



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

STUDIO DELLE LEGGI DEI GAS

G. Galbato Muscio

L. Gravina

L. Graziotto

GRUPPO B

Esperienza di laboratorio

6 novembre 2017

15 novembre 2017

Consegna della relazione

26 novembre 2017

Sommario

Mediante un sistema pistone-cilindro, collegabile ad una camera di espansione, si studiano le dipendenze di volume, pressione e temperatura di un gas (l'aria) dalle altre variabili di stato, al fine di verificare la validità delle Leggi di Boyle, Gay-Lussac e Charles. Si realizza quindi un ciclo termico.

Indice

0	Scopo e descrizione dell'esperienza	3
1	Apparato Sperimentale	3
1.1	Strumenti	3
1.2	Sensori	3
2	Sequenza Operazioni Sperimentali	3
2.1	Costante di tempo del termometro	3
2.2	Verifica della Legge di Boyle	3
2.3	Verifica della Legge di Gay-Lussac	6
2.4	Verifica della Legge di Charles	6
2.5	Realizzazione di un ciclo termico	7
3	Considerazioni finali	9

Elenco delle tabelle

1	Stati del gas nel ciclo termodinamico	9
---	---	---

Elenco delle figure

1	Andamento di P in funzione di $1/V$	5
2	Andamento di ΔV in funzione di ΔP	5
3	Andamento del volume in funzione della variazione di temperatura a pressione costante per un intervallo di tempo di qualche minuto.	7
4	Ciclo termodinamico	8

0 Scopo e descrizione dell'esperienza

Il modello fisico del *gas ideale*, che è approssimato dai gas reali tanto più essi operano a pressioni minori, è descritto dall'equazione universale dei gas,

$$PV = nRT, \quad (1)$$

che lega tra loro, data una quantità supposta costante di gas, indicata dal numero di moli n , durante la trasformazione, le variabili termodinamiche pressione, temperatura e volume, e permette di esprimere l'una in funzione delle altre due; la costante R è detta *costante universale dei gas*, ed ha il valore, qui considerato esatto, $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$. Tale legge contempla quali casi particolari le tre leggi dei gas di Boyle, Gay-Lussac e Charles, che esprimono una variabile termodinamica in funzione dell'altra, tenuta la terza costante e a prevedendo la stessa quantità di gas durante tutta la trasformazione.

In questa esperienza si studieranno singolarmente gli andamenti delle variabili termodinamiche tenendo di volta in volta costante una delle tre, realizzando dunque, mediante un cilindro dotato di pistone ed una camera di espansione, trasformazioni *isocore*, *isobare* e *isoterme*.

Si procederà quindi alla realizzazione di un ciclo termodinamico che, contemplando anche la presenza di una trasformazione *adiabatica*, permetterà di evidenziare come il lavoro compiuto sia diverso da zero lungo un percorso che riporta il sistema allo stato iniziale, e in particolare esso sia pari alla variazione di energia potenziale delle masse utilizzate nel corso del processo.

Per l'analisi dati si utilizzerà un notebook in linguaggio *Python*.

1 Apparato Sperimentale

1.1 Strumenti

- Pistone in grafite libero di scorrere con attrito trascurabile in un cilindro in pyrex [diametro $\Phi = (32.5 \pm 0.1) \text{ mm}$];

- Camera di espansione metallica chiusa da tappo in gomma;
- Termometro a mercurio [risoluzione: 0.2°C , incertezza: 0.03°C];
- 2 Calorimetri Dewar;
- Tappo per calorimetro;
- Bilancia [portata: 8000 g , risoluzione: 0.1 g , incertezza: 0.03 g];
- Resistenza elettrica a 30 V ;
- Calibro ventesimale [portata: 200 mm , incertezza: 0.05 mm].

1.2 Sensori

I seguenti sensori utilizzati sono interfacciati con il software *DataStudio*.

- Sensore di posizione angolare, che registra quindi lo spostamento del pistone [risoluzione: $1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$];
- Sensore di bassa pressione [risoluzione: 0.01 kPa];
- Sensore di temperatura [risoluzione: $1.0 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$].

