

# Quarta esperienza di laboratorio - Relazione

**Gruppo L12**

Dal Farra Filippo, Garbi Luca, Libardi Gabriele

2 Luglio 2018

## Contents

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Materiali</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Procedure di misura</b>	<b>5</b>
<b>4</b>	<b>Analisi dei dati</b>	<b>8</b>
4.1	Variazione di quota in funzione della temperatura . . .	8
4.2	Pressione in funzione della temperatura . . . . .	15
4.3	Determinazione dello zero assoluto . . . . .	22

## 1 Abstract

L'esperienza consiste nella misurazione della pressione di una data quantità di gas, aria in questo caso, contenuta in una bottiglia di vetro, quindi a volume costante, al variare della temperatura. Dalla teoria della termodinamica sappiamo infatti che per un gas sufficientemente rarefatto vale la legge

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

dove  $P$  è la pressione del gas,  $V$  il suo volume,  $n$  il numero di moli,  $R$  è la costante universale dei gas e  $T$  la temperatura del gas. Allora una volta fissati  $n$  e il volume della miscela di gas, l'andamento di pressione e temperatura sono legati linearmente. Per la misura della pressione interna alla bottiglia verrà utilizzato un manometro ad acqua, sarà inoltre necessario misurare anche la pressione atmosferica attraverso un barometro.

Gli scopi dell'esperienza sono quelli di determinare la pressione del gas, mantenuto a volume costante, attraverso il manometro e studiare la relazione funzionale che lega pressione e temperatura. Infine verrà fatta una stima della temperatura dello *zero assoluto*, a partire dalle osservazioni sperimentali.

## 2 Materiali

- 1 contenitore con capacità circa  $3 \text{ dm}^3$ ;
- 1 recipiente cilindrico di vetro con 2 valvole, capacità  $0.6 \text{ dm}^3$ ;
- 1 termometro digitale con risoluzione di lettura  $\Delta_{ter} = 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- 1 igrometro;
- 1 agitatore magnetico;
- 1 manometro ad acqua con i relativi supporti e scala graduata con risoluzione di lettura  $\Delta_{man} = 0.1 \text{ cm}$ ;
- 1 barometro a mercurio su carta millimetrata, risoluzione di lettura  $\Delta_{bar} = 0.1 \text{ cm}$ ;
- acqua distillata, acqua, ghiaccio.

### 3 Procedure di misura

Per il bagno termico della bottiglia di vetro è stato utilizzato un contenitore posto sopra un agitatore magnetico. Nel contenitore, oltre ovviamente all'ancoretta magnetica, abbiamo inserito, secondo esigenze, acqua, ghiaccio e la sonda del termometro digitale. Il recipiente di vetro è stato immerso completamente nel liquido, ad eccezione dei giunti e delle valvole ad esso soprastanti. Sul tappo della bottiglia, infatti, sono presenti due rubinetti, uno serve per interrompere scambi di gas con l'ambiente, mentre l'altro è collegato ad un manometro ad acqua tramite un sottile tubicino. Il manometro è formato da un tubo flessibile di plastica piegato a forma di U, le due estremità sono tenute fisse da un supporto dotato di un asta millimetrata, così che sia possibile leggere i valori di variazione di quota della colonna d'acqua distillata. Una estremità del tubo è collegata tramite un tubicino ad un rubinetto del recipiente contenente il gas, l'altra è aperta a contatto con l'ambiente.

Per questa esperienza abbiamo scelto di termalizzare inizialmente il recipiente (contenente il gas) a temperatura di  $20^{\circ}C$ , per scendere poi vicino a  $0^{\circ}C$  e risalire infine di nuovo verso la temperatura iniziale. Data questa procedura, durante l'esperienza è stato necessario sistemare il manometro in modo da aspettarci depressioni nella bottiglia rispetto all'ambiente, per questo si è sistemato tutto l'apparato sotto il banco da lavoro, dove sono posizionati contenitore e recipiente. In questo modo riusciamo a controllare lo strumento ed evitiamo che l'acqua del manometro possa entrare nel recipiente di vetro contenente il gas causando la compromissione dell'esperimento.

Dopo aver preparato tutti gli apparati per l'esperimento, abbiamo controllato l'integrità dell'apparato verificando che non ci fosse rugiada nel tubicino che collega il manometro alla bottiglia e che

nel tubo del manometro non ci fossero bolle d'aria. Per verificare l'integrità dei rubinetti e delle guarnizioni è stata fatta una prova di tenuta, ovvero è stata creata depressione all'interno della bottiglia abbassando la temperatura del bagno termico di  $2^{\circ}C$ , poi si è lasciato che l'apparato si stabilizzasse sulla temperatura finale per 5 minuti. Durante questo arco di tempo abbiamo controllato che la quota dell'acqua nelle due colonne del manometro non cambiasse per ragioni dovute a scambi tra il gas interno al recipiente e quello esterno. Dopodiché abbiamo iniziato a modificare la temperatura dell'acqua nel contenitore in modo da portare il sistema a  $20^{\circ}C$ . Una volta raggiunta questa temperatura, con la valvola della bottiglia ancora aperta, abbiamo regolato il manometro in modo che il livello di acqua nei due rami del tubo fosse uguale ad una quota fissata (nel nostro caso alla tacca dei  $95\text{ cm}$  dell'asta millimetrata). Successivamente il rubinetto del recipiente è stato chiuso isolando così il gas all'interno della bottiglia dall'ambiente. Quindi abbiamo proceduto abbassando la temperatura del bagno di acqua di circa un grado alla volta e, raggiunta la temperatura interessata, abbiamo lasciato che il sistema si stabilizzasse su quella temperatura per un minuto e mezzo circa, in modo che il gas potesse andare in equilibrio termico con il liquido nel contenitore. In totale quindi sono stati presi 39 dati, essendo stata presa una sola volta la misura a  $0^{\circ}C$ . Una volta stabilizzata la temperatura, l'estremità del tubo a contatto con l'ambiente è stato alzata e/o abbassata in modo da portare il livello dell'acqua dell'altro capo del tubo sulla tacca di riferimento. Fatto ciò è stato letto sull'asta millimetrata il valore corrispondente al livello dell'acqua nel capo del tubo aperto. A questo punto la differenza tra la quota di partenza dell'acqua e quella misurata successivamente potrà essere interpretata come differenze di pressioni del gas studiato dovuta al cambiamento della temperatura. Per effetti

