

# ENERGI OG MATERIALER

Laboratorieøvelser for MENA1001 ved UiO

2019



## Velkommen til laboratoriekurset!

*MENA1001 Materialer, energi og nanoteknologi* gir en innføring i energi og materialer og i materialvitenskap med fokus på energianvendelser. I laboratoriekurset skal vi illustrere noen deler av dette ved hjelp av praktiske oppgaver i fysikk, kjemi og materialvitenskap. Oppgavene vil for det meste understøtte øvrig pensum, men også introdusere noen nye ting. Dere får bruke mange forskjellige typer utstyr og derved trening i praktisk arbeid på laboratoriet. Dere skal skrive journal under øvelsen, og så en rapport basert på denne, og derved trening også i dette.

## GENERELT OM LABORATORIEØVELSENE

Laboratorieøvelsene i MENA1001 er **obligatoriske**; dette gjelder fremmøte, gjennomføring og godkjent rapport. Godkjente laboratorieøvelser er nødvendig for å få gå opp til eksamen i MENA1001.

Eneste gyldige grunn til fravær er normalt sykdom med godkjent legeattest. Ved gyldig fravær kan det pålegges en kompenserende øvelse, for eksempel gjennomføring av samme øvelse ved en senere anledning eller en teoretisk oppgave.

Før første lab-øvelse skal studentene ha gjennomgått sikkerhetskurs ved instituttet og lest sikkerhetsreglene som følger under.

Bruk verneutstyr som fremlegges på laboratoriet. Vernebriller deles ut. For lab 2 og 3 må studentene ha laboratoriefrakk – den beskytter klær og kropp.

Før hver lab-øvelse skal studentene ha deltatt på **obligatoriske kollokvietimer med forberedelser og pre-lab** uka i forveien, ha lest **øvelsesbeskrivelsen** i dette heftet og notert spørsmål til denne.

Det er viktig å møte i rett tid og å ha forberedt seg for å kunne gjennomføre øvelsen. Den praktiske gjennomføringen tar normalt 4 timer og må være avsluttet innen de 5 timer vi har til rådighet. Øvelsene gjennomføres i grupper på 2-4 som inndeles av ansvarlig for laboratoriekurset.

På laboratoriet skal det føres **journal** i en egen utdelt bok. Denne skal signeres av veileder før du forlater laboratoriet for dagen, og danner sammen med godkjent rapport en del av dokumentasjonen for utført labkurs.

Basert på journalen skal det etter laboratoriet føres **rapport**. Rapportene innleveres elektronisk gjennom Canvas innen én uke etter lab-øvelsen. De godkjennes individuelt. Noen rapporter skal fylles ut i skjema, andre skrives som fritekst - normalt 5-10 sider. Noen av spørsmålene som skal besvares i rapporten er helt eller delvis besvart i dette heftet, andre krever bruk av læreboka, og noen krever forståelse man er ment å få gjennom å gjøre øvelsen.

Rapporten skal ikke unødvendig gjenta stoff fra øvelsesbeskrivelsen, journalen, eller andre kilder, men danne et selvstendig dokument.

Merk at det fra 2015 er innført strengere regler mot å levere noe du ikke har skrevet selv, også for rapporter for laboratorieøvelser.

Noen øvelser har forslag til dataprogrammeringsoppgaver. Dette er et tilbud til de som har lært programmering eller lærer det samtidig med MENA1001. De er helt frivillige å gjøre og trenger ikke leveres med rapporten.

## SIKKERHETSREGLER I LABORATORIET

Beskjeder fra personalet skal etterkommes. Ved skader skal det straks gis beskjed til en av staben, men vent ikke med igangsetting av førstehjelp. Telefonnummer til sykehus er oppslått i laboratoriet.

På kjemi-lab skal alle skal bruke laboratoriefrakk og øyevern. Alle skal vite hvor nærmeste brannslukker, nød-dusj, øyeskyller og førstehjelpsutstyr befinner seg og hvordan dette benyttes.

Respekter alle varselmerker. Vis forsiktighet ved bruk av elektrisk apparatur.

Påse at gassbrennere fungerer riktig dersom de skal brukes. De må ikke brenne unødige, og de skal være avstengt når laboratoriet forlates.

Spising og drikking er ikke tillatt i laboratoriet.

Private laboratorieforsøk er ikke tillatt. Opphold i laboratoriet utenom kurstiden er forbudt.

Gjør deg kjent med avfallsprosedyrene. Ikke hell i vasken kjemikalier som skader miljøet eller forårsaker lukt i bygningen.

Ved brannalarm skal gassbluss slukkes og bygningen straks evakueres.

