



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	6
2.3	Verifica della Legge di Gay-Lussac	9
2.4	Verifica della Legge di Charles	10
2.5	Realizzazione di un ciclo termico	12
3	Considerazioni finali ed Approfondimenti	14
3.1	Considerazioni finali	14
3.2	Approfondimenti	14

Elenco delle tabelle

1	Stati del gas nel ciclo termodinamico	13
2	Dati raccolti per il calcolo dell'equivalente in massa del calorimetro	15

Elenco delle figure

1	Andamento della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 < T_1$)	4
2	Andamento della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 > T_1$)	4
3	Linearizzazione della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 < T_1$)	5
4	Linearizzazione della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 > T_1$)	5
5	Fit lineare di $\log T(t) - T_1 $, $T_0 < T_1$	5
6	Fit lineare di $\log T(t) - T_1 $, $T_0 > T_1$	5
7	Andamento teorico ottenuto dal fit, $T_0 < T_1$	6
8	Andamento teorico ottenuto dal fit, $T_0 > T_1$	6
9	Andamento di P in funzione di $1/V$	7
10	Andamento di ΔV in funzione di ΔP	8
11	Andamento della variazione di pressione in funzione della variazione di temperatura a volume costante.	10
12	Regressione lineare della variazione di pressione in funzione della variazione di temperatura.	10
13	Andamento del volume in funzione della variazione di temperatura a pressione costante per un intervallo di tempo di qualche minuto.	11
14	Ciclo termodinamico	13

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: $1.0 \times 10^{-5}^\circ\text{C}$].

Tutti e tre acquisiscono dati alla frequenza di 10 Hz.

2 Sequenza Operazioni Sperimentali

2.1 Costante di tempo del termometro

Modello fisico ideale Un termometro ideale alla temperatura d'equilibrio T_0 , immerso in un ambiente alla temperatura T_1 risponde in modo esponenziale secondo l'equazione:

$$T(t) = T_1 - (T_1 - T_0) e^{-t/\tau} \quad (2)$$

Osserviamo che:

- Se $T_0 < T_1$ l'andamento della temperatura è crescente e tende a T_1 (figura 1);

- Se $T_0 > T_1$ l'andamento della temperatura è decrescente e tende a T_1 (figura 2).

In entrambi i casi la temperatura è descritta da una funzione monotona. Operando una semplice manipolazione dell'equazione precedente:

$$T(t) - T_1 = (T_0 - T_1) e^{-t/\tau} \quad (3)$$

appare chiaro che in entrambi i casi l'andamento della quantità $T(t) - T_1$ è decrescente.

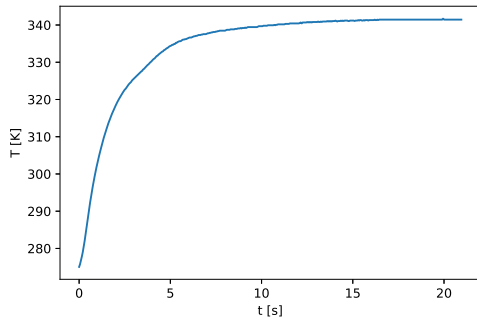


Figura 1: Andamento della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 < T_1$)

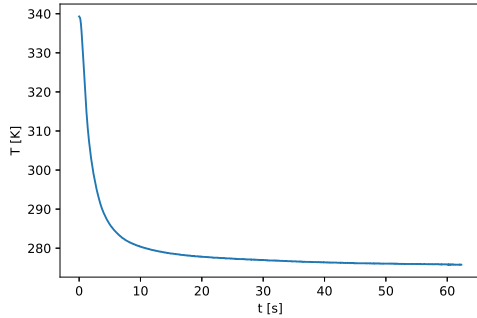


Figura 2: Andamento della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 > T_1$)

Sistema reale Il sistema utilizzato è costituito da due calorimetri ed un termometro (sensore di temperatura interfacciato con *DataStudio*). I due calorimetri contengono acqua a temperatura rispettivamente T_0 e T_1 . Il sensore

di temperatura viene prima inserito nel calorimetro a temperatura T_0 e lasciato termalizzare, quindi nel calorimetro a temperatura T_1 , e anche qui si acquisiscono dati fino al raggiungimento di un plateau di valori. I due casi verranno analizzati separatamente.