dovuti proprietà fisiche del tubo del manometro, l'acqua distillata forma un menisco concavo verso l'alto, in tutte le misure la quota è stata presa basandosi sul minimo della piccola conca creatasi. Nel corso dell'esperimento sono stati usati anche un tubo barometrico a mercurio per calcolare la pressione atmosferica. Quest'ultima è stata presa a intervalli di circa 15 minuti e ad ogni misura di altezza della colonnina d'acqua è stato annotato il tempo.

## 4 Analisi dei dati

L'analisi dei dati raccolti nel corso dell'esperienza saranno analizzati in tre sezioni differenti comunque collegate tra loro. Le prima consiste nello studio della relazione tra la temperatura e la variazione di quota del manometro, nella seconda viene analizzato il comportamento della pressione in funzione della temperatura ed infine verrà data una stima dello zero assoluto a partire da un'estrapolazione lineare dei dati.

### 4.1 Variazione di quota in funzione della temperatura

In questa parte di analisi si cercherà di determinare la relazione sussistente tra l'altezza della colonnina d'acqua del manometro e la temperatura.

Chiameremo d'ora in poi  $\Delta z = z_0 - z$  la variazione di quota tra una colonnina e l'altra. Dove  $z_0$  è il valore di altezza iniziale sull'estremità del tubo collegata alla bottiglia e  $z$  la quota dell'altra estremità nel momento di lettura della misura. L'incertezza su  $z$  e  $z_0$  è quella tipo di risoluzione, data da  $\sigma[z] = \Delta_{man}/\sqrt{12}$ . Ne consegue che l'incertezza totale su  $\Delta z$  sia

$$\sigma[\Delta z] = \sqrt{2}\sigma[z] = 0.04 \text{ cm.}$$

Notiamo che non possiamo considerare privo di incertezza il valore di  $z_0$  poiché in ogni misurazione il suo valore cambia inevitabilmente per il variare della pressione all'interno della bottiglia, quindi non è detto che quando la colonnina d'acqua viene riportata a  $z_0$  si trovi esattamente nello stesso punto della misura precedente.

Avendo prestato molta attenzione nella fase di misurazione al fatto che la temperatura si fosse stabilizzata prima di prendere la misura di quota del manometro, possiamo escludere la presenza di incertezze di tipo "A" con contributo maggiore di quello dato dall'incertezza



di risoluzione della temperatura. Quindi anche per l'incertezza sulla temperatura prendiamo lo scarto tipo dato da

$$\sigma[T] = \Delta_{ter}/\sqrt{12} = 0.003^{\circ}C.$$

Di seguito è riportata una tabella con i 39 differenti valori di temperatura e di variazione di quota, a sinistra per il passaggio di temperatura da  $20^{\circ}C$  a  $0^{\circ}C$ , mentre a destra per il ritorno da  $0^{\circ}C$  a  $20^{\circ}C$ .

$T[\pm 0.003^{\circ}C]$	$\Delta z[\pm 0.04 \text{ cm}]$	$T[\pm 0.003^{\circ}C]$	$\Delta z[\pm 0.04 \text{ cm}]$
20.00	0.0	0.02	71.7
19.04	3.1	0.99	67.9
18.06	6.4	2.01	64.8
17.07	9.3	3.00	60.0
16.02	12.3	4.02	56.0
15.03	15.9	5.02	52.4
14.04	19.5	6.06	48.3
13.06	22.1	7.02	45.1
12.02	25.8	8.03	41.0
11.04	29.8	9.00	37.4
10.01	33.1	10.07	33.2
9.05	37.6	11.03	30.0
8.07	40.8	12.01	26.3
7.05	44.9	13.01	22.9
6.06	48.1	14.00	19.5
4.96	52.4	15.03	16.1
4.03	56.5	16.00	13.1
3.03	59.7	17.03	9.4
1.96	64.8	18.06	6.0
0.96	68.2	19.04	2.8
0.02	71.7	20.00	0.1

Inoltre per una più facile visualizzazione, nel grafico seguente (Fig. 1) sono stati rappresentati tutti i dati presenti in tabella, in blu sono la parte di dati sulla sinistra ed in rosso quelli sulla destra. È stato inoltre aggiunto un secondo grafico di zoom su un dato per la visualizzazione delle incertezze che, per le considerazioni fatte in precedenza, sono le medesime per tutti i punti osservati.

