

Università degli Studi di Palermo

Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

Laurea in Matematica

L'Equazione di Stato dei Gas Reali

Relatore:

Prof. Aurelio Agliolo Gallitto

Candidato:

Simona Di Vita

Anno Accademico 2008/2009

Università degli Studi di Palermo

Facoltà di Scienze MM. FF. NN.

Laurea in Matematica

L'Equazione di Stato dei Gas Reali

Relatore:

Prof. Aurelio Agliolo Gallitto

Candidato:

Simona Di Vita

Anno Accademico 2008/2009

Palermo, 20 Luglio 2009

Indice

SOMMARIO	2
CAPITOLO 1: EQUAZIONE DI STATO DEI GAS PERFETTI	
1.1 Introduzione.....	3
1.2 Leggi dei gas.....	3
1.2.1 Legge di Boyle.....	3
1.2.2 Legge di Charles e Gay-Lussac	4
1.2.3 II Legge di Gay-Lussac	5
1.3 Equazione di stato dei gas perfetti	6
1.4 Descrizione macroscopica di gas perfetto	7
1.5 Descrizione microscopica di gas perfetto	7
1.5.1 Calcolo cinetico della pressione	8
1.5.2 Calcolo cinetico della temperatura	10
CAPITOLO 2: APPARATO SPERIMENTALE E RISULTATI	
2.1 Apparato per lo studio della legge dei gas perfetti	11
2.1.1 Cilindro ermetico a volume variabile	11
2.1.2 Sensore di Pressione	12
2.1.3 Interfaccia LabPro	12
2.2 Descrizione della procedura di misura e risultati ottenuti	14
CAPITOLO 3: DISCUSSIONE DEI RISULTATI	
3.1 Gas reali e forze intermolecolari	17
3.2 Teoria cinetica del gas reale	19
3.3 Analisi dei dati sperimentali ottenuti con i tre differenti gas	20
3.4 Discussione dei risultati.....	24
CONCLUSIONI	25
BIBLIOGRAFIA	26
RINGRAZIAMENTI.....	27

Sommario

Il presente lavoro si pone come obiettivo di studiare sperimentalmente il comportamento dei gas reali in condizioni ordinarie di pressione e temperatura, lontano dal loro punto di liquefazione. A questo scopo sono state effettuate misure dell'andamento della pressione in funzione del volume di tre differenti gas, aria, azoto ed elio, a temperatura costante e uguale alla temperatura ambiente. I risultati sono stati discussi nell'ambito dei modelli microscopici dei gas.

L'elaborato è strutturato in tre capitoli. Nel primo capitolo è riportata una descrizione del comportamento dei gas perfetti dal punto di vista *macroscopico* e dal punto di vista *microscopico*. Sono presentate le leggi empiriche che hanno portato alla formulazione dell'*Equazione di Stato dei Gas Perfetti*.

Nel secondo capitolo è descritto l'apparato sperimentale con cui sono stati effettuati gli esperimenti, la procedura seguita nell'acquisizione dei dati e la loro presentazione con grafici.

Infine, nel terzo capitolo vengono discussi i risultati degli esperimenti nel contesto del modello microscopico dei gas reali.

Capitolo 1

Equazione di Stato dei Gas Perfetti

1.1 Introduzione

Storicamente lo sviluppo della termodinamica è iniziato dallo studio globale delle proprietà dei gas e delle loro trasformazioni, osservando e misurando pochi parametri macroscopici che descrivono il sistema. È nata così quella scienza oggi nota con il nome di *termodinamica*.

1.2 Leggi dei gas

Nello studio di qualunque fenomeno fisico, si comincia sempre col separare la regione di spazio o la parte finita di materia da ciò che li circonda. La parte che viene così idealmente isolata e su cui si concentra la nostra attenzione viene chiamata *sistema*, mentre tutto ciò che ne è al di fuori, ma che ha un'influenza diretta sul suo comportamento, viene detto *ambiente*. Un sistema termodinamico è caratterizzato da un numero relativamente piccolo di grandezze fisiche direttamente osservabili e misurabili, che permettono di descrivere il sistema dal punto di vista macroscopico.

Le grandezze fisiche che caratterizzano globalmente il sistema, cioè le proprietà su grande scala, sono dette *variabili termodinamiche* e sono: il volume V , la pressione P e la temperatura T . Queste sole grandezze permettono di descrivere tutti i possibili stati di equilibrio del sistema. La relazione che lega le tre variabili termodinamiche è chiamata *Equazione di Stato* del sistema in equilibrio termodinamico.

Quando si iniziò a studiare il comportamento dei gas, si sono trovate dapprima le relazioni tra due variabili termodinamiche mantenendo costante la terza. Le leggi che descrivono le relazioni tra queste grandezze prendono il nome dei loro scopritori e sono qui di seguito descritte.

1.2.1 Legge di Boyle

Robert Boyle (1627-1691), dimostrò sperimentalmente nel 1661 che, mantenendo un gas a temperatura costante al diminuire del suo volume la pressione aumenta: la pressione è inversamente proporzionale al volume; in altre parole, a temperatura costante il prodotto della pressione del gas

per il volume da esso occupato è costante. Questa trasformazione termodinamica prende il nome di *trasformazione isoterma*. La legge trovata, nota come *Legge di Boyle*, viene espressa con la seguente relazione

$$PV = \text{cost} \quad (\text{a temperatura costante}) \quad (1.1)$$

La Figura 1.1 mostra l'andamento della pressione in funzione del volume di un gas mantenuto a temperatura costante. Ciascuna curva rappresenta una trasformazione isoterma, cioè a temperatura costante. Dall'Eq. (1.1) risulta quindi che le trasformazioni isoterme sono descritte da iperboli equilateri. All'aumentare della temperatura, le curve si allontanano dagli assi.

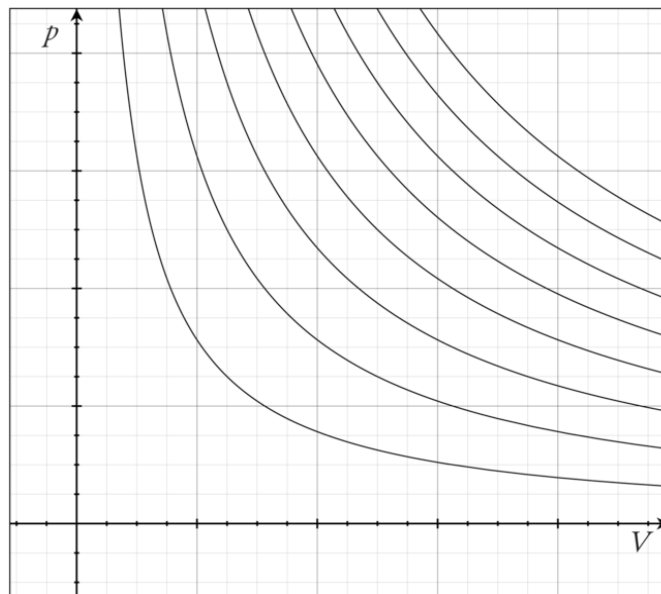


Figura 1.1: Andamento della pressione in funzione del volume di un gas a temperatura costante. Le curve più lontane dagli assi sono le isoterme a temperatura più alta.

In ogni modo, occorre precisare che la legge di Boyle vale solamente a bassa pressione. I gas reali, come vedremo in seguito, mostrano isoterme iperboliche soltanto a basse pressioni al limite per P che tende a zero.

1.2.2 Legge di Charles e Gay-Lussac

Nello stesso periodo, Charles e Gay-Lussac hanno condotto degli esperimenti sui gas in cui veniva tenuta costante la pressione e veniva cambiata la temperatura. Si osservava che il volume del gas

aumentava linearmente con la temperatura, cioè volume e temperatura sono direttamente proporzionali. Questa trasformazione termodinamica prende il nome di *trasformazione isobara*, cioè a pressione costante. La legge, nota come *legge di Charles e Gay-Lussac*, viene espressa con la seguente relazione

$$V = \text{cost} * T \quad (\text{a pressione costante}) \quad (1.2)$$

L'andamento del volume in funzione della temperatura è riportato in Figura 1.2.