2 Sequenza Operazioni Sperimentali

2.1 Costante di tempo del termometro

2.2 Verifica della Legge di Boyle

Modello fisico ideale Un gas a temperatura costante, sottoposto a variazioni di volume, aumenta o diminuisce la pressione esercitata sulle pareti del contenitore mantenendo il prodotto della pressione per il volume costante:

$$PV = \text{cost} \quad (\text{Legge di Boyle}). \quad (2)$$

Da tale equazione, dunque, si prevede un andamento lineare del grafico della pressione in funzione del reciproco del volume. Per piccole variazioni di pressione attorno alla pressione

atmosferica $P_0 = 1.01 \times 10^5$ Pa, assumendo costante il numero di moli del gas contenuto nel sistema, si può sviluppare in serie l'espressione di V :

$$V = \frac{nRT}{P} \sim \frac{nRT}{P_0} \left[2 - \frac{P}{P_0} \right] \\ \rightarrow \Delta V = -\frac{V_0}{P_0} \Delta P. \quad (3)$$

Sistema reale Il sistema termodinamico studiato utilizza come gas l'aria, che per variazioni di pressione piccole se comparate alla pressione atmosferica si comporta sostanzialmente seguendo la legge dei gas. Tuttavia è da tener conto del fatto che vi possano essere consistenti perdite di gas nel cilindro, in quanto il pistone, nella sua corsa, non è ermeticamente aderente al cilindro; ulteriore causa di errore è dovuta alla non precisa determinazione del volume inizialmente occupato dal gas: sono infatti presenti dei tubi per collegare il sistema al sensore di bassa pressione e alla camera di espansione, il cui volume non si è in grado di misurare con la medesima accuratezza. Si stima, tuttavia, che esso sia trascurabile rispetto a quello occupato nel cilindro e nella camera di espansione.

Il volume occupato dal gas nella camera di espansione viene calcolato a partire dalla misura con un calibro ventesimale, utilizzando i becchi interni e la parte terminale, delle dimensioni della stessa; si ottiene

$$\phi = (36.45 \pm 0.05) \text{ mm (diametro)} \\ \bar{h} = (85.55 \pm 0.05) \text{ mm (altezza)}.$$

Constatandone la forma cilindrica e trascurando il volume occupato dal tappo, piccolo se rapportato a quello complessivo, si ottiene

$$V_{\text{camera}} = \left(\frac{\phi}{2} \right)^2 \pi \bar{h} = (8.93 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ m}^3,$$

con incertezza calcolata con

$$\sigma_V^2 = \left(\frac{\Phi \pi h}{2} \right)^2 \sigma_\Phi^2 + \left(\frac{\Phi^2 \pi}{4} \right)^2 \sigma_h^2. \quad (4)$$

La misura del volume iniziale viene effettuata con il pistone e il cilindro in posizione orizzontale e il gas sottoposto alla sola pressione

atmosferica; il pistone viene posizionato all'altezza di $h = (0.0650 \pm 0.0003) \text{ m}$, lettura data dalla scala presente sul cilindro e con errore associato dato dall'interpolazione tra le tacche. Noto il diametro Φ del cilindro, si ottiene il volume del cilindro

$$V_{\text{cilindro}} = (5.39 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

dove si è utilizzato

$$V_{\text{cilindro}} = h\pi \left(\frac{\Phi}{2} \right)^2$$

e per l'incertezza l'equazione 4. A questo volume va sommato quello precedentemente calcolato per la camera di espansione, ottenendo quindi

$$V_0 = V_{\text{cilindro}} + V_{\text{camera}} = (1.432 \pm 0.005) \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

La pressione iniziale è invece quella atmosferica, assunta senza incertezza, $P_0 = 1.01 \times 10^5$ Pa. Da tali valori iniziali, utilizzando la legge dei gas, è possibile fornire una stima del numero di moli presenti nel sistema all'inizio, presa come temperatura quella iniziale del sistema, $T_0 = (25.51 \pm 0.03)^\circ \text{C} = (298.66 \pm 0.03) \text{ K}$, ottenuta come la media con deviazione standard dei primi dieci valori acquisiti dal sensore:

$$n_{\text{teor}} = \frac{P_0 V_0}{RT} = (5.83 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad (5)$$

con errore dato da

$$\sigma_n = n \sqrt{\left(\frac{\sigma_{V_0}}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_0}}{T_0} \right)^2}.$$

Procedura e presa dati L'esperimento è stato condotto nel modo seguente:

1. Si posiziona il cilindro orizzontalmente, con il pistone all'altezza h discussa precedentemente; si misura volume e pressione iniziale;
2. Si collega il sensore di bassa pressione da un lato all'interfaccia e dall'altro al cilindro; quindi, si pone quale valore di calibrazione la pressione di 0 kPa;

3. Si collega il sensore di posizione all'interfaccia: esso misura le variazioni di posizione del pistone mediante la rotazione di una puleggia, attorno alla quale scorre un filo solidale con il pistone stesso. Si imposta il software in modo che esso restituisca direttamente il valore della variazione di posizione lineare, traducendo da quella angolare della puleggia;
4. Si esercita fisicamente una pressione lenta e continua sul pistone, al fine di comprimerlo, e si campionano i dati con frequenza di 10 Hz.
5. Si ripete il procedimento portando inizialmente il gas ad una temperatura diversa, mediante la camera di espansione, al fine di verificare la validità della legge anche lungo un'altra isoterma.