### $\Delta z$ in funzione della temperatura

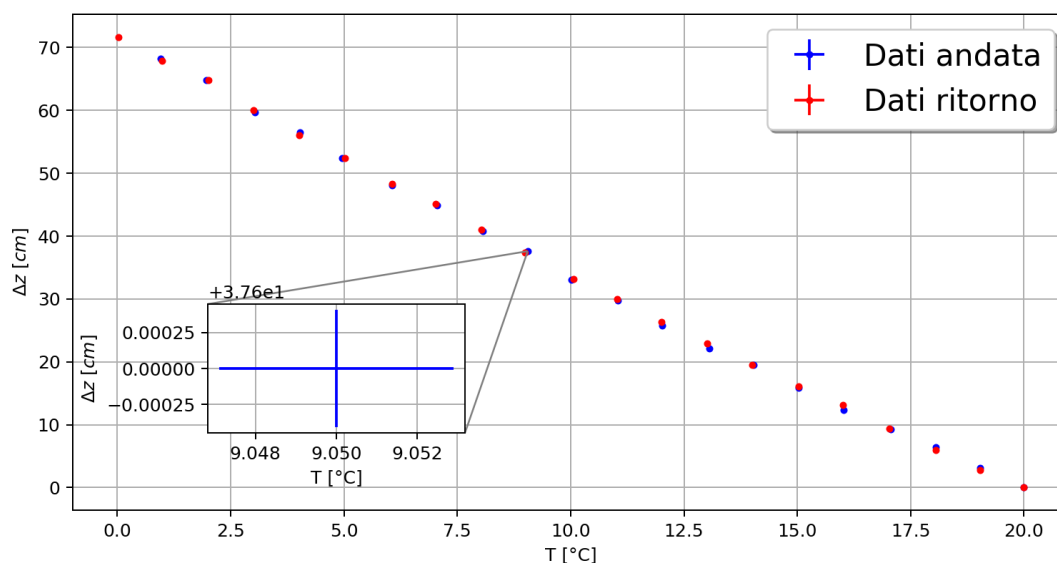


Figure 1: Grafico della variazione di quota in funzione della temperatura, in blu i dati presi all'andata (da 20°C a 0°C), mentre in rosso quelli del ritorno (da 0°C a 20°C).

Notiamo subito che i valori  $\Delta z$  presi durante la fase di abbassamento della temperatura sono differenti rispetto a quelli presi alzandola. Si ha una variazione massima tra  $\Delta z$  presi alla stessa temperatura pari a 0.8 cm. Per indagare il motivo di questa discrepanza ci conviene ragionare sulla causa della variazione di quota del manometro e da cosa è influenzata. Sappiamo che il dislivello nelle due colonnine d'acqua avviene poiché la pressione che agisce

sulle due estremità del tubo non è la stessa, infatti differiscono di un  $\Delta P \propto \Delta z$ . La variazione di pressione è data quindi dalla differenza tra il valore di pressione atmosferica esterna  $P_{ext}$  e quello della pressione interna del gas  $P_{int}$ . Sappiamo inoltre dalla teoria che, chiamando  $g = 9.806 \text{ ms}^{-2}$  l'accelerazione di gravità tabulata a Povo e  $\rho_a = 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$  la densità (assunta costante) dell'acqua distillata, la relazione che lega la variazione di quota e la differenza di pressione è

$$\Delta P = P_{ext} - P_{int} = g\rho_a\Delta z. \quad (2)$$

Osserviamo a questo punto la dipendenza di  $\Delta z$  dal valore di pressione atmosferica locale, la quale non può essere assunta come costante e priva di incertezza, infatti oltre alla (seppur piccola) variazione della stessa nell'arco di tutta l'esperienza, la sua misura è soggetta ad incertezza di risoluzione. Come descritto nella sezione 3 sulle procedure di misura,  $P_{ext}$  è stata calcolata a partire da un manometro a mercurio. Analogamente al caso con l'acqua chiamiamo  $\Delta h$ , la variazione di quota del mercurio nelle due estremità del tubo e  $\rho_{Hg} = 13534 \text{ Kg m}^{-3}$  la densità (assunta costante) del mercurio liquido. Sappiamo allora che  $P_{ext} = g\rho_{Hg}\Delta h$ . Ora osserviamo che anche se due valori di  $\Delta z$  presi uno all'andata e uno al ritorno, ma alla stessa temperatura, fossero stati misurati in due momenti in cui  $\Delta h$  era il medesimo, rimane comunque incertezza sulla variazione di quota del mercurio, la quale viene propagata su  $P_{ext}$ . L'incertezza sulla pressione atmosferica è infatti proporzionale a quella su  $\Delta h$ , che, equivalentemente al caso dell'acqua, vale  $\sigma[\Delta h] = \Delta_{bar}/\sqrt{6} = 4 \times 10^{-4} \text{ m}$ . In definitiva quindi l'incertezza sulla pressione atmosferica è

$$\sigma[P_{ext}] = g\rho_{Hg}\sigma[\Delta h] = 54 \text{ Pa}.$$

A questo punto, a partire dalla (2) possiamo stimare l'errore trasferito dalla stima di  $P_{ext}$  a  $\Delta z$ . In altre parole siamo in grado di stimare

una variazione  $\delta[\Delta z]$  che possiamo avere su  $\Delta z$  anche se, come nel nostro caso,  $P_{ext}$  sembra non variare secondo il nostro strumento di misura, ovvero il barometro. Invertendo la (2) troviamo

$$\Delta z = -\frac{P_{int}}{g\rho_a} + \frac{P_{ext}}{g\rho_a}.$$

Prima di calcolare l'incertezza trasferita su  $\Delta z$  possiamo fare la ragionevole assunzione che il valore di  $P_{int}$  non abbia variazioni se il sistema si trova nelle medesime condizioni termodinamiche riprodotte in tempi differenti. Allora l'incertezza sulla variazione di quota dell'acqua è

$$\delta[\Delta z] = \frac{\sigma[P_{ext}]}{g\rho_a} = 0.55 \text{ cm}.$$

Notiamo allora che la variazione massima di 0.8 cm che abbiamo avuto tra due nostri dati nella fase di andata e ritorno è ben spiegata dalle fluttuazioni della pressione atmosferica che non riusciamo a cogliere con il nostro barometro. Osserviamo anche che  $\delta[\Delta z] \gg \sigma[\Delta z]$ .