Unngå hastverk. Løp ikke i laboratoriet eller i gangen foran.

Følg gjeldende ordensregler og hold arbeidsplassen ryddig.

Uvedkommende har ikke adgang til laboratoriet.

Brudd på sikkerhetsreglene kan føre til fare for din egen og andres helse.

**Alvorlige brudd er utvisningsgrunn.**

## ENKEL FØRSTEHJELP

**Kjemikaliesprut i øyet:** Vask med kaldt vann fra nærmeste spring eller øyeskylleflaske. Fortsett skylling til lege overtar. Se oppslag "Legehjelp ved ulykker".  
Brukere av kontaktlinser: Skyll først. Ta vekk kontaktlinsene. Fortsett skylling.

**Kjemikaliesøl på huden:** Skyll med mye kaldt vann, fjern tilsølte klær og skyll huden, vask med såpe og vann.

**Brannskader:** Skyll skadestedet med kaldt vann fra nærmeste spring. Hold det deretter neddyppet i vann (15 - 20°C). Fortsett behandlingen også under transport til sykehus under eventuell venting på sykehus.

**Kuttskader:** Skyll med kaldt vann fra springen. Stans blødning, legg nødforbinding, bruk "enkeltmannspakke" eller "blodstopper" som finnes i førstehjelpsskapet. Søk evt. lege for syng.

**Gassforgiftninger:** Frisk luft og fullstendig ro, tilkall lege/ambulanse.

**Gift i fordøyelseskanal:** Drikk mye kaldt vann. Kjemilaboratorier har kjemikaliekartotek, med informasjon om farer og tiltak. Giftinformasjonssentralen, tlf. 22 59 13 00 kan gi ytterligere opplysninger vedrørende aktuelle stoffer. Ta kontakt med Ullevål sykehus, Medisinsk avd., akuttmottaket, tlf. **02770**.

**Elektrisk støt:** Fjern skadede fra spenningskilden. Ved hjertestans: Sett straks i gang med kunstig åndedrett og hjertemassasje.

**Besvimelse:** Stabilt sideleie, sjekk puls og åndedrett.

## **LABORATORIEJOURNAL**

I første semester – altså i dette kurset – skal vi lære og øve på noen deler av det å skrive journal:

Forarbeid: Lære å skrive inn opplysninger og beregninger man trenger på laboratoriet i forkant av laben.

Underveis: Lære å notere observasjoner og eksperimentelle data direkte i journalen under arbeidet. Fremstilling av kjemiske løsninger beskrives detaljert i journalen.

Etterarbeid: Enkle utregninger i etterkant og de endelige resultatene skal stå i journalen (oppsummert i en tabell eller graf). Fokus på riktig antall gjeldende siffer.

I senere semestre skal du lære og øve på flere momenter i journalskriving.

### **HVA ER EN JOURNAL?**

Journalen er stedet der du dokumenterer alle typer praktisk arbeid. Lager du en løsning, skal det stå i detalj i journalen hvordan den ble laget. Gjør du et forsøk, skal relevant forarbeid, eksperimentelle observasjoner og resultater inn i journalen. Det gjør journalen til et av dine viktigste arbeidsverktøy, og journalføring er en del av laboratoriearbeidet. Til forskjell fra offisielle instituttjournaler er laboratoriejournalen din eiendom. Skriv tydelig! Andre skal også kunne lese din laboratoriejournal. Nedenfor finner du retningslinjer for journalføring.

Mobiltelefon kamera er et nytt og nyttig verktøy til å dokumentere hva men har gjort. Men disse bildene blir fort rotete. Brukes bilder må de være enkle og de må redigeres slik at forklarende tekst settes inn og eventuelle forstyrrende elementer fjernes.