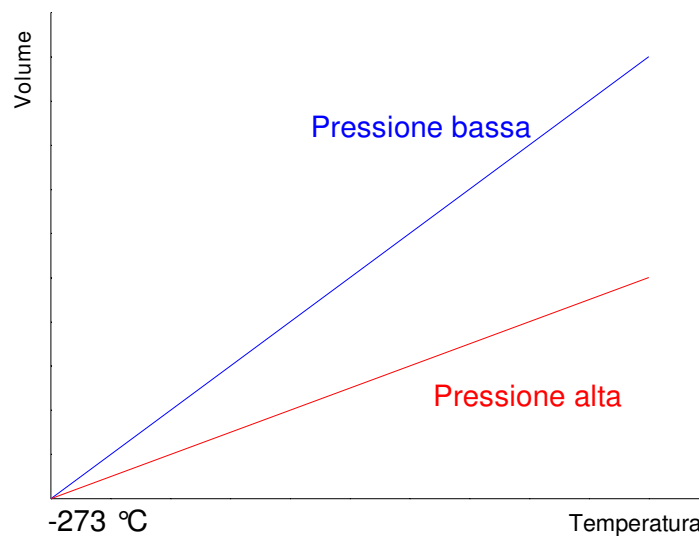


Figura 1.2: Andamento del volume in funzione della temperatura a pressione costante.

1.2.3 II Legge di Gay-Lussac

Esperimenti condotti a volume costante hanno portato alla II Legge di Gay-Lussac; essa afferma che in condizioni di volume costante, la pressione di un gas aumenta linearmente con la temperatura

$$P = \text{cost} * T \quad (\text{a volume costante}) \quad (1.3)$$

Le trasformazioni termodinamiche a volume costante sono dette *trasformazioni isocore*. L'andamento del volume in funzione della temperatura è riportato in Figura 1.3.

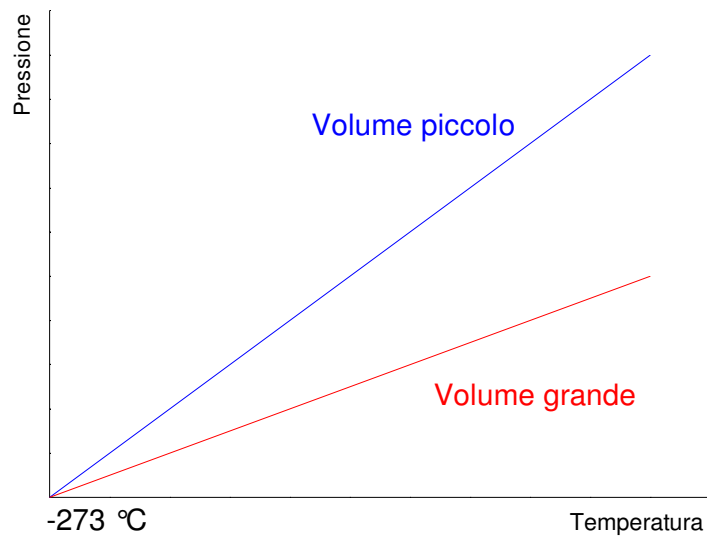


Figura 1.3: Andamento della pressione in funzione della temperatura a volume costante.

1.3 Equazione di stato dei gas perfetti

A partire dalle leggi sperimentali descritte nel paragrafo precedente si arriva alla seguente equazione

$$PV = \text{cost} * T \quad (1.4)$$

Adesso, bisogna trovare il valore della costante di proporzionalità che compare nell'Eq. (1.4). In questo, ci viene incontro il *Principio di Avogadro*; esso afferma che a pari condizioni di temperatura e pressione, uguali volumi di gas contengono lo stesso numero di molecole. Sulla base di queste osservazioni sperimentali e sulla base del principio di Avogadro possiamo ricavare un'unica espressione, che racchiude le leggi sopra descritte. Quindi, introducendo il numero di moli n del gas, dato dal rapporto tra il numero totale di molecole diviso il numero di Avogadro $N_A = 6.022 * 10^{23}$, possiamo scrivere l'Eq. (1.4) nel seguente modo

$$PV = nRT \quad (1.5)$$

dove n è il numero di moli e R è una costante caratteristica di ogni gas.

Si osserva sperimentalmente che, per densità sufficientemente basse, la costante R ha lo stesso valore per tutti i gas, cioè $R = 8.31 \text{ J/mole K}$; essa è chiamata *Costante Universale dei Gas Perfetti*.

L'Eq. (1.5) prende il nome di *Equazione di Stato dei Gas Perfetti* ed è, probabilmente, una delle equazioni più importanti della termodinamica. Essa permette di determinare le grandezze termodinamiche che descrivono il gas in tutti gli stati di equilibrio e racchiude tutte le equazioni sperimentali descritte nel paragrafo precedente.

1.4 Descrizione macroscopica di gas perfetto

Sperimentalmente si è trovato che a densità sufficientemente basse, indipendentemente dalla composizione chimica, tutti i gas si comportano allo stesso modo obbedendo ad una semplice relazione tra le variabili termodinamiche P , V e T . Questo risultato suggerisce l'idea di gas perfetto dal punto di vista macroscopico come quel gas che obbedisce all'Eq. (1.5) in qualsiasi condizione di pressione, volume e temperatura. Possiamo concludere quindi che dal punto di vista macroscopico o termodinamico si definisce *gas perfetto* un gas che obbedisce all'equazione di stato dei gas perfetti, data dall'Eq. (1.5) in qualsiasi condizione di pressione, volume e temperatura. In pratica, un gas perfetto non esiste, ma costituisce un'astrazione utile e semplice. Nel capitolo seguente, studieremo il comportamento di alcuni gas e vedremo se essi si comportano da gas perfetti oppure no.

1.5 Descrizione microscopica di gas perfetto

Nel paragrafo precedente abbiamo discusso le proprietà di un gas perfetto dal punto di vista macroscopico in termini delle variabili macroscopiche pressione, volume e temperatura. Mostriamo ora che queste proprietà macroscopiche possono essere descritte su scala microscopica, dove la materia è trattata come un insieme di molecole. Nel modello più semplice di un gas, ciascuna molecola è considerata come una sfera rigida che urta elasticamente le altre molecole o le pareti del contenitore. In tale modello si ipotizza che le molecole non interagiscano fra loro, tranne che durante gli urti e che non si deformino a causa di questi. Noi ci limiteremo a descrivere il caso di gas monoatomici, dove l'energia è completamente energia cinetica traslazionale. Nel caso di molecole più complesse, occorre modificare la teoria per includere l'energia interna associata con le rotazioni e le vibrazioni delle molecole. Le caratteristiche (proprietà) molecolari che un gas perfetto deve avere dal punto di vista microscopico sono elencate qui di seguito.

1. Il gas è costituito da particelle chiamate molecole. A seconda del particolare gas considerato, ciascuna molecola consisterà di un atomo o di un gruppo di atomi. Tutte le molecole sono considerate identiche.

2. Le molecole sono in moto casuale e obbediscono alle leggi del moto di Newton. Le molecole si muovono in tutte le direzioni e con varie velocità. Nel trattare le proprietà del moto, si suppone che la meccanica newtoniana sia valida a livello microscopico.
3. Il gas deve essere composto da un numero totale di molecole molto grande. La direzione e la velocità del moto di una qualsiasi molecola può cambiare bruscamente per l'urto con la parete o un'altra molecola. Una qualsiasi molecola avrà un moto casuale e seguirà un percorso a “zig-zag” dovuto a queste collisioni. Poiché vi sono tantissime molecole, supponiamo che il gran numero di urti risultante mantenga inalterata la distribuzione delle velocità molecolari.
4. Il volume proprio delle molecole è una piccola frazione trascurabile del volume occupato dal gas. Anche se abbiamo molte molecole, esse sono estremamente piccole. Sappiamo che il volume occupato da un gas può essere cambiato senza alcuna difficoltà in un grande intervallo di valori, e che quando un gas liquefa, il volume occupato dal risultante liquido è molte migliaia di volte più piccolo di quello del gas.
5. Sulle molecole non agisce alcuna forza apprezzabile, se non durante una collisione. Quindi, nell'intervallo tra due urti, una molecola si muove con velocità uniforme in linea retta. Poiché si è supposto che le molecole siano piccolissime, la distanza media tra le molecole è grande in confronto alla dimensione di una molecola.
6. Gli urti sono perfettamente elastici e di durata trascurabile. Quindi, nell'urto tra due molecole e con le pareti del recipiente si conserva sia l'energia cinetica delle molecole che urtano, sia la loro quantità di moto.

