

L'equazione di stato dei gas

Maurizio Loreti
Dipartimento di Fisica
Università degli Studi di Padova

Revisione 7
16 Marzo 2007

1 La teoria

La relazione

$$pV = nRT \quad (1)$$

(*equazione di stato dei gas*) esprime matematicamente il legame tra pressione, volume e temperatura assoluta per n moli di un gas perfetto; R è la *costante di stato*, che nel sistema MKS vale

$$R = 8.3136 \text{ J/(mole} \cdot \text{K)}$$

Dalla (1) si ricavano come casi particolari le note leggi *di Boyle e Mariotte* (per le trasformazioni isoterme) e *di Gay-Lussac* (per le trasformazioni isobare e isocore).

2 L'attrezzatura sperimentale

L'attrezzatura sperimentale, visibile nelle figure 1 e 2, è costituita da un vaso Dewar nel quale è sistemato un recipiente (una siringa monouso in plastica da 20 cm³) il cui volume può essere variato dall'esterno usando una manovella; esso è collegato a tre sensori i quali leggono i valori del volume, della pressione e della temperatura inviando i dati ad un computer: quest'ultimo li presenta in tempo reale sullo schermo usando un apposito programma.

L'interno del Dewar è riempito con un bagno termostatico (inizialmente una miscela di acqua e ghiaccio) ed è corredato da una resistenza (che può essere usata per aumentare la temperatura del bagno) e da un agitatore, entrambi visibili in figura 2 alla destra della siringa; la sbarretta verticale alla sua sinistra è invece il sensore di temperatura (immerso nel bagno). I tubicini collegano la siringa al sensore di pressione, sistemato esternamente al Dewar; il sensore di volume è un semplice reostato solidale con lo stantuffo.

L'equazione (1) può essere riscritta esprimendo esplicitamente il volume totale come somma di quello V del recipiente manipolato e di quello V_0 dei tubi che lo collegano al sensore di pressione, o *volume morto*¹:

$$p(V + V_0) = nRT \quad (2)$$

od anche, per considerare una relazione lineare nel caso particolare di trasformazioni isoterme,

$$V = \frac{nRT}{p} - V_0 = A + B \frac{1}{p}$$

¹ È da notare come la (2) non possa descrivere esattamente il nostro sistema fisico, perché parte del volume morto è al di fuori della zona controllata termicamente e rimane alla temperatura ambiente; il suo uso comporta quindi l'introduzione di un errore sistematico.



FIGURA 1: l'apparecchio; sulla sinistra è visibile l'alimentatore della resistenza, e sul retro il circuito stampato con l'elettronica di controllo.



FIGURA 2: la parte interna, con al centro la siringa monosyringe che costituisce il recipiente controllato.

definendo

$$A = -V_0 \quad \text{e} \quad B = nRT = nR(T_c - T_0) \quad (3)$$

ed usando la temperatura T_c in gradi centigradi in luogo di quella assoluta T ; $T_0 = -273.15^\circ\text{C}$ è appunto il valore, in gradi centigradi, dello zero della scala Kelvin: il cosiddetto *zero assoluto*.

3 La procedura sperimentale

Alcune note generali:

- ▶ L'alimentatore sul banco è collegato alla resistenza interna; deve essere acceso all'inizio dell'esperienza controllando la posizione delle manopole che regolano la corrente erogata (devono essere *tutte a fine corsa in senso orario*).
- ▶ Il Dewar non deve essere aperto, per evitare la fuoriuscita dell'acqua che contiene: particolarmente quando questa è in temperatura (**potrebbe ustionarvi**).
- ▶ Quando si manovra l'agitatore, è opportuno farlo con delicatezza: questo per evitare la fuoriuscita di schizzi d'acqua dal foro che esso attraversa — anche se il circuito elettrico è protetto da uno schermo di plastica nera (rimosso prima di fare le foto di figura 1 e figura 2).

