \ln y_{\pm} + \ln \left(\frac{c}{m d^{\circ}} \right)$$

$$\rightarrow \gamma_{\pm} = y_{\pm} \frac{c}{m d^{\circ}}, \quad y_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{m d^{\circ}}{c}$$

$$[\text{N.B.: } c = \frac{m / \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg solvente}} \right)}{\left(1 + \frac{m \cdot PM}{1000} \right) \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{kg solvente}} \right)} \cdot d / \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{dm}^3 \text{ soluzione}} \right)]$$

$$\text{Invece } f_{\pm} = \gamma_{\pm} (1 + nmM_s) \quad \text{e} \quad \log f_{\pm} = \log \gamma_{\pm} + \log(1 + nmM_s)$$

ESEMPIO 38

Il coefficiente di attività ionico medio su scala molale γ_{\pm} di una soluzione acquosa di NaCl 0.5 m è 0.681 a 25°C. Calcolate l'attività di NaCl in tale soluzione (a) sulla scala molale (b) sulla scala molare. La densità della soluzione a 25°C è 1.0222 kg dm⁻³ mentre quella dell'acqua pura a 25°C è 0.99707 kg dm⁻³. Ripetete gli stessi calcoli per una soluzione 2 m di NaCl ($\gamma_{\pm} = 0.668$; $d = 1.0755$ kg dm⁻³).

1) Scala molale

$$a_{NaCl} = a_{Na} a_{Cl} = (m\gamma_{\pm})^2$$

$$\text{Soluzione 0.5 m: } (0.5 \cdot 0.681)^2 = 0.1159$$

$$\text{Soluzione 2 m: } (2.0 \cdot 0.668)^2 = 1.785$$

2) Scala molare

$$c = \frac{m / \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg solvente}} \right)}{\left(1 + \frac{m \cdot PM}{1000} \right) \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{kg solvente}} \right)} \cdot d / \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{dm}^3 \text{ soluzione}} \right) \quad y_{\pm} = \gamma_{\pm} \frac{md^0}{c}$$

$$\text{Soluzione 0.5 m: } c = \frac{0.5 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg solvente}} \right)}{\left(1 + \frac{0.5 \cdot 58.44277}{1000} \right) \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{kg solvente}} \right)} \cdot 1.0222 / \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{dm}^3 \text{ soluzione}} \right) = 0.4966$$

$$y_{\pm} = 0.681 \frac{0.5 \cdot 0.99707}{0.4966} = 0.6837 \quad a = (0.4966 \cdot 0.6837)^2 = 0.1153$$

Soluzione 2 m:

$$c = \frac{2 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg solvente}} \right)}{\left(1 + 2 \frac{0.5 \cdot 58.44277}{1000} \right) \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{kg solvente}} \right)} \cdot 1.0755 / \left(\frac{\text{kg soluzione}}{\text{dm}^3 \text{ soluzione}} \right) = 1.926$$

$$y_{\pm} = 0.681 \frac{2 \cdot 1.0222}{1.926} = 0.6916 \quad a = (1.926 \cdot 0.6916)^2 = 1.774$$

ESEMPIO 39

Con l'equazione tipo Debye/Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}/(1+a_0B\sqrt{I}) + bI + cI^2 + dI^3 + eI^4 + fI^5$$

ed i coefficienti *ad hoc* tabulati da Hamer e Wu

$$A = 0.5108 \text{ mol}^{-0.5}\text{kg}^{0.5}; a_0=4.641 \text{ \AA}; B=0.3286 \text{ mol}^{-0.5}\text{kg}^{0.5} \text{ \AA}^{-1}$$

$$b = 0.10494 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}; c = 0.0065360 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2; d = -0.00042058 \text{ mol}^{-3} \text{ kg}^3; e = -0.00000407 \text{ mol}^{-4} \text{ kg}^4; f = 0.0000005258 \text{ mol}^{-5} \text{ kg}^5,$$

calcolare i coefficienti di attività molali di **NaCl**, ionici medi e ionici singoli, e le corrispondenti attività, per soluzioni acquose a 25°C aventi le seguenti molalità: 1) 0.0001 M 2) 0.001 M 3) 0.01 M 4) 0.1 M 5) 1 M 6) 10 M.