## RETNINGSLINJER FOR FØRING AV LABORATORIEJOURNAL

1. Skriv med kulepenn med permanent blekk.
2. På forsiden og på første side i journalen noterer du navn og tilhørighet (f.eks. Frida Flintstein, MENA-programmet). Inne i journalen skriver du også mobilnummer og e-postadresse.
3. Lim *Retningslinjer for føring av laboratoriejournal* (denne siden) på side 2 i laboratorie-journalen din. Sett deretter av 2-3 sider med plass til å lage innholdsfortegnelse.
4. Nummerer sidene i boken fortløpende.
5. Ikke fjern eller hopp over sider. Hvis det er ledig plass igjen på en side, skal du sette strek over og signere med initialene dine.
6. Ikke fjern tekst, figurer eller innlimt materiale fra journalen. Sett isteden en enkel strek eller et kryss over og skriv initialene dine rett ved korreksjonen. Kommenter gjerne ved siden av hvorfor du har streket over.
7. Begynn alltid med dato og overskrift. I tillegg kan du skrive formålet hvis ikke dette fremgår tydelig av overskriften.
8. Beregninger du trenger til forsøket, som hvor mye stoff du må veie inn, skal skrives i journalen.
9. For forsøk fra kursheftene er det tilstrekkelig å notere fasetninger for kjemikalier og skrive kort om håndtering basert på sikkerhetssetningene. For andre forsøk skal risikovurdering godkjennes av veileder og limes inn i journalen.
10. Fremgangsmåten bør beskrives i detalj med mindre den er detaljert beskrevet et annet sted. I så fall er det tilstrekkelig å vise til oppgavebeskrivelsen i laboratorieheftet, standard operasjonsprosedyre (SOP) eller lignende. Hvis du tidligere har beskrevet fremgangsmåten i detalj i samme journal, kan du vise til disse sidene. Du må imidlertid huske å notere eventuelle endringer i forsøksbetingelsene og avvik fra skriftlig prosedyre.
11. Kjemikalier og utstyr du trenger til arbeidet, skal skrives opp hvis det ikke allerede er listet opp i kursheftet. For kjemikalier skal du notere batch.nr., katalognummer, kvalitet og produsent. For instrumenter skal du notere modell og produsent.
12. Observasjoner og resultater som du skriver underveis i forsøket, skal skrives rett inn i journalen. Ofte får man resultater ut fra et instrument, for eksempel som tall, diagrammer eller bilder. Dette skal limes inn i journalen, og du signerer slik at signaturen din delvis dekker arket i boken og delvis det innlimte arket. Hvis resultatene foreligger som elektroniske filer og har et format eller omfang som ikke egner seg for utskrift, kan du isteden notere entydig filnavn og hvor den er lagret, i journalen. Omfattende resultater kan oppbevares i egen perm, og henvises til i journalen. Det må alltid være tydelig hvilke forsøk resultatene gjelder.
13. I tillegg til notater og rådata som du registrerer underveis, bør resultater fra et forsøk renskrives og oppsummeres, gjerne i en tabell eller en graf. Dette kan gjøres direkte i journalen eller på et eget ark som teipes eller limes inn i journalen og signeres som beskrevet over. Enkle beregninger knyttet til resultatene kan gjøres direkte i journalen. For resultater som krever omfattende databehandling, kan du vise til en fil der analysen er gjort eller skrive i detalj hvordan du analyserte dataene, slik at analyseresultatet kan etterprøves.

## **RAPPORT**

En viktig del av laboratoriekurset er å lære å skrive en god rapport. Noen rapporter kan være basert på et skjema. Andre skal være fri tekst. En god rapport skal inneholde informasjon om det eksperimentelle arbeidet, slik at forsøket kan reproduseres, og den skal inneholde vesentlig teori som er nødvendig for å forstå bakgrunnen og resultatene av forsøket. Men det er vesentlig at rapporten ikke skal inneholde avskrift av øvingsbeskrivelsen. *Den skal skrives med egne ord.*

Rapporter du skal skrive som fri tekst uten annen mal foreslås som utgangspunkt satt opp slik:

### **OVERSKRIFT PÅ RAPPORTEN (eks. RAPPORT FOR MENA1001 LAB X)**

Utført: .....dato og sted.....

Innlevert:.....dato.....

Skrevet av: .....

Veileder: .....

## **HOVEDINNLEDNING**

Her kan du skrive kort og bredt om emnet i laboppgave X, som for eksempel grunnleggende prinsipper, anvendelsesområder og eventuelle utfordringer. Du kan også kort forklare hensikten med oppgaven.

Laboppgavene kan ha flere deler eller forsøk **A, B**,.... For hver av dem skal du normalt ha følgende punkter med i rapporten:

### **ØVELSE A (B, ...); BESKRIVELSE.....**

#### **i) Innledning**

Her kan du skrive litt om temaet for forsøket, som for eksempel grunnleggende prinsipper og eventuelle utfordringer. Du kan også kort forklare hensikten med forsøket.

#### **ii) Teori**

Her skal teorien bak forsøket presenteres. Likninger som benyttes presenteres og viktige prinsipper forklares. Bruk gjerne figurer. Teori og likninger kan du finne enten i labheftet, læreboka eller begge deler, men du kan gjerne hente teori fra flere bøker om du ønsker det. Ren avskrift aksepteres imidlertid ikke; også denne delen skal skrives med egne ord.

#### **iii) Eksperimentelt**

Her skal du kort forklare hva som ble gjort under forsøket. Unngå unødvendige detaljer som er i journalen. Ha med skisser av det eksperimentelle oppsettet her.



