



Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica:  $I_2$

Università degli studi di Salerno — Dipartimento di Chimica e Biologia A. Zambelli

# Errori & Laboratorio

Alessandro Landi

10 aprile 2024



# Grandezze fisiche

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

In generale, si definisce “Grandezza fisica” un qualcosa che si può misurare, dove per Misura di una grandezza fisica si intende associare un numero che rappresenta il suo valore nelle unità di misura scelte. Esistono due tipi di misure:

- **Misure Dirette**, dove la grandezza fisica viene confrontata con una della medesima specie che serve da campione e che rappresenta l'unità di misura
- **Misure Indirette**, dove la grandezza fisica viene ricavata mediante una relazione che la lega a grandezze fisiche diverse che vengono misurate direttamente



# Sistema di misura

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

**GRANDEZZE FONDAMENTALI:** Proprietà fisiche misurabili per misurazione diretta e attraverso le quali è possibile definire altre grandezze dette grandezze derivate. **SISTEMA DI MISURA:** È l'insieme delle unità di misura delle grandezze fondamentali. Si dice **ASSOLUTO** se i campioni scelti come unità di misura delle grandezze fondamentali si mantengono costanti in ogni luogo e nel tempo

## Unità fondamentali di misura del Sistema Internazionale

Grandezze fondamentali	Simbolo	Unità di misura	Simbolo
Lunghezza	l	metro	m
Massa	m	Kg-massa	Kg
Intervallo di tempo	t	secondo	s
Temperatura assoluta	T	grado Kelvin	K
Intensità luminosa	I	candela	cd
Intensità della corrente elettrica	i	ampère	A
Quantità di sostanza	-	mole	mol



# L'una o l'altra per me pari sono - errori

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Da queste si ricavano una serie di grandezze derivate. In particolare, le possibili relazioni che si utilizzano per dedurre il valore di una grandezza fisica a partire da grandezze di specie diversa possono essere:

- 1 **relazioni di definizione**, in cui noi introduciamo per comodità una nuova grandezza che è collegata alle precedenti con una relazione introdotta ad hoc
- 2 **leggi fisiche**, in cui la nuova grandezza è collegata alle precedenti da una relazione che è stata ricavata con il metodo sperimentale

Sia che una misura venga effettuata per via diretta che per via indiretta, è fondamentale associarla ad un errore, che indica quale è l'incertezza su questa misura.



# Cause d'errore

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ad esempio, si definisce **errore assoluto** o incertezza la differenza in valore assoluto tra il valore  $x$  misurato sperimentalmente con uno strumento di misura ( $x$ , o stima della grandezza da misurare) ed il valore vero  $x_0$  della grandezza misurata, ossia

$$\Delta x = |x - x_0| \quad (1)$$

Ci sono due possibili cause per questo errore:

- ❶ Errori sistematici: dipendono dagli strumenti e dalle tecniche di misura usati (es.: termometro che misura l'acqua bollente a 102 gradi centigradi). Questi errori vengono commessi sistematicamente tutti nello stesso verso, ossia danno luogo a misure errate tutte per eccesso o tutte per difetto.
- ❷ Errori casuali: dovuti ad un gran numero di variazioni sconosciute ed incontrollabili delle condizioni sperimentali (valutazione dello sperimentatore, fluttuazioni delle condizioni di lavoro, ...). Questi errori non vengono commessi sempre nello stesso verso, ma per fortuna sono distribuiti secondo una legge semplice che rende possibile analizzarli



# Sistema di misura

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

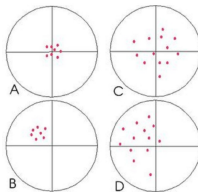
Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

In generale, noi vorremmo valori precisi ed accurati, dove

- **ACCURATEZZA** Indica la prossimità al valore vero. Un errore assoluto piccolo è indice di accuratezza.
- **PRECISIONE** È la riproducibilità della misura o di un risultato. Uno scarto dalla media piccolo è indice di precisione



A e C rappresentano due serie di dati accurate, la serie B è precisa ma non accurata, mentre in D i dati sono inaccurati ed imprecisi.

**Una misura si dice “accurata” se contiene piccoli errori sistematici, e si dice “precisa” se contiene piccoli errori casuali**



# Cifre significative

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

In generale, una misura va sempre riportata accompagnata dal suo errore,

$$x \pm \Delta x \quad (2)$$

Dove va sempre ricordata la regola legata alle **Cifre significative**, ossia il numero minimo di cifre richiesto per scrivere un dato valore senza comprometterne la precisione.

**Regola per valutare gli errori: Gli errori sperimentali vanno arrotondati ad una sola cifra significativa.**

**Regola per le misure: L'ultima cifra significativa di qualunque misura deve essere dello stesso ordine di grandezza del suo errore (stessa posizione decimale)**

Ad esempio, se abbiamo  $x = 7.67843... \text{ cm}$  e  $\Delta x = 0.43467123467... \text{ cm}$ , allora dobbiamo riportare

$$x = (7.7 \pm 0.4) \text{ cm} \quad (3)$$



# Valor medio e deviazione standard

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ciò detto, solitamente per  $x$  si riporta il valore medio  $\bar{x}$ , che è la stima migliore o il valore più attendibile della misura di una grandezza, ottenibile effettuando più misurazioni eventualmente anche con diverse tecniche.

