

FYS-LAB/H17/FYS2160/Termodynamikk og statistisk fysikk

DKD, CAL

Fysisk institutt, Universitetet i Oslo

TSLab 1: Adiabatisk reversibel termodynamikk: lydølger.

Vi skal i denne labøvelsen studere noen enkle (men ikke trivielle) sider av termodynamikken: *adiabatiske og reversible (isentropiske) prosesser* i luft ($\approx N_2 + O_2$), og i karbondioksyd (CO_2).¹ Ved å utnytte interferens (resonans) i Kundts rør til å måle lydshastigheten kan vi avlede en rekke termodynamiske størrelser.

TSLab 2: Ikke-adiabatisk termodynamikk: faseoverganger.

Vi skal i denne labøvelsen studere noen viktige ikke-adiabatiske (reversible) termodynamiske prosesser: *faseoverganger i H_2O* .² Vi bestemmer smeltevarmen L_s for is ved hjelp av kalorimetri, og fordampningsvarmen L_f for vann ved å studere damptrykkets temperaturavhengighet $p(T) \propto \exp(-L_f/RT)$ (Clausius-Clapeyrons ligning for en ideell gass).

I. (TSLAB 1) ADIABATISK REVERSIBEL TERMODYNAMIKK: LYDBØLGER

A. Innledning: Hva er en fysisk teori (modell)?

En teori skal være så enkel som mulig, men ikke enklere. Albert Einstein

Virkelig, reell materie består av molekyler, som består av atomer, som består av elektroner, protoner og nøytroner, som består av kvarker og gluoner, som består av ... Hvordan kan vi gjøre fysikk når materien er så komplisert? Svaret er at vi bare kan modellere ett lag av “den kosmiske løken” om gangen. Fysikk er kunsten å forenkle – å ignorere detaljer som ikke er viktige for det man har valgt å modellere.

Dette lar seg gjøre fordi de fleste detaljene som er viktige (relevante) for mikrofysikken ikke er viktige for makrofysikken. Tenk Solsystemet. I forhold til planetene er du mikrofysikk, og du er revnende likegyldig for Jordens bane gjennom verdensrommet. For å finne denne er det en meget god tilnærming å modellere Solen og planetene som punkter som adlyder Newtons mekanikk.

Det er ikke uvanlig at makroskopiske begreper ikke har noen mikroskopisk mening. Et enkelt atom har hverken trykk eller temperatur. Dette fenomenet, at helheten (den kollektive oppførselen) er mer (eller i hvert fall anderledes) enn summen av sine bestanddeler, kalles *emergens*. At “kollektivet” (gassen) glemmer “individenes personlighet” (molekylene mikroskopiske detaljer) kalles *universalitet*. Uten disse begrepene kan vi ikke forstå fysikk eller noen annen naturvitenskap. *Paradeeksemplet er termodynamikk og statistisk mekanikk.*

I denne oppgaven skal vi blant annet tenke over hva som er viktig og hva som ikke er viktig i termodynamisk gassteori. Det første vi må finne ut er hvordan vi skal modellere molekylene i en gass: hva er relevant, og hva er ikke relevant? Vi ønsker å vite hvordan de termody-

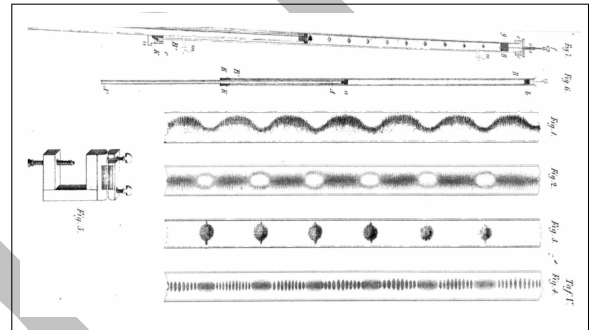


Figure 1. Originalillustrasjon fra artikkelen til August Kundt i *Annalen der Physik* i 1866, som viser stående bølger i *Kundts rør*.³ Vi skal i denne øvelsen gjenta hans eksperiment med moderne måleutstyr, blant annet for å teste den termodynamiske gassteorien.

namiske variablene trykk, temperatur osv. beskriver den kollektive makroskopiske oppførselen til de mikroskopiske molekylene.

