DESCRIZIONE DEL SISTEMA

Il sistema chimico può essere chiuso (in grado di scambiare energia ma NON materia con l'esterno) o aperto (in grado di scambiare sia energia che materia co l'esterno), e viene descritto dalle variabili di stato:

Caratteristiche di sistema

V: volume

m: massa

T: temperatura

P: pressione

numero e stato fisico delle fasi che costituiscono il sistema

numero e qualità dei componenti

n_j: quantità della generica specie chimica o del generico componente.

C_j: concentrazione del generico componente j

Caratteristiche di fase

V_i: volume della fase i-esima

m_i: massa della fase i-esima

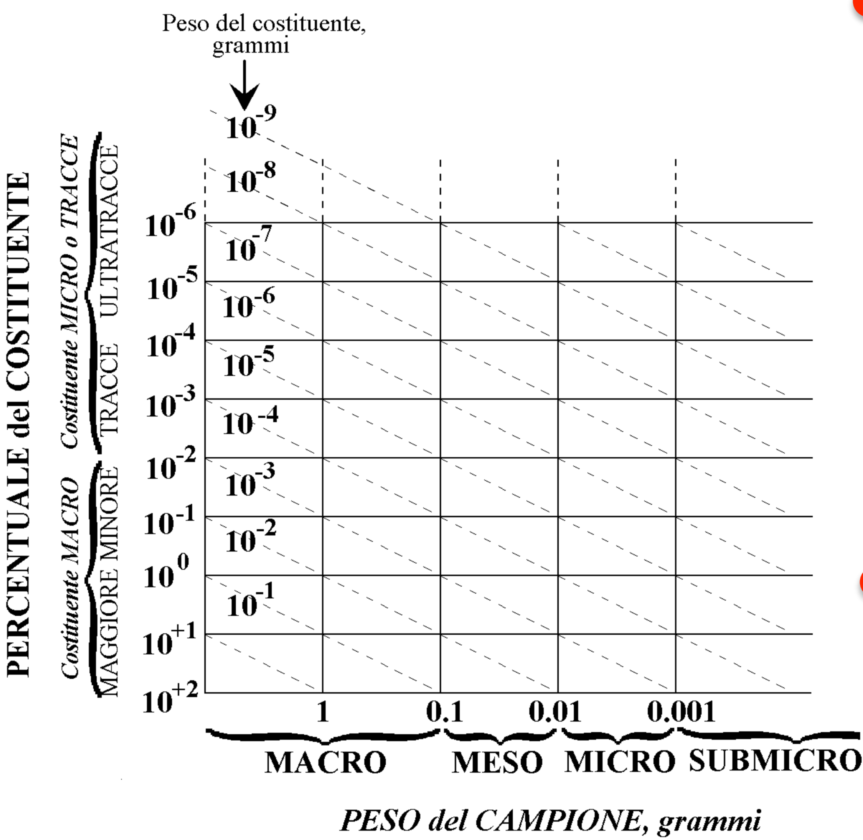
nji: quantità del componente j nella fase i

Cji: concentrazione del componente j nella fase i.

SCALE DEL PROCEDIMENTO ANALITICO

a. MASSA del CAMPIONE usato per la singola analisi

b. CONCENTRAZIONE dell’analita da determinare.



- La massa del campione include campioni con peso > 100 mg (macro), 10 - 100 mg (cmeso o semimicro), 1 - 10 mg (micro), < 1 mg (submicro).