La raccolta dati di posizione, in m, e temperatura, in °C, è stata effettuata con cinque cifre dopo la virgola, mentre quella della pressione, in kPa, con due cifre decimali. Si assume pertanto come incertezza sul singolo dato l'ultimo digit diviso per $\sqrt{12}$.

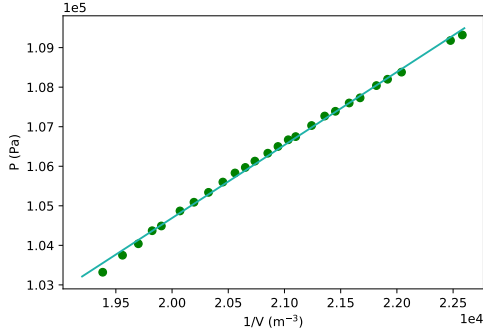


Figura 1: Andamento di P in funzione di $1/V$

Alla temperatura media di (298.73 ± 0.02) K, calcolata come media dei valori acquisiti dal sensore per tutta la durata del processo in esame, l'andamento della pressione del gas in funzione del reciproco del volume è riportato in figura 1; per ricavare la variazione di volume a partire dalla misura di variazione di posizione x acquisita dal sensore si è utilizzato

$$\Delta V = x\pi\left(\frac{\Phi}{2}\right)^2,$$

e successivamente si è sommato tale valore al valore del volume iniziale V_0 ; allo stesso modo si è operato per la pressione, con $P = P_0 + \Delta P$.

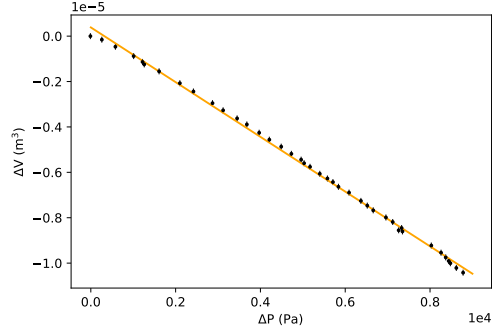


Figura 2: Andamento di ΔV in funzione di ΔP

Utilizzando invece la linearizzazione della legge data dall'equazione 3, si riporta nel grafico di figura 2 l'andamento della variazione di volume in funzione della variazione di pressione. Si procede quindi ad effettuare un fit lineare, ottenendo come valore del coefficiente angolare

$$m = (-1.209 \pm 0.004) \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{Pa};$$

tale valore è accompagnato da incertezza stimata a partire dal chi quadro: quest'ultimo, in prima analisi, risultava non compatibile con il numero di gradi di libertà, dato dal numero di dati meno due, e di molto maggiore, indice del fatto che le incertezze sulla variazione di volume calcolate per ogni singola acquisizione mediante l'equazione 4 fossero di molto sotto-stimate. Si ritiene che questo sia dovuto alla perdita costante di parte del gas nel sistema sottoposto alla riduzione del suo volume, che non è tenuta in considerazione dall'alta accuratezza scelta nell'acquisizione operata dal sensore. Nel grafico rappresentato, di conseguenza, si sono rappresentate con le barre di errore verticale le incertezze sui valori di ΔV stimate a partire dal chi quadro; al fine di migliorare la leggibilità, inoltre, si è rappresentato un dato ogni quattro.

