

UTGAVE 6. jan. 2014

LABORATORIUM I EMNENE
TFY4165/FY1005 TERMISK FYSIKK

for studenter ved studieprogrammene

MTFYMA/MLREAL/BFY

NTNU

Våren 2014

Forord

Dette heftet inneholder tekster til laboratoriekurset i emnene TFY4165/FY1005 Termisk fysikk.

Hjemmeside for TFY4165/FY1005 Termisk fysikk:

http://web.phys.ntnu.no/~stovneng/TFY4165_2014/tfy4165.htm

Hjemmeside for laboratoriekurset i TFY4165/FY1005:

http://home.phys.ntnu.no/brukdef/undervisning/tfy4165_lab/index.html.

På disse nettsidene vil studentene finne all nødvendig informasjon om påmeldinger til laboratoriet, timeplaner, romfordelinger osv.

I 2009 ble det gjennomført en større endring av kurset da oppgaven om spektrallinjene i balmerserien fra hydrogenatomet ble erstattet med en oppgave mer relevant til termisk fysikk. Denne versjonen av kompendiet er en gjennomarbeidet revisjon av kompendiet fra 2005 (laget av Christian Andre Andresen, Anne Borg, Arne Mikkelsen og Pawel Sikorski). Jeg har også mottatt hjelp og mange gode kommentarer fra laboratorieveilederene våren 2009 (Sigrun Saur Almberg og Severin Sadjina).

K. Razi Naqvi

6. januar 2014.

Innhold

1	VARMEPUMPE	1
1.1	Teoretisk bakgrunn	1
1.1.1	Termodynamikkens 1. lov	2
1.1.2	Varmekraftmaskin	2
1.1.3	Kjølemaskin	2
1.1.4	Entalpi	3
1.1.5	Varmepumpas oppbygging	4
1.1.6	pV -diagram for varmpumpas syklus	5
1.1.7	Syklus fremstilt i pH -diagram	6
1.2	Forhåndsoppgaver	9
1.2.1	Virkningsgrad	9
1.2.2	Kretsløpsanalyse	9
1.3	Eksperimentelt	11
1.3.1	Apparatur	11
1.3.2	Innledende observasjoner	13
1.3.3	Målinger	13
1.3.4	Diskusjon	14
1.3.5	Avslutning	14
1.4	Tillegg:	
	Krav til og klassifikasjon av kjølevæsker	14
2	SPESIFIKK VARMEKAPASITET TIL METALLER	19
2.1	Teoretisk bakgrunn	19
2.1.1	Introduksjon til kalorimetri	19
2.1.2	Klassisk betraktning av spesifikk varmekapasitet (basert på kinetisk teori)	20
2.1.3	Einsteins teori for varmekapasiteten til faste stoffer	21
2.2	Forhåndsoppgaver	22
2.2.1	Eksempel brukt av Einstein: diamant	22
2.2.2	Data for aluminium	23
2.2.3	Spesifikk varmekapasitet til en to-atomig gass	24
2.3	Eksperimentelt	25
2.3.1	Datainnsamling og analyse	27
2.4	Data over spesifikk varmekapasitet for aluminium	29
2.5	Spesifikk varmekapasitet for fluor	31

2.6	Håndtering av vekta	32
A	KURVETILPASNING	35
A.1	Formulering av kurvetilpasningsproblemet	35
A.2	Minste kvadratsums prinsipp	36
A.3	Minste kvadraters metode på den rette linje	36
A.4	Regresjonsanalyse	38
A.4.1	Andre-ordens polynom	40
A.4.2	Ikke-lineær regresjon	40
	Bibliography	43

Kapittel 1

VARMEPUMPE

Mål

Du skal i denne laboratorieoppgaven

- få kunnskap om og erfaring med termodynamiske kretsprosesser,
- analysere kretsprosessen i ei varmepumpe,
- måle virkningsgraden til ei varmepumpe.

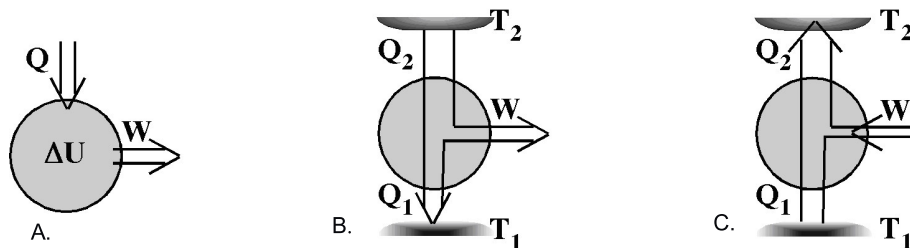
1.1 Teoretisk bakgrunn

Varmepumpa er et eksempel på hvordan vi utnytter termodynamiske prinsipper til å forbedre hverdagen. Varmepumpa kan beskrives som et modifisert kjøleskap hvor vi ikke er primært interessert i avkjølingseffekten men isteden benytter den varmen som kjøleskapet avgir.

Tanken om å bruke termodynamiske prinsipper til oppvarming er ikke ny, dette ble foreslått for over 150 år siden. Basisteknologien er heller ikke ny ettersom industrielle kjølesystemer har vært i bruk siden 1850 og kjøleskap for forbrukere ble vanlige rundt 1930. Overskudd av billig elektrisk og fossil energi i sammenheng med dyr kjøleteknologi gjorde imidlertid at varmepumpa inntil ganske nylig ikke var interessant for vanlige forbrukere. Dette har endret seg i løpet av de siste årene, og varmepumpa er i dag svært aktuell som strømsparende element hvor man trekker varmeenergi fra et vannreservoar, fra jorda eller fra lufta og bruker denne energien til å varme opp boliger. Det geniale ligger i at man bruker termodynamiske prinsipper til å ta varme fra et kaldt (i forhold til innelufta) medium og deretter bruker denne varmen til å vedlikeholde en høyere temperatur i et annet medium.

1.1.1 Termodynamikkens 1. lov

Selve grunnloven for termodynamikken – termodynamikkens 1.lov om energiens bevaring – er vist i figur 1.1A. Varmer Q inn i systemet går med til 1) å øke indre energi ΔU , 2)



Figur 1.1: Energiflytdiagram som viser: (A) Termodynamikkens 1. lov, (B) varmekraftmaskin og (C) kjølemaskin/varmepumpe.

å utføre et arbeid W . Første hovedsetning i termodynamikken sier at for enhver prosess der varme tilføres og arbeid utføres på et system, vil netto tilført energi være lik økningen av systemets indre energi:

$$\Delta U = Q - W. \quad (1-1)$$

Fortegnsregel brukt i ligning (1-1) og av de fleste fysikere: Varmer Q positiv inn og arbeid W positiv ut av systemet.

1.1.2 Varmekraftmaskin

Figur 1.1B viser energiflyten i en varmekraftmaskin. Maskinen (som i det senere også kalles systemet) trekker ut en viss varme Q_2 fra et reservoar med høy temperatur T_2 , produserer arbeidet W og gir i tillegg fra seg en mindre varmemengde Q_1 til et reservoar med lav temperatur T_1 . En varmekraftmaskin må som alle termodynamiske maskiner være en syklisk maskin. Ifølge termodynamikkens 2. lov er det ikke mulig for en syklisk arbeidende maskin å omdanne all varme til arbeid. Derfor kan ikke $Q_1 = 0$ i figur 1.1B.

En viktig faktor når vi omtaler systemer som er basert på varmekraft er virkningsgraden til prosessen, det vil si hvor mye nytte får vi ut i forhold til kostnaden til det vi putter inn i prosessen.

Virkningsgraden η for en varmekraftmaskin er derfor definert som

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = \frac{\text{nytte}}{\text{kostnad}}. \quad (1-2)$$

1.1.3 Kjølemaskin

Figur 1.1C viser energiflyten i et kjøleskap eller ei varmepumpe. I kjøleskapet bruker vi energi W til å fjerne en varme Q_1 fra skapet som har temperatur T_1 . Varmen Q_2 avgis

til romlufta med temperatur T_2 . For å få effektiv kjøling bør naturligvis Q_1 være så stor som mulig i forhold til den anvendte energi W , og vi definerer en kjølefaktor ϵ eller η_R (subskript R står her for refrigerator)

$$(\epsilon =) \quad \eta_R = \left| \frac{Q_1}{W} \right| = \frac{\text{nytte}}{\text{kostnad}}. \quad (1-3)$$

For varmepumpa gjør vi egentlig det samme, idet vi her bruker den tilførte energien W til å trekke varmen Q_1 fra et rimelig kjølig medium ved temperatur T_1 (f.eks. havvann eller uteluft) og overføre den som varme Q_2 til et varmere medium ved temperatur T_2 (inneluft). Her er vi interessert i at Q_2 blir så stor som mulig, og effektfaktoren ϵ eller η_{HP} (subskript HP står her for Heat Pump) for varmepumpa blir

$$(\epsilon =) \quad \eta_{HP} = \left| \frac{Q_2}{W} \right| = \frac{\text{nytte}}{\text{kostnad}}. \quad (1-4)$$

Den praktiske virkningsgraden for en varmeprosess som drives mellom to reservoar med temperaturer T_1 og T_2 , er avhengig av mange faktorer. Det kan ut fra termodynamikkens 2. lov vises at ingen av maskinene kan ha virkningsgrad høyere enn virkningsgraden for en Carnotmaskin. Når maskinen er ei varmepumpe, får vi

$$\eta_{HP, \text{maks}} = \eta_{HP, C} = \frac{T_2}{T_2 - T_1} = \frac{T_2}{\Delta T}. \quad (1-5)$$

Denne relasjonen er utpreget teoretisk, men tendensen viser det beklagelige faktum at en luft-luft varmepumpe vil miste effektivitet når kuldegradene virkelig setter inn og ΔT blir stor, mens en vann-luft(vann) varmepumpe fremdeles vil være effektiv ettersom temperaturen i et stort vannreservoar som regel endrer seg forholdsvis lite i løpet av vinteren.

Merk at virkningsgraden for en varmekraftmaskin alltid er mindre enn 1.0 mens for en kjølemaskin/varmepumpe er den alltid større enn 1.0.

1.1.4 Entalpi

Når vi analyserer bestemte typer termodynamiske prosesser, spesielt i kraftproduksjon og kjøling, støter vi ofte på kombinasjonen $U + pV$ der U = indre energi, p = trykk og V = volum. Denne kombinasjonen blir definert som entalpien H :

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV. \quad (1-6)$$

Entalpien er spesielt nyttig for isobare prosesser, idet varme Q tilført går i sin helhet til økt entalpi:

$$\Delta H \stackrel{\text{konst } p}{=} \Delta U + p\Delta V = \Delta U + W = Q, \quad (1-7)$$

der siste overgang er fra 1. hovedsetning i ligning (1-1). Nødvendig varme for ulike termodynamiske prosesser (smeltevarme, kondensasjonsvarme etc.) oppgis gjerne ved ΔH fordi slike prosesser er antatt å skje ved konstant trykk p (oftest 1 atmosfære). Tilført varme går altså med til å øke den indre energien U pluss å gjøre ytre arbeid $p\Delta V$, summert i ΔH .

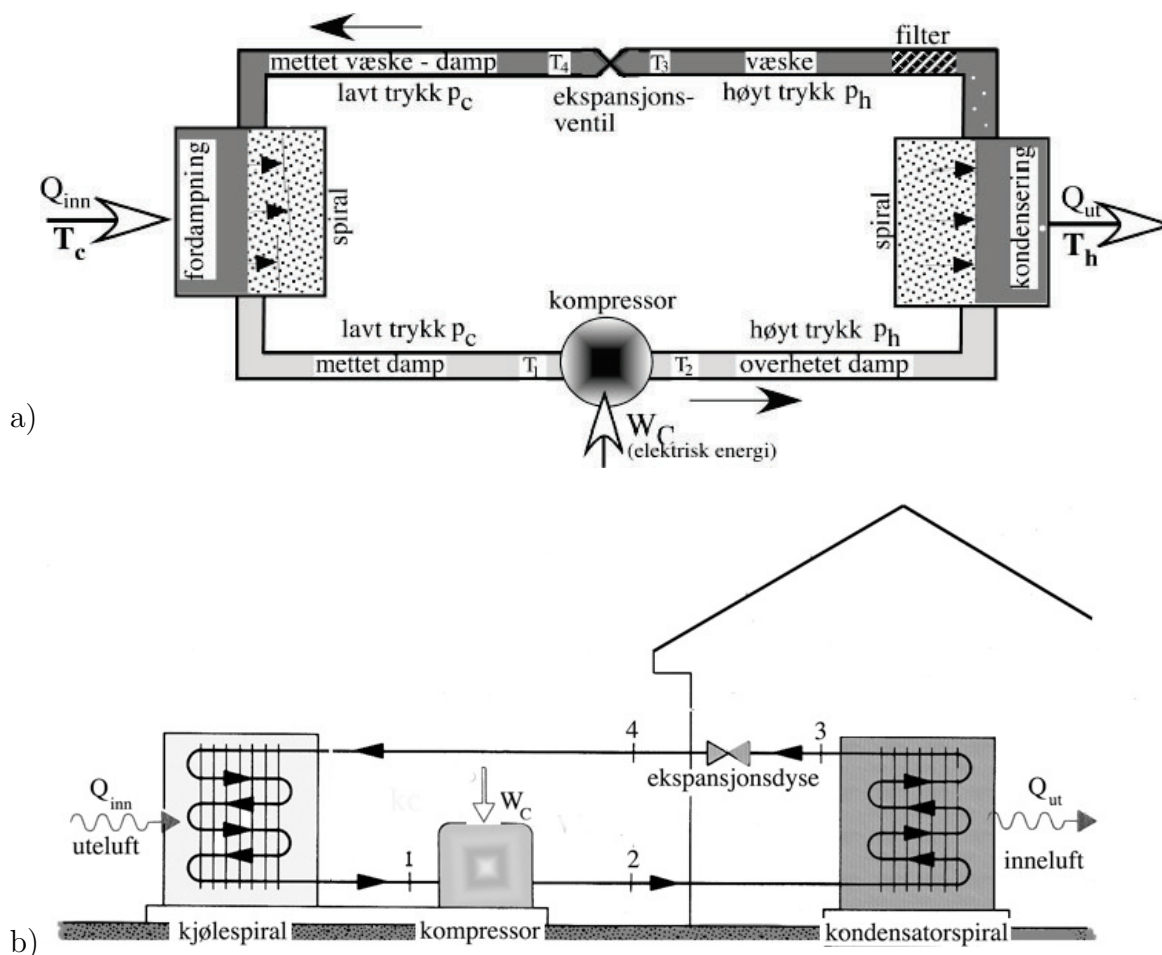
Med fortegnskonvensjonen i figur 1.1A vil vi ha:

Fordampingsvarme: $Q = \Delta H > 0$ (varme inn i systemet)

Kondensasjonsvarme: $Q = \Delta H < 0$ (varme ut av systemet)

1.1.5 Varmepumpas oppbygging

Den prinsipielle oppbyggingen av varmepumpe er vist i figur 1.2a. Virkemåten er basert på at et kjølemedium vekselvis fordampet og kondenserer.



Figur 1.2: (a) Prinsippskisse av varmepumpe. (b) Konstruksjonen av en luft-til-luft varmepumpe. Fordamperenheten er markert med "kjølespiral", et navn som henger igjen fra kjøleterminologien.

For å forstå varmepumpas virkemåte må vi ha i minne definisjonen av varme: Varme er en strøm av energi mellom to systemer som skyldes temperaturforskjell mellom systemene.

La oss først se på fordampingen (kokingen). I fordamperenheten tilføres kjølemediet varme Q_{inn} slik at det først varmes opp til kokepunktet og så fordampet (koker). Det meste av varmen går med til fordampingen. Trykket må være så lavt at kokepunktet ligger lavere enn temperaturen til omgivelsene (lufta eller vannet). Det lave trykket forårsakes av en ekspansjonsventil (dyse) foran fordamperenheten.

Så til kondensasjonen: I kondensatorenheten strømmes varme Q_{ut} fra kjølemediet til omgivelsene. Gassen avkjøles til kokepunktet (doggpunktet) og vil så kondensere. Det meste av energien frigjøres p.g.a. kondensasjonen. Trykket må være så høyt at kokepunktet ligger høyere enn temperaturen til omgivelsene. Det høye trykket besørges av en kompressor mellom fordamperenhet og kondensasjonsenhet.

Oppbyggingen av en luft-luft varmepumpe til boligoppvarming er vist i figur 1.2b. Her brukes en kraftig vifte (ikke vist på figuren) til å føre store luftmengder med uteluft over fordamperenheten (merket “kjølespiral”). Varmeinnholdet i denne lufta blir brukt til å koke (fordampe) kjølemediet. Kompressoren øker trykket, og den overopphetede dampen føres inn i huset hvor den kondenserer i kondensatorspiralen med påfølgende varmeavgivelse. Denne spiralen er plassert foran en vifte som sender den oppvarmede lufta inn i rommet.

Oppsummert:

Varmerpumpes fra kalde til varme omgivelser når følgende er oppfylt:

1. I fordamperenheten (“kjølespiralen”) må temperaturen i kjølemediet være **lavere** enn temperaturen i omgivelsene. P.g.a. temperaturforskjellen transporteres varme fra omgivelsene til kjølemediet, varmen gir fordamping.
2. I kondensatorenheten (“kondensatorspiralen”) må temperaturen i kjølemediet være **høyere** enn temperaturen i omgivelsene. P.g.a. temperaturforskjellen transporteres varme fra kjølemediet til omgivelsene slik at kjølemediet kondenserer.
3. Vi ser av pkt. 1 at på fordampersiden må mediets kokepunkt ligge godt **under** omgivelsenes temperatur. Dette oppnås ved å ha tilstrekkelig **lavt** trykk.
4. Vi ser av pkt. 2 at på kondensatorsiden må mediets kokepunkt ligge godt **over** omgivelsenes temperatur. Dette oppnås ved å ha tilstrekkelig **høyt** trykk.

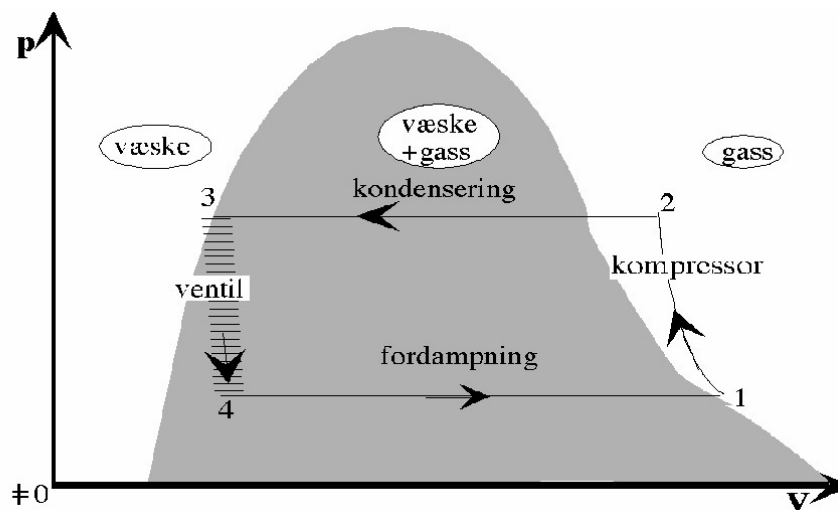
Hvilke krav vi må stille til kjølemediet vil bli detaljert i avsnitt 1.4.

1.1.6 pV -diagram for varmepumpas syklus

Vi skal først vise hvordan varmepumpas termodynamikk fremstilles som funksjon av trykk og volum, figur 1.3.¹

Den grå “haugen” som kommer opp på midten representerer området hvor væske og damp kan sameksistere. Til venstre for området er kjølemediet i væskeform, mens det til høyre er i gassform. I tilstand 2 er kjølemediet i dampform. Dampen avkjøles til den når doggpunktet og kondenseres langs 2–3. Kondensasjonsvarme avgis, og i tilstand 3 er alt kjølemediet i væskeform. Langs 3–4 synker trykket, og noe av væsken fordampes. Denne delen av prosessen er ikke reversibel (som antydnet med en stipling), men

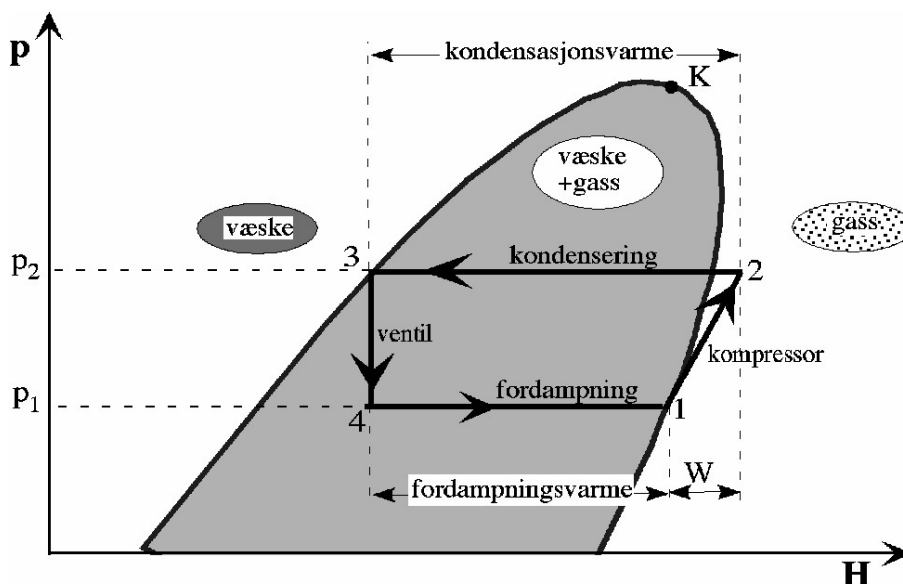
¹Legg merke til at vi her bare ser på den delen av diagrammet for kjølemediet som er interessant for prosessen, slik at her representerer ikke origo nullpunktet verken for trykket eller volumet. Hvis vi ønsker å få med mest mulig av ekstremal-områdene, må vi tegne i $\log p$ -skala. Dette gjøres nesten alltid i tekniske datablad.

Figur 1.3: pV -diagram for varmepumpe.

ettersom vi kjenner start- og sluttverdier til trykk og volum betyr dette ikke noe for analysen. Systemet ekspanderer deretter langs 4–1 under konstant trykk, og mesteparten av mediet er da fordampet ved tilførsel av varme. Dampen komprimeres til slutt langs 1–2. Temperaturen øker, og eventuelt resterende væske fordamper.

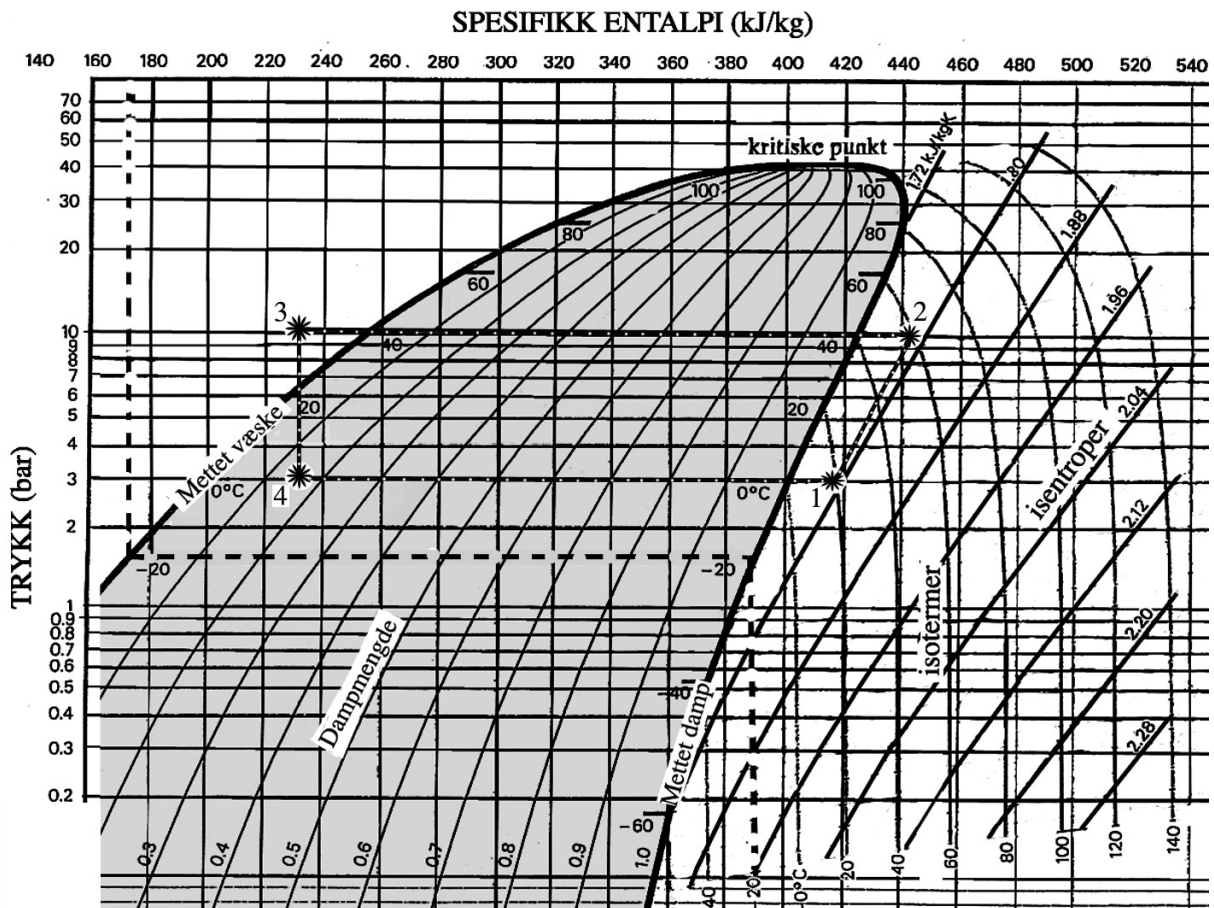
1.1.7 Syklus fremstilt i pH -diagram

Vi vil først vise syklusen i et forenklet pH -diagram i figur 1.4. Før vi går løs på selve

Figur 1.4: Trykk-entalpidiagram (pH -diagram) for varmepumpe.

syklusen kan vi knytte noen kommentarer til selve diagrammet. Som for pV -diagrammet

viser det grå området hvor kjølemediet forekommer som en blanding av væske og gass (damp). Innenfor dette området kan det trekkes kurver for konstant relativ andel av damp – dette er ikke gjort her men vil finnes på det noe mer omfattende diagrammet i figur 1.5. Grenselinja som avgrenser området til venstre er kurven for mettet væske, eller kokepunktlinja. Til venstre for denne linja forekommer mediet bare som væske. Grenselinja til høyre representerer doggpunktlinja. Til høyre for denne linja eksisterer mediet bare i gassfase. Kokepunkt og doggpunktlinjene møtes i det kritiske punktet K – over dette punktet blir gass og væske uadskillelige tilstander.