B. Fra molekyler til mol

Den aller enkleste molekylmodellen er at atomene er udelelige matematiske punkter uten “personlighet” (dvs. ingen andre fysisk målbare attributter), som holdes sammen av stive pinner uten personlighet. Dette *punkt&pinne* molekylet kan bevege seg og rotere i rommet, men det er alt. En bedre modell er å erstatte pinnene med fjærer, slik at molekylet også kan vibrere (*punkt&fjær* modellen). En enda bedre modell er å erstatte punktene med Bohrske atomer, hvor elektronene kan eksiteres til forskjellige tilstander med ulik energi (*oscillator&fjær* modellen), men det skal vi ikke studere her.

Ved romtemperatur ($T \approx 300 K$) kan vi komme forbausende langt ved å tenke på luften som *punkt&pinne*

molekyler som ikke snakker sammen, en såkalt *ideell gass*. Et atom i grunntilstanden har en maksimalt symmetrisk bølgefunksjon som vi kan modellere med et matematisk punkt. Ved lav temperatur kan atomene hverken eksiteres eller vibrere, fordi det krever en temperatur på tusen grader eller mer.

For ideelle gasser har vi en svært direkte og enkel bro mellom mikro- og makrofysikken, som går via *varmekapasiteten*. Det eneste som termodynamikken til denne “matematiske” gassen husker av mikrofysikken er hvor mange *frihetsgrader* f molekyllene har, og hvor tunge de er. **MERK:** Med “frihetsgrader” mener vi i denne sammenheng *ikke* alltid det samme som i klassisk mekanikk (se neste avsnitt).

Jo flere frihetsgrader molekyllene i en gass har, jo mer varme kan gassen lagre. Dette måles av de molare varmekapasitetene c_p (konstant trykk) og c_V (konstant volum), som ikke er uavhengige av hverandre:

$$c_p - c_V = R = 8.314\,4598(48) \text{ J/K/mol}, \quad (1)$$

hvor R er den molare gasskonstanten.⁴

For en ideell gass bidrar hver termodynamiske frihetsgrad med $R/2$ til c_V :

$$c_V = f \frac{R}{2}, \quad c_p = (f + 2) \frac{R}{2}. \quad (2)$$

Forholdet mellom disse kalles *adiabatkonstanten* eller *isentrop eksponenten*

$$\gamma = \frac{c_p}{c_V} = \frac{f + 2}{f}, \quad (3)$$

hvor den siste ligningen forutsetter at gassen er ideell. Dette forholdstallet bestemmer bl.a. de makroskopiske *adiabatligningene* for en ideell gass, som sier at pV^γ , $TV^{\gamma-1}$ og $Tp^{1/\gamma-1}$ er konstanter.

For en ideell gass er *tilstandsligningen*

$$pV = n_{\text{mol}}RT, \quad (4)$$

hvor n_{mol} er stoffmengden målt i SI-enheten *mol*, dvs. $n_{\text{mol}} = m/M_{\text{mol}} = N/N_A$ er antall mol i gassen, hvor m er massen til gassen, M_{mol} er massen til ett mol av gassen, N er antall molekyler i gassen, og N_A er Avogadros tall.