Per trovare la relazione funzionale tra temperatura e variazione di quota dell'acqua possiamo partire dal grafico Fig.1 nel quale i punti sembrano poter essere distribuiti secondo una legge lineare del tipo  $\Delta z = A + BT$ . Possiamo a questo punto trovarci i valori di  $A$  e  $B$ , con le loro incertezze, attraverso la regressione lineare. Questo metodo però non tiene conto delle incertezze su  $T$ , quindi prima di applicarlo calcoliamo una stima di  $B$  in modo grafico (che chiameremo  $B_{graf}$ ) per poi *trasferire* le incertezze di temperatura in incertezze su  $\Delta z$ . Abbiamo quindi che l'incertezza totale su  $\Delta z$  che utilizzeremo per la regressione è  $\sigma[\Delta z]_{tot} = \sqrt{\sigma[\Delta z]^2 + \sigma[\Delta z]_{tr}^2}$ , dove  $\sigma[\Delta z]_{tr} = |B_{graf}|\sigma[T]$ .

A questo punto abbiamo la seguente tabella di valori:

Parametro	Valore
$A$	70.1 <i>cm</i>
$\sigma[A]$	0.1 <i>cm</i>
$B$	-3.61 <i>cm/°C</i>
$\sigma[B]$	0.01 <i>cm/°C</i>

Per verificare la bontà del nostro fit vogliamo effettuare un test del chi quadrato sui nostri dati e la retta con i parametri appena trovati. Volendo fare un test *two sided* fissiamo a priori un intervallo di confidenza del 98%, con probabilità di falso allarme dell'1% da un lato della distribuzione e 1% dall'altro. Allora, essendo il numero di gradi di libertà 37, il mio intervallo di accettazione del  $\chi_{oss}^2$  per questo questo test è  $I = [20, 59.9]$ . Il valore ottenuto è  $\chi_{oss}^2 = 17538$ , decisamente fuori dal nostro intervallo, di conseguenza dobbiamo scartare l'ipotesi della legge lineare. Possiamo osservare quindi il comportamento dei residui dei dati rispetto alla retta, per controllare se esiste tra loro una qualche regolarità. Definito allora  $R$  il residuo

$$R = \Delta z_i - (A + BT_i),$$

ne grafichiamo (Fig.2) i valori in funzione della temperatura. Per comodità di visualizzazione il grafico è stato normalizzato sull'incertezza tipo di  $\Delta z$ . A questo punto è evidente la regolarità di questi residui che sono distribuiti a forma di V, infatti si nota un cambio di pendenza. Alle temperature più basse di  $5^\circ C$  e più alte di  $15^\circ C$  circa i dati sperimentali hanno sempre un valore maggiore di quello assunto dalla retta  $\Delta z = A + BT$ , e arrivano ad una distanza da essa di addirittura 40 deviazioni standard. Al contrario nell'intervallo compreso tra i  $5^\circ C$  e i  $15^\circ C$  i valori della retta sovrastimano i dati osservati, in questo modo i residui sono anche di 35 scarti tipo distanti da 0. Possiamo allora ipotizzare che ci sia un importante cambiamento di condizioni nel sistema termodinamico che avviene nel

## Residuo normalizzato in funzione della temperatura

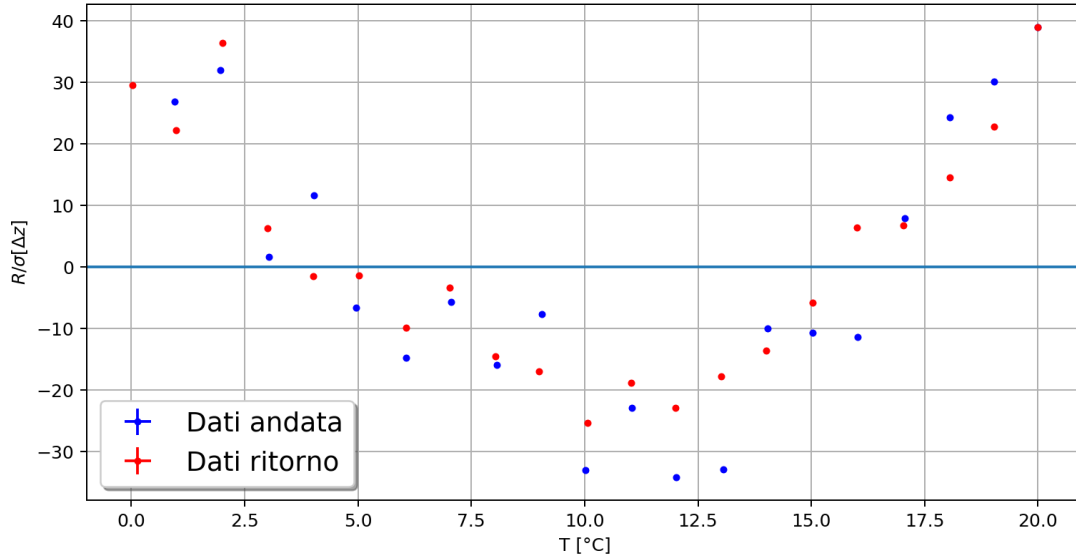


Figure 2: Grafico dei residui normalizzati  $R/\sigma[\Delta z]$  in funzione della temperatura. In blu i dati presi all'andata (da  $20^{\circ}C$  a  $0^{\circ}C$ ), mentre in rosso quelli del ritorno (da  $0^{\circ}C$  a  $20^{\circ}C$ ).