Figur 1.5: $\log p$ - H -diagram for varmepumpe med typiske målepunkter (*) inntegnet. Forstørret utgave av diagrammet finner du i figur 1.9 side 17.

Følg med i det forenklede diagrammet i figur 1.4. Syklusen 1–2–3–4–1 er tegnet inn i diagrammet med piler som angir retningen av prosessen. Vi ser at syklusen blir ganske enkel i dette diagrammet. Den ligger mellom to isobarer p_1 og p_2 (de to horisontale linjene), og overgangen skjer ved en såkalt isentrop 1–2 og en isentalp 3–4.²

Punkt 1 tilsvarende tilstanden til dampen like før den blir komprimert, dvs. ved inngangen til kompressoren. Punkt 2 er tilstanden i væsken umiddelbart etter komprimeringen. Punktene 3 og 4 er tilstandene like før og etter strupingen. Ettersom H representerer energi, kan vi lese av energibidragene i prosessen langs H -aksen: Fordampingsvarmen

²Avstrupningsprosessen 3–4 er lik Joule-Thomson-prosessen som er en isentalpisk prosess.

leses av mellom 4 og 1, og kondensasjonsvarmen leses av mellom 2 og 3, men korrigert for den korte biten mellom 2 og dogglinja, energien her gir oppvarming av gassen. Tilført energi W_C i kompressoren finnes ved å gå fra 1 til 2 langs H -aksen.

Vi skal nå gjøre oss kjent med den type entalpidiagram som brukes i praksis og hvordan målinger plottes inn i slike diagram. Diagrammet som er vist i figur 1.5 er en litt forenklet versjon av det kommersielle entalpidiagrammet for kjølemediet R-134a som anvendes i vår varmepumpe. Det kommersielle diagrammet finner dere i figur 1.9 på side 17.

Først noen kommentarer til selve diagrammet:

Som det fremgår av navnet er trykket p fremstilt i en logaritmisk skala – på utsnittet ser vi at skalaverdiene går fra ca. 80 bar – et svært høyt trykk, rundt 30 ganger trykket i en bilslange – til 0.08 bar som omtrent er lufttrykket ved 15000 m.o.h. En isobar vil være representert med ei horisontal linje.

Entalpien representerer energi, og energiinnholdet i kjølemediet øker når vi beveger oss mot høyre i diagrammet og avtar når vi beveger oss mot venstre. Energien er gitt per masseenheter av kjølemediet, derfor enheten kJ/kg. Avgitt eller opptatt energimengde mellom to tilstander er gitt som differansen mellom entalpiverdiene; f.eks. har kjølemediet opptatt ca. $(418 - 230)$ kJ/kg = 188 kJ/kg ved å gå fra tilstand 4 til 1 på diagrammet i figur 1.5. Innenfor det mørkere arealet eksisterer kjølemediet som en blanding av væske og damp, der relativ dampmengde går fra 0 som er mettet væske til 1.0 som er mettet damp. De skrå linjene representerer kurver for konstant relativ dampmengde, der andelen er angitt med tall nederst.

Isotermene representerer kurvene for konstant temperatur. En isotherm (eksempelvis den stiplede -20° -isothermen i figuren) følger den angitte kurven i gassen til høyre, og inne i området med væske-damp likevekt går isothermen langs en isobar fordi enhver tilførsel av varme ikke gir temperaturøkning men fordamping av væske. Når det er 100% væske, vil isothermen følge en isentalp når vi regner væsken som inkompressibel. Dette skyldes at enhver varmetilførsel (ΔH) i en inkompressibel væske må gi temperaturøkning, da ingenting kan tas opp som volumendring.

Den siste kurveskaren i $\log p$ - H -diagrammet er isentropene som representerer konstant entropi. En reversibel adiabatisk prosess er isentropisk, isentropene representerer derfor reversible prosesser uten varmeoverføring. Prosessen 1–2 er eksempel på dette; kompressorens komprimering er tilnærmet isentropisk med energitilførsel lik arbeidet W_C .

På kurven er det plottet inn målepunkter merket * fra et virkelig forsøk med ei varmepumpe av vår type. Numeriske verdier for disse målepunktene er vist i tabell 1.1.³

Referert til figurene 1.2 og 1.5 er nå

Punkt 1 gitt ved tilstanden til kjølemediet ved inngangen til kompressoren, dvs. der hvor 20° -isothermen krysser 3.0 bar-isobaren.

Punkt 2 er utgangen av kompressoren og er gitt ved kryssing mellom 58° -isothermen og

³For å skille mellom tid og temperatursymboler bruker vi her og i det følgende T for å indikere temperatur målt i $^\circ\text{C}$ – normalt skal T brukes om absolutt temperatur målt i K (kelvin).

Tabell 1.1: Typiske verdier for temperaturer og trykk i kjølemediet. Verdiene er basert på målte verdier når varmepumpa er i arbeid. Merk at avleste verdier på trykkmålerne er relativt ytre lufttrykk, som vi antar er 1.0 atmosfære. For symbolene refereres til figur 1.5.

Parameter	Symbol	Verdi
Trykk fordamperside (“cold”)	p_c	2.0 bar + atmosfæretrykket = 3.0 bar
Trykk kondensatorside (“hot”)	p_h	9.5 bar + atmosfæretrykket = 10.5 bar
Temp. ved inngang kompressor	T_1	+20°
Temp. ved utgang kompressor	T_2	+58°
Temp. ved inngang ekspansjonsdyse	T_3	+24°
Temp. ved utgang ekspansjonsdyse	T_4	+1.5°
Temp. vannbeholder fordamperside	T_c	+2.6°
Temp. vannbeholder kondensatorside	T_h	+30.5°

10.5 bar-isobaren. Dette punktet kan også finnes ved å følge isentropen gjennom punkt 1 til kryssing av 10.5 bar-isobaren.

Punkt 3 er inngangen til ekspansjonsdysen og er gitt ved kryssing mellom 24°-isotermen og 10.5 bar-isobaren.

Punkt 4 finnes ved å følge isoentalpilinja gjennom 3 nedover inntil den krysser 3.0 bar-isobaren. I dette punktet skal også isotermen for den målte temperaturen +1.5° finnes, og vi ser at det stemmer rimelig bra. Deretter kan vi følge isobaren for 3 bar tilbake til punkt 1 og vi kan nå tegne opp syklusen ved å trekke rette linjer 2–3, 3–4 og 4–1 samt ei linje som går tilnærmet parallelt med isentropen fra 1 til 2.

1.2 Forhåndsoppgaver

1.2.1 Virkningsgrad

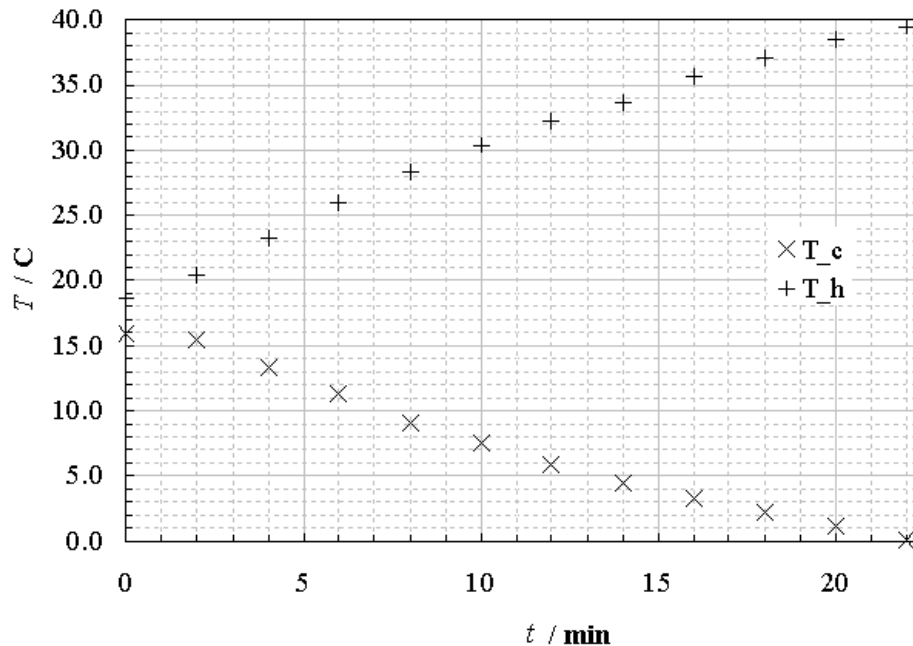
Ei lita varmepumpe av samme type som du skal bruke i eksperimentene i avsnitt 1.3 brukes til å pumpe varme mellom to beholdere, hver med 4.00 L vann. Temperaturutviklingen i beholderne over en periode på 22 minutter er vist i figur 1.6. I løpet av denne perioden trakk kompressoren en gjennomsnittseffekt på 200 W.

1. Finn ut hvordan virkningsgraden til varmepumpa endrer seg i løpet av dette eksperimentet. Regn ut verdi for minst 3 – 4 punkter. Neglisjer varmetap til omgivelsene. Oppgitt: Vannets varmekapasitet er 4.2 kJ/(kg K), og vannets massetetthet er 1.00 kg/L rundt disse temperaturene.

2. Sammenlign med tilsvarende virkningsgrad for ei ideell Carnotvarmepumpe.

1.2.2 Kretsløpsanalyse

3. Tegn opp en damptrykkurve for kjølemediet R134a basert på logp-H-diagrammet i figur 1.9



Figur 1.6: Temperaturutvikling i henholdsvis varm (T_h) og kald (T_c) vannbøtte for ei varmepumpe, som funksjon av tida.

side 17. En damptrykkurve viser hva damptrykket er (i kPa) som funksjon av temperaturen, når det er likevekt mellom damp og væske (mettet damp). Bruk fortrinnsvis enkeltlogaritmisk skala.

På varmepumpa er det blitt gjort målinger på kjølemediet som vist i tabell 1.1 (side 9). Temperaturene ble målt på overflaten til kobberørene som utgjør kretsløpet.⁴

4. Hvor i syklusen er det størst utveksling av energi?
5. Hvor mye energi blir tilført kjølemediet under kompresjonen?
6. Beregn virkningsgraden for varmepumpa når du antar at all energi som tilføres kompressoren går med til å komprimere gassen. Sammenlign resultatet med virkningsgraden beregnet i avsnitt 1.2.1 (målt verdi og teoretisk beregnet). Gi en forklaring på eventuelle forskjeller i de funne verdier.
7. Estimer massetransporten i kretsløpet i gram/minutt.

⁴Vi må anta at temperaturen i kjølemediet innenfor målepunktet er den samme som målt temperatur. Der hvor kjølemediet er flytende er denne antagelsen sannsynligvis brukbar, men der hvor kjølemediet er i gassform forventes et ikke-neglisjerbart temperaturfall fra kjølemediet til overflaten av kobberøret. Måleresultatene som er angitt i tabellen forventes derfor å være systematisk noe lave der hvor kjølemediet er i gassform.

1.3 Eksperimentelt

1.3.1 Apparat

Følgende instrumenter inngår i oppstillingen:

- Danfoss TL3G kompressor på 100 W, kjølevæske R-134a
- ETECH PM30 Effektmåler med presisjon på ± 1 W
- Rørepinner og bøtter med sirkuleringsslange

I den følgende forklaring vises til bildet i figur 1.7 (side 12).

Vi leser av følgende temperaturer på digitaltermometrene som er montert i panelet øverst: Før (T_1) og etter (T_2) kompressoren, før (T_3) og etter (T_4) ekspansjonsdysen og i vannbeholderne (T_c , T_h).

To manometre (p_c og p_h) for trykkmåling er montert inn i systemet. Trykket i bar leses av på ytterste skala. Trykket er gitt i forhold til atmosfæretrykket som settes til 1.0 bar, og atmosfæretrykket må legges til når vi skal plote trykket i entalpidiagrammet. Innenfor trykkskalaen på manometrene har vi temperaturskalaer som viser doggpunktet/koepunktet for angjeldende trykk for forskjellige kjølemedier – vi må bruke skala som er merket R-134a, som er vårt kjølemedium.