In questo caso

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad \Delta x \equiv \sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N}} \quad (4)$$

dove  $N$  è il numero di misure effettuate e  $\sigma$  è definita deviazione standard.





# Continuando

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

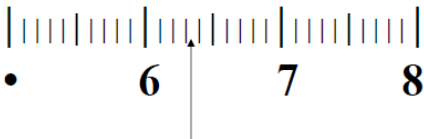
Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica:  $I_2$

Se invece si effettua una sola misura, o se ripetendo la misura si ottiene sempre lo stesso risultato, la stima migliore dell'errore è legata alla sensibilità dello strumento stesso: l'**errore di sensibilità** o tolleranza è  $\frac{1}{2}$  della suddivisione della scala



In questo caso abbiamo che  $6.3 < m < 6.4$  Kg (**NOTA: l'unità di misura va sempre riportata!**), quindi il risultato della misurazione andrà riportato come:

$$m = 6.35 \pm 0.05 \text{ Kg} \quad (5)$$



# Grandezze derivate e derivate delle grandezze

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ma che succede per le grandezze derivate? In questo caso dobbiamo effettuare una propagazione dell'errore massimo, ossia propagare l'errore di tutte le grandezze che concorrono a determinare la grandezza derivata. Ad esempio per la densità  $\rho = m/V$ , l'errore sulla densità si otterrà combinando adeguatamente gli errori di massa e volume. In particolare, diciamo che  $f$  sia una grandezza derivata, funzione di  $N$  grandezze  $x_i$ , ossia  $f = f(x_1, x_2, \dots, x_N)$ . In questo caso abbiamo che l'errore su  $f$  sarà dato da:

$$\Delta f = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (6)$$

Ad esempio, se  $f = x \cdot y$ , abbiamo

$$\Delta f = \frac{\partial f}{\partial x} \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \Delta y = y \Delta x + x \Delta y \quad (7)$$



# Probabilità d'errore

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Siano  $x$  e  $y$  due grandezze legate tra loro dal modello  $y = f(x)$ , ad esempio  $y = 2x$  oppure  $y = 3x^3 + 5$  etc.

Si assume che

- $x$  non sia affetta da errore (o meglio che gli errori siano trascurabili)
- gli errori sulla grandezza  $y$  siano casuali, ovvero obbediscano alle legge di distribuzione normale o gaussiana, ossia

$$P(y_i) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(y_i - y)^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (8)$$

La probabilità totale che si verifichino eventi tra loro indipendenti è data dal prodotto delle probabilità dei singoli eventi

$$P_{TOT} = \prod_{i=1}^N P_i = \frac{1}{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N (\sqrt{2\pi})^N} \exp \left[ -\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - y)^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (9)$$



# Valore atteso

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ma se assumiamo che le deviazioni standard  $\sigma$  sulle  $y$  siano tutte uguali, allora  $\sigma_i$  esce dalla sommatoria all'esponenziale

$$P_{TOT} = \prod_{i=1}^N P_i = \frac{1}{\sigma^N (\sqrt{2\pi})^N} \exp \left[ -\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (10)$$

Infine, cosa è  $y$ ? E' il valore atteso, ossia quello che ci aspettiamo dal modello  $y^m = f(x)$  dove con  $m$  indichiamo appunto il modello. Usando questa notazione

$$P_{TOT} = \prod_{i=1}^N P_i = \frac{1}{\sigma^N (\sqrt{2\pi})^N} \exp \left[ -\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y^m)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (11)$$



# Principio di massima verosimiglianza

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Applichiamo ora il **Principio della massima verosimiglianza**: gli eventi che si verificano sono quelli che hanno la massima probabilità di avvenire. Rendere massima la probabilità totale significa trovare il minimo della funzione che è l'argomento dell'esponenziale, ovvero trovare per quali valori la somma dei quadrati degli scarti è minima. In altre parole

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y^m)^2}{2\sigma^2} \rightarrow \text{minimo} \quad (12)$$



# Principio di massima verosimiglianza

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Applichiamo ora il **Principio della massima verosimiglianza**: gli eventi che si verificano sono quelli che hanno la massima probabilità di avvenire. Rendere massima la probabilità totale significa trovare il minimo della funzione che è l'argomento dell'esponenziale, ovvero trovare per quali valori la somma dei quadrati degli scarti è minima. In altre parole

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y^m)^2}{2\sigma^2} \rightarrow \text{minimo} \quad (12)$$

**La cosa diventa complessa da trattare in formalismo non matriciale, mentre in questo ultimo caso è molto più semplice.**



# Formalismo matriciale

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Quindi riscriviamo

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y^m)^2}{2\sigma^2} = \sum_{i=1}^N (y_{i,r} - y_r^m)^2 = (\mathbf{y}_r - \mathbf{y}_r^m)^T (\mathbf{y}_r - \mathbf{y}_r^m) \quad (13)$$

Dove abbiamo semplicemente introdotto il valore  $y_r$  come  $y$  relativo, ossia  $y$  diviso la deviazione standard per eliminare la presenza della divisione, mentre nell'ultimo passaggio abbiamo sfruttato il formalismo matriciale per esprimere una somma di quadrati degli elementi di un vettore come un prodotto fra un vettore e la sua trasposta (definizione di prodotto interno fra vettori).

NOTA:  $\mathbf{y}_r$  è un vettore **colonna** di dimensione  $N \times 1$ , dove  $N$  è il numero di misure.