3.1 Le operazioni preliminari

- Si accende il computer, si esegue il login (utente labo, password ratorio).
- Visto che l'acquisizione dati è una operazione lunga, conviene disattivare lo *screen blanker*².
- Si porta il volume al massimo; si apre la valvola che mette in comunicazione l'ambiente interno con l'atmosfera, e la si richiude. Tutte le misure verranno così fatte *in compressione* e, se la siringa non fosse stagna, ne uscirebbe dell'aria; lavorando *in depressione* entrerebbe invece dell'acqua, che può essere tolta dalla siringa solo smontando completamente l'apparecchio. Questa operazione va fatta *una sola volta, prima di iniziare* la presa dati, e *non va ripetuta*.
- Il Dewar è stato riempito di una miscela di acqua e ghiaccio da almeno un'ora, ed è possibile che lo strato più basso sia ad una temperatura leggermente maggiore di 0°C ; è meglio manovrare l'agitatore per una decina di secondi.
- Si avvia il programma di acquisizione cliccando due volte sull'icona del desktop di nome PiPerVi; compare la schermata della figura 3. La temperatura iniziale impostata per il termostato è 0°C ; questo valore per ora **non** va cambiato, allo scopo di prendere il primo campione di misure alla più bassa temperatura possibile.
- Per prima cosa si **disabilita** l'attivazione della resistenza di riscaldamento.

3.2 L'acquisizione dei dati

1. Si clicca sul bottone di avvio; si agisce *lentamente* sulla manovella che cambia il volume, portandolo fino al minimo valore possibile e riportandolo poi, *sempre lentamente*, al massimo.

²Nel menu principale si segue *Preferences*, poi *Screensaver*; nel requester *Mode* si sceglie *Disable Screen Saver* e si esce.