Con questo modello microscopico di gas e applicando le leggi della meccanica, possiamo trovare la relazione tra le grandezze macroscopiche di pressione e temperature con le grandezze microscopiche delle molecole costituenti il gas.

1.5.1 Calcolo cinetico della pressione

Calcoliamo ora la pressione di un gas perfetto nell'ambito del modello microscopico descritto nel paragrafo precedente. Consideriamo un gas costituito da N molecole in un contenitore di volume V ; per semplificare i calcoli, supponiamo che esso abbia forma cubica, con i lati di lunghezza d , come mostrato in Figura 1.4.

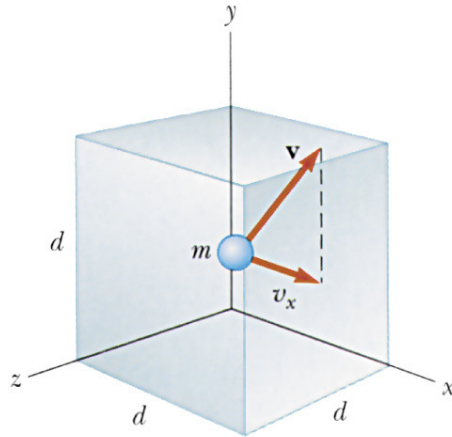


Figura 1.4: Scatola cubica di lato d , contenete un gas perfetto [1].

Si consideri l'urto di una molecola che si muove con velocità v verso la faccia destra del cubo. Naturalmente essa avrà componenti lungo x , y , z , prese nelle direzioni degli spigoli del recipiente, come mostrato in Figura 1.4. Quando la molecola urta elasticamente la parete, la componente x della sua velocità si inverte, mentre le componenti y e z restano inalterate. Poiché la componente x delle quantità di moto della molecola è $p_x = mv_x$ prima dell'urto, e $-mv_x$ dopo l'urto, la variazione di quantità di moto della molecola è $\Delta p_x = -2mv_x$. Applicando il teorema dell'impulso (l'impulso della forza F è uguale alla variazione della quantità di moto della particella) alla molecola otteniamo $F_1 \Delta t = -2mv_x$, dove F_1 è la forza media esercitata dalla parete sulla molecola nel tempo Δt . Utilizziamo il pedice 1 per evidenziare il fatto che per ora stiamo utilizzando una molecola. Per subire due urti successivi con la stessa parete, la molecola deve percorrere una distanza $2d$ in direzione x ; il tempo quindi fra due urti successivi è $\Delta t = 2d/v_x$. Su un intervallo di tempo lungo rispetto a Δt , la forza media esercitata sulla molecola in ogni urto vale $F_1 = -2mv_x/\Delta t = -mv_x^2/d$.

Applicando la terza legge di Newton, si ha che $F_{1,\text{sulla parete}} = -F_1$, ovvero che la forza media esercitata sulla parete dalla molecola è uguale in modulo e direzione ed opposta in verso a F_1 . Poiché ogni molecola esercita sulla parete una forza F_1 , la forza totale F sarà data dalla somma da 1 a N di tale forza per tutte le particelle. Potremo quindi scrivere

$$F = Nm \underline{v_x^2} / d, \quad (1.6)$$

dove indichiamo con $\underline{v_x^2}$ il valore medio del quadrato della componente x della velocità molecolare. Inoltre, osservando che il valore medio di $\underline{v^2}$ per tutte le molecole nel contenitore è legato ai valori medi delle componenti (uguali fra loro, essendo il moto isotropo) si avrà:

$$\underline{v}^2 = \underline{v}_x^2 + \underline{v}_y^2 + \underline{v}_z^2 = 3\underline{v}_x^2; \quad (1.7)$$

sostituendo l'Eq. (1.7) nella (1.6), si ottiene la forza totale, che risulta essere

$$F = N/3 (m\underline{v}^2/d). \quad (1.8)$$

Pertanto, una volta ottenuta la forza possiamo ricavarci la pressione totale sulla parete come

$$P = F/A = 2/3 (N/V) (m\underline{v}^2/2). \quad (1.9)$$

Da questa equazione, ottenuta nell'ambito del modello microscopico di gas perfetto, si evince quindi che la pressione è proporzionale al numero di molecole per unità di volume e all'energia cinetica traslazionale media per molecola. Questo è un risultato importante, che mette in relazione una quantità macroscopica (pressione) con una microscopica (velocità molecolare).

1.5.2 Calcolo cinetico della temperatura

Come per la pressione, possiamo dare un'interpretazione microscopica della temperatura. Scrivendo l'Eq. (1.9) come

$$PV = 2/3 N (m\underline{v}^2/2) \quad (1.10)$$

e usando l'equazione di stato di un gas perfetto $PV = nRT$, possiamo trovare la relazione cercata. Sostituiamo nell'equazione dei gas perfetti $n = N/N_A$, otteniamo

$$PV = NRT / N_A = Nk_B T, \quad (1.11)$$

dove abbiamo definito $k_B = R/N_A = 1.38 * 10^{-23}$ J/K, nota come costante di Boltzmann.

Eguagliando i secondi membri della (1.10) e della (1.11) otteniamo

$$T = 2/3 k_B (m\underline{v}^2/2). \quad (1.12)$$

La relazione (1.12) lega la temperatura all'energia cinetica molecolare media; in particolare, la temperatura è una misura diretta dell'energia cinetica molecolare media delle molecole del gas.

Capitolo 2

Apparato Sperimentale e Risultati

2.1 Apparato per lo studio della legge dei gas perfetti

L'apparato sperimentale usato per lo studio delle proprietà dei gas è composto essenzialmente da un cilindro a tenuta di volume variabile, da un sensore di pressione, da una interfaccia Sensore-Computer e da un Computer. Lo schema a blocchi dell'apparato è mostrato in Figura 2.1

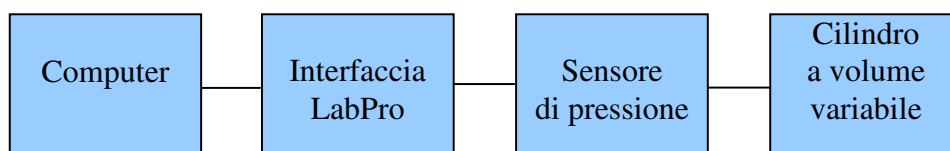


Figura 2.1: Schema a blocchi dell'apparato sperimentale usato per lo studio delle proprietà dei gas.

2.1.1 Cilindro ermetico a volume variabile

In Figura 2.2 è riportata una foto del cilindro usato per effettuare gli esperimenti con i gas. Il cilindro ha un pistone variabile e a tenuta. Esso permette di variare il volume del gas racchiuso nel cilindro con continuità. Le specifiche tecniche del cilindro sono le seguenti:

- Portata: 0 – 60 ml
- Sensibilità: 1 ml

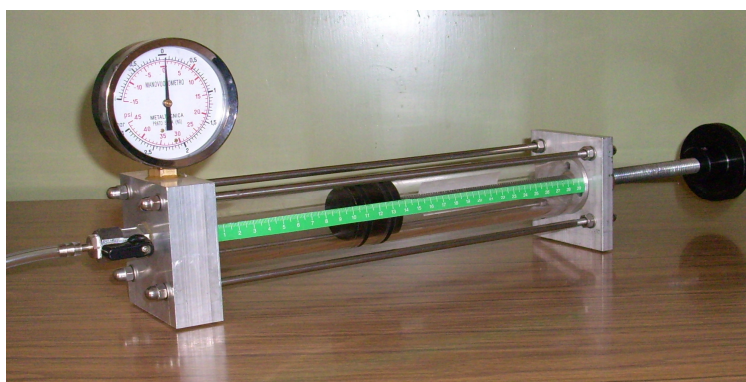


Figura 2.2: Immagine del cilindro ermetico per lo studio dei gas.