# Dipendenza lineare

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Quando la dipendenza dai parametri è lineare, come sempre nel nostro laboratorio, il caso diventa molto semplice da trattare, perché il modello  $y^m$  si può scrivere come:

$$y_i^m = \sum J_{ij} p_j \quad J_{ij} = \frac{\partial y_i^m}{\partial p_j} \quad (14)$$

dove  $J_{ij}$  è detto elemento della matrice jacobiana  
Ritornando alla notazione matriciale, abbiamo

$$\mathbf{y}_r^m = \mathbf{J}_r \mathbf{p} \quad (15)$$

dove ovviamente l'elemento  $J_{r,ij} = \frac{1}{\sigma_i} \frac{\partial y_i^m}{\partial p_j}$  e ricorda sempre che  $\mathbf{J}_r$  è una matrice  $N \times N_p$  mentre  $\mathbf{p}$  è un vettore di dimensioni  $N_p$  (come detto  $N$  è il numero di misure,  $N_p$  il numero di parametri).





# Ritorniamo a $\chi^2$

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

A questo punto, sostituendo la (15) nella (13), abbiamo

$$\begin{aligned}\chi^2 &= (\mathbf{y}_r - \mathbf{J}_r \mathbf{p})^T (\mathbf{y}_r - \mathbf{J}_r \mathbf{p}) \\ &= \mathbf{y}_r^T \mathbf{y}_r - 2\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r + \mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p}\end{aligned}\tag{16}$$

Dove si è tenuto conto del fatto che  $\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r = \mathbf{y}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p}$



# Ritorniamo a $\chi^2$

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

A questo punto, sostituendo la (15) nella (13), abbiamo

$$\begin{aligned}\chi^2 &= (\mathbf{y}_r - \mathbf{J}_r \mathbf{p})^T (\mathbf{y}_r - \mathbf{J}_r \mathbf{p}) \\ &= \mathbf{y}_r^T \mathbf{y}_r - 2\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r + \mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p}\end{aligned}\tag{16}$$

Dove si è tenuto conto del fatto che  $\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r = \mathbf{y}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p}$

A questo punto come detto dobbiamo minimizzare il  $\chi^2$  per il principio di massima verosimiglianza, il che equivale a dover risolvere  $N_p$  equazioni del tipo  $\partial\chi^2/\partial p_i = 0$ , una per ogni parametro del modello



# Un po' di matematica

Per derivare rispetto ai parametri, dobbiamo ricordare sempre che  $\chi^2$  è uno scalare e come tale la sua trasposta è identica a se stessa, quindi

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial (\mathbf{y}_r^T \mathbf{y}_r)}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial (2\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r)}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial (\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$$



# Un po' di matematica

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Per derivare rispetto ai parametri, dobbiamo ricordare sempre che  $\chi^2$  è uno scalare e come tale la sua trasposta è identica a se stessa, quindi

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} &= \frac{\partial (\mathbf{y}_r^T \mathbf{y}_r)}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial (2\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r)}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial (\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \\ &= 0 - 2\mathbf{y}_r^T \mathbf{J}_r + \frac{\partial (\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\end{aligned}\tag{17}$$



# Un po' di matematica

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Per derivare rispetto ai parametri, dobbiamo ricordare sempre che  $\chi^2$  è uno scalare e come tale la sua trasposta è identica a se stessa, quindi

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} &= \frac{\partial (\mathbf{y}_r^T \mathbf{y}_r)}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial (2\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r)}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial (\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} \\ &= 0 - 2\mathbf{y}_r^T \mathbf{J}_r + \frac{\partial (\mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}\end{aligned}\quad (17)$$

Ottenendo (ricordando che la derivata va posta = 0 per trovare il minimo)

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \mathbf{p}} = -\mathbf{y}_r^T \mathbf{J}_r + \mathbf{p}^T \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r = -\mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r + \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r \mathbf{p} = 0 \quad (18)$$

Da cui

$$\mathbf{p} = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r$$

(19)



# E gli errori?

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ora dobbiamo solo discutere come si trovino gli errori sui parametri. Si noti innanzitutto, che la relazione lineare tra parametri e osservazioni implica che gli errori casuali delle misure saranno trasferiti ai parametri stimati  $\mathbf{p}$ . Se fosse possibile ripetere più volte tutte le misure necessarie a definire i dati  $\mathbf{y}_r$ , si potrebbe calcolare la media

$$\langle \mathbf{p} \rangle = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle \mathbf{y}_r \rangle \quad (20)$$



# E gli errori?

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ora dobbiamo solo discutere come si trovino gli errori sui parametri. Si noti innanzitutto, che la relazione lineare tra parametri e osservazioni implica che gli errori casuali delle misure saranno trasferiti ai parametri stimati  $\mathbf{p}$ . Se fosse possibile ripetere più volte tutte le misure necessarie a definire i dati  $\mathbf{y}_r$ , si potrebbe calcolare la media

$$\langle \mathbf{p} \rangle = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle \mathbf{y}_r \rangle \quad (20)$$

La differenza fra i parametri e i parametri medi è ottenibile per sottrazione delle equazioni 19 e 20, ossia

$$\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r - (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle \mathbf{y}_r \rangle \quad (21)$$



