Calcolo dell'incertezza su massa molare e concentrazione ioni idrogeno

Nei calcoli dell'esempio 4 (cap. 18, par. 7) non abbiamo tenuto conto dell'incertezza del valore della massa molare dello standard primario Na_2CO_3. Ciò risulta corretto quando le incertezze relative alle masse molari presentano valori trascurabili nei confronti delle incertezze delle altre grandezze coinvolte nella sequenza di calcolo.

Per il calcolo dell'incertezza sulla massa molare di una sostanza riportiamo di seguito alcuni esempi tratti dal testo "Chimica Analitica quantitativa", di Daniel C. Harris, Edizioni Zanichelli (seconda edizione italiana, cap. 3, par. 5), al quale rimandiamo per chi volesse approfondire il tema della propagazione dell'incertezza.

Incertezza sulla massa molare di O_2

Dalla tavola periodica si ricava che la massa atomica dell'ossigeno è 15,9994 ±0,0003 g · mol^{-1}; quindi la massa molare di O_2 risulta dal calcolo: 15,9994 + 15,9994 = 31,9988.

Poiché la varianza di una somma algebrica è pari alla somma delle varianze degli addendi, si potrebbe decidere di calcolare l'incertezza nel seguente modo:

$$\sqrt{(\pm 0{,}0003)^2 + (\pm 0{,}0003)^2} = \pm 0{,}0004.$$

Tuttavia, questa modalità di calcolo è corretta quando gli errori in ciascun termine sono casuali: uno potrebbe essere positivo e l'altro negativo. Nel caso che stiamo considerando, invece, bisogna fare altre considerazioni. L'incertezza ±0,0003 significa che la massa atomica dell'ossigeno si trova nell'intervallo tra 15,9991 e 15,9997. Se la massa fosse 15,9997, allora la massa molare di O_2 sarebbe 2 · 15,9997 = 31,9994; invece il valore sarebbe 31,9982 se la massa atomica dell'ossigeno fosse 15,9991.

La massa molare di O_2 si trova quindi nell'intervallo 31,9988 ± 0,0006 e l'incertezza si ottiene dal calcolo:

$$2 \cdot (\pm 0{,}0003).$$

Possiamo allora concludere che l'incertezza sulla massa di n atomi dello stesso elemento è data da:

n · (incertezza sulla massa atomica dell'elemento).

Incertezza sulla massa molare di C_2H_4

Supponiamo ora di dover calcolare la massa di C_2H_4.
Per i 2 atomi di C: 2 · (12,0107 ± 0,0008) = 24,0214 ± 0,0016
Per i 4 atomi di H: 4 · (1,00794 ± 0,00007) = 4,03176 ± 0,00028

Per calcolare l'incertezza sulla somma delle masse di 2C + 4C, poiché le incertezze sulle masse di C e H sono indipendenti l'una dall'altra, una potrebbe risultare positiva e l'altra negativa, quindi il calcolo è:

$$\sqrt{(\pm 0{,}0016)^2 + (\pm 0{,}00028)^2} = \pm 0{,}0016$$

La massa molare di C_2H_4 risulta infine: 28,053 ± 0,002

Esercizio

Calcolare la massa molare di NH_3 e la sua incertezza (massa atomica di N: 14,00674 ± 0,00007, massa atomica di H: 1,00794 ± 0,00007).

Risultato: massa molare di NH_3 = 17,0306 ± 0,0002

Per un approfondimento su altre regole di calcolo dell'incertezza, di seguito riportiamo una tabella indicata sempre nel testo sopra citato:

Funzione	Incertezza	Funzione	Incertezza
$y = x_1 + x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = x^a$	$\%e_y = a\%e_x$
$y = x_1 - x_2$	$e_y = \sqrt{e_{x_1}^2 + e_{x_2}^2}$	$y = \log x$	$e_y = \frac{1}{\ln 10}\frac{e_x}{x} \approx 0{,}43429\frac{e_x}{x}$
$y = x_1 \cdot x_2$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = \ln x$	$e_y = \frac{e_x}{x}$
$y = \frac{x_1}{x_2}$	$\%e_y = \sqrt{\%e_{x_1}^2 + \%e_{x_2}^2}$	$y = 10^x$	$\frac{e_y}{y} = (\ln 10)\, e_x \approx 2{,}3026\, e_x$
		$y = e^x$	$\frac{e_y}{y} = e_x$

NOTA: x rappresenta una variabile ed a una costante che non presenta incertezza. e_x/x è l'errore relativo su x e $\%e_x$ corrisponde a $100 \times e_x/x$.

Un esempio di utilizzo della tabella

Dato un pH = 5,21 (± 0,03), calcolare la concentrazione molare di H^+ e la sua incertezza.

La concentrazione di H^+ si ricava dalla relazione:

$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,21} = 6,17 \cdot 10^{-6}$

Per il calcolo dell'incertezza, ci si deve riferire alla funzione $y = 10^x$, riportata in tabella (le incertezze sono indicate con la lettera *e*), con $y = [H^+]$ e x = 5,21 ± 0,03.

L'incertezza relativa riferita ad $[H^+]$, che in tabella è indicata con e_y/y, è data da:

$2{,}3026\ e_x = 2{,}3026 \cdot 0{,}03 = 0{,}0691$

Volendo ricavare l'incertezza assoluta di $[H^+]$, si esegue il calcolo:
$0{,}0691 \cdot 6{,}17 \cdot 10^{-6} = 4{,}26 \cdot 10^{-7}$.

Il risultato dei nostri calcoli è quindi:
$[H^+] = 6{,}17\ (\pm 0{,}426) \cdot 10^{-6} = 6{,}2\ (\pm 0{,}4) \cdot 10^{-6}$ M.