Vannreservoarene (bøttene) står på svingbare hyller – de to spiralene inne i bøttene er vist ved hjelp av digital bildemanipulering. De to uttakene på sidene av enkelte bøtter kan brukes i tilfelle vi ønsker å kjøre vann kontinuerlig. Bruk blå bøtte ved fordamperspiral (FS), da vannet her blir kaldt; og rød bøtte ved kondensatorspiral (KS), da vannet her blir varmt.

Filteret tar bort og kondenserer eventuelle gassrester i kjølemediet som nå er i væskeform. Under passasjen fra fordamper (FS) til kompressor varmes kjølemediet opp til omtrent romtemperatur før den ved fullført kretsløp går inn i kompressoren. Varmepumpa er koblet til nettet via et wattmeter som viser den elektriske effekten som sendes inn. I tillegg kan vi lese av tid, energiforbruk, strøm, spenning og kostnad.

Prosessen i varmepumpa reguleres av to kontrollsystermer:

1. Åpningen av ekspansjonsventilen blir styrt av forskjellen mellom temperaturen i kjølemediet ved inngang og utgang fra fordamperen. Kontrolleren er den tynne kveilen som dere ser på toppen av ekspansjonsventilen. Denne svært viktige kontrollfunksjonen sikrer at trykkfallet fra p_h til p_c blir riktig.
2. Trykket på kondensatorsiden blir overvåket av regulatoren slik at kompressoren slås av hvis trykket overstiger 16 bar. Hvis dette skjer, vil dere ikke kunne starte kompressoren på nytt før trykket har falt til 9 bar. Fra damptrykkkurven i figur 1.5 ser vi at damptrykket vil være ca. 16 bar ved ca. $+60^\circ\text{C}$ på kondensatorsiden. Vi kan lett oppnå denne temperaturen hvis vi kjører varmepumpa for lenge eller uten vann i beholderen på kondensatorsiden. Dette bør vi unngå under eksperimentet.



Figur 1.7: Varmepumpa. FS = fordamperspiral, KS = kondensatorspiral. De øvrige symboler er forklart i teksten.

1.3.2 Innledende observasjoner

Svar på følgende spørsmål før du slår på varmepumpa første gangen:

1. Er kjølemediet i væske eller dampform?
2. Les av trykket på manometrene og sjekk ditt svar.
3. Hvilket trykk forventer du at det skal være i kretsløpet før kompressoren starter, på kondensatorsiden? Enn på fordampersiden? Baser svaret på $\log p$ - H -diagrammet i figur 1.9 eller kurven du tegnet i oppgave 3 i avsnitt 1.2.2.
4. Sjekk om manometrenes temperaturskala for R-134a stemmer med damptrykkkurven du har funnet i oppgave 3 i avsnitt 1.2.2.

1.3.3 Målinger

1. Fyll vann med temperatur rundt 15°C i begge bøtter og start pumpa når dere er klar til å begynne målingene. Mål volumet av vann du fyller opp.
Rør meget godt i bøttene under kjøringen – spesielt i den kalde bøtta hvor det lett kan danne seg is nær spiralen. NB! Hvis dere rører godt, vil dere kunne få temperaturer under 0°C i den kalde bøtta. Vannet er da underkjølt, og straks røringen stopper vil vannet fryse.
2. Mål temperaturen i bøttene med 2 minutters mellomrom i minst 25 minutter. Samtidig som bøttetemperaturene T_c og T_h måles, mål også temperaturene på rørene før og etter kompressor (T_1 og T_2), før og etter ventil (T_3 og T_4), manometerverdiene p_c og p_h og den elektriske effekten P i watt. Plott temperaturutviklingen i de to bøttene i samme graf omlag som grafen i figur 1.6.
3. Beregn teoretisk virkningsgrad $\eta_C(\Delta T)$ (for en Carnotprosess) og eksperimentell virkningsgrad $\eta(\Delta T)$ etter 2, 10, og 22 minutter fra start.
Fra ligning (1-5) (her må temperatur selvsagt angis i kelvin!)

$$\eta_C = \frac{T_h}{T_h - T_c} = \frac{T_h}{\Delta T}. \quad (1-8)$$

Eksperimentell virkningsgrad fra ligning (1-4):

$$\eta = \frac{Q_2}{W_C} = \frac{c m_h \Delta T_h}{P \cdot t}, \quad (1-9)$$

hvor c er spesifikk varmekapasitet for vann ($4,2 \text{ kJ}/(\text{kg K})$), m_h er massen av vannet i den varme bøtta, ΔT_h er temperaturøkningen i den varme bøtta, P er den elektriske effekten inn til kompressoren, og t er tida som er forløpt.

4. Tegn syklusen inn i det vedlagte $\log p$ - H -diagrammet med verdiene etter 10 minutter. Bestem η fra forholdet mellom kondensasjonsvarme og tilført energi slik det fremkommer på ditt $\log p$ - H -diagram (Tips: Se figur 1.4 og ligning (1-4)).
Dere vil ventelig få en virkningsgrad som er vesentlig høyere enn den som er målt ovenfor. Kan du gi en forklaring på dette?

5. Hvordan ser kretsprosessen ut ved start når de to temperaturene T_c og T_h er tilnærmet like?

1.3.4 Diskusjon

- Hva er fordampings- og kondensasjonsvarmen for kjølemediet ved 0°C og ved 40°C ?
- Vurder muligheten av å vinne energi fra luft med ei varmepumpe.

1.3.5 Avslutning

- Slå av varmepumpa, tøm vann fra bøttene, sett dem på plass og tørk opp eventuelt vannsøl.
- Lever journalen til laboratorielæreren for godkjenning.

1.4 Tillegg:

Krav til og klassifikasjon av kjølevæsker

Krav til kjølemedier:

- Ved romtemperatur skal damptrykket være 2–6 atm, dvs. kokepunktet skal ligge rundt romtemperatur for noen få atmosfærers trykk. Vann, H_2O , er derfor ubrukelig da damptrykket er 24 mmHg (3.2 kPa eller 0.032 atm) ved romtemperatur.
- Høy fordampingsvarme.
- Ikke miljøskadelig.

Det finnes mange medier som oppfyller de to første av disse kravene.

R-717 (Ammoniakk – NH_3) er egentlig svært optimalt ut fra de to første kravene og ble brukt i de første kjølesystemer. Dessverre er ammoniakk giftig og etsende slik at etter noen ulykker ble den forbudt i private anlegg. I industriell kjølesammenheng er fremdeles ammoniakk i bruk.

Freongassene R-12 og R-22 tok deretter over som kjølemedium i mange år, og alle var fornøyde inntil man oppdaget at disse gassene ødelegger atmosfærens ozon. I de senere år er det blitt utviklet flere nye kjølemedier som er vesentlig mindre aggressive. Blant disse er R-134a ($\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$) som vi skal bruke i denne oppgaven.

Tabell 1.2 viser egenskapene til noen kjølemedier. R-407c og R-410a er mest brukt i luft-luft varmepumper i Norge i dag. R-134a er litt dårligere som kjølemedium på grunn av høyere kokepunkt og lavere damptrykk og brukes til formål med midlere kjølekrav som kjøleskap, luftkondisjoneringer i biler etc. R-22 og R-12 er som nevnt ikke lenger tillatt brukt.

Tabell 1.2: De viktigste egenskapene til noen kjølemedier. Blanding betyr at flere kjølemedier er benyttet, f.eks. er R-410a sammensatt av like deler R-32 (CH_2F_2) og R-125 ($\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$).

Navn	Kjemisk formel	Kokepkt ($^{\circ}\text{C}$) v/ 1 atm	Væske: Varmekap. ($\text{kJ}/(\text{kg K})$)	Damp: Varmekap. ($\text{kJ}/(\text{kg K})$)	Damptrykk (kPa) v/ 25°C	Ford.varme (kJ/kg) (v/ k.p.)
R-134a	$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	-26.5	1.42	0.854	662	215
R-407c	(blanding)	-43.6	1.54	0.83	1174	
R-410a	(blanding)	-51.5	1.84	0.83	1653	
R-22	CHClF_2	-40.8	1.24	0.657	1043	
R-12	CCl_2F_2	-21.6	0.97	0.617	652	
Propan	C_3H_8	-42		1.68	950	431
Ammoniakk	NH_3	-33	2.1	2.06	1001	1368
Karbon-dioksyd	CO_2	-78 (sublim.)	0.83	0.84	6400	573
Vann	H_2O	+100	4.2	1.89	3.17	2257
Propan	C_3H_8	-42		1.68	950	431

Klassifikasjon av kjølemedier:

Kjølevæsker består av karbonforbindelser med ulike antall C-atomer og med hydrogen (H), fluor (F), klor (Cl) eller bor (B) på sidegreinene (noen unntak, bl.a. NH_3 og CO_2). For ikke-sykliske C-kjeder er totalt antall sidegreiner lik (antall C \times 2 + 2). Dette må da være lik summen av antall H, F, Cl og B-atomer.

Væskene klassifiseres etter en kodebetegnelse gitt av en internasjonal standard ISO/TC86-WG-1. Koden har formen:

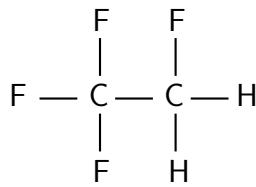
$$RC-xyz Bu,$$

der

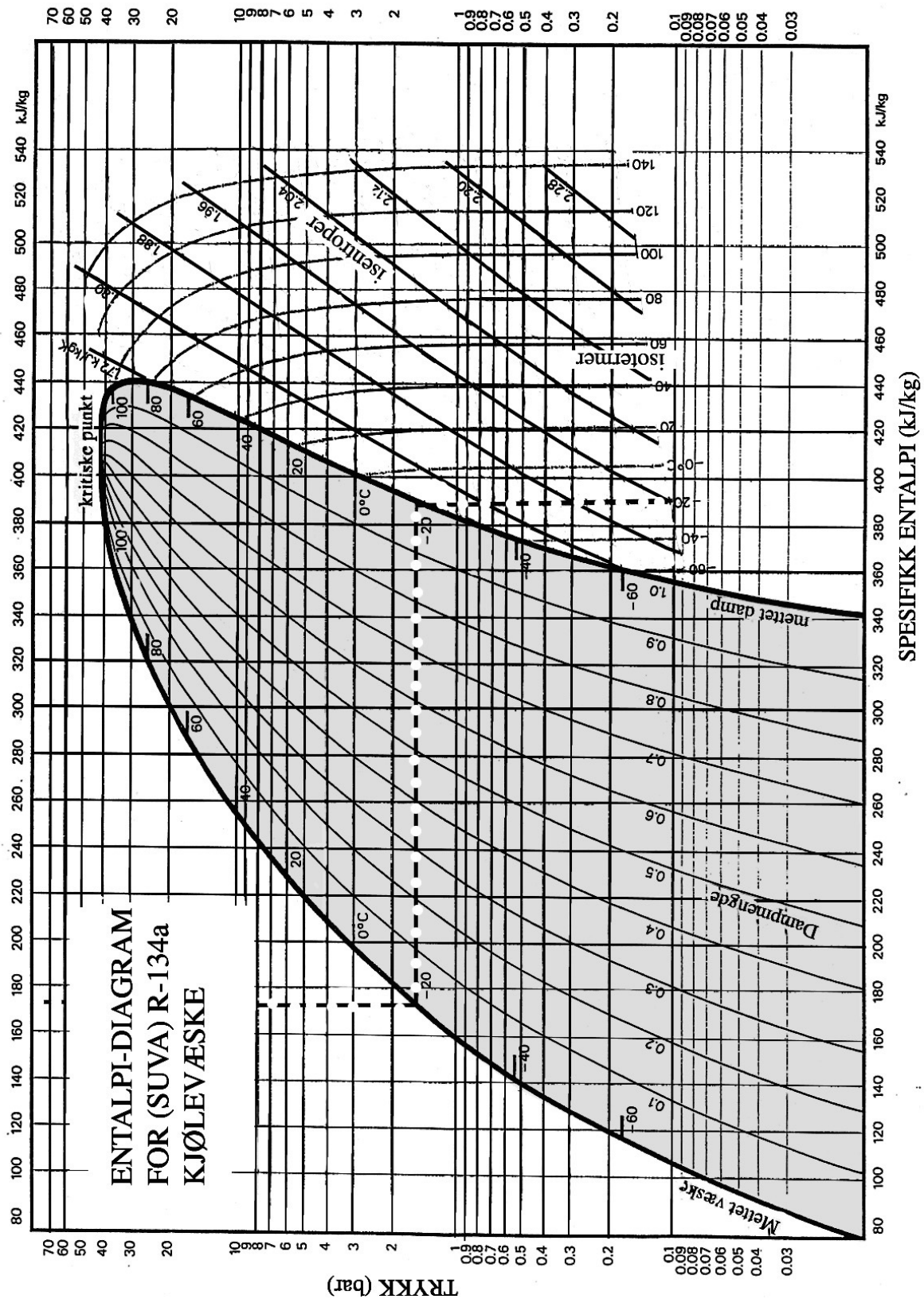
- *R betegner at forbindelsen er kjølevæske,*
- *C betegner at forbindelsen er syklisk (C droppes for ikke-sykliske forbindelser),*
- *x betegner (antall C-atomer - 1) i formelen (når $x = 0$ droppes x fra koden),*
- *y betegner (antall H-atomer + 1) i formelen,*
- *z betegner antall F-atomer i formelen,*
- *B betegner at forbindelsen inneholder B-atomer der u betegner antall B-atomer (når $u = 0$ droppes Bu fra koden),*
- *antall Cl-atomer i den kjemiske formelen kan finnes ved at summen av antall (H, F, Cl og B)-atomer er lik totalt mulige sidegreiner i C-kjeden.*

Eksempel: R134a:

Ikke-syklisk, $(1 + 1) = 2$ C-atomer, $(3 - 1) = 2$ H-atomer og 4 F-atomer. Mulige sidekjeder er $2 \times 2 + 2 = 6$ som er brukt opp av H og F slik at det er ingen Cl eller B-atomer. Kjemisk formel er $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, og strukturen er vist i figur 1.8:



Figur 1.8: Molekylstruktur av R134a (1,1,1,2-tetrafluoroetan).