# E gli errori?

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ora dobbiamo solo discutere come si trovino gli errori sui parametri. Si noti innanzitutto, che la relazione lineare tra parametri e osservazioni implica che gli errori casuali delle misure saranno trasferiti ai parametri stimati  $\mathbf{p}$ . Se fosse possibile ripetere più volte tutte le misure necessarie a definire i dati  $\mathbf{y}_r$ , si potrebbe calcolare la media

$$\langle \mathbf{p} \rangle = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle \mathbf{y}_r \rangle \quad (20)$$

La differenza fra i parametri e i parametri medi è ottenibile per sottrazione delle equazioni 19 e 20, ossia

$$\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \mathbf{y}_r - (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle \mathbf{y}_r \rangle \quad (21)$$

Che può essere riarrangiata come

$$\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle) \quad (22)$$





# Matrice di varianza-covarianza

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

$$\mathbf{V}_p = \langle (\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)(\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)^T \rangle \quad (23)$$

La quale si può semplificare come

$$\mathbf{V}_p = \langle (\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)(\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)^T \rangle$$



# Matrice di varianza-covarianza

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

$$\mathbf{V}_p = \langle (\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)(\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)^T \rangle \quad (23)$$

La quale si può semplificare come

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_p &= \langle (\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)(\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)^T \rangle \\ &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle [(\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T]^T \end{aligned}$$



# Matrice di varianza-covarianza

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

$$\mathbf{V}_p = \langle (\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)(\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)^T \rangle \quad (23)$$

La quale si può semplificare come

$$\begin{aligned} \mathbf{V}_p &= \langle (\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)(\mathbf{p} - \langle \mathbf{p} \rangle)^T \rangle \\ &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle [(\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T]^T \\ &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \end{aligned} \quad (24)$$

La matrice centrale, ossia  $\langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle$  è una matrice identità. Infatti, gli elementi diagonali sono del tipo

$$\sum_j \frac{(y_{r,i} - \langle y_{r,i} \rangle)^2}{N} \quad (25)$$



# Riassumendo

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ottenendo quindi

$$\mathbf{V}_p = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1}$$



# Riassumendo

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ottenendo quindi

$$\begin{aligned}\mathbf{V}_p &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \\ &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \mathbf{I} \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1}\end{aligned}$$



# Riassumendo

Errori &  
Laboratorio

Alessandro Landi

Teoria degli errori

Il metodo dei  
minimi quadrati

HCI/DCI

Spettroscopia  
vibronica: I<sub>2</sub>

Ottenendo quindi

$$\begin{aligned}\mathbf{V}_p &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \langle (\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)(\mathbf{y}_r - \langle \mathbf{y}_r \rangle)^T \rangle \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \\ &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \mathbf{I} \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \\ &= (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1} \\ &\Rightarrow \boxed{\mathbf{V}_p = (\mathbf{J}_r^T \mathbf{J}_r)^{-1}}\end{aligned}\tag{26}$$

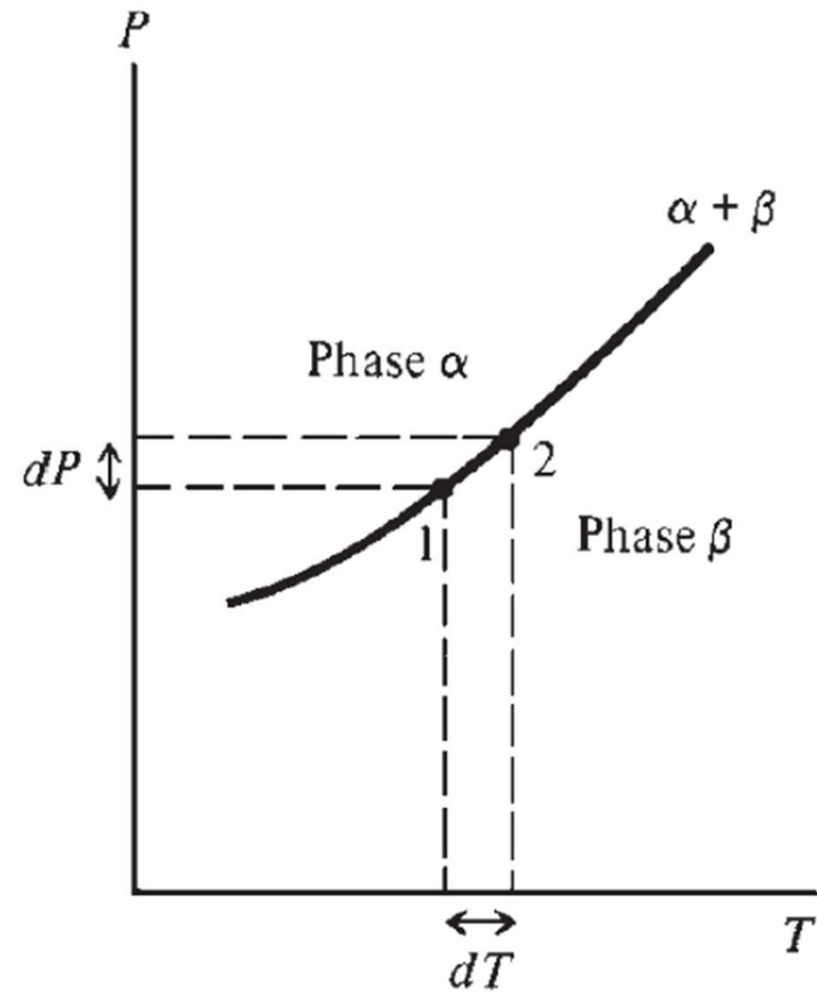
Ricordando la definizione di deviazione standard (radice quadrata della varianza) è evidente quindi che le radici degli elementi diagonali di  $\mathbf{V}_p$  permettono di valutare l'errore sui parametri!