Ricordando che $m = -V_0/P_0$ è possibile stimare dal fit, per mezzo di un metodo indiretto, il numero di moli di gas, supposte idealmente costanti, che hanno preso parte al processo

termodinamico; si ha

$$n_{\text{indir}} = \frac{P_0^2 |m|}{RT} = (4.97 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol},$$

con incertezza data da

$$\sigma_n = n \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_0}}{T_0}\right)^2};$$

in questo caso, la temperatura T è ottenuta come media di tutti i valori acquisiti dal sensore nel corso dell'intera durata del processo: $T = (25.58 \pm 0.02)^\circ\text{C} = (298.73 \pm 0.02) \text{ K}$. Tale valore, inoltre, giustifica la assunta isotermità del fenomeno considerato. Confrontando tale valore con quello teorico calcolato precedentemente (cfr. equazione 5), si evince che nel corso del processo il numero di moli di gas è diminuito, come era stato previsto dalla considerazione della non perfetta tenuta delle giunture tra i tubi e del pistone stesso nel cilindro.

2.3 Verifica della Legge di Gay-Lussac

2.4 Verifica della Legge di Charles

Modello ideale Si vuole verificare che per un gas ideale a pressione costante e a moli costanti la variazione di volume è direttamente proporzionale alla variazione di temperatura, ovvero

$$\frac{V}{T} = \text{cost}, \quad (6)$$

anche nota come *Legge di Charles*. Ricordando poi la *legge di stato di un gas ideale*

$$PV = nRT \quad (7)$$

si vede subito che

$$V = \frac{nR}{P}T, \quad (8)$$

avendo quindi nota la pressione del gas durante la trasformazione e la costante R sarà possibile stimare la quantità di moli presenti nel recipiente, in quanto si vorrà interpolare linearmente i dati e ricavare il valore del coefficiente angolare della retta attesa.

Sistema reale Nei limiti del nostro esperimento l'aria può essere considerata un gas ideale. La differenza più rilevante tra il modello ideale e il sistema fisico reale sta nella non perfetta tenuta della guarnizione del pistone, ossia nella non conservazione delle moli totali del gas. Tale effetto è ovviamente tanto più marcato quanto più è elevata la pressione del gas, nel nostro esperimento però il gas verrà mantenuto a pressione atmosferica quindi non ci si aspetta un effetto eccessivo.

Il volume inizialmente occupato dal gas è

$$V_0 = (1.167 \pm 0.005) \times 10^{-4} \text{ m}^3,$$

calcolato nello stesso modo descritto nella verifica della *Legge di Boyle*, dove stavolta l'altezza iniziale del pistone è

$$h = (33.0 \pm 0.5) \text{ mm}.$$

La temperatura iniziale del gas, presa come media delle prime 10 misure del sensore di temperatura, risulta essere pari a

$$T_0 = (197.18 \pm 0.03) \text{ K},$$

la stima del numero di moli contenute inizialmente all'interno del sistema è dunque

$$n_{\text{iniziali}} = \frac{P_0 V_0}{T_0 R} = (4.77 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol}. \quad (9)$$

Procedura e presa dati Si effettua dunque l'esperimento: si porta il gas nel sistema a pressione atmosferica, aprendo e poi chiudendo la valvola tra il sistema e l'ambiente esterno, dunque si immerge la camera non adiabatica del sistema all'interno del calorimetro contenente acqua a temperatura

$$T_0 = (197.18 \pm 0.03) \text{ K},$$

si aspetta che il gas raggiunga l'equilibrio termico con l'acqua e si accende una resistenza elettrica posta all'interno dell'acqua, in modo da cominciare a riscaldarla. Si comincia ad accumulare i dati di pressione, di volume e di temperatura del gas. Il gas all'interno del sistema rimane in equilibrio termico con l'acqua, quindi

si riscalda insieme ad essa. L'aumento di temperatura causa un'espansione, misurata attraverso il sensore di posizione collegato al pistone¹; la pressione risulta essere sempre costante e pari alla pressione atmosferica. L'andamento del volume al variare della temperatura è riportato nel grafico 3, dove viene riportata una misura ogni cento. Nello stesso grafico è mostrato il fit lineare dei dati. Si vede come, per un piccolo intervallo di temperatura, l'andamento reale è in accordo con il modello teorico.

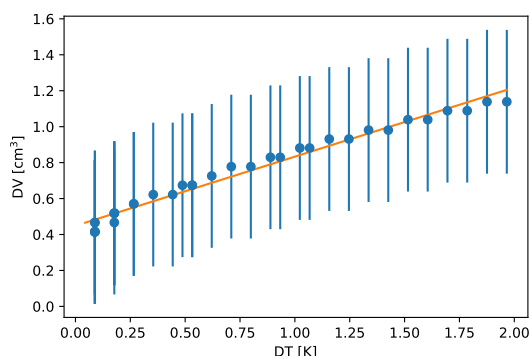


Figura 3: Andamento del volume in funzione della variazione di temperatura a pressione costante per un intervallo di tempo di qualche minuto.