Procedura e presa dati Si è proceduto nel modo seguente:

1. Si è configurato il termometro su *DataStudio* e si è scaldata l'acqua contenuta in uno dei due calorimetri mediante la resistenza elettrica. Nel frattempo il sensore di temperatura è stato posto all'interno del calorimetro freddo e lasciato raggiungere l'equilibrio;
2. Si è rapidamente spostata la camera dal calorimetro freddo in quello caldo, misurando la risposta del termometro.
3. Una volta verificato che i valori acquisiti dal termometro siano arrivati a plateau, lo si sposta nuovamente nel calorimetro freddo, acquisendo così il secondo set di dati.

Si procede dunque all'elaborazione dei dati mediante **Python** eliminando transienti iniziali e regioni non lineari finali. Si passa poi alla linearizzazione delle equazioni in modo da poter successivamente procedere ad un'interpolazione lineare. Applicando il logaritmo, l'equazione 3 diventa:

$$\log |T(t) - T_1| = \log |T_0 - T_1| - \frac{1}{\tau} t \quad (4)$$

Dove il valore assoluto viene usato per non violare il dominio della funzione logaritmica. Ci si aspetta dunque che la grandezza $y(t) = \log |T(t) - T_1|$ abbia un andamento all'incirca lineare. Quello che si osserva dalle figure 3 e 4 è che la regione di linearità è limitata ai primi 10-15 secondi. Ci si limita dunque all'interpolazione dei primi 1000 – 1500 dati, evidenziati in blu nelle figure.

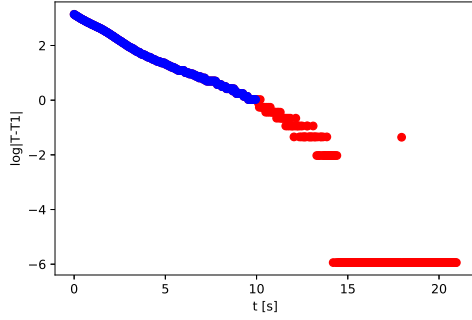


Figura 3: Linearizzazione della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 < T_1$)

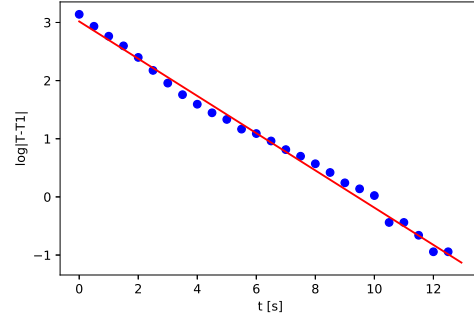


Figura 5: Fit lineare di $\log |T(t) - T_1|$, $T_0 < T_1$

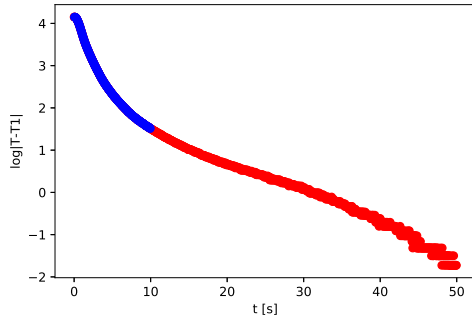


Figura 4: Linearizzazione della temperatura in funzione del tempo. ($T_0 > T_1$)