# P-T

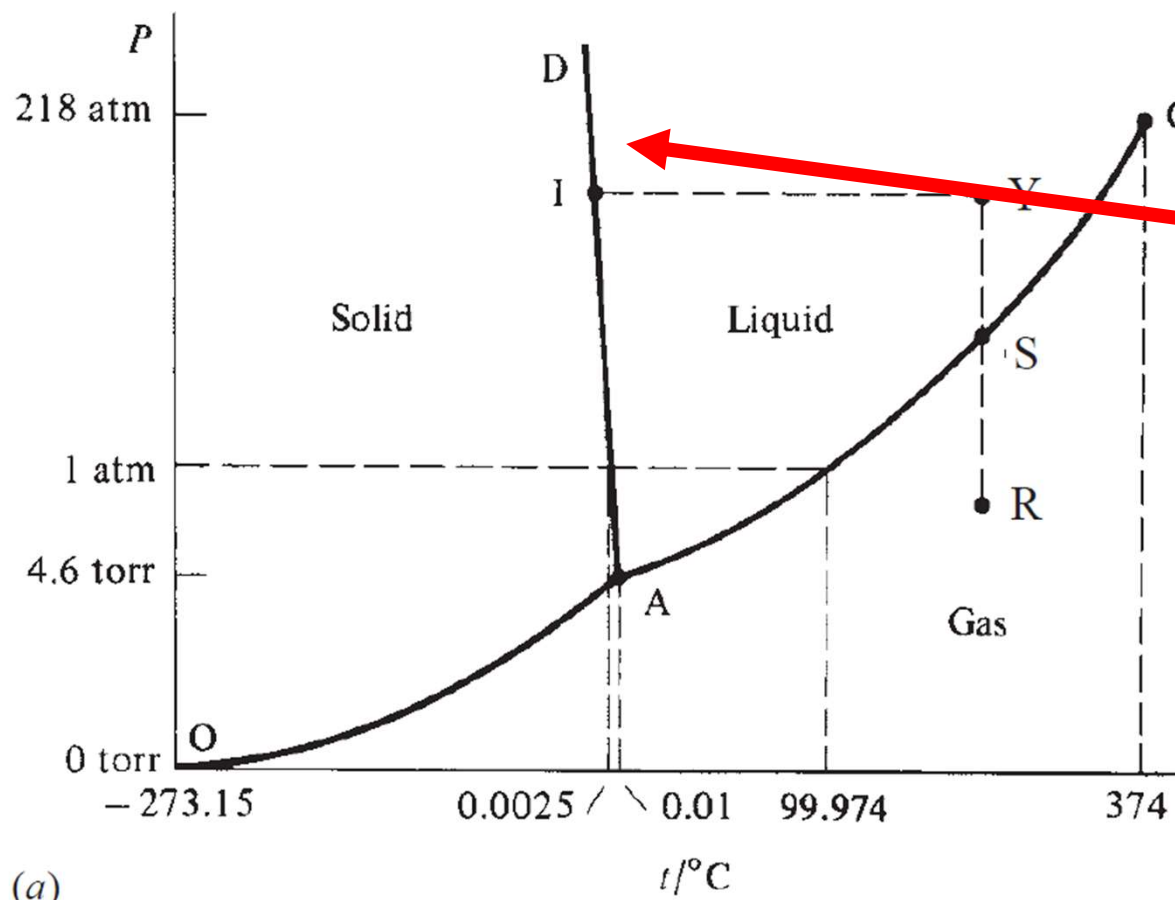
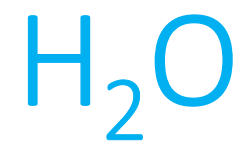
- Come funziona una pentola a pressione?
- Perché conviene avere una pentola a pressione in alta montagna?
- Cosa hanno in comune una pentola a pressione e uno sterilizzatore?

# P-T

- Come funziona una pentola a pressione?
- Perché conviene avere una pentola a pressione in alta montagna?
- Cosa hanno in comune una pentola a pressione e uno sterilizzatore?