<i>m</i>	<i>I</i>	$-A z_+z_- \sqrt{I}$	$-A z_+z_- \sqrt{I}/(1+a_0B\sqrt{I})$	$+bI$	$+cI^2$	$+dI^3$	$+eI^4$	$+fI^5$	γ_{\pm}	<i>a</i>	γ_+	<i>a</i> ₊	γ_-	<i>a</i> ₋
0.0001	0.0001	-0.005108	-0.005031	(0.0000105)					0.988	$9.76 \cdot 10^{-9}$	0.988	$9.88 \cdot 10^{-5}$	0.988	$9.88 \cdot 10^{-5}$
0.001	0.001	(-0.01615)	-0.0154	(0.000105)	$(6 \cdot 10^{-9})$				0.965	$9.31 \cdot 10^{-7}$	0.965	$9.65 \cdot 10^{-4}$	0.965	$9.65 \cdot 10^{-4}$
0.01	0.01	(-0.05108)	-0.0443	0.00105	$(6.53 \cdot 10^{-7})$				0.905	$8.19 \cdot 10^{-5}$	0.905	$9.05 \cdot 10^{-3}$	0.905	$9.05 \cdot 10^{-3}$
0.1	0.1	(-0.1615)	-0.109	0.0105	$(6.53 \cdot 10^{-5})$				0.797	$6.35 \cdot 10^{-3}$	0.797	0.0797	0.797	0.0797
1	1	(-0.5108)	-0.202	0.105	0.006536	-0.000421			0.811	0.658	0.811(*)	0.811	0.811(*)	0.811
10	10	(-1.615)	-0.2774	1.049	0.6536	-0.4206	-0.041	0.0525	10.38	$1.077 \cdot 10^4$	10.38(*)	103.8	10.38(*)	103.8

(*) Qui occorrerebbe usare l'equazione di Stokes/Robinson

ESEMPIO 40

Con l'equazione tipo Debye/Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I}/(1+a_0B\sqrt{I}) + bI + cI^2 + dI^3 + eI^4 + fI^5 + gI^6$$

ed i coefficienti *ad hoc* tabulati da Hamer e Wu

$$A = 0.5108 \text{ mol}^{-0.5}\text{kg}^{0.5}; a_0=3.682 \text{ \AA}; B=0.3286 \text{ mol}^{-0.5}\text{kg}^{0.5} \text{ \AA}^{-1}$$

$$b = 0.061509 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}; c = -0.0029784 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2; d = 0.0013293 \text{ mol}^{-3} \text{ kg}^3; e = -0.00011134 \text{ mol}^{-4} \text{ kg}^4; f = 0.0000035452 \text{ mol}^{-5} \text{ kg}^5; g = -0.00000039995 \text{ mol}^{-6} \text{ kg}^6$$

calcolare i coefficienti di attività molali di **NaOH**, ionici medi e ionici singoli, e le corrispondenti attività, per soluzioni acquose a 25°C aventi le seguenti molalità: 1) 0.0001 M 2) 0.001 M 3) 0.01 M 4) 0.1 M 5) 1 M 6) 10 M.

<i>m</i>	<i>I</i>	$-A z_+z_- \sqrt{I}$	$-A z_+z_- \sqrt{I}/(1+a_0B\sqrt{I})$	$+bI$	$+cI^2$	$+dI^3$	$+eI^4$	$+fI^5$	$+gI^6$	γ_{\pm}	<i>a</i>	γ_+	<i>a</i> ₊	γ_-	<i>a</i> ₋
0.0001	0.0001	-0.005108	-0.005047	(0.00000615)						0.988		0.988	$9.88 \cdot 10^{-5}$	0.988	$9.88 \cdot 10^{-5}$
0.001	0.001	(-0.01615)	-0.01555	(0.0000615)						0.964		0.964	$9.64 \cdot 10^{-4}$	0.964	$9.64 \cdot 10^{-4}$
0.01	0.01	(-0.05108)	-0.0456	(0.000615)	$(-2.98 \cdot 10^{-7})$					0.902		0.902	$9.02 \cdot 10^{-3}$	0.902	$9.02 \cdot 10^{-3}$
0.1	0.1	(-0.1615)	-0.1168	0.00615	$(-2.98 \cdot 10^{-5})$	$(1.33 \cdot 10^{-6})$				0.775		0.775	0.0775	0.775	0.0775
1	1	(-0.5108)	-0.2311	0.0615	$(-2.98 \cdot 10^{-3})$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$(-1.11 \cdot 10^{-4})$			0.674		0.674(*)	0.674	0.674(*)	0.674
10	10	(-1.615)	-0.3347	0.615	-0.298	1.33	-1.11	0.354	-0.0400	3.28		3.28(*)	32.8	3.28(*)	32.8