Figur 1.9: Det kommersielle logp-H-diagram for R-134a kjølevæske. Diagrammet er litt forenklet ved at vi har fjernet et kurvesett (isokorene) som er uaktuelt i denne oppgaven. I tillegg er halvparten av isentropene fjernet.

Kapittel 2

SPESIFIKK VARMEKAPASITET TIL METALLER

Mål

I denne laboratorieoppgaven skal du måle varmen som avgis fra en metallbit når den avkjøles fra romtemperatur til temperaturen i flytende nitrogen. Dette danner grunnlaget for å bestemme einsteintemperaturen til det aktuelle metallet. Viktige mål med laboppgaven er:

- Å forstå fysiske begrep og matematiske sammenhenger som inngår i varmeopptak av og varmeavgivelse fra objekter.
- Å innse betydningen måling av varmekapasitet har hatt for utviklingen av kvanteteori.
- Å lære å tilpasse teoretiske uttrykk til eksperimentelle data, å konvertere fra en enhet til en annen, og å bli oppmerksom på både verdien og begrensningen av en vitenskapelig modell.

2.1 Teoretisk bakgrunn

2.1.1 Introduksjon til kalorimetri

Den spesifikke varmekapasiteten (også kalt den spesifikke varmen) til et stoff, vanligvis betegnet ved c , er definert som den mengden varme som trengs for å øke temperaturen til en masseenheter av stoffet med 1°C (eller 1 K). Verdien er avhengig av den initiale temperaturen. Det vil si at hvis en gitt varmemengde øker temperaturen til et legeme (med masse m) fra T_1 til T_2 , så er den gjennomsnittlige spesifikke varmekapasiteten \bar{c} gitt ved $Q/m(T_2 - T_1)$. Hvis temperaturen øker bare litt, fra T til $T + \Delta T$, så er den spesifikke varmekapasiteten ved

temperaturen T gitt ved $(1/m)(\Delta Q/\Delta T)$. Varmekapasiteten til et gitt legeme er produktet av legemets masse og det aktuelle stoffets spesifikke varme.

Anta at et legeme med masse m_1 , spesifikk varmekapasitet c_1 og initiell temperatur T_0 senkes ned i en væske med masse m_2 , spesifikk varmekapasitet c_2 og temperatur T_2 , og la T_f være felles sluttemperatur til legemet og væsken. Siden varmen avgitt fra legemet må være lik varmen tatt opp av væsken, får vi

$$m_1 c_1 (T_0 - T_f) = m_2 c_2 (T_f - T_2), \quad (2-1)$$

slik at

$$c_1 = \frac{(m_2 c_2)(T_f - T_2)}{m_1 (T_0 - T_f)}. \quad (2-2)$$

Dersom temperaturen til beholderen som væsken befinner seg i, forandrer seg i eksperimentet, må man ta hensyn til dette i energiregnskapet. Dersom varmen avgitt fra legemet, som her, fører til at en del av væsken fordampes, ved konstant temperatur $T_2 = T_f$, må høyre side av (2-1) erstattes med fordampingsvarmen $L \Delta m$. Her er L væskens spesifikke fordampingsvarme (dvs pr masseenhets), og Δm er massen til væsken som har fordampet som følge av varmen tilført fra legemet.

Noen ganger kan det være mer hensiktsmessig å uttrykke den spesifikke varmekapasiteten ved bruk av molar varmekapasitet, dvs energien som trengs for å øke temperaturen til ett mol av materialet med en grad celsius eller kelvin. Molar varmekapasitet betegner vi med c_m , og vi inkluderer et subscript, p eller V , for å spesifisere hvilken parameter (trykk eller volum) som holdes konstant ved temperaturendringen.

2.1.2 Klassisk betraktning av spesifikk varmekapasitet (basert på kinetisk teori)

Hvis man anser atomene i en monoatomisk gass som struktureløse punktmasser, hver med tre frihetsgrader, vil ett mol av gassen til sammen ha $3N_A$ frihetsgrader, der N_A er antallet molekyler i ett mol av gassen. I tilfellet med en ideell gass vil ikke molekylene ha noe potensiell energi, og total energi til ett mol av en monoatomisk gass vil derfor være (i følge det klassiske ekvipartisjonsprinsippet)

$$E = 3N_A \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} RT \quad (2-3)$$

som fører til følgende uttrykk for molar spesifikk varmekapasitet:

$$c_{V,m} = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} R. \quad (2-4)$$

For alle ideelle gasser er $c_{p,m} - c_{V,m} = R$, noe som medfører at

$$c_{p,m} = \frac{5}{2} R. \quad (2-5)$$

Disse uttrykkene er i ypperlig overensstemmelse med oppførselen til edelgasser (He, Ne etc).

I en klassisk beskrivelse er molekylene i en to-atomig gass fast bundet til hverandre. Når man anser atomene som punktpartikler, vil hvert molekyl ha tre frihetsgrader for translasjon og to for rotasjon om de to aksene som står vinkelrett på den interatomære aksen. Argumentasjonen

for å ignorere en frihetsgrad for rotasjon var noe usikker, men vi skal ikke gå inn på det i detalj her. Vi ender dermed opp med at den totale energien til ett mol av en slik gass vil være $E = \frac{5}{2}RT$, og

$$c_{Vm} = \frac{5}{2}R, \quad c_{pm} = \frac{7}{2}R. \quad (2-6)$$

Dette er tilnærmet riktig for noen gasser rundt 300 K. Hovedproblemet her er at spesifikk varmekapasitet er forutsatt å være uavhengig av temperatur, og denne forutsetningen bekreftes ikke av eksperimentelle observasjoner (se under).

Samme tankegang kan brukes for å finne et uttrykk for molar varmekapasitet til faste stoffer. En krystall som består av N atomer vil ha $3N$ vibrasjonsmoder og totalt $6N$ frihetsgrader. (To kvadratiske ledd i energifunksjonen for hver vibrasjonsmode, et for kinetisk energi og et for potensiell energi.) Hver frihetsgrad bidrar i følge ekvipartisjonsprinsippet med energien $\frac{1}{2}k_B T$, og den molare varmekapasiteten blir dermed $c_{Vm} = 3R$; en sammenheng som er kjent som Dulong og Petits lov. Imidlertid viser målinger at den spesifikke varmekapasiteten til faste stoffer er avhengig av temperaturen, spesielt ved lave temperaturer. Til og med ved romtemperatur er den molare varmekapasiteten til noen stoffer, inkludert diamant (eksempelet brukt av Einstein), signifikant mindre enn $3R$.

Lenge før slutten av det nittende århundre ble det åpenbart at variasjonen i spesifikk varmekapasitet for gasser og faste stoffer ikke kunne forklares ved bruk av teorier som ellers hadde vist seg å være vellykkede. Det første viktige steget mot en tilfredsstillende forklaring av fenomenet, i det minste når det gjelder faste stoffer, ble utført av Einstein.

2.1.3 Einsteins teori for varmekapasiteten til faste stoffer

Einstein antok at en krystall som består av N atomer kan anses som en samling av $3N$ uavhengige endimensjonale oscillatorer, og han tok hensyn til Plancks kvantehypotese ved å kreve at energien til hver oscillator er kvantisert,

$$E = kh\nu = kE_1 = E_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2-7)$$

Her er h Plancks konstant, og ν er oscillatorens frekvens. Den gjennomsnittlige energien til en enkelt oscillator blir da (i følge statistisk mekanikk)

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 e^{-E_1/k_B T} + E_2 e^{-E_2/k_B T} + \dots}{1 + e^{-E_1/k_B T} + e^{-E_2/k_B T} + \dots} = \frac{E_1 e^{-E_1/k_B T}}{1 - e^{-E_1/k_B T}} = \frac{E_1}{e^{E_1/k_B T} - 1}. \quad (2-8)$$

Derav følger resultatet utledet av Einstein:

$$c_{Vm} = 3R \left(\frac{E_1}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-E_1/k_B T}}{[1 - e^{-E_1/k_B T}]^2} = 3R \left(\frac{E_1}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{E_1/k_B T}}{[e^{E_1/k_B T} - 1]^2}. \quad (2-9)$$

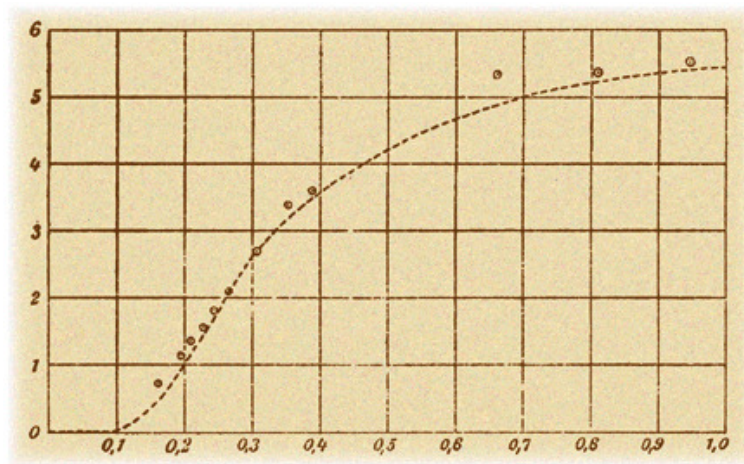
Du bør overbevise deg selv om at c_{Vm} går mot null når temperaturen går mot null, og at man oppnår Dulong og Petits lov ved høye temperaturer. Størrelsen $\Theta_E = E_1/k_B = h\nu/k_B$ er den såkalte einsteintemperaturen til det aktuelle stoffet.

2.2 Forhåndsoppgaver

Disse oppgavene skal du gjøre som en forberedelse til laboratorieøvingen. Du skal vise frem og få godkjent forhåndsoppgavene av labassistenten før øvingen begynner.

2.2.1 Eksempel brukt av Einstein: diamant

Einstein brukte eksperimentelle data for diamant for å teste sin teori. Figuren og tabellen hans (fra side 186 og 190 i hans publikasjon [6]) er gjengitt nedenfor. Merk at han brukte symbolet c i stedet for vår c_{V_m} .



Figur 2.1: Einstein plottet varmekapasiteten til diamant (sirkler) som funksjon av temperaturen for å vise at atomære vibrasjoner er kvantisert. Benevnning for x-aksen er T/Θ_E . Varmekapasiteten (y-aksen) er gitt i cal/(mol K). Den glatte kurven er basert på hans teori.

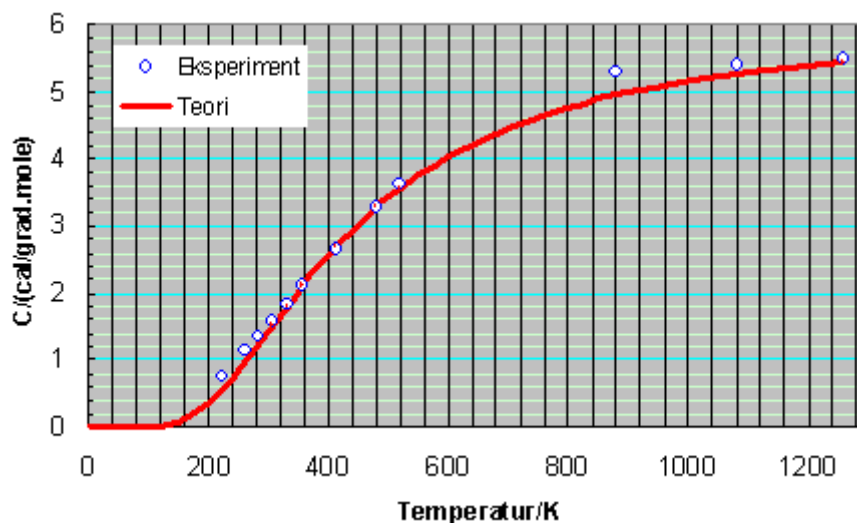
Tabell 3.1: Einsteins tabell

T	c	x
222.4	0.762	0.1679
262.4	1.146	0.1980
283.7	1.354	0.2141
306.4	1.582	0.2312
331.3	1.838	0.2500
358.5	2.118	0.2705
413.0	2.661	0.3117
479.2	3.280	0.3615
520.0	3.631	0.3924
879.7	5.290	0.6638
1079.7	5.387	0.8147
1258.0	5.507	0.9493

Du legger nok merke til at aksene i figuren til Einstein mangler benevnning, noe som ikke aksepteres i dag. På Einsteins tid, og også i lang tid senere, målte man varme i enheten

kalorier. Du skal finne sammenhengen mellom kalorier og Joule, som er den moderne enheten for varme, siden du vil trenge denne sammenhengen senere. Den horisontale akse i figuren tilsvarer x i hans tabell, som altså er den dimensjonsløse enheten T/Θ_E . En verdi i hans tabell er åpenbart feil, og den skal du finne og korrigere.