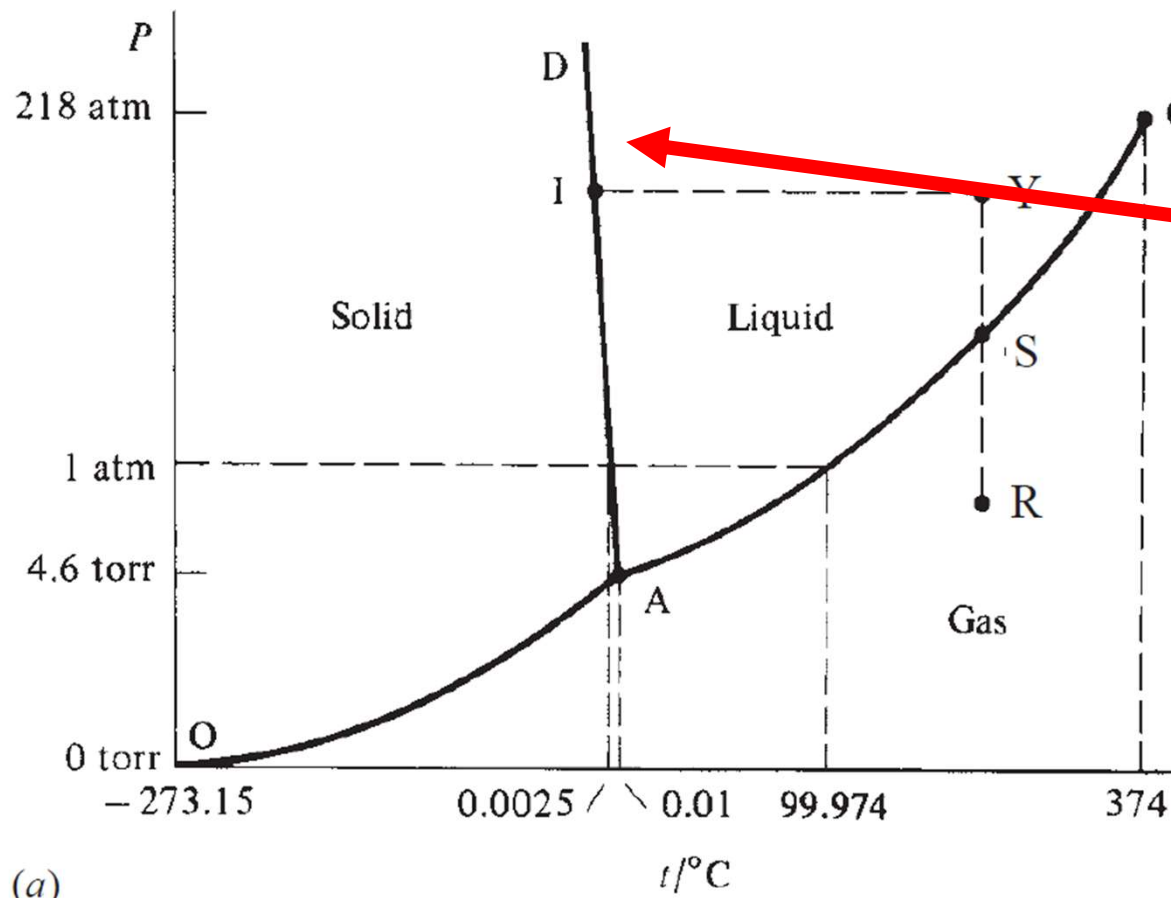






**Pendenza  
negativa!**

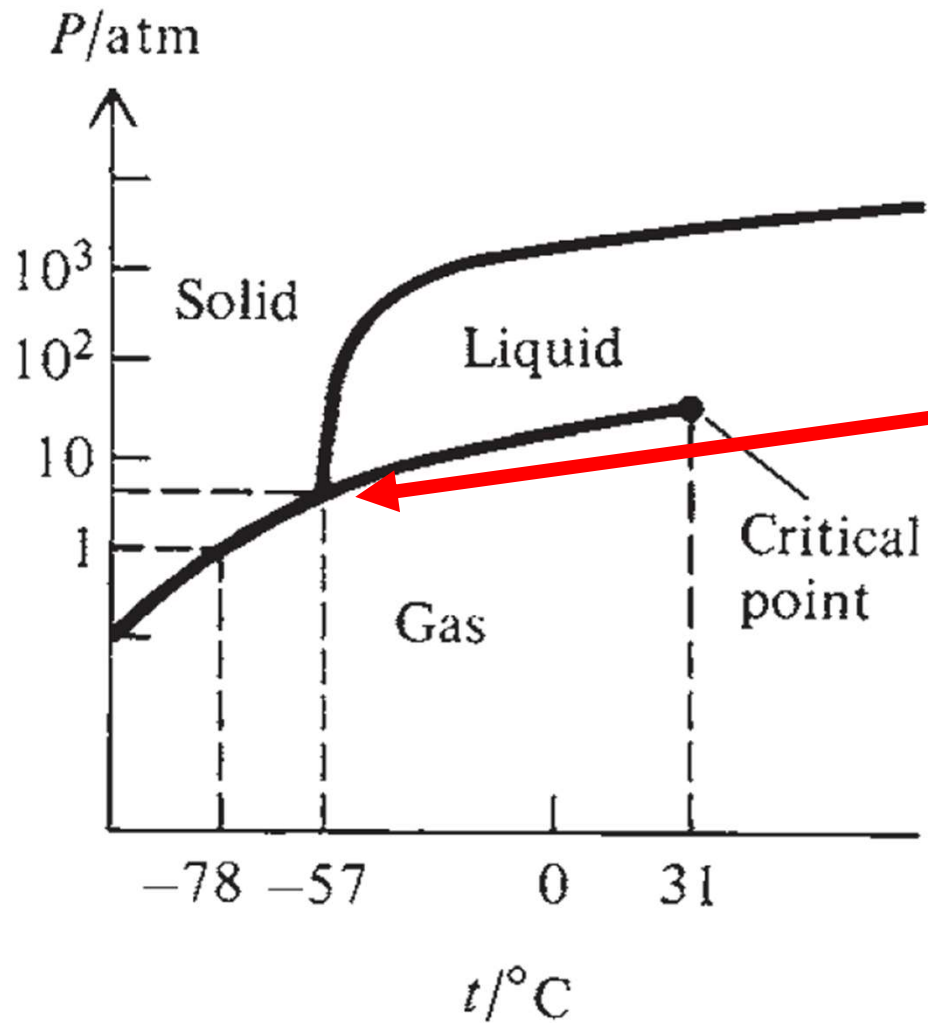
H<sub>2</sub>O



**Pendenza  
negativa!**

**Infatti, il  $\Delta V$ ...**

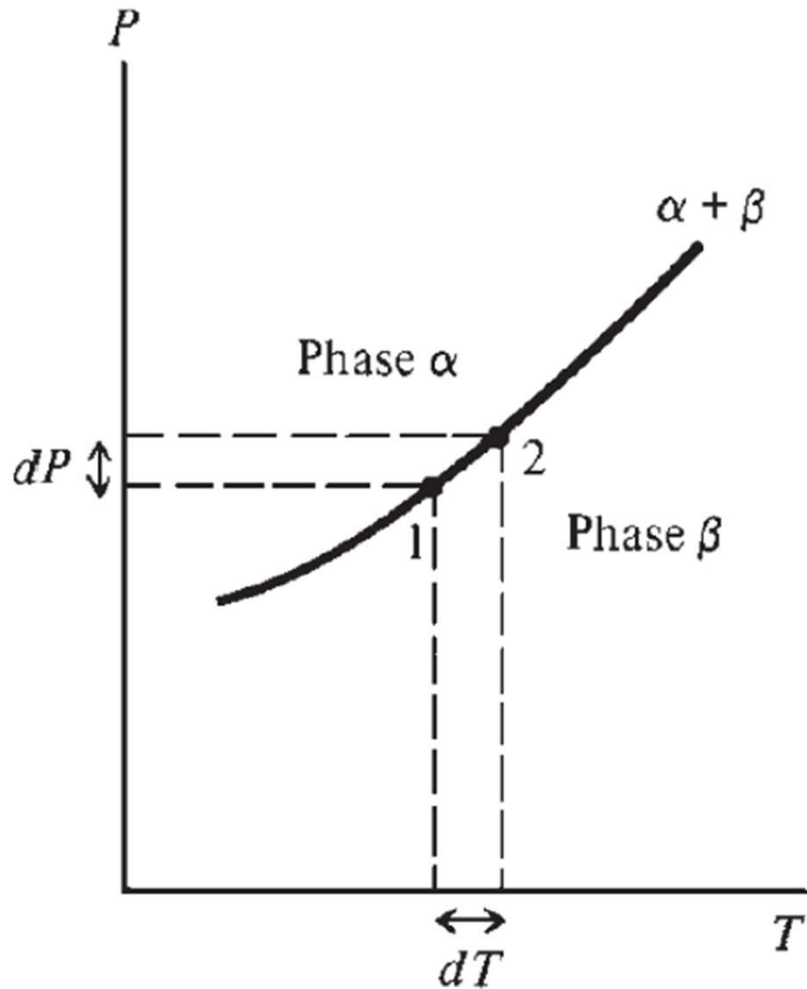
CO<sub>2</sub>



**Punto triplo a  
5.1 atm!**