(*) Qui occorrerebbe usare l'equazione di Stokes/Robinson

ESEMPIO 41

Con l'equazione tipo Debye/Hückel

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} / (1+a_0B\sqrt{I}) + bI + cI^2 + dI^3 + eI^4 + fI^5$$

ed i coefficienti *ad hoc* tabulati da Hamer e Wu

$$A = 0.5108 \text{ mol}^{-0.5} \text{ kg}^{0.5}; a_0 = 4.869 \text{ \AA}; B = 0.3286 \text{ mol}^{-0.5} \text{ kg}^{0.5} \text{ \AA}^{-1}; b = 0.037116 \text{ mol}^{-1} \text{ kg}; c = 0.0073152 \text{ mol}^{-2} \text{ kg}^2; d = -0.00061471 \text{ mol}^{-3} \text{ kg}^3; e = 0.000054312 \text{ mol}^{-4} \text{ kg}^4; f = -0.0000031152 \text{ mol}^{-5} \text{ kg}^5; g = 0.000000083380 \text{ mol}^{-6} \text{ kg}^6; h = -0.0000000082250 \text{ mol}^{-7} \text{ kg}^7.$$

calcolare i coefficienti di attività molali di CaCl_2 , ionici medi e ionici singoli, e le corrispondenti attività, per soluzioni acquose a 25°C aventi le seguenti molalità: 1) 0.0001 M 2) 0.001 M 3) 0.01 M 4) 0.1 M 5) 1 M.

<i>m</i>	<i>I</i>	$-A z_+z_- \sqrt{I}$	$-A z_+z_- \sqrt{I} / (1+a_0B\sqrt{I})$	<i>+ bI</i>	<i>+ cI²</i>	<i>+ dI³</i>	<i>+ eI⁴</i>	<i>+ fI⁵</i>	<i>+ gI⁶</i>	<i>+ hI⁷</i>	γ_{\pm}	$a = 4(m\gamma_{\pm})$	$\gamma_+ = \gamma_{\pm}^2$	$a_+ = m\gamma_{\pm}$	$\gamma_- = \gamma_{\pm}^{\frac{1}{2}}$	$a_- = 2m\gamma_{\pm}$
0.0001	0.0003	-0.0176	-0.0172	(1.11·10 ⁻⁵)							0.961	3.55·10 ⁻¹²	0.923	0.0000923	0.980	0.000196
0.001	0.003	-0.0560	-0.0515	1.11·10 ⁻⁴							0.888	2.80·10 ⁻⁹	0.789	0.000789	0.942	0.00188
0.01	0.03	(-0.176)	-0.1378	1.11·10 ⁻³	6.58·10 ⁻⁶						0.730	1.56·10 ⁻⁶	0.533	0.00533	0.854	0.01708
0.1	0.3	(-0.560)	-0.298	0.0111	6.58·10 ⁻⁴	-1.66·10 ⁻⁵					0.516	5.49·10 ⁻⁴	0.266	0.0266	0.718	0.1436
1	3	(-1.76)	-0.467	0.111	6.58·10 ⁻²	-1.66·10 ⁻²	0.00440	2.026·10 ⁻⁵	6.08·10 ⁻⁵	1.80·10 ⁻⁶	0.498	0.494	0.248(*)	0.248	0.706(*)	1.412

(*) Qui occorrerebbe usare l'equazione di Stokes/Robinson