  Come massa del campione si intende quella prima della sua eventuale dissoluzione in un solvente (mezzo disperdente)

- La scala delle concentrazioni comprende componenti maggiori, (1 - 100%), minori (0.01 e 1%), tracce (< 100 ppm - parti per milione), ultratracce (< 1 ppm)

SCALE DEL PROCEDIMENTO ANALITICO

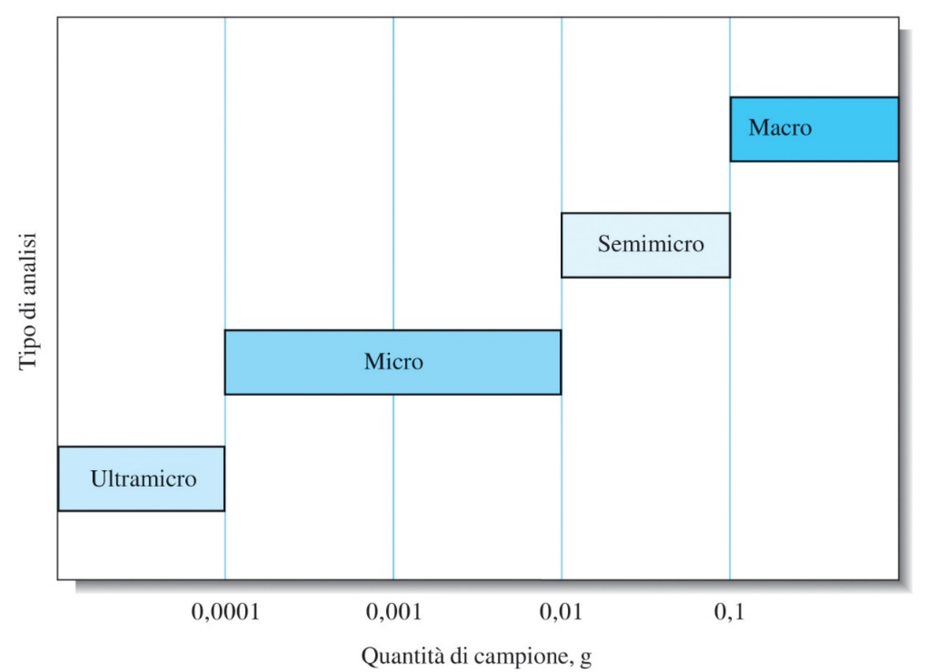
Un’analisi è definita da entrambe le scale, e ad es. possiamo parlare di analisi meso-minore (analisi dei componenti minori effettuata su di un campione di massa meso), ecc.

Non tutte le combinazioni hanno significato reale: non ha senso ad oggi parlare di analisi subtracce-submicro, con quantità di sostanza inferiori al picogrammo (a causa difficoltà della bassa concentrazione + campione estremamente piccolo).

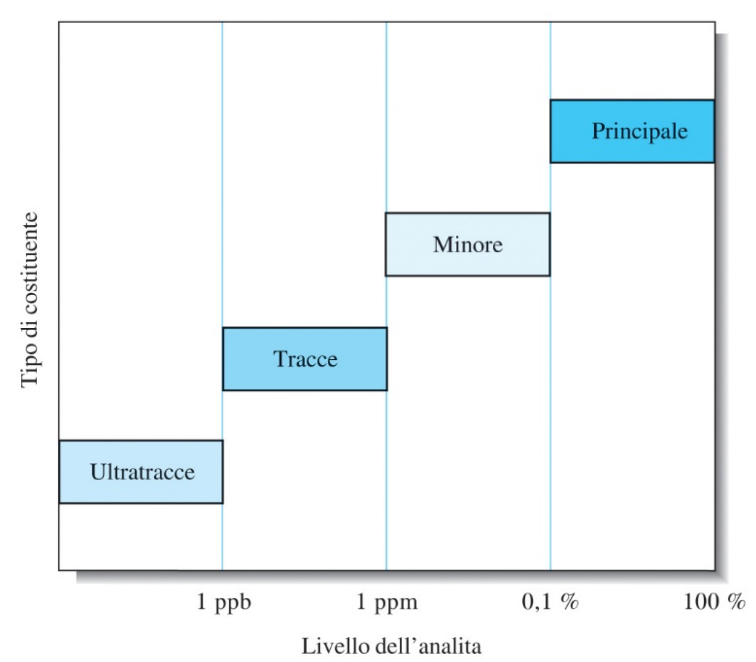
Le analisi micro sono generalmente effettuate per la determinazione di componenti maggiori, mentre le analisi di tracce vengono di solito effettuate su campioni macro o meso.