2.1.2 Sensore di Pressione

Questo sensore è basato su un dispositivo a membrana la cui deformazione è direttamente proporzionale alla pressione esercitata su di essa. Il sensore permette, quindi, di rilevare la pressione di gas racchiusi in un recipiente in collegamento con il sensore. Un'immagine del sensore di pressione è mostrata in Figura 2.3. Le specifiche tecniche del sensore sono le seguenti:

- Portata: 0 – 210 kPa
- Sensibilità: 0,05 kPa
- Precisione: 0,2% sull'intera scala di misure
- Tempo di Risposta: 0,1 ms



Figura 2.3: Immagine del sensore di pressione. Sul lato destro si può vedere la bocca per la rilevazione della pressione dei gas.

2.1.3 Interfaccia LabPro

L'interfaccia LabPro [4] della Vernier può comunicare con il Personal Computer in ambiente Windows mediante cavo USB, gestita dal software LoggerPro [4]; essa consente quindi di collegare il sensore di pressione al computer per l'acquisizione automatica dei dati sperimentali. L'interfaccia può campionare ad alta frequenza (fino a 50.000 letture al secondo), oppure a bassissima frequenza (un campionamento al giorno) con un'elevata sensibilità (convertitore Analogico/Digitale a 12-bit). L'interfaccia è mostrata in Figura 2.4, in cui sono descritte in dettaglio le varie porte di comunicazione.



Figura 2.4: Immagine dell'interfaccia Vernier LabPro per la connessione del sensore di pressione al computer.

I dati sono stati acquisiti con il programma LoggerPro; questo è un software realizzato dalla Vernier per gestire l'acquisizione dei dati dalle interfacce CBL2/LabPro e per analizzare i dati ottenuti. Si presenta con una interfaccia utente semplice e intuitiva e permette di eseguire agevolmente molte operazioni cliccando sulla specifica icona nella barra dei comandi. La schermata principale di LoggerPro si presenta come mostrato in Figura 2.5.

I dati sperimentali sono stati analizzati con il software Origin [5]. Il programma permette, oltre a rappresentare in grafico i dati, di effettuare le operazioni di adattamento di curve ai dati sperimentali (fitting dei dati).

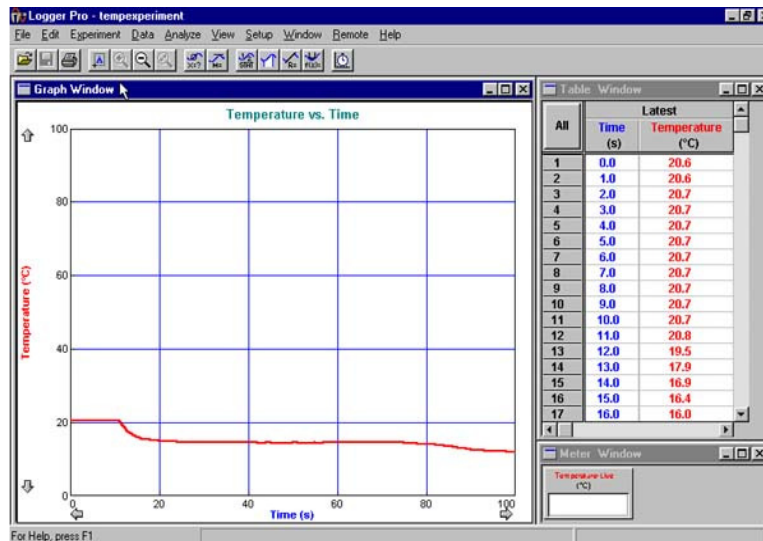


Figura 2.5: Schermata principale del programma di acquisizione LoggerPro della Vernier [3].

2.2 Descrizione della procedura di misura e risultati ottenuti

Il primo esperimento è stato realizzato con aria, cioè una miscela di azoto (circa 78%) ossigeno (circa 21%) altri gas (circa 1%). Dopo aver riempito il cilindro ermetico con aria a temperatura ambiente ($T = 27^{\circ}\text{C}$) procediamo all'acquisizione dei dati. I valori di pressione sono letti automaticamente dal programma di acquisizione LoggerPro, il quale è stato impostato per acquisire la pressione in modalità automatica e il corrispondente volume in modalità manuale. Per ciascuna misurazione abbiamo aspettato un tempo sufficientemente lungo per garantire che il gas all'interno del cilindro rimanesse a temperatura costante. Abbiamo misurato la pressione sia in compressione sia in espansione. I risultati ottenuti con l'aria sono riportati in Figura 2.6.

Abbiamo ripetuto l'esperimento con azoto (N_2). Dopo avere eseguito i lavaggi, per essere sicuri di riempire il cilindro solo con azoto, abbiamo misurato la pressione in funzione del volume a temperatura costante in compressione e in espansione. I risultati ottenuti con l'azoto sono riportati in Figura 2.7. Infine, abbiamo eseguito l'esperimento con elio (He). I risultati ottenuti sono riportati in Figura 2.8.

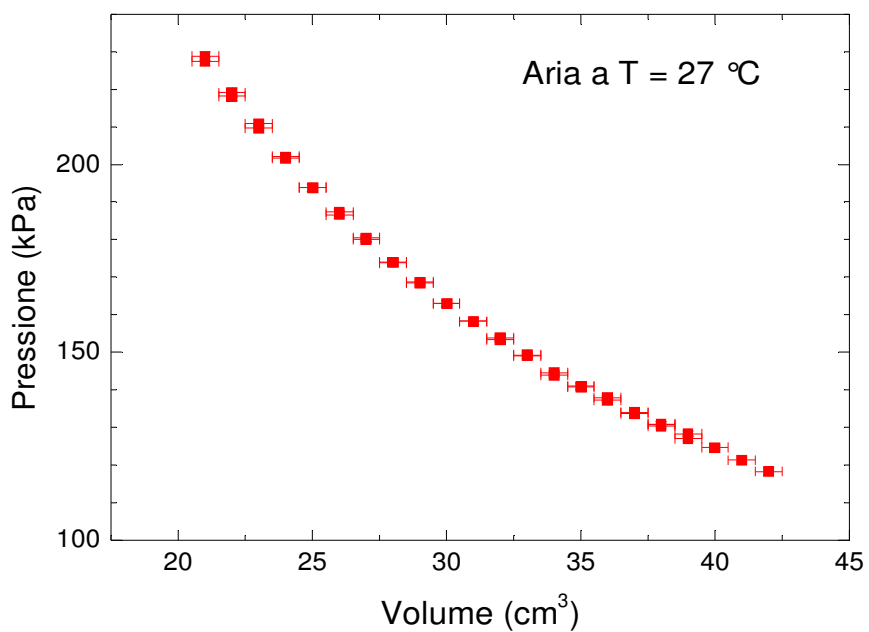


Figura 2.6: Pressione in funzione del volume in aria a temperatura costante di $T = 27\text{ °C}$.