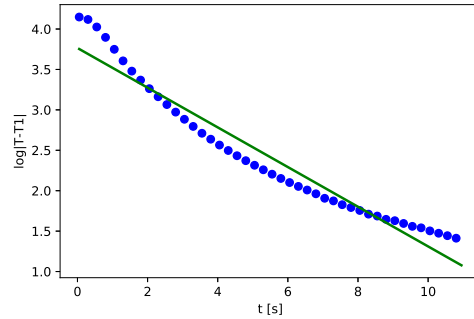


Figura 6: Fit lineare di $\log |T(t) - T_1|$, $T_0 > T_1$

Interpolando la grandezza $\log |T(t) - T_1|$ si hanno come intercetta A e come coefficiente angolare B :

$$\begin{aligned} A &= \log |T_0 - T_1|; \\ B &= -1/\tau. \end{aligned}$$

Vengono riportati nelle figure 5 e 6 le rette interpolatrici con sovrapposti i dati sperimentali, per motivi di leggibilità uno ogni 100.

Si stimano dunque le incertezze sui parametri: si definisce σ_T l'incertezza associata alle misure di temperatura, preponderante rispetto all'incertezza temporale che verrà invece trascurata. Il valore T_1 finale della temperatura viene stimato da misure ripetute del valore circa costante raggiunto a plateau, di conseguenza l'incertezza ad esso associata sarà σ_T/\sqrt{n} . L'incertezza associata alla quantità al primo membro della 4, che qui è indicata con y , è:

$$\sigma_y = \frac{\sqrt{\sigma_T^2 + \sigma_T^2/n}}{y}$$

Possiamo a questo punto estrarre il valore della costante τ del termometro:

$$\begin{aligned} T_0 < T_1 \quad \tau &= -\frac{1}{B} = (2.84 \pm 0.02) \text{ s} \\ T_0 > T_1 \quad \tau &= -\frac{1}{B} = (2.91 \pm 0.05) \text{ s} \end{aligned}$$

Reinserendo nell'equazione iniziale i parametri ottenuti mediante i fit lineari si ottengono

gli andamenti rappresentati in figura 7 e 8; anche in questo caso viene mostrato solo un campione dei dati sperimentali per motivi grafici. Si osserva dunque che i risultati sono compatibili tra loro purché si consideri nell'interpolazione esclusivamente una parte abbastanza ristretta dei dati ottenuti; è da tener conto, infatti, che il sensore di temperatura utilizzato ha una risposta molto più rapida del termometro a mercurio, dunque si ritiene che prevarrà rapidamente sulla registrazione del dato il rumore digitale intrinsecamente presente nel dispositivo.

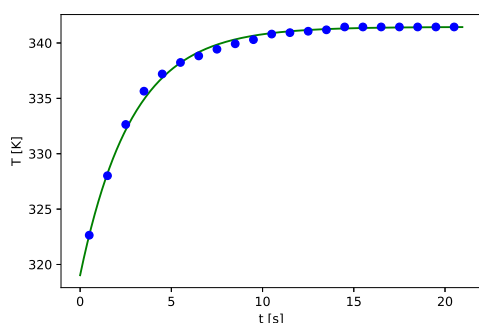


Figura 7: Andamento teorico ottenuto dal fit, $T_0 < T_1$

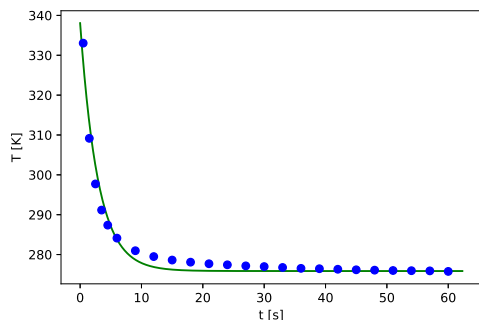


Figura 8: Andamento teorico ottenuto dal fit, $T_0 > T_1$

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:

$$PV = \text{cost} \quad (\text{Legge di Boyle}). \quad (5)$$

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 :

$$V = \frac{nRT}{P} \sim \frac{nRT}{P_0} \left[2 - \frac{P}{P_0} \right] \\ \rightarrow \Delta V = -\frac{V_0}{P_0} \Delta P. \quad (6)$$