SCALE DEL PROCEDIMENTO ANALITICO

Quantità di campione



Concentrazione analita



INDAGINE PRELIMINARE

Una metodologia analitica parte da un **campione** e converte la specie chimica da determinare in una forma, o la porta in una situazione, tale che sia possibile misurare una **quantità fisica correlata in modo univoco con la quantità chimica da determinare**.

- In alcuni casi serve procedere a **reazioni chimiche**:
  a. durante i trattamenti di separazione in cui la specie chimica è separata da altre che interferiscono nella misura della quantità fisica
  (es. separazione per precipitazione o per elettrodeposizione)
  b. durante la determinazione vera e propria, quando la grandezza fisica misurabile è originata da una reazione chimica che coinvolge la specie da determinare (es. metodi voltammetrici, metodi titrimetrici)

- In altri casi si può arrivare alla determinazione senza reazioni chimiche, con **metodi di separazione che agiscono solo fisicamente** sulla specie da determinare (es. distillazione, separazione per diffusione), e **tecniche di determinazione non associate a reazioni chimiche** (es. spettrofotometria).

INDAGINE PRELIMINARE

Le quantità fisiche che possono essere correlate alla concentrazione di una specie chimica sono numerose. La scelta della proprietà fisica da determinare condizione la scelta del metodo analitico e le tecniche di separazione che possono precedere la fase di determinazione.

Criteri di scelta di un metodo analitico:

- natura del campione (stato fisico, quantità disponibile, concentrazione dell'analita, presenza di interferenti e loro concentrazione)
- accuratezza, precisione e sensibilità richieste nella determinazione
- tempo disponibile per la intera procedura analitica
- numero dei campioni da analizzare
- posto di analisi (p.e. laboratorio fisso o laboratorio mobile)
- apparecchiature disponibili
- stato di addestramento del personale
- norme vincolanti.

Accuratezza e precisione di una tecnica ne definiscono l'**ATTENDIBILITÀ**.

Le disponibilità di apparecchiature e di personale addestrato definiscono la **CONVENIENZA** della tecnica, insieme al costo del materiale utilizzato per l'analisi, ai costi di manutenzione delle apparecchiature e a quello legato al tempo del personale impiegato.

La **VELOCITÀ** di esecuzione determina il tempo necessario

La **SENSIBILITÀ** di una tecnica è legata alla sua precisione, attraverso il limite di rilevabilità (detection limit): parametro critico per analisi dei componenti minori o di tracce.

La **SELETTIVITÀ** di una tecnica è la possibilità di determinare una specie chimica in presenza di altre sostanze (in particolare quelle con cui la specie da determinare si trova usualmente associata). Una tecnica è <u>SPECIFICA</u> quando la sua <u>selettività è assoluta</u> (cioè quando essa risponde ad una sola specie chimica).

Proprietà fisiche utili nell'esame preliminare di un campione

- ✓Proprietà ottiche (trasparenza, colore, lucentezza, indice di rifrazione, riflessione)
- ✓Proprietà meccaniche (omogeneità, stratificazione, durezza, granulometria, densità, resistenza alla trazione, resilienza)
- ✓Proprietà cristallografiche (forma cristallina, frattura)
- ✓Proprietà elettriche (resistenza elettrica, costante dielettrica, proprietà magnetiche)
- ✓Proprietà termiche (conducibilità termica)
- ✓Proprietà chimico-fisiche (punto e intervallo di fusione, punto di ebollizione, delta crioscopico, viscosità, tensione superficiale e di vapore, solubilità in vari solventi)
- ✓Proprietà osservate in seguito a reazioni chimiche (comportamento al riscaldamento a secco, con acidi non ossidanti (in soluzione acquosa, a caldo, a freddo), con acidi ossidanti, con base forte, con ossidanti non acidi, con riducenti, in flussi salini, acidità propria, acidità in soluzione
- ✓Proprietà organolettiche (colore - soggettivo, a differenza del colore come proprietà fisica, odore, sapore, acidità, …)