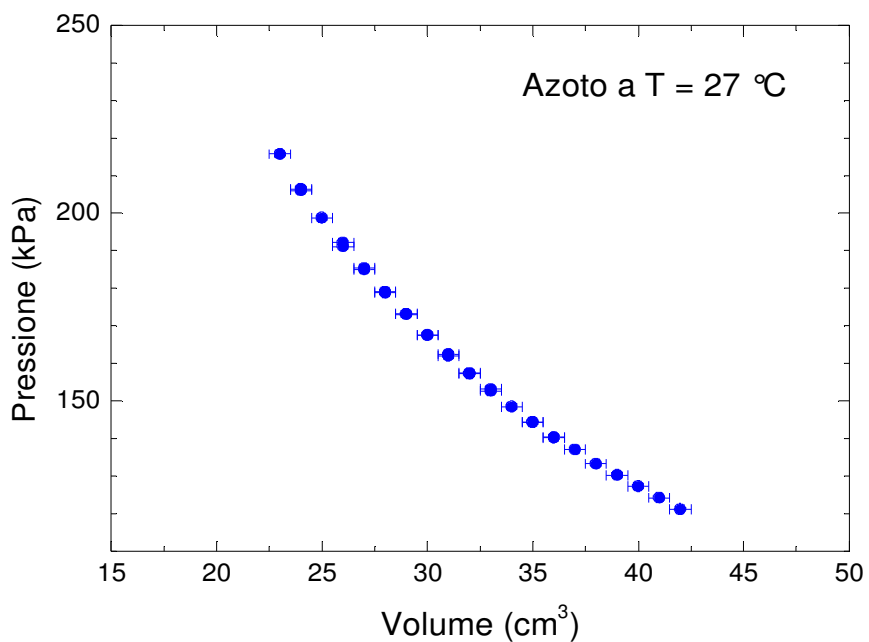


Figura 2.7: Pressione in funzione del volume in azoto a temperatura costante di $T = 27\text{ °C}$.

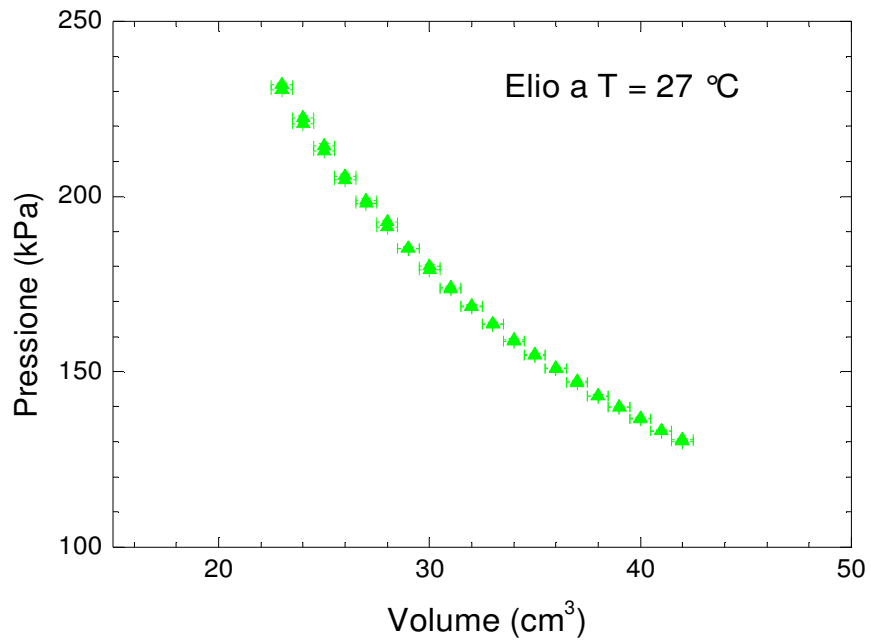


Figura 2.8: Pressione in funzione del volume in elio a temperatura costante di $T = 27^{\circ}\text{C}$.

Nei grafici sono riportate le barre di errore dei valori. Tali errori sono dovuti alle caratteristiche degli strumenti usati. In particolare, l'errore introdotto dal sensore di pressione risulta molto piccolo e non si vede nel grafico, mentre l'errore introdotto dal cilindro è più rilevante e nel grafico è visibile.

Capitolo 3

Discussione dei Risultati

3.1 Gas reali e forze intermolecolari

Nel Capitolo 1 abbiamo discusso le proprietà di un gas perfetto dal punto di vista macroscopico (termodinamico) e dal punto di vista microscopico. I gas reali tuttavia non seguono un comportamento ideale, come un gas perfetto, in ogni condizione di pressione e temperatura. Quindi, il comportamento termodinamico del gas reale si discosta da quello di gas ideale, ovvero non segue l'equazione di stato dei gas perfetti.

La ragione per la quale i gas reali si discostano dal comportamento di gas perfetto è l'esistenza di interazioni intermolecolari, di origine elettromagnetica. Tutte le molecole contengono cariche elettriche in movimento. Per esempio, quando due molecole si avvicinano l'una all'altra, le cariche su ciascuna sono disturbate e si spostano leggermente dalle loro posizioni normali in modo che la distanza media tra cariche opposte nelle due molecole sia leggermente più piccola di quella tra cariche dello stesso segno. Possiamo, pertanto, distinguere due tipi di forze a corto raggio d'azione (così definite perché agiscono su corte distanze) forze repulsive e attrattive.

Le forze repulsive favoriscono l'espansione, quelle attrattive la compressione. Le forze repulsive fra molecole neutre (ogni molecola è elettricamente neutra quando la carica negativa degli elettroni è uguale e opposta alla carica del nucleo) risultano significative solo quando le molecole si trovano quasi in contatto: si tratta, ovvero, di interazioni a corto raggio, anche sulla scala dei diametri molecolari, la cui influenza acquista peso solo quando le molecole sono mediamente vicine. Infatti, è ciò che avviene a regimi di alta pressione, quando un gran numero di molecole occupa un volume di dimensioni ridotte.

Al contrario, le forze attrattive si esplicano a lungo raggio e riescono efficaci a distanza di parecchi diametri molecolari. Acquistano peso quando le molecole sono abbastanza vicine pur non toccandosi necessariamente. Le forze attrattive sono prive di effetto quando le molecole sono molto lontane. Quindi possiamo dire che a bassa pressione, quando le molecole occupano un volume rilevante, le molecole stesse sono così lontane per la maggior parte del tempo che le forze intermolecolari non hanno alcun ruolo apprezzabile e il gas si comporta come un gas perfetto.

A pressione moderata, quando in media le molecole distano solo qualche diametro molecolare, le forze attrattive prevalgono sulle repulsive, ed il gas risulta più comprimibile del gas perfetto (le forze avvicinano le molecole). Mentre, a pressione elevata quando le molecole sono in media vicine, agiscono le forze repulsive e ci si può attendere che il gas risulti meno comprimibile, visto che le forze tendono ad allontanare le molecole. Supponiamo, come nel primo capitolo, che le molecole siano a simmetria sferica. Possiamo, allora descrivere le forze intermolecolari graficamente tracciando la mutua energia potenziale delle due molecole, U , come funzione della distanza r tra i loro centri. La forza F agente su ciascuna molecola è legata all'energia potenziale U dalla relazione

$$F = -dU/dr . \quad (3.1)$$

Nella Figura 3.1 (a) è rappresentata una tipica funzione $U(r)$, mentre nella Figura 3.1 (b) è rappresentata la forza mutua $F(r)$ corrispondente a questa energia potenziale.

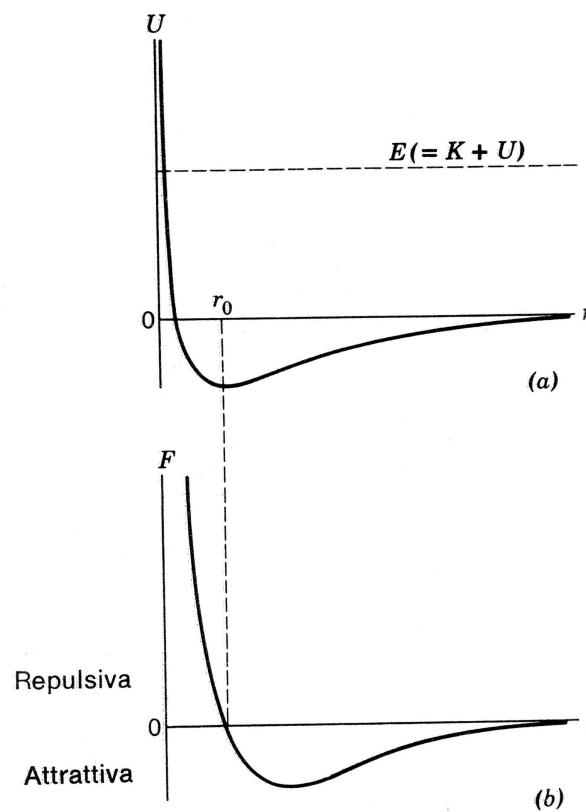


Figura 3.1: (a) Energia potenziale mutua di due molecole in funzione della distanza di separazione. E rappresenta l'energia meccanica totale delle due molecole data dalla somma dell'energia potenziale U e dell'energia cinetica K . (b) Forza mutua tra le molecole corrispondente all'energia potenziale rappresentata nel grafico (a) [2].