Il coefficiente angolare del fit risulta essere pari a

$$m = (0.38 \pm 0.01) \text{ cm}^3/\text{K},$$

ricordando quindi (8) è possibile da questo parametro inferire il numero di moli presenti all'interno del sistema (che si suppone vengano conservate), ossia

$$n_{\text{inferite}} = (4.60 \pm 0.14) \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (10)$$

che si vede essere compatibile con quello previsto in (9). L'incertezza su tale stima è stata presa propagando su (8) l'incertezza del coefficiente angolare del fit lineare, quest'ultimo valore è pari a

$$\delta_m = \left(\frac{N \text{var}[\Delta T]}{\delta_{\Delta V}^2} \right)^{-1/2},$$

dove $\text{var}[\Delta T]$ è il braccio di leva delle misure di differenza di temperatura e N il numero di misure nell'intervallo di tempo considerato.

¹La conversione dalla misura di posizione alla misura di volume è fatta come descritto nella sezione precedente.

In particolare si può vedere che le moli inferite risultano essere poco minori di quelle previste, ciò non è sorprendente e porta anzi a scegliere di studiare il sistema in un intervallo di tempo piuttosto breve (qualche minuto al massimo): il sistema non è perfettamente ermetico e nel corso del tempo le moli di gas diminuiscono, questo effetto è tanto più consistente quanto più è grande la pressione e quanto più dura la misura, se infatti si provasse ad analizzare i dati in un tempo più lungo (decine di minuti) si potrebbe vedere che i risultati uscirebbero completamente discostati dalle previsioni teoriche.

2.5 Realizzazione di un ciclo termico

Si vuole infine realizzare un ciclo termodinamico che produce un lavoro meccanico, misurare quantitativamente tale lavoro e confrontarlo con il lavoro previsto dallo studio empirico dei dati. In particolare si vuole sollevare una massa m attraverso un ciclo realizzato da:

1. una trasformazione adiabatica irreversibile per portare la pressione del gas da P_a a $P_b > P_a$,

$$A(P_a, V_a, T_-) \rightarrow B(P_b, V_b, T_b);$$

2. una trasformazione isobara per portare il volume da V_b a $V_c > V_b$,

$$B(P_b, V_b, T_b) \rightarrow C(P_b, V_c, T_+);$$

3. una trasformazione adiabatica irreversibile per riportare la pressione del gas da P_b a P_a ,

$$C(P_b, V_c, T_+) \rightarrow D(P_a, V_d, T_c);$$

4. una trasformazione isobara per riportare il volume da V_d a V_a ;

$$D(P_a, V_d, T_c) \rightarrow A(P_a, V_a, T_-).$$

La massa m subirà un lavoro

$$L_m = mg\Delta h$$

dove g è l'accelerazione gravitazionale (si assume essere pari a 9.81 m/s^2) e Δh la variazione di quota: tale lavoro sarà interamente generato dal ciclo termodinamico e dovrà quindi essere pari al lavoro effettuato dal gas sull'ambiente, di valore

$$L_g = \oint_{ABCD A} PV dV$$

ovvero all'area del grafico del ciclo in un piano di Clapeyron.

Procedura e presa dati Si prepara l'apparato così realizzato:

1. un calorimetro contenente acqua molto calda a temperatura T_+ ,
2. un calorimetro contenente acqua fredda a temperatura $T_- < T_+$,
3. una massa m ,
4. un pistone ermetico e adiabatico in posizione verticale contenente gas a pressione atmosferica, collegato ad una camera mobile non adiabatica, ad un misuratore digitale di pressione, ad un misuratore digitale di posizione e ad un sensore di temperatura.

Si misura preliminarmente il diametro del pistone in modo da poter calcolare la variazione di volume del gas al suo interno avendo nota la variazione di posizione del pistone stesso, tale diametro è pari a

$$d = (32.5 \pm 0.1) \text{ mm},$$

dunque si immerge la camera non adiabatica nel calorimetro contenente acqua fredda e si attende che il gas si porti a temperatura T_- . A questo punto si cominciano a prendere le misure di pressione e di volume del gas e si realizza il ciclo termodinamico:

1. la prima trasformazione viene realizzata posizionando la massa m sul pistone, il che fa aumentare repentinamente la pressione del gas facendo variare il volume dello stesso,

2. la seconda trasformazione si realizza portando la camera non adiabatica nel calorimetro con l'acqua calda, l'incremento di temperatura fa espandere il gas senza però far variare la pressione (che è uguale a quella atmosferica insieme a quella generata dal peso della massa),
3. la terza trasformazione viene realizzata rimuovendo repentinamente la massa dal pistone, ciò fa diminuire la pressione e aumentare il volume,
4. l'ultima trasformazione si realizza quindi riportando la camera nell'acqua a temperatura T_- e aspettando che il gas raggiunga di nuovo la temperatura iniziale.