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

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

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

$$\sigma_V^2 = \left(\frac{\Phi\pi h}{2}\right)^2 \sigma_\Phi^2 + \left(\frac{\Phi^2\pi}{4}\right)^2 \sigma_h^2. \quad (7)$$

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 7. 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, $P_0 = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$. 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:

$$n_{\text{teor}} = \frac{P_0 V_0}{RT} = (5.83 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad (8)$$

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 acquisiscono i dati mediante i diversi sensori.

La raccolta dati di posizione, in m, e temperatura, in $^\circ\text{C}$, 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 $\sqrt{12}$.

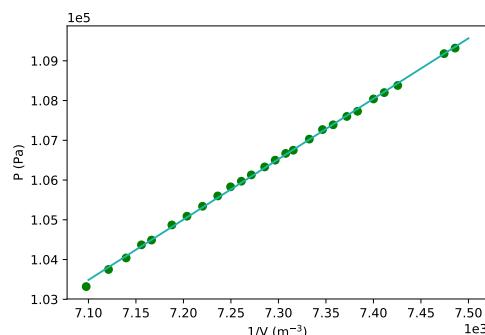


Figura 9: Andamento di P in funzione di $1/V$

Alla temperatura media di $(298.73 \pm 0.02) \text{ K}$, 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 9; 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 $P = P_0 + \Delta P$.

Si è dunque proceduto ad effettuare un fit lineare, ottenendo come coefficiente angolare il valore

$$\bar{m} = (14.87 \pm 0.12) \text{ J};$$

ricordando che $\bar{m} = nRT$, con T temperatura media acquisita durante tutto il processo ($T = (25.58 \pm 0.02)^\circ\text{C} = (298.73 \pm 0.02) \text{ K}$), si ottiene una prima stima del numero di moli presenti nel sistema:

$$n_{\text{indir}} = \frac{\bar{m}}{RT} = (5.99 \pm 0.05) \times 10^{-3} \text{ mol}, \quad (9)$$

con incertezza data da

$$\sigma_n = n \sqrt{\left(\frac{\sigma_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{T_0}}{T_0}\right)^2}. \quad (10)$$

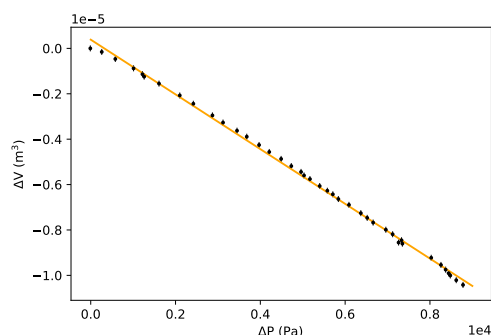


Figura 10: Andamento di ΔV in funzione di ΔP

Utilizzando invece la linearizzazione della legge data dall'equazione 6, si riporta nel grafico di figura 10 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 7 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 ancora 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 dalla 10; anche in questo caso, la temperatura T è ottenuta come media di tutti i valori acquisiti dal sensore nel corso dell'intera durata del processo. Tale valore, inoltre, giustifica la assunta isotermità del fenomeno considerato.

Confrontando tale valore con quello teorico calcolato precedentemente (cfr. equazione 8), 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.

Al contrario, confrontando questo valore con la prima stima, data dall'equazione 9, si osserva una più alta discrepanza: si ritiene che questo sia dovuto al fatto che la prima stima è maggiormente dipendente dal valore del volume occupato dal gas, in quanto non si occupa unicamente delle variazioni dello stesso come nel secondo caso. Dunque l'incapacità di stimare la quantità di gas presente nei tubi di raccordo tra i sensori, e tra questi e il cilindro e la camera di espansione, così come quella effettivamente presente nella camera di espansione una volta che essa è stata chiusa con il tappo, ha influito maggiormente sulla qualità del dato, che è comunque accettabile come ordine di

grandezza e indicativamente prossimo al valore teorico calcolato inizialmente.