Analizziamo dall'andamento di $U(r)$ e $F(r)$ riportato nei grafici. L'energia potenziale positiva elevata (a r piccolissimo) indica che a tali distanze le interazioni sono fortemente repulsive. A distanza intermedia, dove l'energia potenziale è negativa, dominano le attrazioni. Mentre a grande distanza (sulla destra) l'energia potenziale è zero e fra le molecole non vi sono interazioni.

3.2 Teoria cinetica del gas reale

Considerando l'interazione molecolare tra le molecole che costituiscono il gas reale, si può determinare l'Equazione di Stato dei Gas Reali. Questo metodo prende il nome di Teorema del Viriale, ed è stato proposto per la prima volta da Clausius. [7] Considerando un sistema di N particelle materiali di uguale massa m racchiuse in un volume V e dotate di energia cinetica. Supponendo valido il principio di equipartizione dell'energia $3N k_B T/2 = 3 n R T/2$, dove T è la temperatura assoluta del sistema, supposto isolato e in equilibrio, e considerando la forza di interazione tra le molecole caratteristica del gas, si perviene alla seguente relazione

$$PV = nRT[1 + n/V B(T)] \quad (3.2)$$

dove il coefficiente $B(T)$ è chiamato *secondo coefficiente del viriale* e dipende dalla temperatura.

In Figura 3.2 è mostrato l'andamento del secondo coefficiente del viriale in funzione della temperatura. All'aumentare della temperatura $B(T)$ aumenta andando da valori negativi a valori positivi. La temperatura T_B in cui il coefficiente si annulla è detta *Temperatura di Boyle*. Per l'azoto $T_B = 327$ K [8]. In Figura 3.3 è riportata la deviazione dalla legge del gas perfetto per l'azoto, l'ossigeno e l'idrogeno a $T = 273$ K [8].

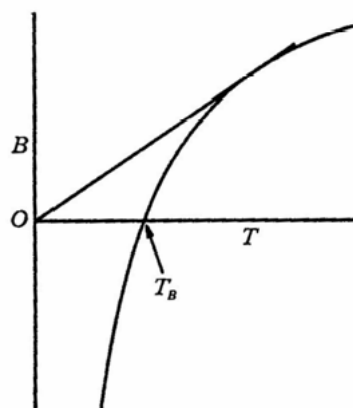


Figura 3.2: Andamento del secondo coefficiente del viriale in funzione della temperatura.

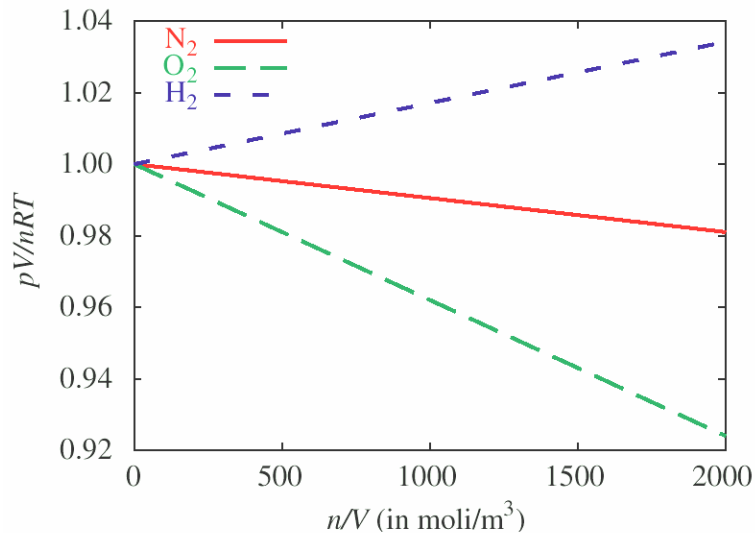


Figura 3.3: Deviazioni dalla legge del gas perfetto per azoto, ossigeno ed idrogeno a $T = 273$ K [8].

L'Eq. (3.2) descrive il comportamento del gas reale in cui si ha un'interazione tra le molecole. Supponendo uno specifico potenziale di interazione, il coefficiente B può essere calcolato teoricamente.

3.3 Analisi dei dati sperimentali ottenuti con i tre differenti gas

Come abbiamo visto nei paragrafi precedenti, un gas reale ha un comportamento diverso da quello ideale (o perfetto) quando l'interazione tra le molecole non è trascurabile. In questo caso, l'equazione che descrive il gas reale è la (3.2), che differisce per il fattore $[1 + nB(T)/V]$. Per mettere in evidenza la differenza di comportamento dei gas reali da quello dei gas perfetti, rappresentiamo in grafico i dati secondo la seguente relazione

$$PV / nRT = 1 + n B(T) * 1/V . \quad (3.3)$$

In questo modo, possiamo eseguire una procedura di adattamento con una retta di equazione

$$y = y_0 + mx$$

dove il coefficiente angolare dà direttamente il prodotto $n B(T)$.

Conoscendo P , V e T possiamo determinare il numero di moli per ciascun gas studiato, che risulta essere

Aria	Azoto	Elio
$1,99 * 10^{-3}$ moli	$2,04 * 10^{-3}$ moli	$2.20 * 10^{-3}$ moli

Eseguiamo la procedura di adattamento con il software Origin e riportiamo i risultati nei seguenti grafici, rispettivamente per l'aria, l'azoto e l'elio.

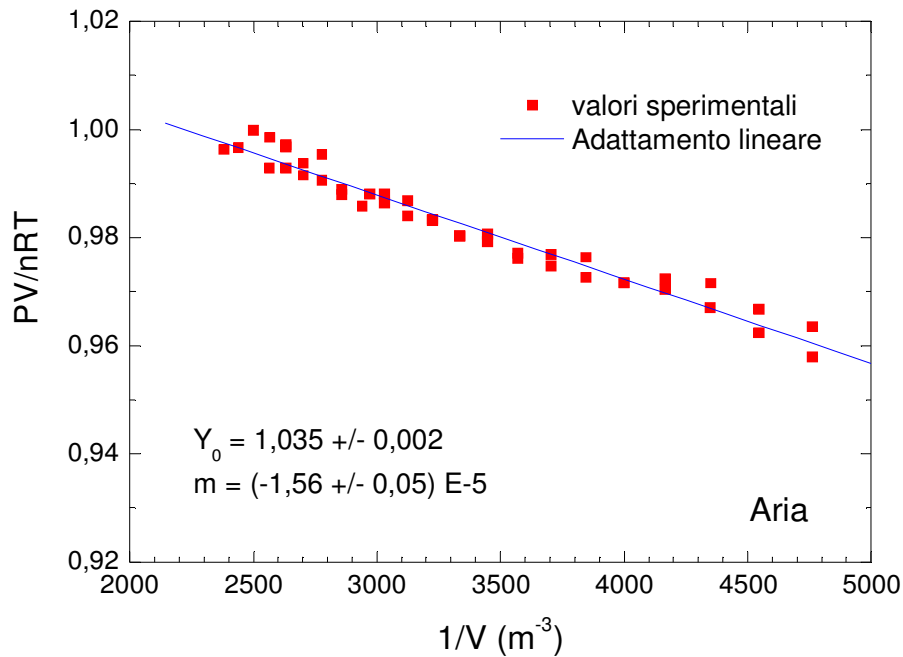


Figura 3.4: PV in funzione di $1/V$ per l'aria a $T = 27^\circ\text{C}$. I punti sono i dati sperimentali; la linea è la retta che meglio si adatta ai dati. Nel grafico sono indicati i parametri di fitting.