Con una massa pari a

$$m = (0.1153 \pm 0.0001) \text{ kg}$$

e con un'escursione termica tra i calorimetri sufficientemente alta (circa 70°) si realizza il ciclo termodinamico riportato in figura 4, gli stati assunti dal gas sono riportati in tabella 1.

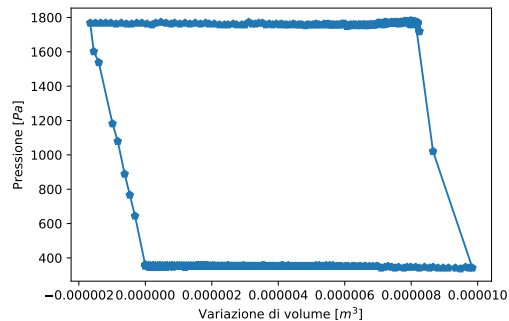


Figura 4: Ciclo termodinamico

Dai dati si vede che la temperatura non è coerente con le aspettative: nella trasformazione $C \rightarrow D$ si vede un incremento di temperatura invece che una diminuzione, il che si spiega se si considera che la camera non adiabatica non è tenuta all'interno dei calorimetri per un tempo sufficiente a raggiungere l'equilibrio termico, quindi durante la trasformazione il gas ha continuato ad assorbire calore dall'acqua calda; ciò non è influente ai fini dell'esperimento.

Tabella 1: Stati del gas nel ciclo termodinamico

	P [kPa] ± 0.01	ΔV [m ³] $\pm 0.08e-6$	T [K] ± 0.01
A	0.30	0	275.41
B	1.78	-1.66e-6	275.41
C	1.78	8.24e-6	279.49
D	0.30	9.84e-6	281.61

È necessario avere uno scarto termico elevato per poter riscaldare il gas in un tempo sufficientemente breve da poter rendere trascurabili le perdite di moli attraverso la guarnizione del pistone: per lo stesso scopo si è cercato di essere il più rapidi possibile tra la prima e la seconda trasformazione.

La massa m è stata sollevata di una quota

$$dh = (0.01244 \pm 0.00001) \text{ m}$$

misurata come la differenza tra il massimo e il minimo valore assunto dalla posizione del pistone quando la posizione è minima, dunque tale massa ha subito un lavoro

$$L_m = (0.01407 \pm 0.00002) \text{ J},$$

dove l'incertezza, avendo supposto g senza incertezza, è stata presa come

$$\delta_{L_m} = L_m \sqrt{\left(\frac{\delta_{\Delta h}}{\Delta h}\right)^2 + \left(\frac{\delta_m}{m}\right)^2}.$$

I lati superiore e inferiore della figura realizzata dal ciclo, misurati come la differenza tra il massimo e il minimo valore del volume quando la pressione è massima e quando è minima, sono uguali nei limiti dell'incertezza, quindi si può approssimare in modo legittimo la figura ad un parallelogramma di area

$$A = \Delta V \Delta P = (0.01497 \pm 0.00010) \text{ J}.$$

Si vede che $A > L_m$, ovvero si vede che il gas ha generato un lavoro superiore a quello necessario per sollevare la massa: questo è comprensibile se si ricorda che l'apparato strumentale a disposizione non è perfetto, in particolare non è perfetta la guarnizione all'interno del pistone, il che ha causato la perdita di alcune moli di gas durante le trasformazioni. A tal proposito si potrebbe pensare di ridurre tale contributo di errore riducendo la pressione del gas (infatti, a rigor di logica, maggiore è la pressione del gas sulla guarnizione più è elevata la fuoriuscita di moli gassose), eppure successivi esperimenti hanno messo in luce che i risultati migliori si ottengono a masse (e quindi a pressioni applicate) maggiori, infatti per pressioni sufficientemente basse da non causare perdite influenti di moli si andava sotto la risoluzione del misuratore di pressione, falsando dunque i dati.

3 Considerazioni finali