2.3 Verifica della Legge di Gay-Lussac

Modello ideale Si vuole verificare la dipendenza lineare tra le variazioni di temperatura e di pressione in una trasformazione isocora. La legge di Gay-Lussac descrive il comportamento di un gas ideale sottoposto ad una trasformazione quasi-statica, a volume costante, secondo la legge

$$P = P_0 \alpha T \quad (11)$$

dove α è il coefficiente di espansione volumica del gas. Manipolando l'equazione si ci può ricondurre alla forma tradizionale

$$\frac{P}{T} = \text{cost} \quad (12)$$

Ricordando poi l'equazione 1, si vede subito che

$$P = \frac{nR}{V}T \rightarrow \Delta P = \frac{nR}{V}\Delta T \quad (13)$$

Avendo ricavato da misure dirette il volume del recipiente contenente il gas, e conoscendo la costante R , è possibile mediante interpolazione lineare ricavare il numero di moli di gas utilizzate.

Sistema reale L'aria, nei limiti dell'esperimento, viene trattata alla pari di un gas ideale; quest'approssimazione è valida in condizioni di bassa pressione e di volumi considerevoli. Il gas studiato è interamente contenuto nella camera d'espansione il cui tappo di gomma garantisce una tenuta stabile. Tale camera è collegata al sensore di bassa pressione mediante un tubo di gomma il cui volume e contenuto gassoso vengono trascurati.

Il volume della camera, costante durante il corso dell'esperimento, è quello stimato nel paragrafo 2.2

$$V_{\text{camera}} = (8.93 \pm 0.03) \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

Essendo il sistema in equilibrio con l'esterno, la pressione iniziale è quella atmosferica P_0 , la

temperatura iniziale viene invece stimata mediando sui primi 10 dati raccolti dal sensore di temperatura

$$T_0 = (294.19 \pm 0.03) \text{ K}$$

Facendo uso dell'equazione di stato dei gas perfetti, si ricava il numero di moli inizialmente contenute nella camera

$$n_{\text{iniziali}} = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = (3.80 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol}$$

L'errore σ assegnato a tale grandezza è stato ricavato con la seguente equazione

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{V}{RT}\sigma_P\right)^2 + \left(\frac{P}{RT}\sigma_V\right)^2 + \left(\frac{PV}{RT^2}\sigma_T\right)^2}$$

dove con σ_P , σ_V , σ_T si sono indicate rispettivamente le incertezze sulla pressione, volume e temperatura. Nonostante l'incertezza molto piccola, dovuta alla divisione per R , si osserva subito che una possibile causa di discrepanza tra il valore teorizzato e quello che si misurerà in seguito potrebbe essere l'effetto non trascurabile del gas presente nel tubo.

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

1. Si prepara l'apparato di misura inserendo il termometro nella camera d'espansione e collegando quest'ultima al sensore di bassa pressione. La camera viene quindi immersa nel termos dove è lasciata termalizzare fino al raggiungimento di condizioni di pressione e temperatura costanti.
2. Facendo uso della resistenza viene scaldata l'acqua registrando le conseguenti variazioni di temperatura e pressione del gas con una frequenza di 10 Hz.
3. Quindi, atteso un tempo sufficientemente lungo da permettere di visualizzare chiaramente l'andamento lineare delle quantità osservate, si estraggono i dati per una successiva analisi.

Dai dati raccolti viene eliminato il transiente iniziale e sottratto il primo dato utile in modo da lavorare su variazioni di pressione e temperatura il cui andamento temporale è equivalente a quello dei dati originali. Superato il transiente iniziale, l'andamento delle quantità studiate, riportato in figura 11, risulta essere perfettamente lineare.