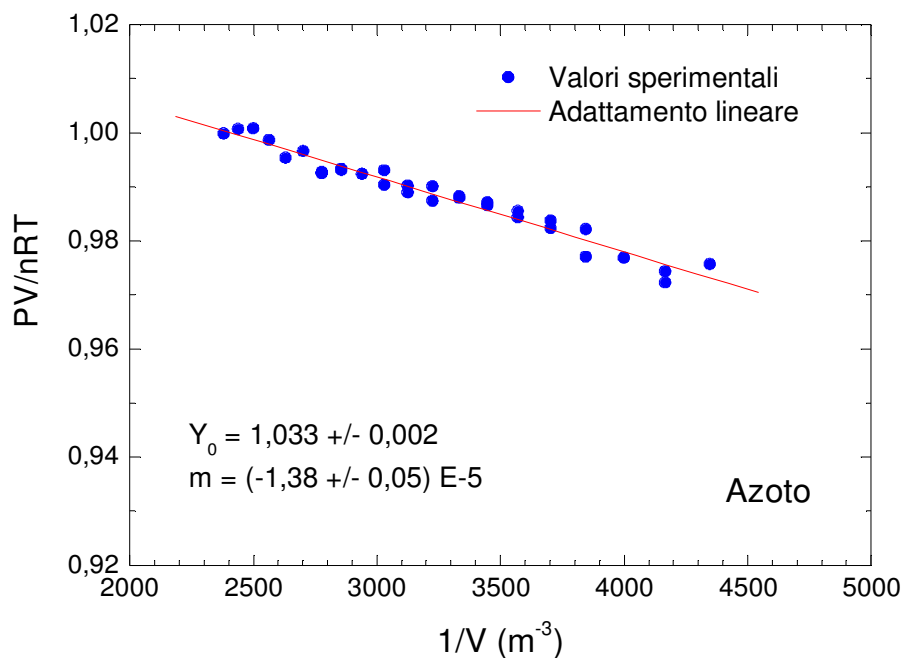


Figura 3.5: PV in funzione di $1/V$ per l'azoto a $T = 27^\circ\text{C}$. I punti sono i dati sperimentali; la linea è la retta che meglio si adatta ai dati. Nel grafico sono indicati i parametri di fitting.

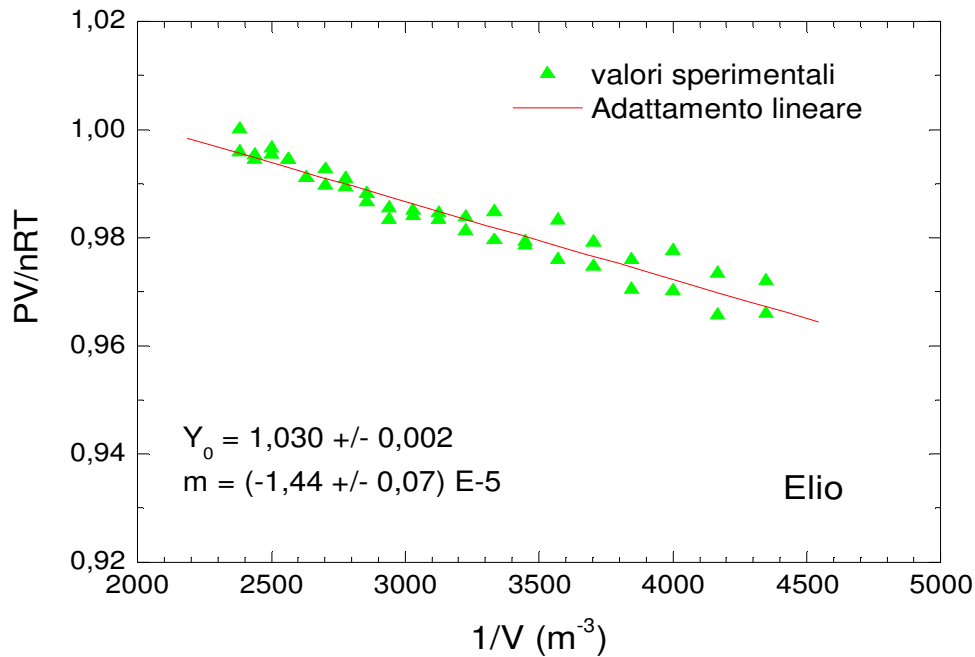


Figura 3.6: PV in funzione di $1/V$ per l'elio a $T = 27^\circ\text{C}$. I punti sono i dati sperimentali; la linea è la retta che meglio si adatta ai dati. Nel grafico sono indicati i parametri di fitting.

Per trovare il coefficiente del viriale dai parametri di fitting dobbiamo dividere quindi per il numero di moli di ciascun gas. I risultati ottenuti sono riportati nella seguente tabella

	Aria	Azoto	Elio
n. moli	$1,99 * 10^{-3}$ moli	$2,04 * 10^{-3}$ moli	$2.20 * 10^{-3}$ moli
<i>m</i>	$-1,56 * 10^{-5}$ m ³	$-1,38 * 10^{-5}$ m ³	$-1,44 * 10^{-5}$ m ³
<i>B = m/n</i>	$-7,84 * 10^{-3}$ m ³ /mole	$-6,76 * 10^{-3}$ m ³ /mole	$-6,45 * 10^{-3}$ m ³ /mole

Un altro metodo di analisi che permettere di evidenziare il termine correttivo, consiste nel rappresentare i risultati ottenuti negli esperimenti con i differenti gas in un grafico di P in funzione di $1/V$. Quindi, rappresentiamo i dati come

$$P = nRT/V + nRT n B/V^2 = A + B_1 * 1/V + B_2 * 1/V^2$$

Questa rappresentazione dei dati sperimentali, consente di vedere se i dati seguono un andamento lineare o pure no. Inoltre, eseguendo una procedura di adattamento di un polinomio di II grado ai dati sperimentali, possiamo determinare il coefficiente $B(T)$. La procedura di adattamento è eseguita con il software Origin.

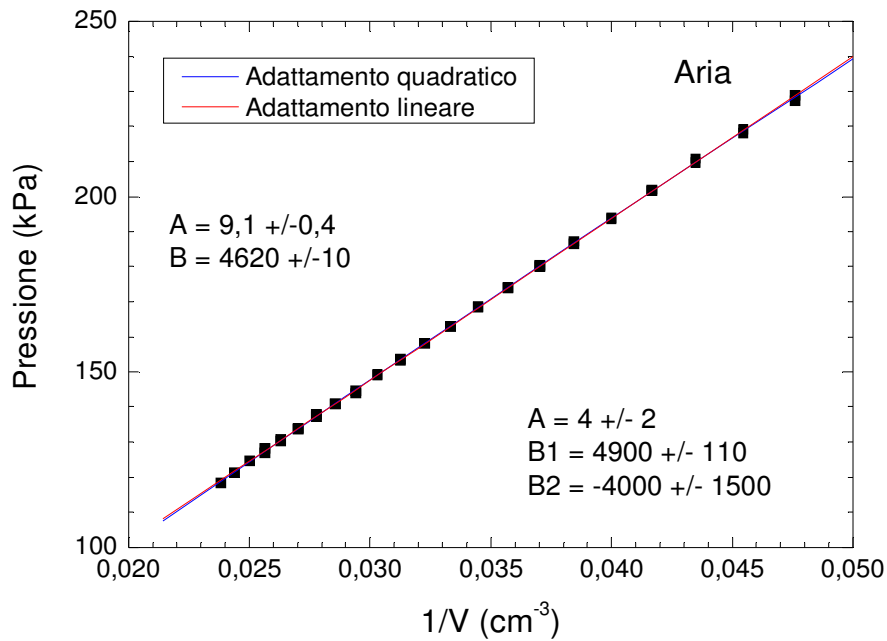


Figura 3.7: Pressione in funzione di $1/V$ per l'aria a $T = 27$ °C. I punti sono i dati sperimentali; le linee sono le curve che meglio si adattano ai dati. Nel grafico sono indicati i valori dei parametri ottenuti nella procedura di adattamento.