Sammenhengen med statistisk mekanikk fremgår av

$$pV = Nk_B T, \quad k_B = 1.380\,648\,52(79) \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (5)$$

hvor k_B er Boltzmanns konstant.⁴ Den termodynamiske gasskonstanten R er proporsjonal med den statistisk-mekaniske konstanten k_B , og forholdstallet er Avogadros konstant⁴

$$N_A = R/k_B = 6.022\,140\,857(74) \times 10^{23} / \text{mol}. \quad (6)$$

Den vanlige utledningen av denne sammenhengen er såpass kronglete at det ikke er helt klart hvor lite som skal til for at den holder. Dette er grunnen til at denne

teorien er så universell som den er: *såfremt noen enkle betingelser er tilfredsstillt så holder termodynamikken alle steder til alle tider*. For spesielt interesserte (dette er *ikke* pensum) har vi derfor lagt ved en alternativ (og *mye* enklere) konstruksjon av statistisk mekanikk.

C. Frihetsgrader

Mekaniske (kanoniske) frihetsgrader er (generaliserte) koordinater: de uavhengige variable som er nødvendige for å beskrive systemets tilstand. For n partikler er det totale antallet koordinater $F_{\text{tot}} = 3n$, uavhengig av hvilken dynamikk de har (hvilke krefter som virker mellom dem). Med andre ord, gitt $3n$ initialbetingelser så har de koblede bevegelsesligningene en entydig løsning.

Med det vi kan kalle “termodynamiske” eller “energetiske” frihetsgrader f mener vi alle forskjellige måter vi kan lagre energi i systemet.

Hvis atomer i denne sammenheng er uten utstrekning (uten indre tregghetsmoment), og molekylet har s rotasjonssymmetriakser, så er det $3 - s$ rotasjoner av molekylet som kan lagre kinetisk rotasjonsenergi. Kinetisk energi kan også lagres ved å bevege massesenteret i tre forskjellige retninger. Ved “romtemperatur” er dette alt som kan skje, slik at det totale antallet mekaniske og energetiske frihetsgrader er det samme:

$$f_{\text{rom}} = F_{\text{rom}} = 6 - s \quad (7)$$

Ved høy temperatur (mye høyere enn den vi har i denne øvelsen) kan atomene i et fleratomig molekyl også vibrere. Antallet mekaniske vibrasjonsfrihetsgrader er

$$F_{\text{vib}} = F_{\text{tot}} - F_{\text{rom}} = 3n - 6 + s, \quad (8)$$

mens antallet energetiske vibrasjonsfrihetsgrader er

$$f_{\text{vib}} = 2F_{\text{vib}} = 6n - 12 + 2s. \quad (9)$$

Legg merke til at $F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} = 3n$ er konstant, slik at flere rotasjonsfrihetsgrader (mindre symmetri) går på bekostning av vibrasjonsfrihetsgradene, og omvendt (mer symmetri gir flere vibber).

Grunnen til at vi må doble energiregnskapet for en oscillator er at den har både kinetisk og potensiell energi. Hvis vi modellerer bindingen mellom to atomer som en fjær med en gitt fjærstivhet ν_k (som bestemmes av hvor sterk bindingen er) så lagres det en potensiell energi proporsjonal med ν_k i fjæren når den er strukket eller sammenpresset. P.g.a. ekvipartisjonsprinsippet kan vi ved tiltrekkelig høy temperatur lagre like mye energi av hver type, og derfor bidrar vibrasjoner til energilagringsskapiteten nøyaktig dobbelt så mye som translasjoner og rotasjoner. Vi definerer Θ_k som den *karakteristiske temperaturen* som må overskrides for at en gitt vibrasjonsmode skal kunne eksiteres ($k = 1, 2, \dots, F_{\text{vib}}$). Verdien på $\Theta_k \propto \nu_k/k_B$ er bestemt av fjærkonstanten. For vanlige molekyler er Θ_k flere tusen grader, og ofte mener vi med “romtemperatur” $T_{\text{rom}} \ll \Theta_k (\forall k)$.