ERRORI NELL'ANALISI QUANTITATIVA

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, test dei bianchi, ripetizioni...
D'altronde, non ci si può neppure permettere di sprecare tempo ed energie

E' quindi 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

Rapporto tra la somma delle misure e il loro numero

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

MEDIA GEOMETRICA

Radice ennesima del prodotto dei valori

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

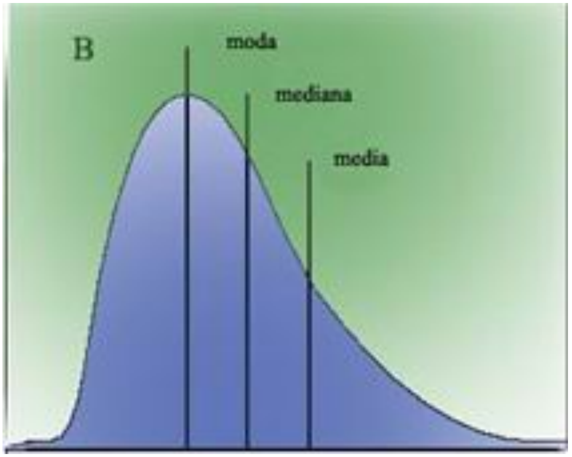
ERRORI NELL'ANALISI QUANTITATIVA

MEDIANA

Data una distribuzione di dati o di un carattere qualitativo ORDINABILE, il valore mediano (mediana) di un set di dati è il valore (o la modalità nel caso di variabili qualitative) assunto dalle unità statistiche che si trovano "nel mezzo" della distribuzione. E' quindi un indice di "**posizione**".

Ordinando in senso crescente le osservazioni che compongono il set, la mediana corrisponde al valore di mezzo (numero pari di osservazioni dispari) o alla media delle due osservazioni centrali (numero di osservazioni pari).

Nel caso di una distribuzione gaussiana normale la mediana è uguale alla media, ma spesso non è così, soprattutto se il numero delle osservazioni è piccolo.



E' meno "sensibile" della media nei confronti di un singolo componente anomalo (outlier).

ERRORI NELL'ANALISI QUANTITATIVA

PRECISIONE

La PRECISIONE indica quanto differiscono fra loro diverse misure dello stesso dato analitico eseguite con procedura identica.

E' usata spesso come sinonimo di RIPRODUCIBILITA' o RIPETIBILITA' ma in realtà i termini hanno connotazioni diverse:

RIPETIBILITÀ: precisione di misure svolte nello stesso laboratorio, dallo stesso operatore, con gli stessi apparecchi e in un tempo limitato.

RIPRODUCIBILITÀ: precisione di misure svolte con lo stesso metodo analitico, ma da operatori, in laboratori e in tempi diversi.

PRECISIONE

L'espressione matematica della precisione è codificata in diversi modi seguendo le regole della trattazione statistica dei dati sperimentali.

Il modo più consueto di rendere questo concetto è in forma di "***standard deviation***" dell'insieme delle misurazioni effettuate (si assume come il parametro più rappresentativo degli errori accidentali e una distribuzione gaussiana dei valori misurati).

La precisione assume significatività tanto maggiore quante più misurazioni si eseguono, anche se nella pratica di certe metodiche analitiche non è sempre possibile o conveniente effettuare molte ripetizioni della misura.

PRECISIONE

Date n misure A_1, A_2, …A_n, si calcola la media A_m delle misure $\mathbf{A_m = \frac{1}{n}\sum_{n} A_i}$

e la deviazione standard ASSOLUTA s (SUL CAMPIONE, vedi dopo) è definita nel seguente modo:

$$s = \pm\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(A_i - A_m\right)^2}{n-1}}$$

La *standard deviation* relativa (*rsd*, in pratica il rapporto fra l'imprecisione e la grandezza misurata) è il dato di gran lunga più significativo per esprimere in modo sintetico la precisione delle misure e per comparare diversi metodi analitici.