punto in cui i residui cambiano pendenza, che chiameremo  $T_{dew}$ . Le ragioni di questo cambiamento saranno approfondite nella prossima sezione, per ora ci limitiamo a dare una stima del punto di cambiamento di pendenza. Utilizziamo una via grafica applicando il metodo di massima e minima pendenza su entrambi i lati della V e otteniamo così, per ogni lato, la retta di media. Come valore centrale di  $T_{dew}$  prendiamo quello di intersezione delle rette che risulta essere  $12^{\circ}C$ . Questo valore è ovviamente indicativo ed è soggetto ad errori, quindi basandoci sul grafico gli attribuiamo un'incertezza  $\delta[T_{dew}] = 1^{\circ}C$ .

## 4.2 Pressione in funzione della temperatura

In questa sezione dell'esperienza studieremo la relazione sussistente tra temperatura e pressione interna del gas.

Dalla (2) sappiamo che la pressione del gas è data da

$$P_{int} = P_{ext} - g\rho_a\Delta z$$

e l'incertezza su questa stima vale

$$\sigma[P_{int}] = \sqrt{\sigma[P_{ext}]^2 + g^2\rho_a^2\sigma[\Delta z]^2} = 54.3 \text{ Pa},$$

e ricordandoci che  $\sigma[P_{ext}] = 54 \text{ Pa}$ , notiamo che  $\sigma[P_{ext}] \gg g\rho_a\sigma[\Delta z]$ , quindi l'incertezza sulla pressione interna è quasi interamente data dal contributo di incertezza su  $P_{ext}$ .

Nel grafico seguente (Fig.3) sono stati rappresentati i valori così ricavati della pressione in funzione della temperatura.

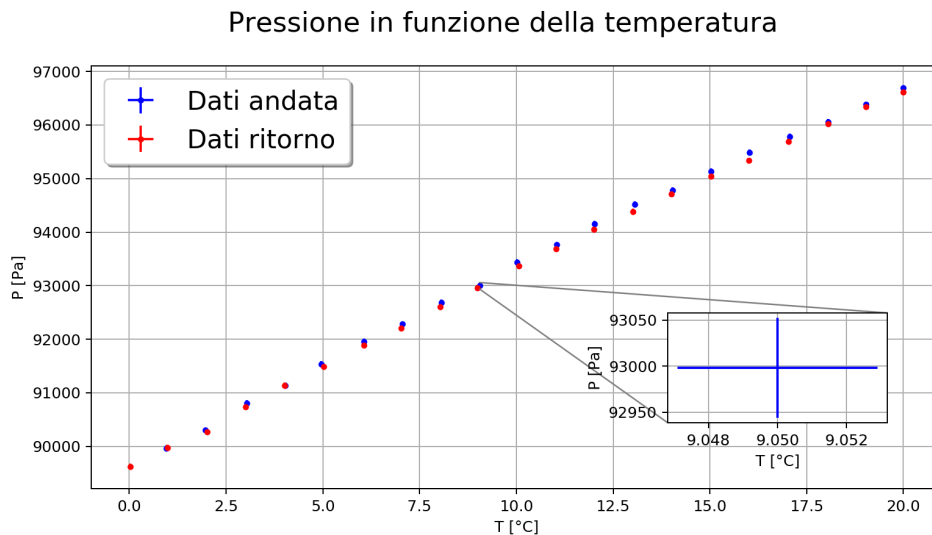


Figure 3: Grafico della pressione  $P_{int}$  in funzione della temperatura. In blu i dati presi all'andata (da  $20^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$ ), mentre in rosso quelli del ritorno (da  $0^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$ ).

Anche in questo caso la legge sembra seguire un andamento lineare, cosa che peraltro già ci aspettavamo basandoci sulla legge (1). Analogamente alla sezione precedente, ipotizzando una legge del tipo

$$P_{int} = A' + B'T, \quad (3)$$

possiamo trovare il valore della coppia di parametri  $(A', B')$  che minimizza la grandezza  $\chi^2$  attraverso la regressione lineare. La tabella seguente rappresenta i valori trovati:

Parametro	Valore
$A'$	89727 Pa
$\sigma[A']$	17 Pa
$B'$	354.4 Pa/°C
$\sigma[B']$	1.4 Pa/°C

Effettuiamo ora il test del  $\chi^2$  per verificare la validità del fit. Scegliamo a priori una probabilità di falso allarme del 2%, distribuito equamente ai lati della distribuzione per un test a due code. I gradi di libertà sono 37 quindi, l'intervallo di accettazione del nostro  $\chi_{oss}^2$  è  $I' = [20, 59.9]$ . Il valore calcolato risulta  $\chi_{oss}^2 = 118.4$ , quindi anche in questo caso dobbiamo rigettare l'ipotesi di partenza.