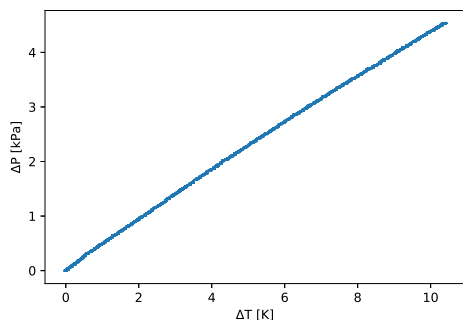


Figura 11: Andamento della variazione di pressione in funzione della variazione di temperatura a volume costante.

L'equazione 13 mostra come l'intercetta A del fit, riportato in figura 12, debba essere circa zero, mentre il coefficiente angolare B proporzionale al numero di moli di gas presenti nella camera. Si sono ottenuti i seguenti valori

$$A = 0.0821 \pm 0.0007 \quad B = 0.4355 \pm 0.0001$$

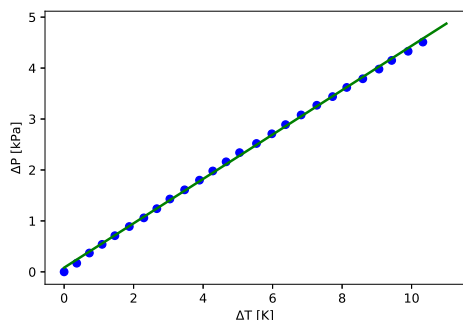


Figura 12: Regressione lineare della variazione di pressione in funzione della variazione di temperatura.

Le incertezze che accompagnano tali stime sono state trovate a partire dal chi quadro il

quale, in prima analisi, risultava non compatibile con il numero di gradi di libertà del sistema, dato dal numero di dati meno due, indice del fatto che le incertezze sulla variazione di pressione fossero di molto sotto-stimate. Stimate le nuove incertezze, gli errori sui parametri del fit vengono ricavati dall'equazione:

$$\sigma_B = \frac{1}{(\langle \Delta T^2 \rangle - \langle \Delta T \rangle^2) \sum_i \frac{1}{\sigma_P}} \quad (14)$$

$$\sigma_A = \frac{\langle \Delta T^2 \rangle}{\sigma_B} \quad (15)$$

A questo punto viene estratto il numero di moli presenti nella camera

$$n_{\text{misura}} = \frac{BV}{R} = (4.60 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol}$$

L'incertezza su tale misura è stata ottenuta dalla seguente equazione

$$\sigma_n = \sqrt{\left(\frac{V}{R}\sigma_B\right)^2 + \left(\frac{B}{R}\sigma_V\right)^2}$$

Appare ora evidente la presenza di una discreta discrepanza tra il valore teorizzato e quello ricavato empiricamente. Tale discrepanza si suppone derivare da due fattori d'errore principali:

- Un comportamento non completamente perfetto del gas;
- Una sottostima iniziale del numero di moli presenti: il gas presente nel tubo, inizialmente trascurato, evidentemente ricopre nell'esperimento un ruolo più importante di quanto ci si aspettava.

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

$$\frac{V}{T} = \text{cost}, \quad (16)$$

anche nota come *Legge di Charles*. Ricordando poi la 1, si vede subito che

$$V = \frac{nR}{P}T \rightarrow \Delta V = \frac{nR}{P}\Delta T, \quad (17)$$

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 esperimento condotto, 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, in questo 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 sezione 2.2, dove in questo caso 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

$$n_{\text{iniziali}} = \frac{P_0 V_0}{T_0 R} = (4.77 \pm 0.02) \times 10^{-3} \text{ mol.} \quad (18)$$

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 13, 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.