1. Plott de eksperimentelle verdiene for c_{V_m} mot T . Ut i fra Einsteins tabell er det enkelt å finne hans verdi for Θ_E . La oss likevel anta at den tredje kolonnen i hans tabell ikke er tilgjengelig. Anslå en omtrentlig verdi for Θ_E og bruk ligning (2-9) for å se på samsvaret mellom kalkulerede verdier og eksperimentelle data. Ved bruk av prøve-og-feile-metoden vil du raskt komme frem til en verdi for Θ_E som gir godt samsvar visuelt sett. Hvis du allerede vet hvordan du kan bruke Excel for kurvetilpasning, kan du bruke det, men for akkurat denne oppgaven er ikke det nødvendig. Et resultat fra KRN er gjengitt i figur 2.2 og er et eksempel på hvordan denne oppgaven er løst. Vær oppmerksom på at man kan finne teoretiske verdier for alle mulige verdier av T , og at en glatt kurve bare kan oppnås ved å velge relativt mange temperaturer med liten avstand mellom hver verdi (noe som er enkelt hvis man bruker en datamaskin og f.eks. Excel).



Figur 2.2: Data for spesifikk varmekapasitet i Tabell 3.1 (diamant; Einstein) er plottet mot temperaturen T . Du kan reprodusere den glatte teoretiske kurven ved å velge en egnet verdi for Θ_E .

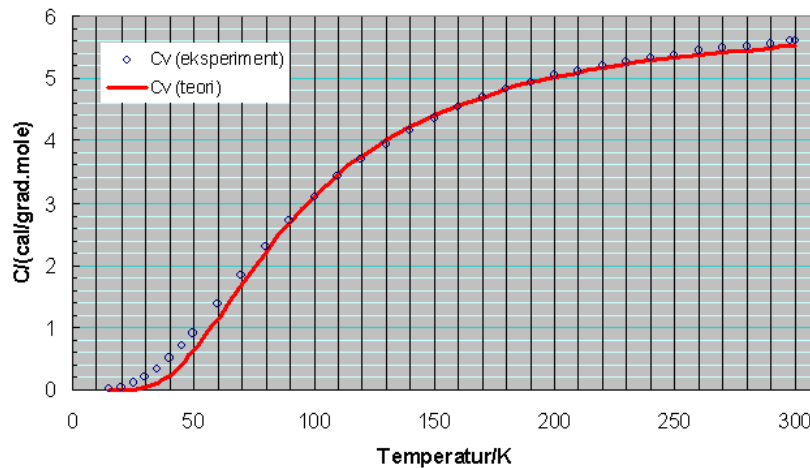
2.2.2 Data for aluminium

Nå skal vi ta for oss aluminium (symbol: Al). Vi starter med data fra Giauque og Meads, som målte den molare varmekapasiteten for Al fra 15 til 300 K. De brukte enheten $\text{cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, og deres eksperimentelle data finnes i tabell 3.2.

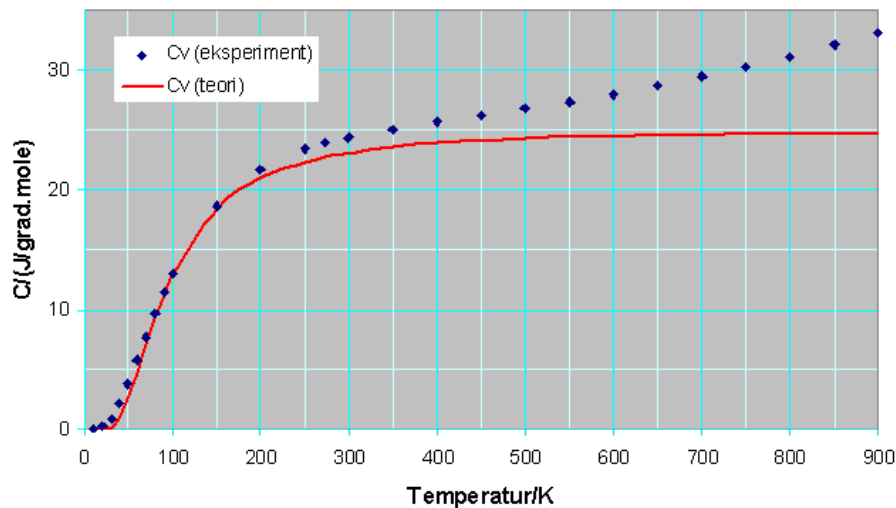
2. Konverter disse verdiene til moderne enheter, enten $\text{J} \cdot \text{C}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ eller $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, og gjør tilsvarende kurvetilpasning for disse dataene som du gjorde for diamant. Du bør ende opp med en figur som ligner på den i figur 2.3. På dette stadiet skal du gjøre ditt valg for verdien på Θ_E for aluminium.

Buyco og Davis presenterte et mer omfattende datasett over molar varmekapasitet for aluminium. Et utvalg av deres data, som dekker temperaturområdet 10 – 900 K, er gjengitt i tabell 3.3 og plottet i figur 2.4. Dataene for varmekapasitet ble gitt i cal/(g K).

3. Du skal nå konvertere dataene til SI-enheter og gjøre tilsvarende kurvetilpasning som for diamant (og som for aluminium-dataene fra Giauque og Meads). Du vil se at uoverensstemmelsen ved høye temperaturer mellom eksperimentelle verdier og Einsteins teori ikke kan løses ved å velge andre verdier for Θ_E . Hva kan være forklaringen på det?.



Figur 2.3: Et plott av data fra tabell 3.2 (Al; Giauque og Meads). Du kan reprodusere den glatte teoretiske kurven ved å velge en egnet verdi for Θ_E .



Figur 2.4: Et plott av data fra tabell 3.3 (Al; Buyco og Davis). Du kan reprodusere den glatte teoretiske kurven ved å velge en egnet verdi for Θ_E .

2.2.3 Spesifikk varmekapasitet til en to-atomig gass

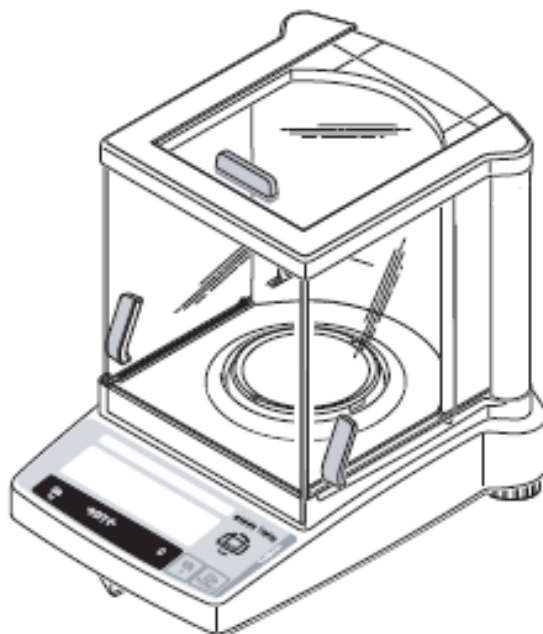
Einsteins beskrivelse av et fast stoff er veldig lik (men ikke identisk med) dagens syn på en ideell gass av to-atomige molekyler. Vi vil forvente at et plott av $c_{V,m}$ mot T for en slik gass ligner tilsvarende kurve for et fast stoff. Tabell 3.4 gir eksperimentelle verdier for $c_{p,m}$ for

F_2 . Konverter disse dataene til c_{V_m} og lag et plott over c_{V_m} mot T . Sammenlign med figur 2.4 og kommenter likheter og ulikheter.

Valgfri oppgave. En analyse av vibrasjonsspekteret til F_2 gir at energien, i spektroskopiske enheter (dvs egentlig bølgetallet $k = 2\pi/\lambda$), til et vibrasjonskvant av et F_2 -molekyl er 711 cm^{-1} (ved bruk av tilnærming med 0. ordens enkel harmonisk oscillator). Bruk denne informasjonen til å anslå verdier for c_{V_m} , og sammenlign dine verdier med de eksperimentelle resultatene.

2.3 Eksperimentelt

Eksperimentet vi skal gjøre på laboratoriet er ganske enkelt. Det viktigste utstyret er ei elektronisk vekt, skissert i figur 2.5. En metallprøve, som ved starten av forsøket har en temperatur nær romtemperatur, senkes ned i flytende nitrogen, og mengden nitrogen som fordampes måles ved bruk av vekta. Denne mengden brukes så i en ligning for varmebalanse til å bestemme endringen i indre energi for metallprøven, samt einsteintemperaturen.



Figur 2.5: Skisse av den elektroniske vekta som brukes i eksperimentet.

Mål først vekta til metallprøven. En liten bit med tråd skal være festet til metallprøven.

To isoporkopper stablet oppi hverandre brukes som en isolert beholder. Litt flytende nitrogen (ca 25 g) tømmes i beholderen, som så plasseres på vekta.

Vekta som nå vises vil gradvis avta som følge av fordamping av nitrogen. Noen målinger (4-5 stk) gjøres med jevne mellomrom for å bestemme vektreduksjonsraten som følge av tilført varme fra omgivelsene. Metallbiten senkes nå varsomt ned i beholderen ved at man holder i tråden. Væsken vil nå koke forholdsvis kraftig i noen sekunder. Vent med å gjøre vektmålinger til kokingen har avtatt. Noter tidspunktet for når du putter metallbiten i det

flytende nitrogenet, samt tidspunktet når kokingen stopper. Deretter skal en ny serie med måledata registreres, som beskrevet ovenfor, for å fastlegge vektreduksjonsraten etter at metallbiten har kommet i termisk likevekt med det flytende nitrogenet. Vektreduksjonsraten er ikke nødvendigvis den samme før og etter at metallbiten senkes i væsken. Fra de to måleseriene skal man bestemme Δm , som altså tilsvarer mengden nitrogen som har fordampet som følge av at metallbiten ble nedkjølt (og dermed ga fra seg varme til nitrogen) fra initiell temperatur T_0 (den målte romtemperaturen) til slutt-temperaturen $T_f = 77\text{ K}$.

La L være den latente fordampingsvarmen til nitrogen. Varmen tatt opp av flytende nitrogen, ΔQ , vil da være lik $L\Delta m$. Det er allerede forklart hvordan varmetapet til metallbiten kan beregnes (se over). Bruk energibalanse til å bestemme verdien av Θ_E for aluminium. Siden ΔQ kan settes lik endringen i indre energi til metallbiten, kan vi bruke Einsteins modell:

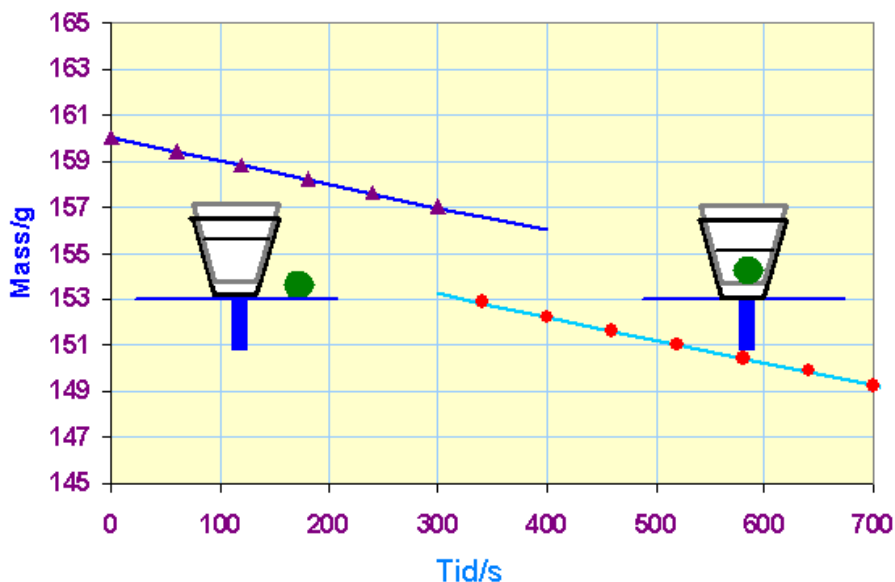
$$\Delta Q = 3nR[T_0 \mathcal{E}(\Theta_E/T_0) - T_f \mathcal{E}(\Theta_E/T_f)], \quad (2-10)$$

der n er antall mol av prøven og

$$\mathcal{E}(y) = \frac{y}{e^y - 1}. \quad (2-11)$$

Du kan selv sjekke at ligning (2-8) gir resultatet (2-10) for endringen i energien til $3N$ (dvs $3n$ mol) uavhengige oscillatorer, alle med samme frekvens $\nu = k_B\Theta_E/h$.