Possiamo a questo punto ragionare sull'anomalia trovata nel grafico dei residui di  $\Delta z$  che è probabile si sia ripercossa sui dati di  $P_{int}$  poiché legate da una relazione lineare. Ipotizziamo quindi due andamenti differenti della pressione nei due intervalli di temperatura  $[0^\circ C, T_{dew}]$  e  $[T_{dew}, 20^\circ C]$ , con  $T_{dew} = 12^\circ C$  che fa da estremo incluso di ogni intervallo. Contraddistinguendo con l'indice (1) i dati corrispondenti a temperature sotto  $T_{dew}$  e con (2) quelli superiori, possiamo descrivere l'andamento di  $P_{int}$  in funzione della temperatura attraverso le seguenti leggi lineari



$$P_{int} = \begin{cases} A_{(1)} + B_{(1)}T & \text{per } T \leq T_{dew} \\ A_{(2)} + B_{(2)}T & \text{per } T \geq T_{dew} \end{cases} \quad (4)$$

Troviamo i valori dei parametri e delle incertezze delle due rette ancora attraverso il metodo dei minimi quadrati, i risultati sono schematizzati nella tabella seguente:

Parametro e incertezza	Valore
$A_{(1)} \pm \sigma[A_{(1)}]$	$89612 \pm 22 \text{ Pa}$
$B_{(1)} \pm \sigma[B_{(1)}]$	$375 \pm 3 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$
$A_{(2)} \pm \sigma[A_{(2)}]$	$90278 \pm 80 \text{ Pa}$
$B_{(2)} \pm \sigma[B_{(2)}]$	$320 \pm 5 \text{ Pa}/^\circ\text{C}$

Eseguiamo quindi un test del chi quadrato per ognuno dei due intervalli di dati. Nel caso dei dati relativi a temperature inferiori a  $T_{dew}$  abbiamo 25 valori di pressione, quindi  $\nu_{(1)} = 23$  gradi di libertà, mentre per  $T \in [T_{dew}, 20^\circ\text{C}]$  abbiamo  $\nu_{(2)} = 16$  gradi di libertà. Scegliendo di fare un test *one-sided* per entrambi i fit, con una probabilità di falso allarme del 98% otteniamo i due intervalli di accettazione

$$I_{(1)} = [0, 39]; \quad I_{(2)} = [0, 29.6].$$

I valori del chi quadrato che otteniamo dai dati sono

$$\chi_{(oss1)}^2 = 16 \quad \text{e} \quad \chi_{(oss2)}^2 = 13.9.$$

Rientrando entrambi questi valori nei rispettivi intervalli di accettazione possiamo accettare la relazione (4), con i valori dei parametri trovati attraverso la regressione lineare.

A questo punto è naturale chiedersi perché la pressione dipenda dalla temperatura in due modi differenti a seconda di  $T$  anziché rispettare la (3). La risposta a questa domanda è da cercare nelle assunzioni

fatte, ovvero che la miscela gassosa contenuta nella bottiglia bottiglia si comporti come un gas ideale. Infatti oltre agli altri gas presenti nell'aria, abbiamo il vapore acqueo. Dalla teoria della termodinamica sappiamo che in una miscela di gas la pressione totale esercitata dalla miscela è data dalla somma delle pressioni parziali dei gas che la compongono. Decidiamo di analizzare il comportamento della pressione parziale data dal vapore acqueo  $P_{H_2O}$  poiché sospettiamo che in corrispondenza di  $T_{dew}$  ci sia un cambio di stato termodinamico. Infatti il vapore acqueo rimane tale solamente se soggetto a pressioni non troppo elevate, quando è invece sottoposto a pressioni sufficientemente alte si condensa in acqua. Il valore di temperatura per cui il vapore inizia a condensare è detto punto di rugiada o *dew point*. Nella notazione successiva chiameremo  $P_{cet}$  la somma delle pressioni parziali degli altri gas della miscela, di modo che  $P_{int} = P_{H_2O} + P_{cet}$ . È necessario a questo punto introdurre la *pressione di vapore saturo* dell'acqua, che è definita come la pressione esercitata dal vapore acqueo sull'acqua quando tali fasi, gassosa e liquida, sono in condizioni di equilibrio termodinamico. In altre parole, fissata una temperatura  $T$ , è il contributo massimo di pressione che può fornire il vapore acqueo a quella temperatura prima di condensare. Abbiamo una legge che descrive l'andamento di questa pressione (che chiameremo  $P_{sat}$ ) in funzione della temperatura, che è data dall'*equazione di Antoine*:

$$P_{sat}(T) = 10^{A - \frac{B}{C+T}} \text{ mmHg}. \quad (5)$$

I coefficienti  $A, B, C$  cambiano a seconda del gas che viene considerato e alla fase dello stesso. Nel nostro caso abbiamo utilizzato  $A = 8.07131$ ,  $B = 1730.63 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $C = 233.426 \text{ }^\circ\text{C}$ , con questi coefficienti la temperatura va espressa in gradi Celsius e  $P_{sat}$  è in *mmHg*. Come già detto, quello che accade durante l'esperienza è che  $P_{H_2O}$  è minore di  $P_{sat}$  per temperature al di sopra del punto di rugiada.

Possiamo calcolarci il valore di  $P_{H_2O}$  in questo intervallo infatti al momento di chiusura della valvola della bottiglia è stato preso il valore di umidità relativa nell'aria dall'igrometro in laboratorio. L'umidità relativa ci dà la percentuale di densità di vapore acqueo contenuto nel miscuglio rispetto alla densità di vapore saturo alla temperatura della miscela. Chiamata  $RH$  l'umidità relativa che al momento di chiusura della bottiglia valeva 66%, abbiamo che alla temperatura di  $20^\circ C$ , la pressione parziale di vapore acqueo valeva  $P'_{H_2O} = RH \times P_{sat}(20^\circ C)$ . Essendo il vapore acqueo comunque un gas,  $P_{H_2O}$  dovrebbe seguire un andamento lineare in funzione della temperatura, almeno fino al punto di rugiada. Sappiamo inoltre che la pressione sarebbe nulla per  $T = -273.15^\circ C$ . Possiamo allora, su un grafico  $P-T$ , descrivere con una retta passante per i punti  $(-273.15^\circ C, 0 Pa)$  e  $(20^\circ C, P'_{H_2O})$  l'andamento ideale che avrebbe la pressione parziale di vapore acqueo, senza tener conto dei cambiamenti di fase dell'acqua. Chiamiamo  $A_v$  e  $B_v$  rispettivamente l'intercetta e il coefficiente angolare di questa retta. Nel grafico seguente (Fig.4) sono state rappresentate due funzioni della temperatura, ovvero la retta appena descritta, che risulta essere quasi orizzontale, e la curva data dall'equazione di Antoine.