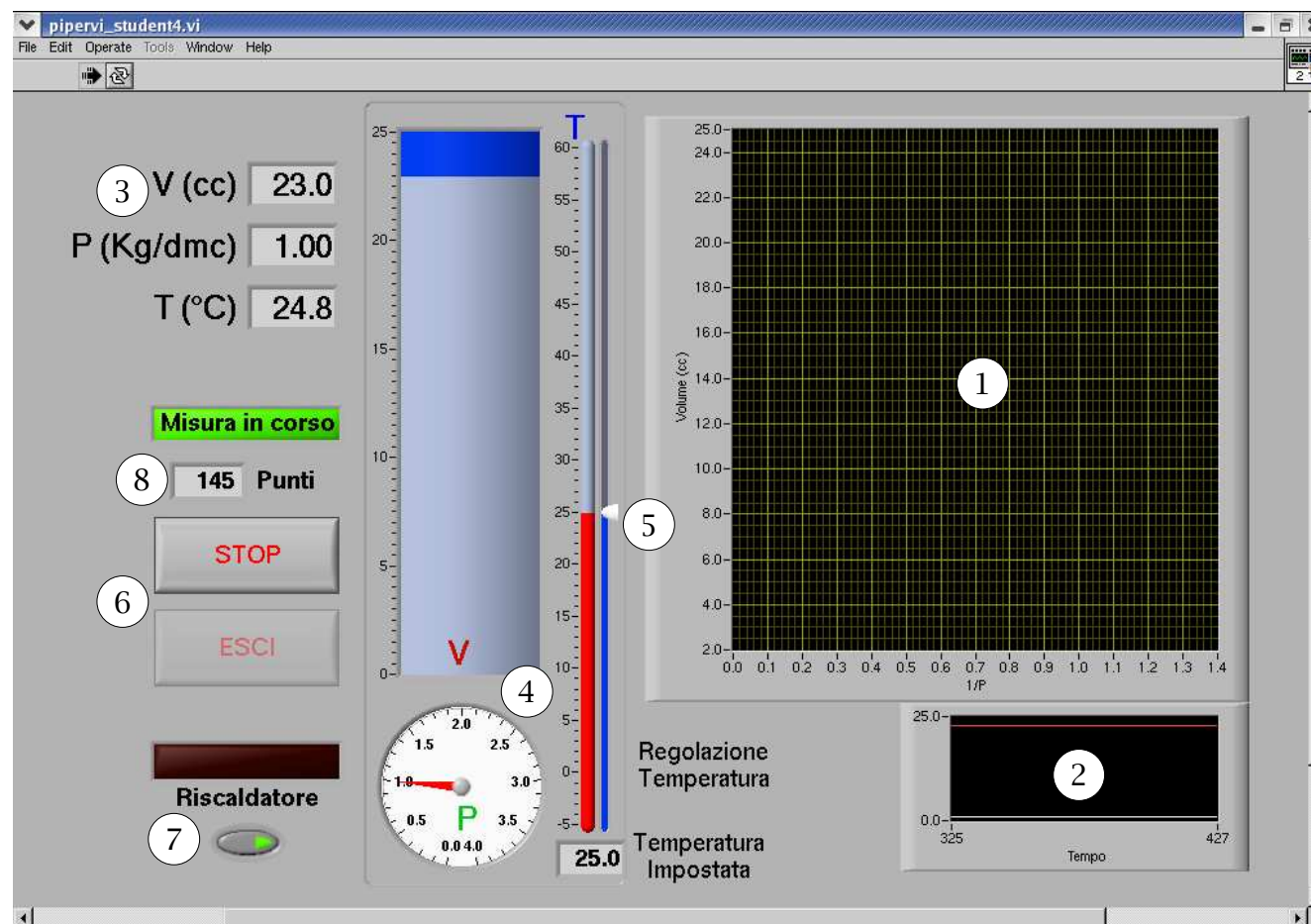


FIGURA 3: la schermata del programma. LEGENDA: ①, diagramma del volume in funzione dell'inverso della pressione; ②, tensione sui due sensori di pressione e volume; ③, valori numerici di volume (cm^3), pressione (Kg/cm^2) e temperatura ($^{\circ}\text{C}$); ④, indicazione analogica dei valori di volume, pressione e temperatura; ⑤, cursore per la regolazione della temperatura interna; ⑥, bottoni di avvio ed arresto dell'acquisizione dati; ⑦, bottone di attivazione della regolazione della temperatura ed indicatore di riscaldamento in atto; ⑧, numero dei valori di pressione e volume letti in memoria.

2. Si clicca sul bottone di stop, *lasciandolo premuto* per qualche secondo³; alla richiesta del nome di un file ove salvare i dati, se ne deve dare uno *che non corrisponda* ad un file già esistente⁴.
3. Si imposta una differente temperatura e, raggiuntala, si ripete la presa dati; questa va effettuata 6 volte, alle temperature di 15, 25, 35, 45 e 55°C (oltre che alla temperatura iniziale).

Talvolta capita (se si sbaglia a compiere la sequenza delle operazioni) che, cliccando sul bottone di stop, non compaia la finestra che permette di scegliere il nome del file in cui salvare i dati. Questi ultimi non sono persi, ma si trovano ancora in un file temporaneo (nella home directory) di nome \$\$\$pxvtemp; e possono essere salvati facendo una copia di questo file, senza che sia necessario terminare il programma. All'inizio di ogni acquisizione il file temporaneo viene però svuotato e sovrascritto; quindi la copia deve essere effettuata *prima di cliccare nuovamente sul bottone di start*.

3.3 Il cambiamento della temperatura

- a) si agisce sul cursore che seleziona la temperatura voluta;
- b) si abilita l'attivazione della resistenza di riscaldamento;
- c) si preme il bottone di start (la resistenza scalda solo dopo che questo bottone è stato premuto); la spia del riscaldamento si accende e lampeggia, l'alimentatore eroga corrente (la cui intensità è visibile sul display)
- d) **Si agita, lentamente ma con continuità.** La sola temperatura viene aggiornata; si attende che il valore impostato sia stato raggiunto (la spia si spegne, l'alimentatore si disattiva).
- e) **Si disabilita** l'attivazione della resistenza di riscaldamento;
- f) il programma è passato automaticamente in fase di lettura dati, che si ferma premendo (sempre per qualche secondo) sul bottone di stop;
- g) alla richiesta del nome di un file su cui salvare i dati si preme *Cancel*;
- h) **si continua ad agitare**, lentamente ma con continuità, ancora per 30 secondi circa.

4 L'elaborazione dei dati

In ognuno dei 6 campioni, i valori salvati su file sono (per ogni riga e leggendo da sinistra verso destra; il carattere di separazione è un TAB): l'inverso della pressione, misurata in Kg/cm²; il volume, in cm³; la temperatura, in gradi centigradi. Come temperatura effettiva per ogni campione si considererà la media di tutti i valori raccolti.

Un primo controllo sulla consistenza dei dati si può eseguire riportando in grafico in funzione della temperatura T_c il primo valore letto della pressione (quello che corrisponde al massimo volume):

³Un solo rapido clic non basta, come salvaguardia contro un'attivazione accidentale.