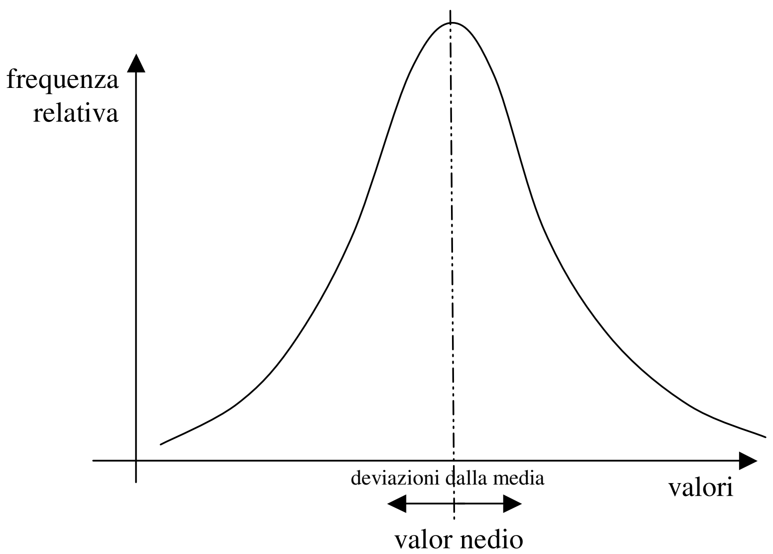
$$\mathbf{s_r = \pm\frac{1}{A_m}\cdot\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(A_i - A_m\right)^2}{n-1}}}$$

PRECISIONE ED ERRORI ACCIDENTALI
(o CASUALI o RANDOM)

Sono studiati dalla STATISTICA.

Dovuti a cause molteplici non controllate, inevitabili, in genere di piccola entità, di segno sia positivo sia negativo.

A causa di questo tipo di errori, la distribuzione dei dati segue una curva "**gaussiana**" a campana:



Funzione che descrive la gaussiana
(n infinito di misure)

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

curva con asse verticale di simmetria

campana più larga al crescere di σ

PRECISIONE ED ERRORI ACCIDENTALI (o CASUALI o RANDOM)

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. Il campione statistico è formato da N campioni analitici (determinazione ripetuta N volte).