Come si può vedere, le curve si intersecano ad una temperatura di  $T_{int} = 12.35^\circ C$ , per temperature maggiori di questa,  $P_{H_2O}$  segue l'andamento da gas ideale della retta. Ma scendendo a  $T < T_{int}$ , la pressione parziale di vapore acqueo è limitata ad essere quella data da  $P_{sat}$ , per la definizione stessa di pressione di vapore *saturo*. In definitiva quindi il profilo rosso della figura è il contributo effettivo di  $P_{H_2O}$  alla pressione interna totale della miscela.

Ora capiamo perché una legge lineare non descrive bene l'andamento di  $P_{int}$  su tutto l'intervallo delle temperature considerate: la legge ideale dei gas non è applicabile sull'intero dominio di  $T$ . Una legge

## Pressione di vapore saturo - H2O

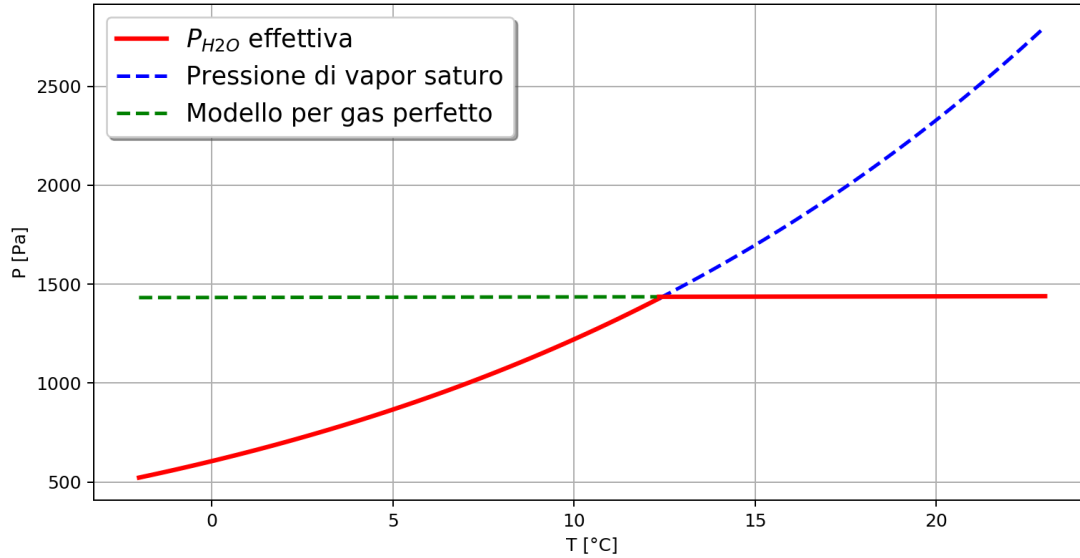


Figure 4: Grafico con la curva data dall'equazione di Antoine in blu (e per  $T < T_{int}$  in rosso), e con la retta  $P = A_v + B_v T$  in verde (e per  $T \geq T_{int}$  in rosso).

più accurata sarebbe

$$P_{int}(T) = \begin{cases} A_f + B_f T - (A_v + B_v T - P_{sat}(T)) & \text{per } T < T_{int} \\ A_f + B_f T & \text{per } T \geq T_{int} \end{cases} \quad (6)$$

Possiamo a questo punto fare due osservazioni, la prima è che  $T_{int}$ , ovvero la temperatura di rugiada, è compatibile con  $T_{dew}$  entro l'incertezza  $\delta[T_{dew}]$ , quindi almeno sulla temperatura critica di cambiamento delle condizioni termodinamiche le osservazioni sono in accordo con la teoria. La seconda osservazione è sul fatto che, anche graficamente, si può notare che per  $T < T_{int}$  la pressione di vapor saturo in funzione della temperatura non ha una convessità molto grande, è infatti molto simile e approssimabile ad una retta. Per questo motivo quando è stato effettuato il fit a partire dalla legge

(4), che presupponeva l'andamento lineare dei dati sia nel caso di  $T$  maggiore di  $T_{dew}$  che nel caso di  $T < T_{dew}$ , il test del  $\chi^2$  ci ha portato a non scartare le ipotesi.