⁴Il programma si rifiuta di sovrascrivere un file esistente, allo scopo di salvaguardare i dati presi in precedenza; ma questo avviene senza produrre alcun diagnostico, e i dati attualmente in memoria andrebbero persi.

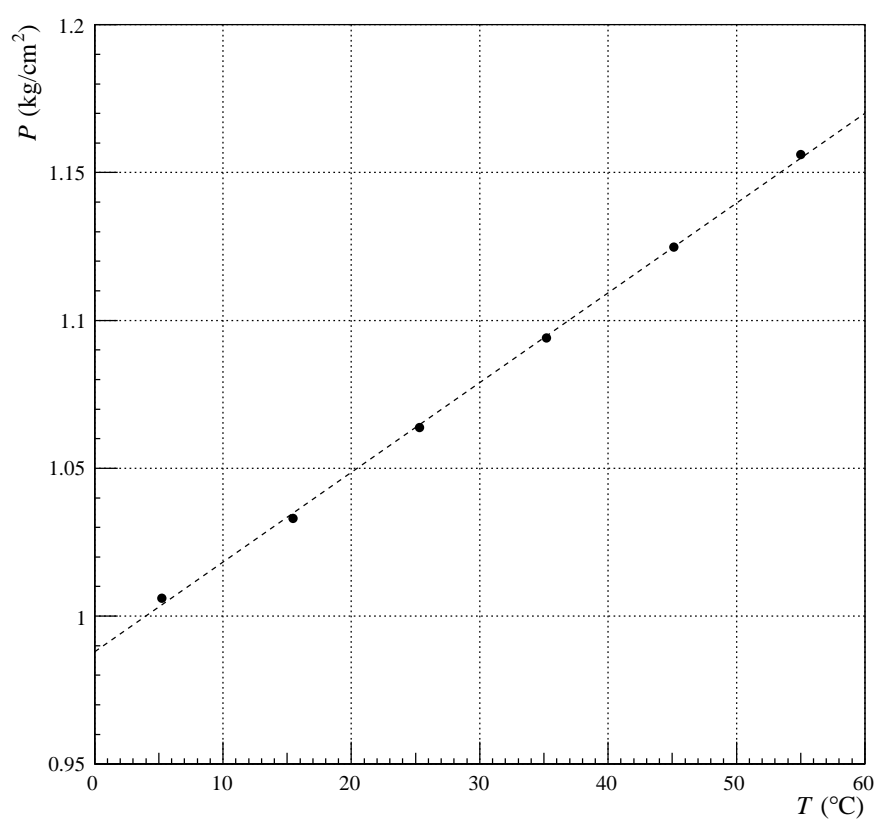


FIGURA 4: la pressione minima in funzione della temperatura.

T_c	p_{\min}
5.22	1.006
15.44	1.033
25.31	1.064
35.21	1.094
45.11	1.125
55.02	1.156

(i valori di p sono stati lasciati in Kg/cm^2). Osservando la figura 4 si vede che la dipendenza lineare prevista dalla (2) è abbastanza ben verificata; questo è confortante perché, se fosse fuoruscita parte dell'aria in corrispondenza dell'aumento della pressione durante la presa dati, questo avrebbe prodotto un brusco cambiamento nella pendenza in questo grafico. I dati dell'interpolazione lineare con una retta di equazione $p = a + bT_c$ sono