**Sublima a P  
atmosferica!**

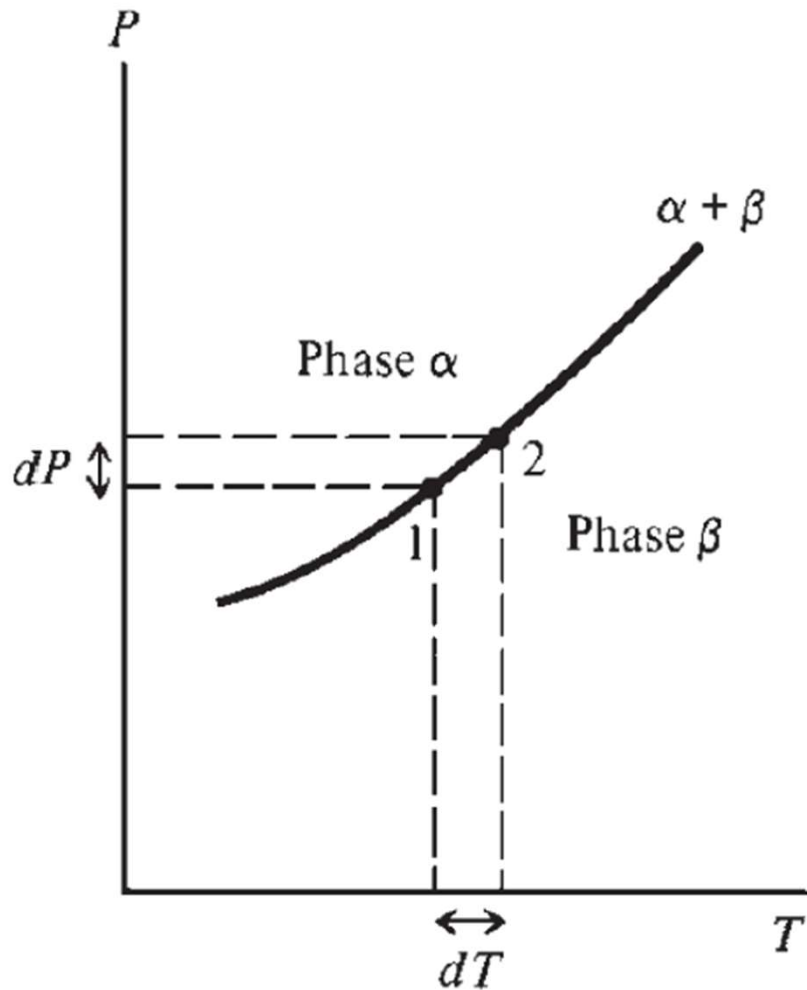
# Equazione di August



$$\ln P = -\frac{B}{T} + A \quad A, B = \text{costanti}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta_{ev} H_m}{R} \frac{1}{T} + \text{cost.}$$