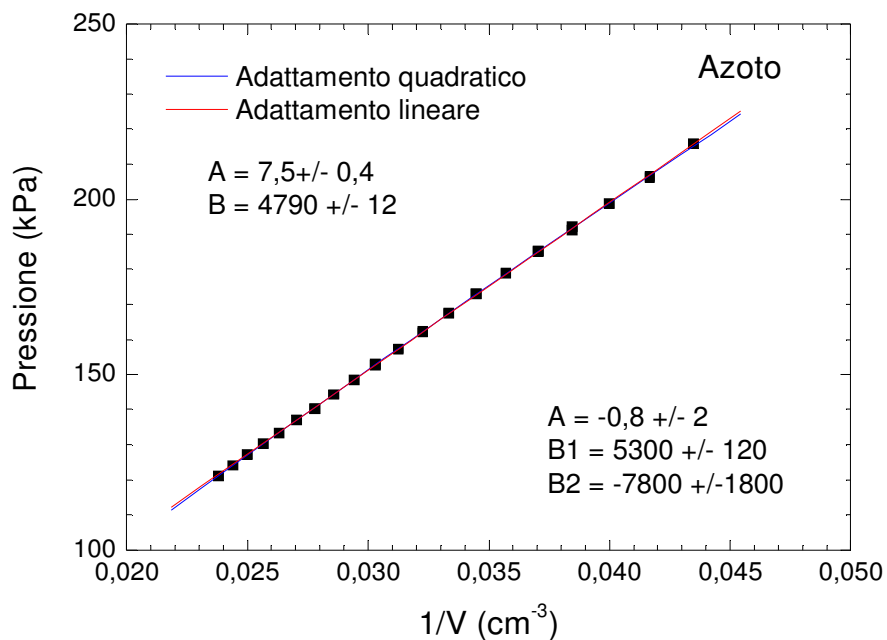


Figura 3.8: Pressione in funzione dell'inverso del volume per l'azoto a $T = 27$ °C. I punti sono i dati sperimentali; le linee sono le curve che meglio si adattano ai dati. Nel grafico sono anche indicati i valori dei parametri ottenuti nella procedura di adattamento.

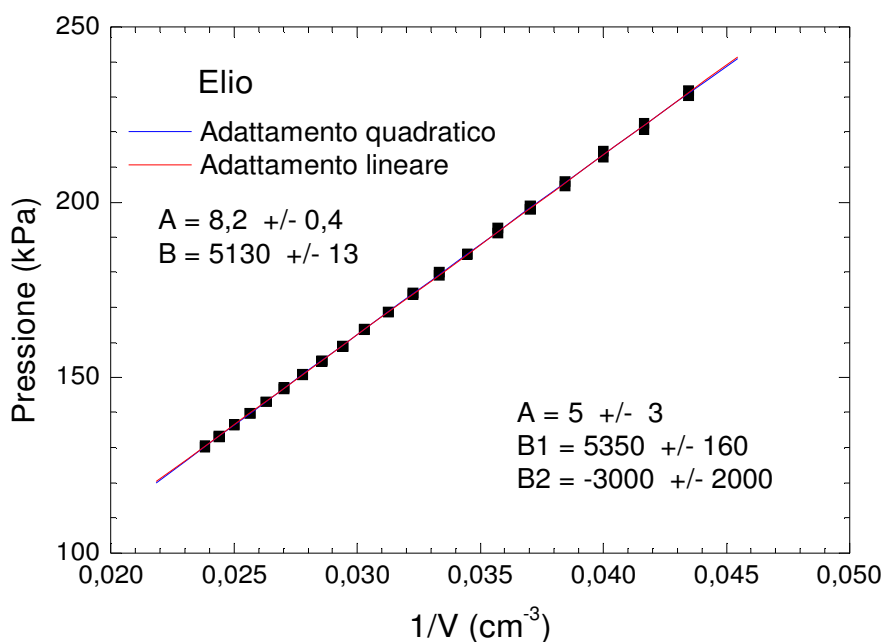


Figura 3.9: Pressione in funzione dell'inverso del volume per l'elio a $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$. I punti sono i dati sperimentali; le linee sono le curve che meglio si adattano ai dati. Nel grafico sono anche indicati i valori dei parametri ottenuti nella procedura di adattamento.

3.4 Discussione dei risultati

L'analisi dei dati ottenuti con il primo metodo ha condotto ai risultati riportati nella seguente tabella.

	Aria	Azoto	Elio
n. moli	$1,99 \cdot 10^{-3}$ moli	$2,04 \cdot 10^{-3}$ moli	$2,20 \cdot 10^{-3}$ moli
<i>m</i>	$-1,56 \cdot 10^{-5}$ m ³	$-1,38 \cdot 10^{-5}$ m ³	$-1,44 \cdot 10^{-5}$ m ³
<i>B = m/n</i>	$-7,84 \cdot 10^{-3}$ m ³ /mole	$-6,76 \cdot 10^{-3}$ m ³ /mole	$6,45 \cdot 10^{-3}$ m ³ /mole

Come si vede, i valori ottenuti per i tre gas sono molto piccoli rispetto a 1. I valori ottenuti con il secondo metodo sono risultati in media un fattore 10 ancora più piccoli. Questo indica che la deviazione dal comportamento come gas perfetto è estremamente ridotta, indicando che tutti i tre gas, nelle condizioni di pressione e temperatura a cui sono state effettuate le misure, mostrano un comportamento di gas ideale e quindi possono essere descritti dall'equazione di stato dei gas perfetti.

Conclusioni

Il lavoro di tesi ha riguardato uno studio sperimentale del comportamento di tre differenti gas, aria, azoto ed elio, in condizioni ordinarie di pressione e temperatura, cioè lontano dal loro punto di liquefazione. Per ciascun gas, è stato misurato l'andamento della pressione in funzione del volume mantenendo costante la temperatura del gas; cioè, sono state misurate la pressione e il volume del gas in una trasformazione isoterma. I risultati ottenuti sono stati analizzati allo scopo di individuare possibili deviazioni del comportamento dei gas dal comportamento di gas perfetto. Per fare ciò, abbiamo linearizzato l'equazione di stato $PV = nRT$ e abbiamo cercato, per mezzo di una procedura di adattamento, la curva che meglio si adatta ai dati sperimentali. Quindi, per ogni set di dati abbiamo eseguito un fitting lineare. Con questa procedura abbiamo ottenuto dei parametri con i quali abbiamo ricavato il coefficiente del viriale, che indica la deviazione dal comportamento ideale. Per ciascun gas, i coefficienti ottenuti sono estremamente piccoli, indicando che i gas esaminati, in condizioni ordinarie di pressione e temperatura si comportano come un gas perfetto e quindi possono essere descritti dall'equazione di stato dei gas perfetti. Pertanto, per poter osservare deviazioni apprezzabili bisognerebbe misurare la pressione in funzione del volume del gas a valori elevati di pressione oppure a temperatura più vicine a quelle di liquefazione. In entrambi i casi, non sarebbe possibile usare l'apparato sperimentale a disposizione del laboratorio.

Bibliografia

- [1] R. A. Serway, R. J. Beichner, *Fisica per scienze ed ingegneria*, Edises III Ed. (Napoli 2002)
- [2] R. Resnick, D. Halliday, *Fisica*, CEA III Ed. (Milano 1982)
- [3] it.wikipedia.org
- [4] www.vernier.com
- [5] www.originlab.com
- [5] J. R. Taylor, *Introduzione all'analisi degli errori*, Zanichelli II Ed. (Bologna 2000)
- [6] W. Atkins Peter, De Paula Julio, *Chimica fisica*, Zanichelli IV Ed. (Bologna 2004)
- [7] G. Boato, *Termodinamica*, CEA (Milano)
- [8] V. Ferrari, C. Luci, C. Mariani, A. Pelissetto, *Meccanica e Termodinamica*, Idelson Gnocchi.

Ringraziamenti

Ringrazio il prof. Emilio Fiordilino per i suoi preziosi consigli durante la preparazione di questa tesi.

Si ringrazia il Dipartimento di Scienze Fisiche ed Astronomiche (DSFA) e il Laboratorio Didattico per la Fisica (LaDiF) della Facoltà di Scienze MM. FF. NN. per avere messo a disposizione la strumentazione e i gas, con cui sono stati effettuati gli esperimenti.