For å gjøre ting mer konkret, følger et eksempel. Noen reelle måledata er plottet i figur 2.6. Materialet var Al, med $n = 0.21$ mol, og plottet antyder at $\Delta m = 3.76$ g. Merk at i dette konkrete eksempelet var metallbiten i utgangspunktet plassert på vekta ved siden av isoporkoppene med flytende nitrogen. Starttemperaturen T_0 var derfor ganske usikker, og antagelig noe mindre enn romtemperatur. (Vi anbefaler at dere holder metallbiten ved romtemperatur helt til den skal senkes ned i nitrogenet.)



Figur 2.6: Figuren viser fordampingsraten til flytende nitrogen før (til venstre) og etter (til høyre) at metallprøven ble senket i beholderen.

Du skal forberede et ark i Excel eller et MATLAB-skript for å tabulere og analysere måledataene i eksempelet over i henhold til ligning (2-10).¹ Bruk $L = 2.0 \times 10^5\text{ J/kg}$ og

¹Det samme arket (eller skriptet) skal du bruke for å analysere egne måledata fra eksperimentet.

beregn Θ_E . Er det i overensstemmelse med tilpasningen du gjorde for dataene til G&M (da du brukte ligning (2-9))? Hvordan påvirker usikkerheten i starttemperaturen T_0 nøyaktigheten i estimatet av Θ_E ? Hvordan vil valget av tidspunkt for måling av Δm påvirke resultatet?

2.3.1 Datainnsamling og analyse

Gjør målinger som beskrevet over. Plott dataene dine for å se om de er som forventet; hvis ikke må du repetere eksperimentet.

2.4 Data over spesifikk varmekapasitet for aluminium

Tabell 3.2: Molar varmekapasiteten for Al	
W. F. Giauque and P. F. Meads, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 63 (1941) 1897–1901	
Temperature	C_v (expt)
K	Cal/(mol.K)
15	0.022
20	0.054
25	0.112
30	0.203
35	0.332
40	0.5
45	0.698
50	0.912
60	1.375
70	1.846
80	2.298
90	2.714
100	3.094
110	3.422
120	3.704
130	3.943
140	4.165
150	4.361
160	4.536
170	4.69
180	4.823
190	4.938
200	5.039
210	5.122
220	5.198
230	5.268
240	5.329
250	5.383
260	5.436
270	5.483
280	5.523
290	5.562
298	5.592
300	5.599

Tabell 3.3: Molar varmekapasiteten for AlE. H. Buyco and F. E. Davis, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 518–523

Temperature	C_v (expt)			
K	Cal/(g.K)			
10	3.269E-04			
20	1.992E-03			
30	7.608E-03			
40	1.848E-02			
50	3.371E-02			
60	5.097E-02			
70	6.851E-02			
80	8.536E-02			
90	1.010E-01			
100	1.152E-01			
150	1.655E-01			
200	1.922E-01			
250	2.070E-01			
273.15	2.116E-01			
298.15	2.156E-01			
300	2.159E-01			
350	2.222E-01			
400	2.273E-01			
450	2.321E-01			
500	2.370E-01			
550	2.421E-01			
600	2.478E-01			
650	2.539E-01			
700	2.606E-01			
750	2.679E-01			
800	2.758E-01			
850	2.844E-01			
900	2.935E-01			

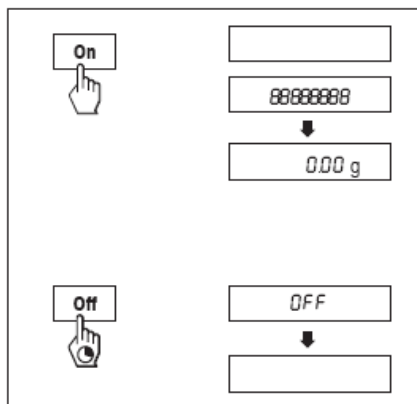
2.6 Håndtering av vekta

Å veie noe er en av de mest vanlige oppgavene i et laboratorium, en oppgave som er blitt vesentlig forenklet på grunn av teknologiske fremskritt. Likevel er det viktig å være oppmerksom på influerende faktorer og minimalisere disse. Slike faktorer kan være fysiske endringer i prøven (f.eks. fordamping eller opptak av fuktighet) eller krefter som kan påvirke enten veieskåla eller prøven (magnetisme eller elektrostatiske krefter).

Still inn vekta ved å sørge for at luftbobla er i sentrum av nivåindikatoren. Bruk de justerbare føttene.



Figur 2.7: Nivåindikator

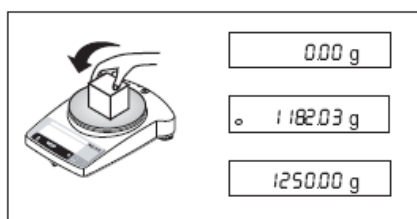


Switching on

- Remove any load from weighing pan and press «On» key briefly.
The balance performs a display test (all segments in the display light up briefly).
When zero is displayed, the balance is ready for operation.

Switching off

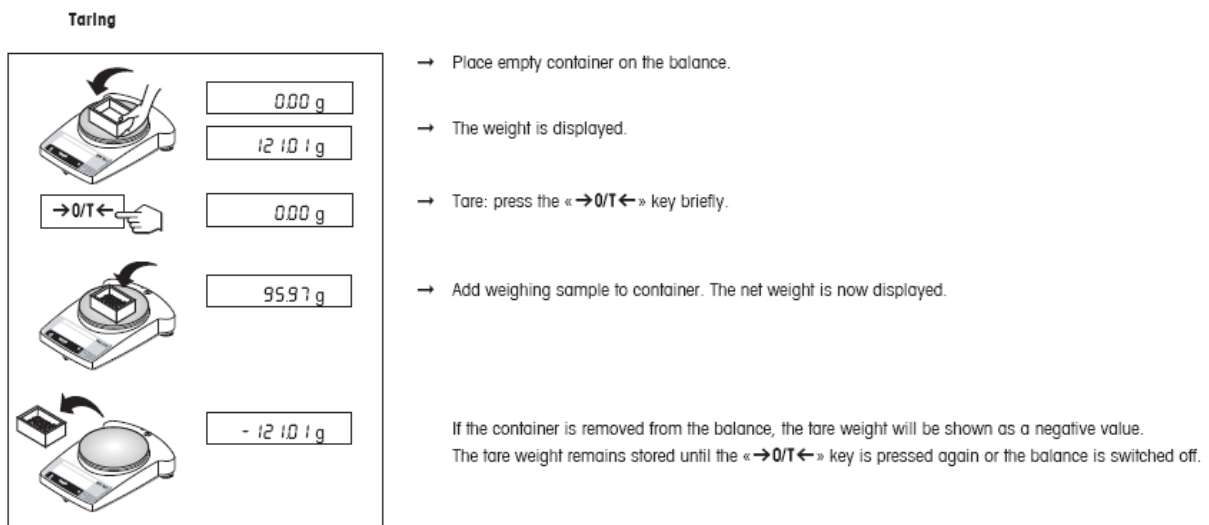
- Press and hold the «Off» key down until "OFF" appears in the display. Release the key.



- Place weighing sample on the weighing pan.
- Wait until the stability detector "o" disappears.
- Read the result.

Figur 2.8: Instruksjon for å slå på/av vekta og hvordan foreta enkel måling.

Hva menes med å tarere vekta? I følge en ordbok er det å "oppveie vekten av en beholder el.lign. som noe skal veies i". På et kjemilaboratorium veier man ofte beholderen først og nullstiller så vekta med beholderen på.



Figur 2.9: Hvordan tarere vekta.

Tillegg A

KURVETILPASNING

Mål

Målet med dette tillegget er å lære studentene minste kvadraters metode og bruk av regresjonsanalyse på lineære og ikke-lineære funksjoner.

A.1 Formulering av kurvetilpasningsproblemet

Vi står overfor følgende problem: Vi kjenner en matematisk modell for en sammenheng mellom en fysisk størrelse x og en annen størrelse y . For eksempel en enkel lineær sammenheng $y(x) = a_0 + a_1x$ eller en eksponentiell sammenheng $y(x) = a_0 + a_1 \exp(-k_1x)$. Generelt kan sammenhengen skrives

$$y = y(x) = f(x, a_0, a_1, a_2, \dots), \quad (1-1)$$

hvor a_j er konstante parametre. I en måleserie har vi så funnet verdier av y s.f.a. x , og som resultat har vi fått et sett av N sammenhørende par av x - og y -verdier,

$$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots (x_i, y_i), \dots (x_N, y_N). \quad (1-2)$$

Kurvetilpasningsoppgaven består i å bestemme parametrene a_j slik at funksjonen $y(x)$ best mulig beskriver målepunktene (x_i, y_i) . Kurvetilpasningen kan ofte med hell gjøres ved subjektive metoder basert på prøving og feiling f.eks. med øyemål og linjal. Imidlertid har subjektive metoder ofte dårlig reproduserbarhet og er uegnet til bruk i datamaskiner. Det er derfor også et behov for objektive matematisk formulerbare metoder. Slike skal beskrives her.

Én objektiv formulering av problemet er at for hvert punkt (x_i, y_i) som måles bør differansen

$$\Delta y_i = y_i - y(x_i) \quad (1-3)$$

være minst mulig. Men et krav til hvert enkelt målepunkt (totalt N) er vanskelig å samordne.

A.2 Minste kvadratsums prinsipp

Den etterhvert allment anerkjente standardløsningen på kurvetilpasningsproblemet formuleres matematisk ved å kreve at

$$S = \sum_i (\Delta y_i)^2 = \text{minimum}, \quad (1-4)$$

og bygger således på “de minste kvadraters” prinsipp. Legg merke til at Δy -ene går inn som kvadrater i uttrykket for summen S , derav navnet.

Det finnes andre mulige matematiske prinsipper som kan brukes for å bestemme “beste” kurve gjennom en punktskare. F.eks. $\sum |\Delta y_i| = \min$, eller $\max |\Delta y_i| = \min$, men disse fører som regel til mer kompliserte løsninger enn minste-kvadrater-prinsippet. Minste-kvadrater-prinsippet foretrekkes også av måletekniske grunner.

Når de tilfeldige feilene er normalfordelt, viser det seg at minste-kvadrater-prinsippet gir den mest sannsynlige linja når funksjonen $f(x, \dots)$ forventes å være lineær i parametrene.

Gjennomføring av minimaliseringsberegningen som følger av minste-kvadrater-prinsippet vil alltid involvere derivasjon m.h.p. parametrene a_i (se nedenfor). Så lenge funksjonen $f(x, a_j)$ er av formen

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_p x^p, \quad (1-5)$$

d.v.s. lineær i parametrene a_j (dy/da_j blir da uavhengig av a_j), så er minimaliseringsproblemet analytisk løsbart. For funksjoner som er ikke-lineære i parametrene som f.eks.

$$f(x, a_0, a_1, k_1) = a_0 + a_1 \exp(-k_1 x), \quad (1-6)$$

må minimaliseringsproblemet som regel løses ved numerisk iterasjon.

Bestemmelse av de $(p+1)$ koeffisientene a_0, a_1, \dots, a_p ut fra målepunkter kalles for regresjon av p -te grad. Det finnes datamaskinprogram både for lineær og ikke-lineær regresjon. Vi skal bruke Excel og MATLAB for å foreta regresjonsanalysen.

A.3 Minste kvadraters metode på den rette linje

Det mest vanlige regresjonsproblemet som oppstår i laboratoriet er å finne den “beste” rette linje $y = a_0 + a_1 x$ gjennom et sett av målte punkter

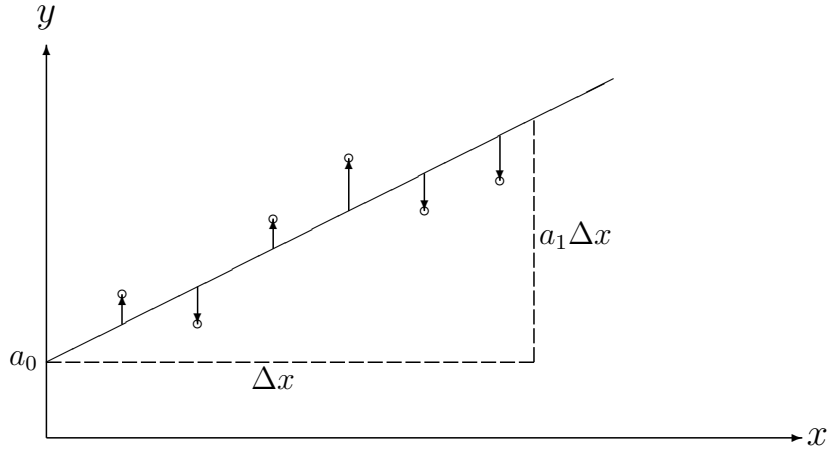
$$(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots (x_i, y_i), \dots (x_N, y_N). \quad (1-7)$$

Vi skal i det følgende gi tre eksempler på hvordan dette problemet kan angripes.

En regnemaskinbasert metode for å bestemme koeffisientene a_0 og a_1 i uttrykket for ei rett linje $y(x) = a_0 + a_1 x$ fra N par av målte verdier (x_i, y_i) , vist i figur A.1, er å bruke førstegrads regresjon basert på minste-kvadrater-prinsippet.