MEDIA SU UN CAMPIONE

MEDIA SULLA POPOLAZIONE

N piccolo

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

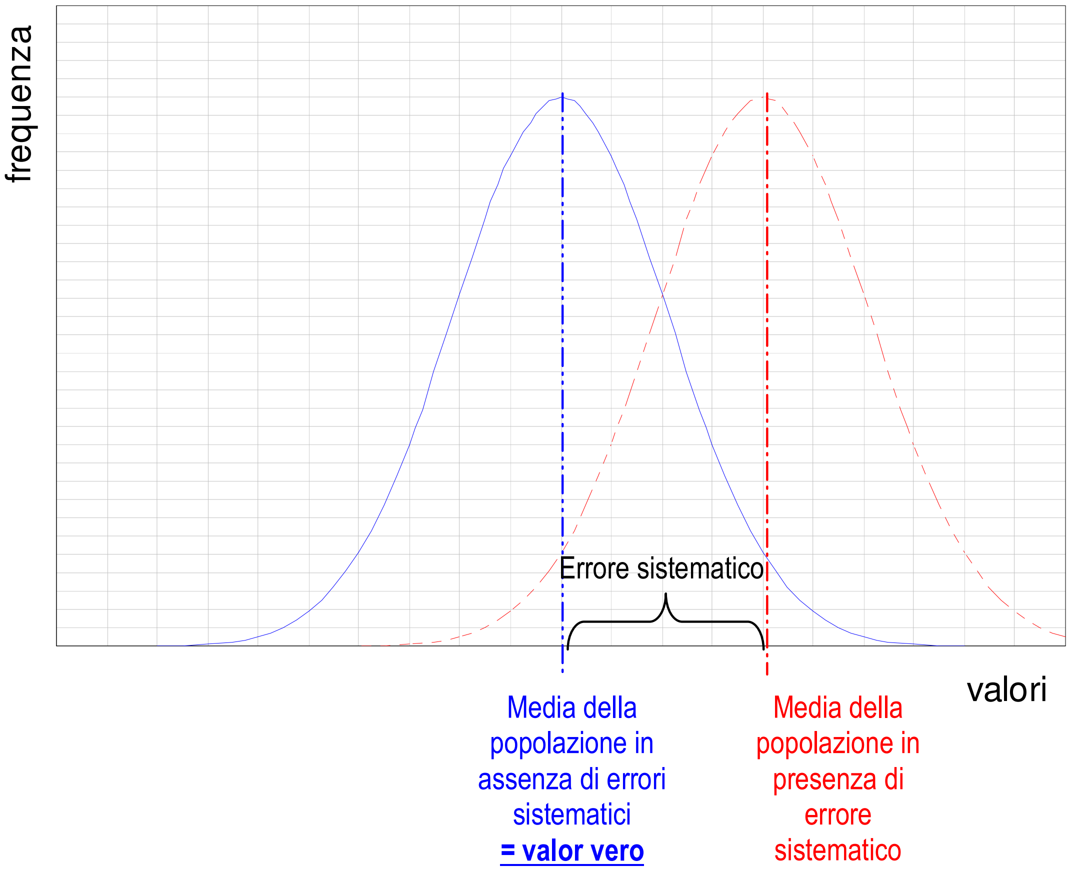
x_i → i-esima osservazione

N → numero delle osservazioni

$N \rightarrow \infty$

PRECISIONE ED ERRORI ACCIDENTALI

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.

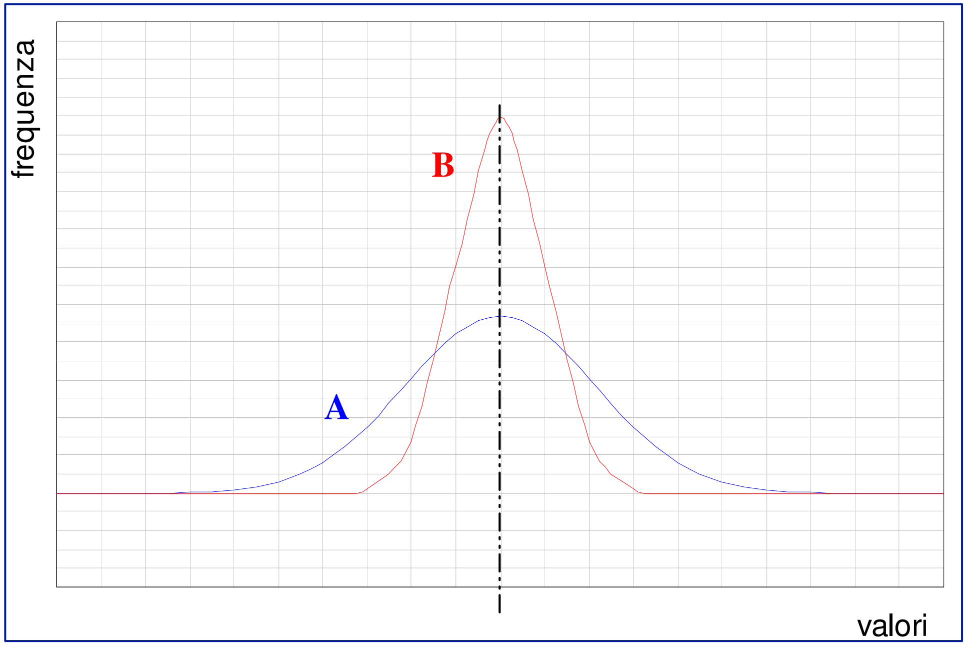


In assenza di errori sistematici, la <u>media sulla popolazione è anche il valor vero</u> per la quantità misurata.

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

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.