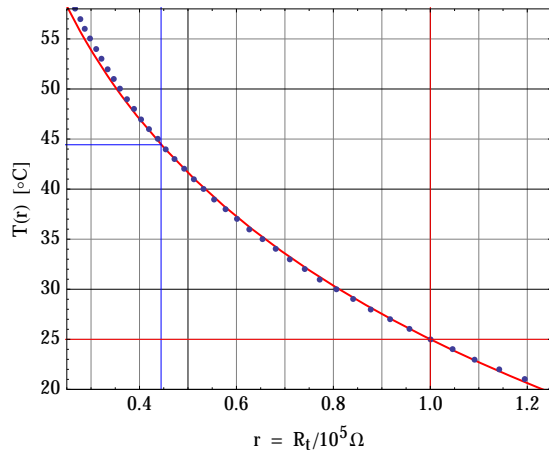


Figure 2. Ved å måle motstanden $R_t[\Omega]$ i termistoren kan vi fra diagrammet lese av temperaturen $T[^\circ\text{C}]$.

D. Termistorfysikk

Hensikten med denne delen av lab-øvelsen er å understreke at måleapparatene (sensorene) vi bruker også er fysiske systemer. De er derfor bare nyttige i den grad vi forstår deres fysikk. I praksis benytter vi ofte tabeller og grafer for å konvertere den uavhengige variabelen vi faktisk måler til den avhengige variabelen vi trenger.

Et godt eksempel som vi kjenner fra tidligere kurs er *Hall-effekten*, som oppstår når en elektrisk strøm møter et magnetfelt. Dette er et interessant fenomen som vi studerte i FYS1120: *Elektromagnetisme*, for å få en bedre forståelse av både elektromagnetismen og båndstrukturen (kvantemekanikken) i halvledere. Etter å ha forstått denne fysikken kan vi utnytte fenomenet til å lage apparater som kan bestemme magnetfeltstyrken med stor nøyaktighet, ved å måle Hall-motstanden (potensialet) på tvers av strømretningen. Det er ofte slike *Hall-sonder* av halvledere som brukes kommersielt.

For å kunne gi en kvantitativ sammenligning av fysikken til en trykkbølge (lyd) med termodynamisk gassteori må vi kunne måle temperaturen med god nøyaktighet. Vi skal gjøre dette ved å måle den elektriske motstanden R_t i en spesiell type halvleder som kalles en *termistor*. “Termistorfunksjonen”

$$T(r) \approx 25 - 24 \ln r \quad (10)$$

der $r = R_t/10^5\Omega$ og R_t er antall Ohm i termistoren,⁵ er plottet i Fig. 2. Den gir temperaturen i grader Celsius.

Denne formelen avviker fra tabellen ved lave temperaturer, men siden den stemmer meget godt i det temperaturområdet vi skal studere (20–50°C) (se Fig. 2), så ser den ut til å modellere den mest relevante fysikken i termistoren.

E. Lydbølger

Lyd er longitudinelle trykkbølger, og hastigheten til denne bølgen vil følgelig avhenge av temperatur, trykk, og andre termodynamiske størrelser. Vi skal bruke Kundts rør til å måle lydhastigheten (se Fig. 1), og bruke dette til å undersøke hvordan varmekapasiteten $c_x(n, s, m_{\text{mol}}, T)$ avhenger av molekylstrukturen og temperaturen.

Direkte bestemmelse av lydhastigheten: ved å finne resonansene i røret

Vi skal kontrollere frekvensen til en lydbølge som mates inn i et rør med en eller flere gasser. Ved å “lytte” oss frem til resonansfrekvensene for stående bølger i røret kan vi bestemme lydhastigheten til gassen inni røret, ved å utnytte at: *hastigheten c til en bølge tilfredsstiller alltid*

$$c = \lambda \nu \quad (11)$$

hvor λ er bølgelengden og ν er frekvensen til bølgen. Poenget er at vi ved hjelp av kunnskap fra bølgelæren for stående bølger kan resonere oss frem til bølgelengden for resonansfrekvensene.