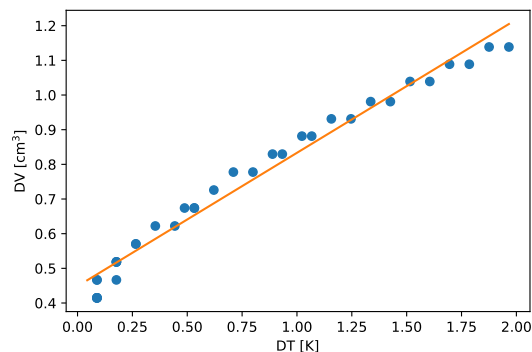


Figura 13: Andamento del volume in funzione della variazione di temperatura a pressione costante per un intervallo di tempo di qualche minuto.

Il coefficiente angolare del fit risulta essere pari a

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

ricordando quindi (17) è possibile da questo parametro inferire il numero di moli presenti all'interno del sistema (che si suppone vengano conservate), ossia

$$n_{\text{inferite}} = (4.60 \pm 0.14) \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (19)$$

che si vede essere compatibile con quello previsto in (18). L'incertezza su tale stima è stata presa propagando su (17) l'incertezza del

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

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.

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

$$L_g = \oint_{ABCD} PdV$$

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°C), si realizza il ciclo termodinamico riportato in figura 14, gli stati assunti dal gas sono riportati in tabella 1.

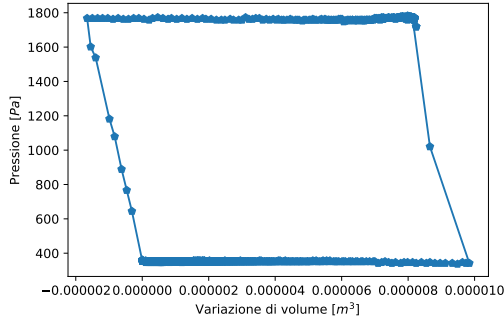


Figura 14: Ciclo termodinamico

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 [m³] $\pm 0.08e - 6$	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: a tal fine 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 pressione è massima, 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. Si è infatti ripetuto il medesimo procedimento utilizzando una massa minore, ma si sono ottenuti valori del lavoro termodinamico e meccanico maggiormente discrepanti tra loro, e pertanto non sono riportati.

3 Considerazioni finali ed Approfondimenti

3.1 Considerazioni finali

La prima necessaria considerazione da effettuare è che l'accuratezza dei dati acquisiti dai sensori interfacciati col software *DataStudio* non si riflette sulla precisione dei valori forniti quali stime, per esempio il numero di moli coinvolte nei vari processi studiati, o le costanti di tempo del termometro o, ancora, il lavoro compiuto nel ciclo termodinamico. L'alto numero di cifre significative rese disponibili dalle diverse acquisizioni, infatti, non sempre è indizio di una maggiore precisione della misura, in quanto può essere presente una considerevole quantità di rumore digitale. Gli errori sistematici sempre presenti, come la non idealità del gas utilizzato, la perdita di moli durante i processi termodinamici, la perdita di calore all'interno dei calorimetri non perfettamente adiabatici, così come la caratteristica non quasi-statica delle trasformazioni coinvolte, viziano la qualità dei dati acquisiti, fornendo misure sì accurate ma con una discrepanza non trascurabile dai valori ve-

ri. A posteriori si osserva che l'assunzione fatta sulla trascurabilità del volume dei tubi, e delle moli di gas in essi presenti, potrebbe non essere del tutto adeguata. Essa è una probabile fonte di discrepanze tra il numero di moli teorizzato, che da tale assunzione dipende solo in termini di volume, ed il numero di moli estrapolato dalle misure sulle quali l'assunzione fatta ha effetti decisamente più significativi.