Per concludere questa sezione possiamo partire dalla (6), per calcolarci il fattore correttivo teorico da aggiungere alle nostre  $P_{int}$  per  $T < T_{int}$ , di modo da verificare se, una volta tenuto conto del comportamento di  $P_{H_2O}$ , la pressione interna segue effettivamente un andamento lineare. Il fattore di correzione sarà dato dalla pressione parziale che avrebbe dovuto esercitare la quantità di vapore acqueo che invece si è condensato una volta che  $T$  è scesa sotto  $T_{int}$ . Questa pressione è data proprio dalla differenza della pressione che avrebbe avuto il vapore acqueo se non ci fosse stato il limite imposto da  $P_{sat}$  e la pressione che ha effettivamente assunto  $P_{H_2O}$ , ovvero  $P_{sat}(T)$ . La correzione è quindi  $P_{cor} = A_v + B_v T - P_{sat}(T)$ . Dopo aver aggiunto  $P_{cor}$  ai nostri dati di  $P_{int}$  per temperature minori di  $T_{int}$ , chiamiamo il nuovo set di dati  $P_{int}^{(2)}$ . A questo punto effettuiamo come in precedenza una regressione lineare per trovare i parametri, con relativa incertezza, della retta

$$P_{int}^{(2)} = A'_{(2)} + B'_{(2)}T.$$

Otteniamo la seguente tabella di valori:

Parametro	Valore
$A'_{(2)}$	90493 Pa
$\sigma[A'_{(2)}]$	17 Pa
$B'_{(2)}$	307.2 Pa/°C
$\sigma[B'_{(2)}]$	1.4 Pa/°C

Eseguiamo ora un test del chi quadrato identico a quello precedente, ovvero a due code e con probabilità di falso allarme del 2%, l'intervallo di accettazione è allora  $I'_{(2)} = I' = [20, 59.9]$ . Il nuovo

valore di  $\chi_{oss}^2$  calcolato sulle pressioni interne corrette è  $\chi_{oss}^2 = 42.2$ . Questo valore ricade nel nostro intervallo di accettazione, quindi possiamo accettare le ipotesi e le correzioni fatte.

### 4.3 Determinazione dello zero assoluto

In quest'ultima sezione dell'analisi estrapoleremo una stima in gradi Celsius dello *zero assoluto* a partire dall'andamento lineare della pressione in funzione della temperatura.

Per le considerazioni fatte nella sezione 4.2, i dati che verranno utilizzati per effettuare la stima sono quelli della pressione interna del gas nell'intervallo di temperature  $[T_{dew}, 20^\circ C]$ . Infatti è in questo intervallo, in cui è assente il fenomeno della condensazione, che i dati presi obbediscono meglio alla legge per i gas perfetti secondo cui, una volta fissato il volume, la pressione del gas aumenta linearmente con la temperatura.

In questa parte del dominio delle temperature vale la legge

$$P_{int}(T) = A_{(2)} + B_{(2)}T.$$

Sappiamo che alla temperatura dello *zero assoluto*, che chiameremo  $T_{ass}$ , la pressione della miscela dei gas deve valere  $0 Pa$ . Ne consegue che il nostro valore per lo zero Kelvin risulta

$$T_{ass} = -\frac{A_{(2)}}{B_{(2)}} = -282.5^\circ C.$$

L'incertezza su tale stima è calcolabile attraverso la propagazione delle incertezze che abbiamo su  $A_{(2)}$  e  $B_{(2)}$ , non dimenticando che questi due parametri non sono statisticamente indipendenti in quanto entrambi calcolati a partire dagli stessi dati, pertanto dobbiamo considerare anche la loro covarianza, che chiameremo  $\sigma_{AB}$ .

Per il calcolo della varianza possiamo vedere i parametri della nostra

retta come

$$A_{(2)} = \sum_{i=1}^N a_i P_{int_i} \quad \text{e} \quad B_{(2)} = \sum_{i=1}^N b_i P_{int_i}$$

una volta chiamati

$$\begin{cases} a_i = \frac{1}{\Delta} \left[ \sum_{j=1}^N T_j^2 - (\sum_{j=1}^N T_j) T_i \right] \\ b_i = \frac{1}{\Delta} \left[ N T_i - \sum_{j=1}^N T_j \right] \end{cases}$$

dove  $N$  è il numero di dati da noi considerati, ovvero le coppie  $(T_i, P_{int_i})$  con un valore di temperatura maggiore o uguale a  $T_{dew}$ . Ricordiamo la definizione di  $\Delta$  che può in questo caso essere espresso come

$$\Delta = N^2 \sigma[T]^2.$$

Ora dato che per ipotesi le  $P_{int_i}$  sono state assunte indipendenti e gli errori su di esse sono tutti uguali abbiamo che

$$\sigma_{AB} = \sum_i a_i b_i \sigma[P_{int}]^2.$$

Dopo qualche passaggio algebrico raggiungiamo la forma finale:

$$\sigma_{AB} = -\frac{\sum_j T_j}{\Delta} \sigma[P_{int}]^2 = -\frac{m^*[T_i]}{N} \frac{\sigma[P_{int}]^2}{\sigma[T]^2}.$$

L'incertezza totale sulla stima dello zero assoluto è quindi

$$\sigma[T_{ass}] = \sqrt{\frac{1}{B_{(2)}^2} \sigma[A_{(2)}]^2 + \frac{A_{(2)}^2}{B_{(2)}^4} \sigma[B_{(2)}]^2 - 2 \frac{A_{(2)}}{B_{(2)}^3} \sigma_{AB}} = 4.4^\circ C.$$

Per concludere possiamo effettuare un test statistico delle ipotesi, sapendo che il valore teorico dello zero Kelvin corrisponde al valore costante e privo di incertezza  $T_0 = -273.15^\circ C$ . Scegliamo un fattore di copertura  $k = 3$ , allora per avere una compatibilità tra il dato

dello zero assoluto da noi trovato e quello teorico dobbiamo avere che  $\mathcal{R} = |T_{ass} - T_0| \leq k\sigma[T_{ass}] = 13.2^\circ C$ . Effettivamente nel nostro caso abbiamo  $\mathcal{R} = 12.35^\circ C \leq 13.2^\circ C$ , quindi concludiamo che il dato da noi trovato risulta compatibile con la teoria.