a	b	σ_y	σ_a	σ_b
0.9880	0.003035	0.001624	0.0014	0.000039

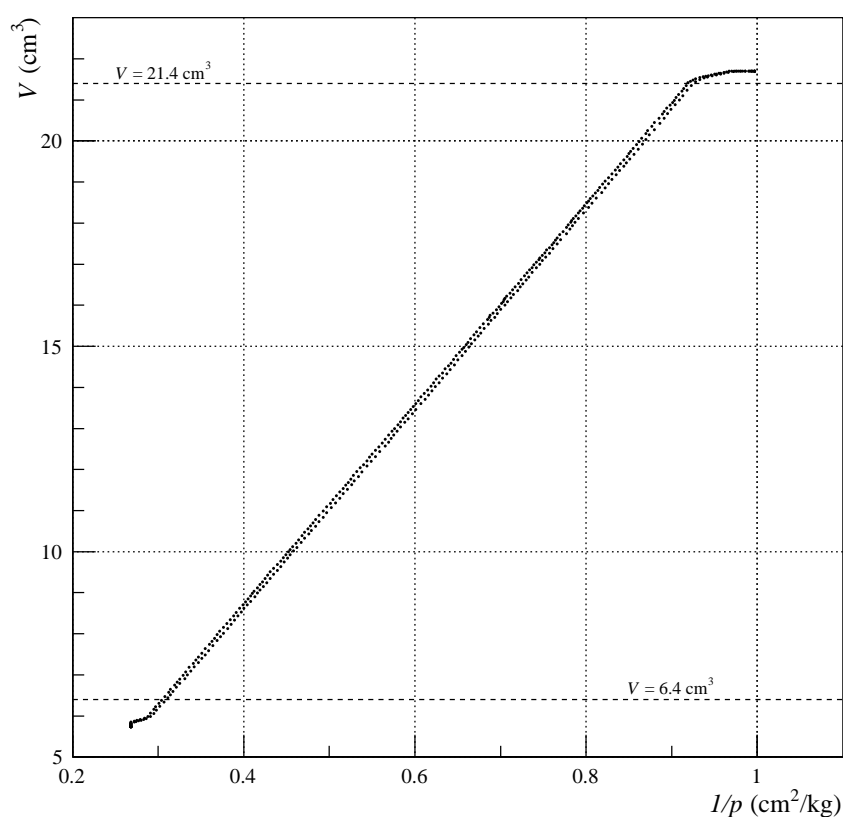


FIGURA 5: uno dei grafici di V in funzione di $1/p$ (quello relativo alla temperatura $T = 5.22^\circ\text{C}$).

Nella figura 5 si è disposto in grafico il volume in funzione dell'inverso della pressione per il primo campione (i valori acquisiti sono 432): si nota subito che i punti sono ben allineati, ma che

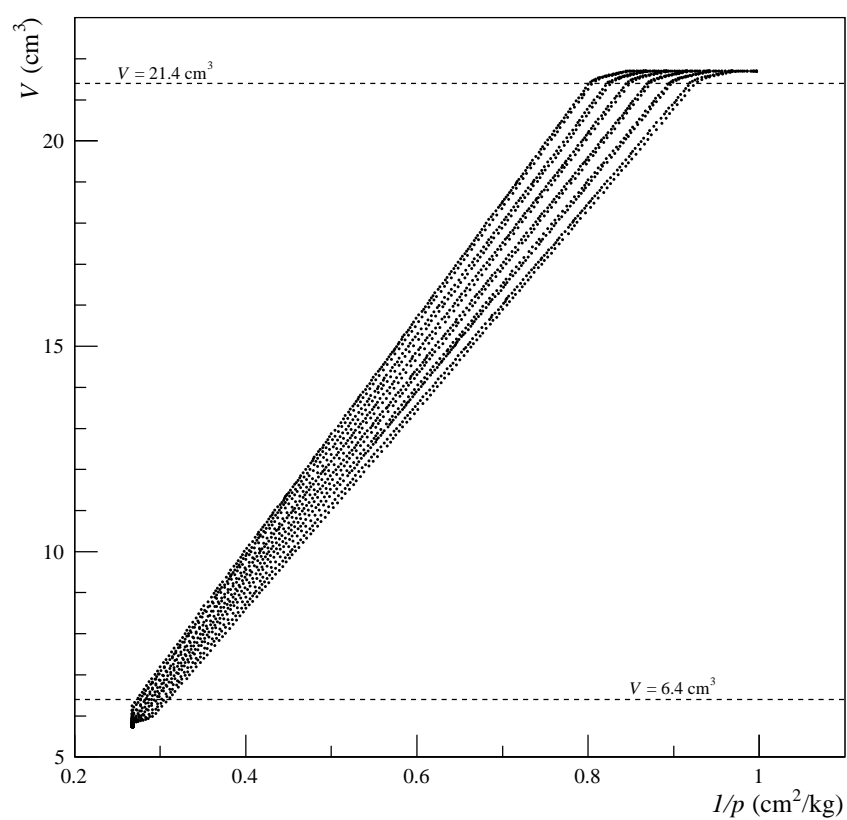


FIGURA 6: tutti i grafici dei 6 campioni misurati; procedendo da sinistra verso destra si passa ordinatamente da quello relativo alla temperatura più alta ($T = 55.02^\circ\text{C}$) a quello relativo alla temperatura più bassa ($T = 5.22^\circ\text{C}$).

i valori letti nelle due fasi di compressione e di espansione non sono esattamente sovrapposti; ed inoltre che ci sono delle deviazioni dalla linearità ad entrambe le estremità dell'intervallo entro il quale varia il volume.