È tuttavia considerevole l'adattamento dei dati sperimentali agli andamenti previsti dalla equazione dei gas perfetti, che porta a concludere che l'aria, a pressione atmosferica, possa in effetti essere studiata con buona approssimazione considerandola quale gas ideale. La scelta inoltre di operare sulle variazioni delle variabili termodinamiche, piuttosto che sui loro valori assoluti, ha reso possibile una migliore stima del numero di moli effettivamente coinvolte nel processo, nonché dei coefficienti che legano una variabile ad un'altra in trasformazioni in cui la terza sia costante. Si veda ad esempio la sezione 2.2, in cui la discrepanza tra moli teoriche e misurate indirettamente è sì minore nel caso in cui si utilizzi il volume assoluto, ma riflette maggiormente il sistema fisico reale, con perdita di gas a causa della non tenuta ermetica del pistone, e attrito tra questo e il cilindro, quando il volume viene studiato guardando alle variazioni dello stesso.

3.2 Approfondimenti

Equivalente in massa del calorimetro

Come si era reso necessario al termine della precedente Relazione, si è proceduto al calcolo dell'equivalente in acqua del calorimetro, ossia alla ideale massa d'acqua M_{eq} che si suppone responsabile, nel caso in cui fosse posta nel calorimetro insieme agli altri sistemi termodinamici, di tutto il calore assorbito dallo stesso a causa della non perfetta adiabaticità delle sue pareti.

Si è operato nel modo seguente:

1. Si introducono in due calorimetri due masse d'acqua a temperature T_h e T_c ;

2. Si pone il calorimetro contenente acqua calda (a temperatura T_h) sulla bilancia, si misura la massa M_h , e la si tara;
3. Si forma un imbuto con un foglio di carta e lo si pone sul foro presente nel tappo del calorimetro; per mezzo di esso, si versa l'acqua fredda, a temperatura T_c , all'interno del primo calorimetro, e si misura la massa M_c introdotta;
4. Si attende che il sistema si porti all'equilibrio, ovvero che le due masse d'acqua scambino calore tra loro e raggiungano la stessa temperatura, e si misura la temperatura di equilibrio T_{eq} . Per agevolare lo scambio termico, si agita moderatamente il calorimetro, considerando trascurabili gli effetti di tale agitazione.

Dal primo principio della Termodinamica, poiché si assume l'adiabaticità del calorimetro (infatti si misurerà il calore da esso assorbito in termini della massa equivalente) non viene ceduto calore e non viene compiuto lavoro, si ottiene

$$\Delta U = \cancel{Q}^0 - \cancel{L}^0 ;$$

per l'additività dell'energia interna, si ottiene

$$c_{H_2O}(M_h + M_c)(T_{eq} - T_h) + c_{H_2O}M_c(T_{eq} - T_c) = 0$$

dunque

$$M_{eq} = \frac{M_h(T_h - T_{eq}) + M_c(T_c - T_{eq})}{T_{eq} - T_h}.$$

I dati raccolti sono riportati in tabella 2; applicando l'equazione sopra riportata, si ottiene

$$M_{eq} = (25.6 \pm 2.5) \text{ g},$$

con incertezza calcolata con

$$\sigma_{M_{eq}}^2 = \left[\left(\frac{2M_h(T_{eq} - T_h) + M_c(T_c - T_{eq})}{(T_{eq} - T_h)^2} \right)^2 + \left(\frac{M_c(T_{eq} - T_h)}{(T_{eq} - T_h)^2} \right)^2 + \left(\frac{M_c(T_{eq} - T_h) + M_c(T_c - T_{eq})}{(T_{eq} - T_h)^2} \right)^2 \right] \sigma_T^2,$$

trascurando l'incertezza sulle masse.

Tabella 2: Dati raccolti per il calcolo dell'equivalente in massa del calorimetro

Grandezza	Valore
M_h	$(308.50 \pm 0.04) \text{ g}$
M_c	$(202.90 \pm 0.04) \text{ g}$
T_h	$(51.70 \pm 0.03) ^\circ\text{C}$
T_c	$(16.50 \pm 0.03) ^\circ\text{C}$
T_{eq}	$(38.40 \pm 0.03) ^\circ\text{C}$