Un grafico di questo tipo si ottiene ad es. 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"; nel caso A i dati sono più dispersi rispetto al caso B (minore precisione). Questa differenza si esprime col parametro σ (standard deviation, root mean square deviation)

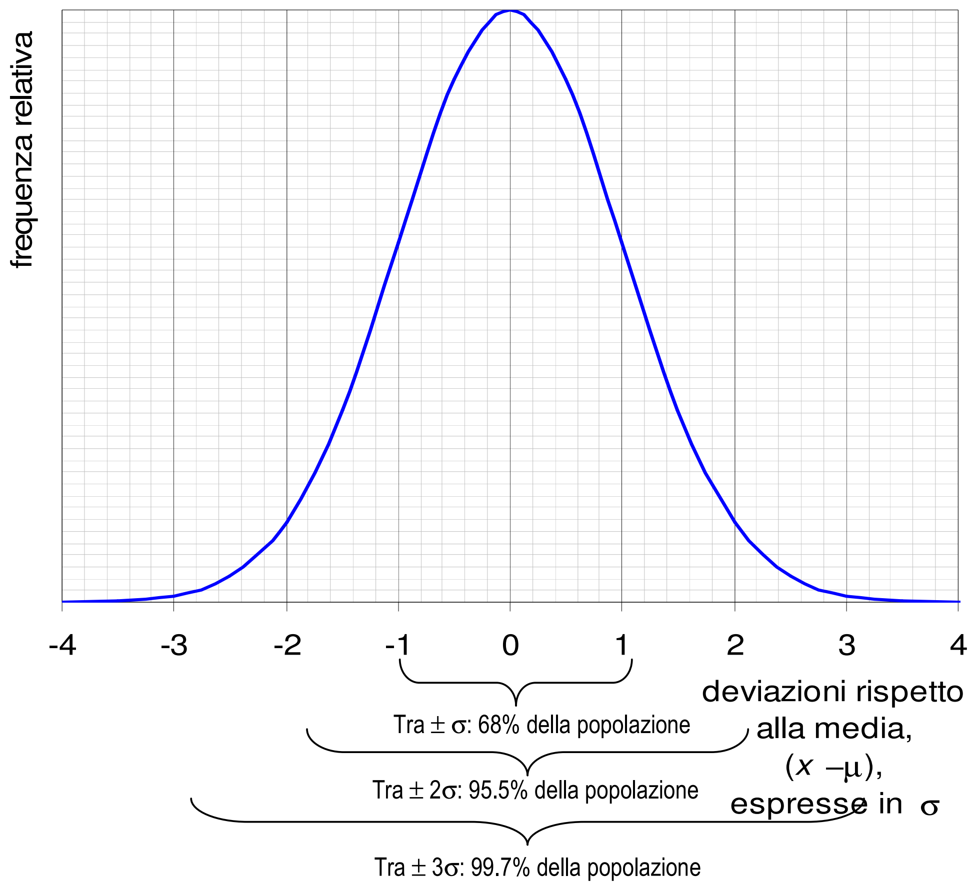
CURVA GAUSSIANA “NORMALE”

Una curva di errore “normale” ha dunque:

a) media coincidente col punto di massima frequenza

b) distribuzione simmetrica di deviazioni positive e negative intorno al massimo

c) diminuzione 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 68.3% della popolazione.

CURVA GAUSSIANA “NORMALE”

Come si vede, il grafico precedente è centrato sullo 0 perché 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: **deviazione dalla media in termini di deviazione standard** σ

$$\boxed{z = \frac{(x_i - \mu)}{\sigma}}$$

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

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)

CURVA GAUSSIANA "NORMALE"

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

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

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 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.

ERRORE STANDARD DELLA MEDIA (STD DEV. delle MEDIE)

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, benché 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.

Si può mostrare che:

- a sua volta la distribuzione delle medie è **normale**
- la sua media è uguale alla media della popolazione
- la sua deviazione standard è data da:

$$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Deviazione standard SULLA MEDIA

- la distribuzione delle medie resta normale come quella dei dati originali, ma rispetto a quest'ultima, diminuisce di dispersione al crescere di N (cioè delle dimensioni del campione).