Beregning av lydhastigheten for ideelle gasser: ved å finne temperaturen i røret

Fra bølgelæren vet vi at lydhastigheten c er gitt av tettheten ρ til materialet (gassen) og den *adiabatiske kompresjonsmodulen* K :

$$K = -V \frac{dp}{dV} = \gamma p \implies \quad (12)$$

$$c = \sqrt{\frac{K}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} = \sqrt{\frac{(f+2)p}{f\rho}}, \quad (13)$$

hvor vi har brukt at $K = \gamma p$ følger av adiabatligningen $p \propto V^{-\gamma}$, og ligning (3).

Eksempel: Tettheten til luft er $\rho_0 \approx 1.29 \text{ kg/m}^3$ ved $T_0 = 0^\circ\text{C}$ og høyden $h_0 = 0 \text{ m}$ over havet (hvor trykket er $p_0 = 1 \text{ atmosfære} \approx 1.0125 \times 10^5 \text{ Pa}$). Hvis luften er en ideell gass gir $f_{\text{rom}} = 5$ lydhastigheten $c_0 \approx 331 \text{ m/s}$, som stemmer godt med den eksperimentelle verdien.

Siden $\rho = m/V = nM_{\text{mol}}/V$ og $pV = nRT$ får vi den termodynamiske ligningen for lydhastigheten i en ideell gass:

$$c^{\text{id}}(T) = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M_{\text{mol}}}} = \sqrt{\frac{(f+2)RT}{fM_{\text{mol}}}} \quad (14)$$

Kombinerer vi dette resultatet med ‘termistorfunksjonen’ $T(r)$ får vi lydhastigheten i en ideell gass ved

romtemperatur direkte fra resistansen $r = R_t/10^5 \Omega$ i termistoren (hvor R_t , som er antall Ohm i termistoren, ikke må forveksles med gasskonstanten R):

$$c_{\text{rom}}^{\text{id}}(r, s) = k_{\text{rom}}^{\text{id}}(s) \sqrt{t_0 - \ln r} \quad (15)$$

der $t_0 \approx (T_0 + 25)/24 \approx 12.4464$, og

$$k_{\text{rom}}^{\text{id}}(s)^2 = \frac{f_{\text{rom}} + 2}{f_{\text{rom}}} \times \frac{bR}{M_{\text{mol}}} = \frac{8 - s}{6 - s} \times \frac{24R}{M_{\text{mol}}}. \quad (16)$$

Legg merke til at det er den molare massen som er viktigst for lydshastigheten: jo lettere gassen er jo fortere går lyden. For eksempel er lydshastigheten i helium ved romtemperatur (20°C) over 1000 m/s. Det eneste unntaket i denne listen er neon, som er litt tyngre enn ammoniakk og vann: $m_{\text{mol}}(\text{NH}_3) = 17.03 \text{ g/mol} < m_{\text{mol}}(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g/mol} < m_{\text{mol}}(\text{Ne}) = 20.12 \text{ g/mol}$. Grunnen er at neon har færre frihetsgrader, som i dette tilfellet er nok til å overkomme den lille forskjellen i molekylmassene.

F. OPPGAVER

Oppgave I.1 Hva er lyd?

Hensikten med denne oppgaven er å minne om hva lyd er (Fig. 3), hva plane og stående trykkbølger i et rør er, og hvordan resonansbetingelsen avhenger av grensebetingelsene, dvs. hva man har i endene av røret.

I.1.1 Bruk den vedlagte analoge trykkbølgesimulator #1 (Fig. 4) til å bli fortrolig med hva en *plan longitudinell trykkbølge* er.

I.1.2 Bruk den vedlagte analoge trykkbølgesimulator #2 (Fig. 5) til å bli fortrolig med hva en *stående longitudinell trykkbølge* er.

I.1.3 Resonans-betingelsen for lydølger i et rør med lengde L er (dette er repetisjon fra FYS2130: *Svingninger og bølger*):

$$\lambda_n = \frac{2L}{n + \delta}, \quad n \in \mathbb{N}_0, \quad \delta = 0, \frac{1}{2} \quad (17)$$

der $\delta = 0$ ($\delta = 1/2$) hvis antall propper i endene på røret er et liketall (oddetall). Diskuter dette, og utled en formel for differansen $\Delta\nu(\Delta n)$ mellom resonans-frekvensene og en vilkårlig referanse-resonans, som funksjon av den tilhørende differansen i resonans-tall (n).