For et gitt par av verdier for a_0 og a_1 er avviket for i -te par av målte verdier

$$\Delta y_i = y_i - y(x_i) = y_i - (a_0 + a_1 x_i). \quad (1-8)$$



Figur A.1: Minste kvadraters metode.

Ideen bak metoden er som vi har sett at den beste rette linje gjennom punktene er den linje hvor konstantene a_0 og a_1 har verdier som gjør uttrykket

$$S = \sum_{i=1}^N \Delta y_i^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - a_0 - a_1 x_i)^2 = \text{minimum}. \quad (1-9)$$

La oss introdusere følgende hjelpestørrelser:

$$S_x = \sum_{i=1}^N x_i, \quad S_y = \sum_{i=1}^N y_i, \quad (1-10)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^N x_i^2, \quad S_{xy} = \sum_{i=1}^N x_i y_i, \quad S_{yy} = \sum_{i=1}^N y_i^2, \quad (1-11)$$

$$\Delta = NS_{xx} - S_x^2. \quad (1-12)$$

Minimumskravet blir matematisk formulert med kravene

$$\frac{\partial S}{\partial a_k} = 0 \quad (k = 0, 1), \quad (1-13)$$

som innebærer

$$a_0 N + a_1 S_x = S_y \quad (k = 0), \quad (1-14)$$

$$a_0 S_x + a_1 S_{xx} = S_{xy} \quad (k = 1). \quad (1-15)$$

Disse to ligningene gir de søkte verdiene for konstantene a_0 og a_1 :

$$a_0 = \frac{S_y S_{xx} - S_x S_{xy}}{\Delta}, \quad (1-16)$$

$$a_1 = \frac{NS_{xy} - S_x S_y}{\Delta}. \quad (1-17)$$

Estimerte standardavvik i a_0 og a_1 kan beregnes fra

$$\Delta a_0 = \sqrt{\frac{1}{N-2} \frac{SS_{xx}}{\Delta}}, \quad \Delta a_1 = \sqrt{\frac{N}{N-2} \frac{S}{\Delta}}. \quad (1-18)$$

For et bevis av disse siste uttrykkene, se f.eks. Squires [4], Appendix E, eller Barford [5], Kapittel 3.

Hvis ligningen til den rette linjen er endret fra $y = a_0 + a_1x$ til $y = a_1x$, fører minste kvadrat-kriteriet til følgende uttrykk for stigningstallet:

$$a_1 = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}, \quad (1-19)$$

som leseren lett kan bekrefte. Den tilsvarende usikkerhet kan uttrykkes som

$$\Delta a_1 = \frac{1}{S_{xx}} \sqrt{\frac{S_{xx}S_{yy} - S_{xy}^2}{N-1}}. \quad (1-20)$$

A.4 Regresjonsanalyse

Excel og MATLAB har flere funksjoner for dataanalyse, men vi skal først og fremst bruke disse programmene som en avansert kalkulator og et verktøy for plotting. De som er interessert i å lære mer om disse hjelpemidlene kan henvises til Internett.^{1, 2}

Betrakt et eksperiment der en ledning var plassert i en torsjonsdreiebenk og vridd i en liten vinkel rundt sin lengdeakse (se figur A.2). Forskjellige vekter var festet til beltet, og de resulterende vinkler ble målt. Måleresultatet er vist i Tabell A.1

Tabell A.1: Data for torsjon

Masse/kg	Vinkel/grad
0	0
0.1	15
0.2	30
0.3	42.5
0.4	60
0.5	70

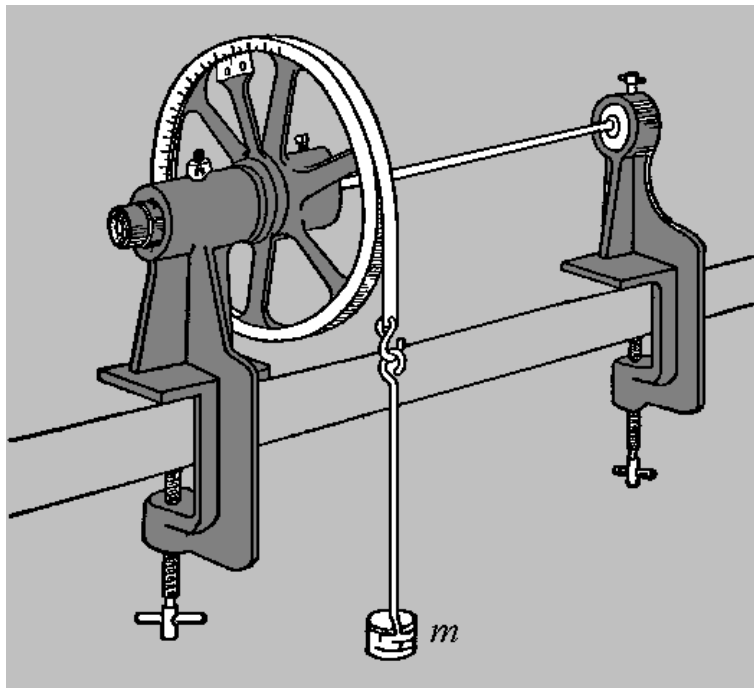
Måledata er tilpasset ligningen

$$\theta^* = am, \quad (1-21)$$

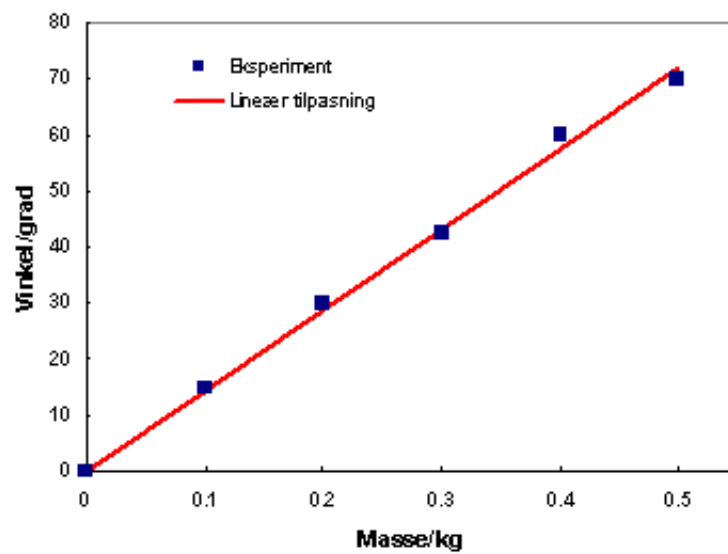
der m står for massen festet til beltet på dreiebenken. En lineær tilpasning til måledata er vist i figur A.3. Bestemmelse av a og Δa overlates som en øvelse for leseren.

¹http://home.phys.ntnu.no/brukdef/undervisning/tfy4102_lab/

²<http://home.hio.no/~bjorn-e/REGRESJONEXCEL.HTM>



Figur A.2: En torsjonsdreiebenk for måling av skjærmodulen til en metalltråd.



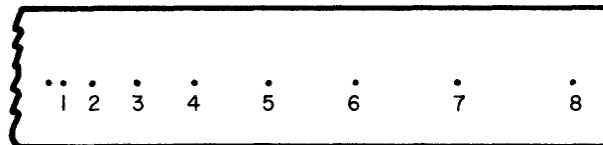
Figur A.3: Vinkel θ som funksjon av m .

A.4.1 Andre-ordens polynom

Nå skal vi analysere data samlet i et eksperiment hvor et legeme faller under påvirkning av tyngdekraften.³ Ifølge teorien kan vi forvente at sammenhengen mellom tid t og posisjon y^* kan uttrykkes som

$$y_i^* = s_0 + v_0 t_i + \frac{1}{2} g t_i^2, \quad (1-22)$$

hvor s_0 og v_0 er henholdsvis den initielle posisjonen og initielle hastigheten, og g er tyngdeakselerasjonen. Data for analysen ble målt ved å benytte et instrument hvor posisjonen av et



Figur A.4: Posisjonen av et legeme i fritt fall ved jevne intervall.

objekt i fritt fall (vist som en prikk på en papirstrimmel) ble målt ved jevne tidsintervall (se figur A.4). Ettersom varigheten av hvert intervall er kjent (i dette tilfellet $1/30$ s), kan den tilsvarende verdien for tiden enkelt regnes ut.

Den første klare prikken betegnes som starten på observasjonsperioden (ikke når det frie fallet begynner), og avstanden mellom prikkene etter den første måles med en linjal. Posisjonen av objektet ble målt ved å bruke en metrisk linjal. De numeriske dataene er presentert i tabell A.2, og plottet i figur A.5 sammen med en regresjonstilpasning. Fullføring av denne oppgaven overlates til leseren.

Tabell A.2: Data for fritt fall

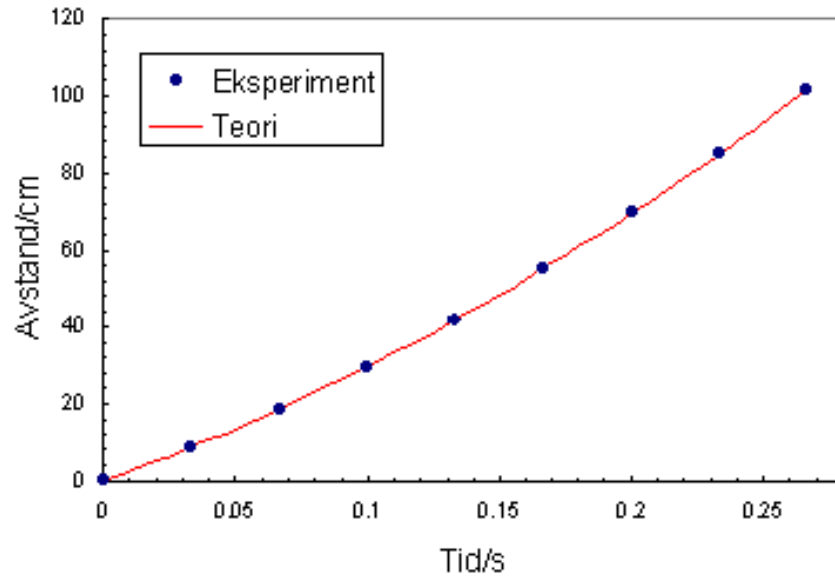
Tid/s	Avstand/cm	Tid/s	Avstand/cm
0	0	—	—
0.03333	8.8	0.16667	55.07
0.06667	18.67	0.2	69.47
0.1	29.6	0.23333	84.93
0.13333	41.73	0.26667	101.46

A.4.2 Ikke-lineær regresjon

Frem til nå har vi kun presentert lineær regresjonsanalyse. Ordet lineær spesifiserer det faktum at den teoretiske modellen ikke involverer andre eller høyere potenser av de justerbare parametrene (a_0 , a_1 , a_2 , osv). Betrakt følgende modell

$$y^* = y_0 e^{-kt},$$

³E. D. Noll, *The Physics Teacher*, 14 (1976) 37–39.



Figur A.5: Posisjonen av et legeme i fritt fall sfa tid.

som representerer eksponentiell nedgang. De eksperimentelle data skal tilpasses modellen over ved å behandle y_0 og k som justerbare parametre. Man ser enkelt at avhengigheten av k er ikke-lineær. I dette tilfellet kan man bruke en matematisk transformasjon for å komme frem til følgende lineære problem

$$\ln y^* = \ln y_0 - kt,$$

som viser at, hvis modellen er anvendbar, vil et plott av $\ln y^*$ sfa t gi en rett linje med negativt stigningstall med størrelse k , som skjærer aksene ved $\ln y_0$. Denne fremgangsmåten er åpen for kritikk (som ikke vil bli presentert her). I tillegg er det ikke alltid mulig å transformere et ikke-lineært problem til et lineært. Derfor er det viktig å vite hvordan man kan implementere ikke-lineær regresjon. I Excel kan dette gjøres ved å bruke Problemløser (Solver) verktøyet. Undersøk på egen hånd hvordan dette verktøyet fungerer. Du kan bruke dette verktøyet for å tilpasse dine varmekapasitetsdata til Einsteins teori.

Bibliografi

- [1] E. Lillestøl, A. Hunderi og J.R. Lien, 2001 *Generell fysikk for universiteter og høyskoler. Bind 2: varmelære og elektrisitetslære*, Universitetsforlaget.
- [2] M. Alonso and E.J. Finn, 1992 *Physics*, Addison Wesley.
- [3] P.C. Hemmer, 2002 *Termisk fysikk*, Tapir.
- [4] G.L. Squires, 1985, *Practical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [5] N.C. Barford, 1985, *Experimental Measurements: Precision, Error and Truth*, (2nd edn), Wiley, Chichester.
- [6] A. Einstein, 1906 "Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme", *Annalen der Physik* 327, 180–190.
- [7] M. J. Klein, 1965 "Einstein, Specific Heats, and the Early Quantum Theory", *Science* 148, 173–180.
- [8] Nyttige nettsteder ang. varmepumper:
<http://www.novap.no/flash>
<http://www.energy.sintef.no/publ/xergi/99/4/art-4.htm>
http://www.ntnu.no/gemini/2001-04/10_13.htm
<http://www.spareenergi.no/varmepumpe.htm> (mange videre linker)