ERRORE STANDARD DELLA MEDIA (STD DEV. delle MEDIE)

Quindi trattando un set di dati si usa trovare la media x e scriverla nella forma **x ± SE** in cui **SE = σN** è chiamato **l'errore standard della media**.

utile per predire la media della popolazione a partire da un solo campione statistico (cioè da una serie di misure)

SE piccolo → 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.

SE grande → una data media avrà poche probabilità di essere una buona stima della popolazione.

ERRORE STANDARD DELLA MEDIA (STD DEV. delle MEDIE)

Comunque, visto che la distribuzione delle frequenze delle medie è normale, la probabilità che un singolo campione giaccia entro ±SE è del 68.3%

ovvero

la media della popolazione ha il 68.3% di probabilità di giacere entro ±SE dalla media su un singolo campione scelto a caso

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 $\bar{x} \pm \mathrm{SE}$.

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 questa effettivamente vi cada (***livello di confidenza, o livello di fiducia***).

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→∞), l'intervallo di fiducia si definisce:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \bar{x} \pm zSE$$

con un livello di fiducia che dipende da

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Se invece si conosce solo s (con N piccolo) l'intervallo di fiducia si definisce:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

dove t ("di Student") è funzione non solo, come z, del livello di fiducia, ma anche dei gradi di libertà N−1 (la tabella di t è bidimensionale, a differenza di quella di z).

Infatti la distribuzione gaussiana vale per N→∞, cioè sull'intera popolazione; la distribuzione di Student è più allargata; tuttavia per N→∞ si restringe tendendo alla Gaussiana.

LIVELLO DI CONFIDENZA o LIVELLO DI FIDUCIA

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

L'intervallo di fiducia per z = 1 è del 68%, per z = 2 del 95.5%, per z = 3 del 99.7%)

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

LIVELLO DI CONFIDENZA o LIVELLO DI FIDUCIA

Tabella t di Student

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

	Livelli di confidenza				
Gradi di libertà	**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

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

Esercizi su parametri statistici

Esercizio 1

Una serie di misure ripetute su un campione dà come risultato 2.4; 2.1; 2.1; 2.3; 1.5. Calcolare 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→σ =0.20.

N = 5; Gradi di libertà 4; Media $\bar{x} = \frac{\sum_{x=1}^{N} x_i}{N}$ =2.08 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
	$\sum x_i = 10.4$ $(\sum x_i)^2 = 108.16$	$\sum x_i^2 = 22.12$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0.4880$

Esercizi su parametri statistici

Esercizio 1

Una serie di misure ripetute su un campione dà come risultato 2.4; 2.1; 2.1; 2.3; 1.5. Calcolare 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→σ =0.20.

N = 5; Gradi di libertà 4; Media $\bar{x} = \frac{\sum_{x=1}^{N} x_i}{N}$ =2.08 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
	$\sum x_i = 10.4$ $\left(\sum x_i\right)^2 = 108.16$	$\sum x_i^2 = 22.12$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0.4880$

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

Esercizi su parametri statistici

…Esercizio 1

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

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→σ =0.20:

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

Esercizi su parametri statistici

Esercizio 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→σ =0.139.

N = 5; Gradi di libertà 4; Media $\bar{x} = \frac{\sum_{x=1}^{N} x_i}{N}$ =5.182 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
	$\sum x_i = 25.91$ $(\sum x_i)^2 = 671.3281$	$\sum x_i^2 = 134.3919$	$\sum (x_i - \bar{x})^2 = 0.12628$

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

Esercizi su parametri statistici

…Esercizio 2

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→σ =0.139:

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

Esercizi su parametri statistici

Esercizio 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%?

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

$$[\text{z con } 96\% = 2]: \ \mu = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = 2.08 \pm 2\frac{0.18}{\sqrt{100}} = 2.341 \pm 0.036$$

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