TRE MÅTER Å SE PÅ PLANE LYDBØLGER (LONGITUDINELLE KOMPRESJONSBØLGER)

Molekyltettheten (trykkgradienten) @ tid $t = 0$ vist som 'temperaturkart'.
Bruk vedlagte analoge 'papirregnemaskin' for å visualisere tidsutviklingen av partikeltettheten (trykket).

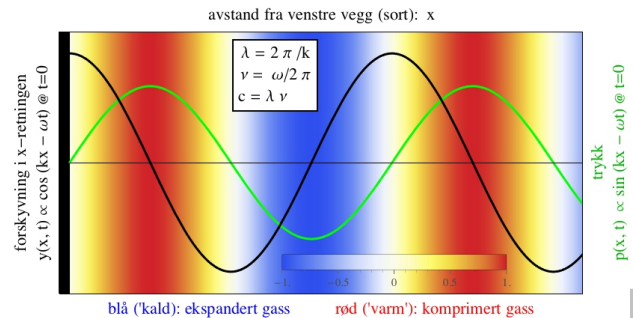


Figure 3. Tre måter å "se" lyd.

Oppgave I.2 Måling av lydshastigheten

Dere er fire undergrupper som skal finne hver sin lydshastighet i Kundts rør, som til slutt deles med de andre for å besvare resten av oppgaven.

I.2.1 Finn en resonans i intervallet 500-900 Hz og lag en graf av amplitude vs frekvens for 10-15 punkter omkring resonanstoppene. Anslå måleusikkerheten i resonansfrekvensmålingene.

I.2.2 Prøv å endre temperaturen ved å blåse på eller å holde på røret. Hvor stabil er målingene? Anslå måleusikkerheten i temperaturmålingene.

I.2.3 Bruk Kundts rør til å måle lydshastigheten i luft ved tre forskjellige temperaturer.

Finn alle resonansene mellom 500 Hz og 2000 Hz. Bruk ligning (11) og (17) til å gjøre en lineærtilpasning av dataene for å finne lydshastigheten med usikkerhet. Bruk $\Delta\nu(\Delta n)$ fra forrige oppgave for å eliminere feil tilordning mellom ν og n (forutsetter at alle resonansene i intervallet blir identifisert).

I.2.4 Bruk Kundts rør til å måle lydshastigheten i CO_2 ved romtemperatur.

Oppgave I.3 Molekylære frihetsgrader

Vi skal her analysere hvordan antall mikroskopiske frihetsgrader avhenger av molekylstrukturen.

I.3.1 [Geometri] Hvor mange rotasjonssymmetrier s_n kan et molekyl med $n = 1, 2, 3, \dots$ punkt-atomer ha?

I.3.2 [Atomfysikk] Bruk resultatene fra Oppgave I.3.1 og det periodiske system til å lage en tabell som angir de forskjellige mekaniske og energetiske frihetsgradene i *punktfjær* modellen av edelgasser, luft, vannstoff, vann,

karbondioksyd og ammoniakk. Tegn alle (rotasjons- og vibrasjons-) modene i diatomer og i CO_2 . [Hint: Symmetrien til molekylet avhenger av hvilken gruppe hvert atom tilhører.]

I.3.3 Bruk (15) til å lage et diagram som viser beregnet lydshastighet i hydrogen, helium, neon, argon, nitrogen, oksygen, luft, karbondioksyd og ammoniakk, som funksjon av resistansen i termistoren, under forutsetning av at gassen er ideell.

I.3.4 Sammenlign de eksperimentelle målingene fra Oppgave I.2 med de teoretiske resultatene for ideelle gasser fra Oppgave I.3.3. Hva kan du si om luft ($N_2 + O_2$) og karbondioksyd?