Il primo effetto è dovuto al fatto che la trasformazione del gas non è isoterma se non in prima approssimazione: l'aria infatti si raffredda leggermente nella fase di espansione e si riscalda in quella di compressione. Il secondo effetto è invece dovuto al fatto che a fine corsa si riesce, per effetto dei giochi meccanici, a girare la manovella senza che le condizioni fisiche varino effettivamente.

Si individua la zona delle irregolarità; questa varia leggermente da campione a campione, ma tutti quanti sono ottimamente lineari nella zona evidenziata in figura 5, e che è quella interna all'intervallo $V \in [6.4, 21.4]$. Dopo aver scartato i 95 punti che cadono al di fuori di tale intervallo, si effettua l'interpolazione lineare sui restanti 337; ed il tutto si ripete per gli altri campioni. I grafici sono in figura 6, ed i risultati nella tabella seguente.

T_c	A	B	σ_y	σ_A	σ_B
5.22	-1.08280	24.3638	0.072297	0.014386	0.022368
15.44	-1.08807	25.0818	0.064514	0.013484	0.021360
25.31	-1.13342	25.8656	0.066429	0.012782	0.021105
35.21	-1.19553	26.6837	0.070153	0.014288	0.024063
45.11	-1.28273	27.4979	0.076209	0.016856	0.028708
55.02	-1.38652	28.3704	0.064804	0.012205	0.022114

Si nota subito come le intercette A , che secondo la (3) dovrebbero corrispondere tutte (a meno del segno) allo stesso volume morto V_0 , non siano affatto tra loro compatibili: questo è conseguenza del fatto che la (2), come già detto nella nota di pagina 1, descrive solo approssimativamente il nostro sistema. Le unità di misura non sono poi quelle consuete MKS, essendo A espresso in cm^3 e B in $\text{Kg} \cdot \text{cm}$: per tradurre B in $\text{N} \cdot \text{m}$ occorre moltiplicarlo per 9.806×10^{-2} . I risultati sono:

T_c	$B \text{ (N} \cdot \text{m)}$
5.22	2.3891 ± 0.0022
15.44	2.4595 ± 0.0021
25.31	2.5364 ± 0.0021
35.21	2.6166 ± 0.0024
45.11	2.6964 ± 0.0028
55.02	2.7820 ± 0.0022

Le rette interpolanti sono, per ogni campione, in posizione intermedia tra le due linee parallele su cui si dispongono i punti misurati nelle fasi di compressione e di espansione: il valore stimato di B è quindi quello corretto, ma gli errori a posteriori vengono calcolati usando residui più grandi di quelli che si otterrebbero in condizioni ideali (con punti praticamente sovrapposti) e dunque *sono sovrastimati*.

Le pendenze B delle 6 rette interpolanti dovrebbero dipendere linearmente dalle temperature: per verificare questo punto riportiamo in grafico i valori di T_c in funzione di B , ottenendo così la figura 7. Se poniamo

$$T_c = \alpha + \beta B$$

con, vista la seconda delle equazioni (3),

$$\alpha = T_0 \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{nR}$$

l'interpolazione lineare sui punti della figura 7 ci permette di ottenere:

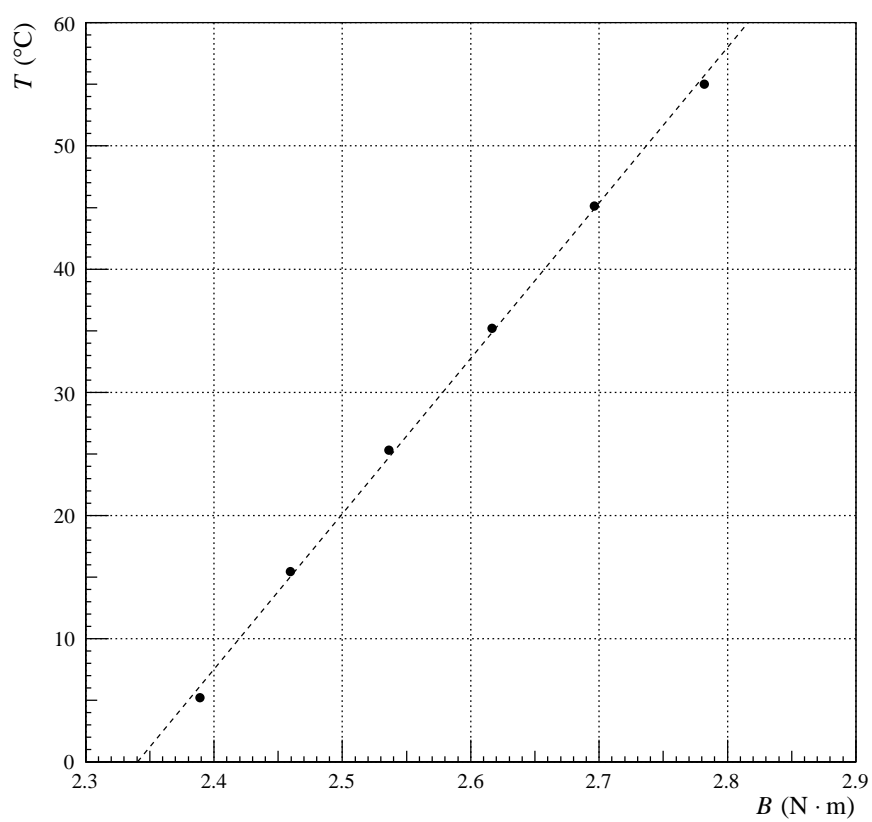


FIGURA 7: la temperatura in funzione dei coefficienti angolari B delle rette.

α	β	σ_y	σ_α	σ_β
-295.215	126.137	0.709803	5.56569	2.15432

e, in conclusione,

$$\alpha = -295.2 \pm 5.6 \quad \text{e} \quad \beta = 126.1 \pm 2.2$$

L'intercetta α della retta dovrebbe darci lo zero assoluto (il valore vero è, come già ricordato, -273.15°C); inoltre possiamo ricavare dal valore del coefficiente angolare β il numero di moli d'aria presenti nel recipiente:

$$n = \frac{1}{R\beta} = (9.54 \pm 0.16) \times 10^{-4} \text{ moli}$$

5 Se le cose non tornano

1. L'equazione (2) è, come già detto, soltanto una prima approssimazione; ed il volume che rimane a temperatura ambiente non è sempre trascurabile rispetto a quello monitorato e termostato.
2. Le dimensioni della siringa non sono costanti, ma variano con la temperatura per la dilatazione termica.
3. L'aria studiata contiene del vapore acqueo, che può condensarsi alle temperature più basse; variando così sia il volume a disposizione che il numero di moli di sostanza allo stato aeriforme.

Per questi motivi:

- le intercette delle rette interpolanti i vari campioni di figura 6 non coincidono;
- il valore ottenuto per T_0 è del tutto incompatibile con quello vero: infatti

$$\lambda = \frac{|295.2 - 273.15|}{5.6} \approx 4.0$$

- il segno dei residui dei punti interpolati sia nella figura 4 che in quella 7 sembra suggerire una dipendenza non lineare, con concavità rivolte verso l'alto e verso il basso rispettivamente.

Inoltre

4. Il recipiente monitorato è (come già detto) una siringa monouso da 20 cm^3 , e la tenuta dello stantuffo è assicurata solo da guarnizioni di gomma e da un velo di olio di silicone. Col tempo quest'ultimo si asciuga, e parte dell'aria interna potrebbe fuoriuscire quando si raggiungono le pressioni più elevate: queste arrivano quasi a 4 atmosfere, una condizione d'uso che non è prevista dal fabbricante nemmeno per la siringa nuova. Comunque, nel nostro caso si può escludere che si siano verificate sensibili perdite d'aria considerando la buona linearità dei punti della figura 4.