# Trouton

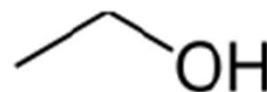


Trouton constatò che l'entropia di vaporizzazione al punto di ebollizione in condizioni normali (1 atm) di un gran numero di sostanze è pari a  $10,5 R = 87 \text{ J/K mol}$ .

Questa regola va in difetto per i liquidi di sostanze in grado di formare legami a idrogeno e per liquidi con punti di ebollizione normali al di sotto di 150 K e al di sopra di 1000 K.

# EtOH

**Etanolo**



**Formula molecolare**

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

**Massa Molare (g/mol)**

46,07

**Densità a 20°C (g/cm<sup>3</sup>)**

0,789

**Punto di ebollizione (°C)**

78,37

# Apparato di Tobey

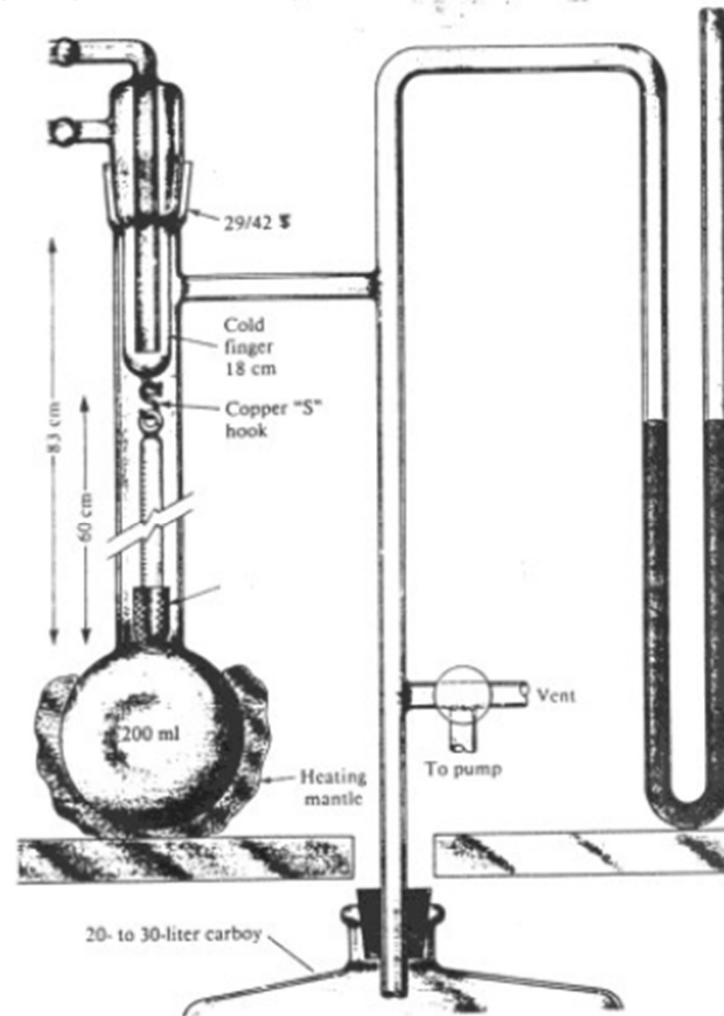


Figure 5-1 Vapor-pressure apparatus. (Adapted from Tobey, 1958.)

# Procedura

- Aprire il rubinetto dell'acqua e far riempire il dito freddo.
- Collegare la pompa da vuoto all'apparato fino a raggiungere una pressione interna minima. Scollegare la pompa e verificare che non ci siano perdite, controllando che la pressione rimanga costante nel tempo.
- Accendere la piastra riscaldante e regolarla in maniera tale che l'ebollizione del liquido non risulti eccessivamente violenta
- Controllare che il sistema abbia raggiunto l'equilibrio, annotare temperatura, pressione.
- Immettere aria nel sistema, facendo sì che la pressione aumenti di 30 mmHg, aspettare che si instauri l'equilibrio, annotare  $P$  e  $T$ .
- Proseguire le misure fino a raggiungere la pressione atmosferica, regolando il riscaldamento in maniera opportuna.
- Spegner la piastra.
- Aspettare 15 minuti e chiudere il rubinetto dell'acqua del refrigerante.

## Analisi Dati

- Riportare in grafico il logaritmo della pressione in funzione dell'inverso della temperatura con le relative barre di errore.
- Con il metodo dei minimi quadrati determinare il  $\Delta H$  dell'etanolo e l'errore associato.
- Ricavare il  $\Delta S$  dell'etanolo e l'errore associato. Verificare la regola di Trouton