Oppgave I.4 Termistor-temperatur

I.4.1 Resistansen i et metall øker tilnærmet lineært med temperaturen (“sperrebalongeffekten”): $r(T) = \alpha + \beta T + \dots$. Hvorfor går motstanden i en halvleder *ned* når temperaturen går *opp*?

I.4.2 Hva er den fysiske grunnen til at ‘termistorligningen’ (10) er omtrent riktig? Med andre ord, kan du finne en kvalitativ forklaring på at temperaturen i en halvleder ikke avhenger lineært, men logaritmisk (til ledende orden), av resistansen? [Hint: Hva er den statistiske fordelingen av ladningsbærerne (elektroner og hull) mellom valensbåndet og ledningsbåndet?]

¹ Dette er ikke bare av akademisk interesse. For å unngå en klimakrise ønsker vi å lagre drivhusgassen CO_2 i jordskorpene, og i den forbindelse studerer man termodynamikken til CO_2 , og blandinger av CO_2 med andre gasser.

² Ved $T \gg 1 K$ drives faseoverganger av klassiske temperaturfluktuasjoner. Ved $T \ll 1 K$ kan vi ha kvantekritiske faseoverganger som drives av kvantefluktuasjoner. Disse er av interesse for fremtidens elektronikk, bl.a. kvantedatamaskiner.

³ A. Kundt (1866). “Über eine neue Art Akustischer Staubfiguren und über die Anwendung derselben zur Bestimmung

der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern und Gasen”. *Annalen der Physik* (Leipzig: J. C. Poggendorff.) **127** (4).

⁴ The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. US National Institute of Standards and Technology. 2014 CODATA recommended values. OBS: SI-enhetene skal redefineres i november 2018.

⁵ Log-lineær tilpasning av $T(r) = 25 - b \ln r$ til fabrikanter tabulerte verdier (blå punkter) gir stigningstallet $b \approx 23.9548 \approx 23.955 \approx 23.96 \approx 24$. T -verdiene med $b \approx 23.9548$ og $b = 24$ avviker med mindre enn $\pm 0.05^\circ C$, så i våre eksperimenter kan vi sette $b = 24$.

Analog trykkløsesimulator for å visualisere en plan lydølge (longitudinell kompresjonsølge)

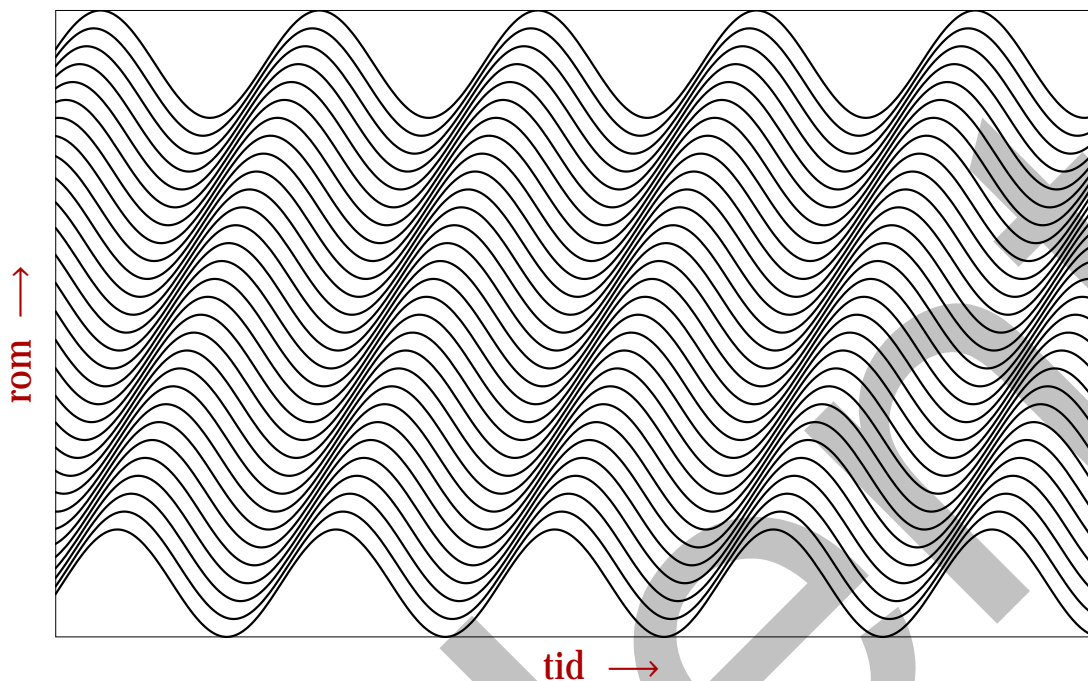


Figure 4. Analog trykkløsesimulator #1: visualisering av plane lydølger. Lim sammen to stive ark med en glippe mellom arkene på maksimalt en millimeter. Ved å dra glipen ("røret") i tidsretningen vil du se en propagerende trykklølge som fortetter og fortynner "gassen" av sorte prikker.

Analog trykkløsesimulator for å visualisere stående lydølger (longitudinelle kompresjonsølger)

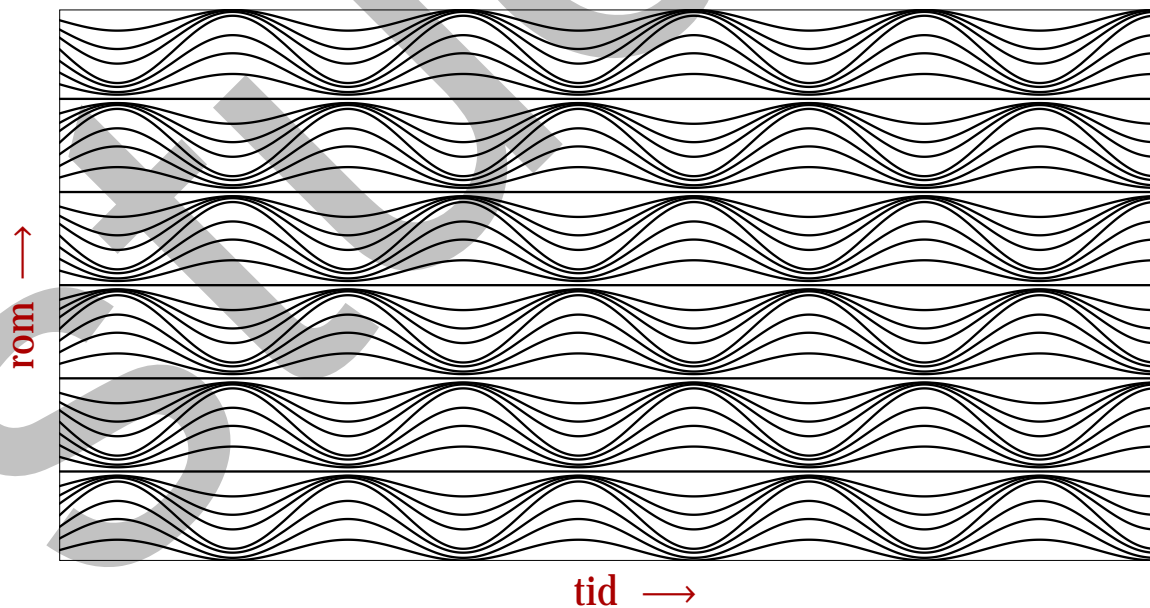


Figure 5. Analog trykkløsesimulator #2: visualisering av stående lydølger. Lim sammen to stive ark med en glippe mellom arkene på maksimalt en millimeter. Ved å dra glipen ("røret") i tidsretningen vil du se en stående trykklølge som fortetter og fortynner "gassen" av sorte prikker.