#### **iv) Resultater**

Her skal ferdig bearbejdede resultater presenteres i nummererte tabeller, grafer og figurer. Husk at figurtekst settes under figuren mens tabelltekst settes over tabellen. Enkeltdata eller mellomdata skal som hovedregel bare stå i journalen

#### **v) Diskusjon**

Her skal resultatene forklares ved hjelp av teorien fra teoridelen. Henvis til tabeller og grafer fra resultatdelen. Gikk ikke forsøket som det skulle? Forsøk å forklare hvorfor. Ha også med feilkilder. I noen forsøk kan det være hensiktsmessig å slå sammen resultater og diskusjon, gjør denne vurderingen ut i fra hva som gjør rapporten din mest oversiktlig. I hver enkelt øvelse er det noen spørsmål under diskusjonsdelen. Disse må besvares i rapporten.

#### **vi) Konklusjon på øvelse A (B,...)**

Konklusjonen kan gjerne være kort. For eksempel et kort sammendrag om det viktigste fra resultater og diskusjon.

#### **GENERELL KONKLUSJON FOR LAB X**

Laboppgaven avsluttes med en generell konklusjon, for å repetere det viktigste læringsutbyttet i et mer overordnet perspektiv.

---

## GENERELT FOR RAPPORTSKRIVING

- Forsøk å skrive objektivt; unngå ord som ”jeg, man” osv.
- Bruk like mange gjeldende siffer i svaret som i det minst nøyaktige måltallet som inngår i beregningene. I disse laboppgavene er det stort sett nok å ha med tre gjeldende siffer på kladd og i mellomregninger, og runde av til to gjeldende siffer i svaret. Husk: Ledende nuller teller ikke som gjeldende siffer. For eksempel har både 0,0034 og 340 to gjeldende siffer.
- Symboler for fysiske størrelser (f.eks.  $E$ ,  $m$ ,  $c$ ) – enten de er konstanter eller variabler – skrives i *kursiv*, mens tall og enheter og kjemiske symboler skrives med vanlig skrift.
- Oppstilling av alle målte og/eller oppgitte størrelser som inngår i beregningene skal med i rapporten (i resultatdelen).
- Alle grafiske fremstillinger skal inneholde:
  - Overskrift
  - Tekst, symbol, enhet og 4-6 tallverdier på begge aksene
  - Tydelig merkede målepunkter uten linjer mellom punktene
  - Regresjonslinje med likning (med passe antall gjeldende siffer)

### Regresjon:

Et viktig statistisk verktøy som brukes mye i eksperimentell vitenskap er regresjon. I flere av laboratorieoppgavene skal dere foreta regresjonsanalyser for å beregne fysiske parametere. Dersom den matematiske sammenhengen mellom to parametere er kjent, for eksempel at spenning er produktet av motstand og strøm ( $U = RI$ ), kan den elektriske motstanden i et materiale finnes ved å måle spenning som funksjon av strømmen og så fremstille målingene grafisk. Tenk deg en funksjon på formen  $y = ax + b$ . Verdien av  $y$  som funksjon av  $x$  gir en rett linje med stigningstall  $a$ , og skjæringspunkt med  $y$ -aksen  $b$ . Hvis du måler spenning som funksjon av strøm vil spenningen du måler tilsvare  $y$ , mens strømmen du varierer tilsvare  $x$ . I et plott av spenningen som funksjon av strøm (spenning på  $y$ -aksen, strøm på  $x$ -aksen), kan du da tilpasse en rett linje. Denne linjen har stigningstall  $a$ , og ut i fra sammenhengen mellom spenning og strøm ( $U = RI$ ) ser vi at stigningstallet  $a$  tilsvare motstanden  $R$ , mens skjæringspunktet med  $y$ -aksen,  $b$ , er null. Du kunne selvfølgelig også ha plottet strømmen på  $y$ -aksen og spenningen på  $x$ -aksen, men da måtte du også ha justert sammenhengen mellom strøm og spenning tilsvarende ( $I = U/R$ ). I dette tilfellet ville  $y$  tilsvart  $I$ ,  $x$  tilsvart  $U$  og stigningstallet  $a$  tilsvart  $1/R$  i den rette linjen  $y = ax + b$  (skjæringspunktet med  $y$ -aksen,  $b$ , ville fortsatt vært null).

Når måledata tilpasses parametere som er i første potens kalles regresjonsanalysen lineær (som i eksempelet over). Men *stigningstallet* kan likevel være en parameter opphøyd i en potens, et produkt av flere parametere osv. Dette er vist i neste eksempel der stigningstallet,  $a$ , er lik lysfarten i annen potens,  $c^2$ .

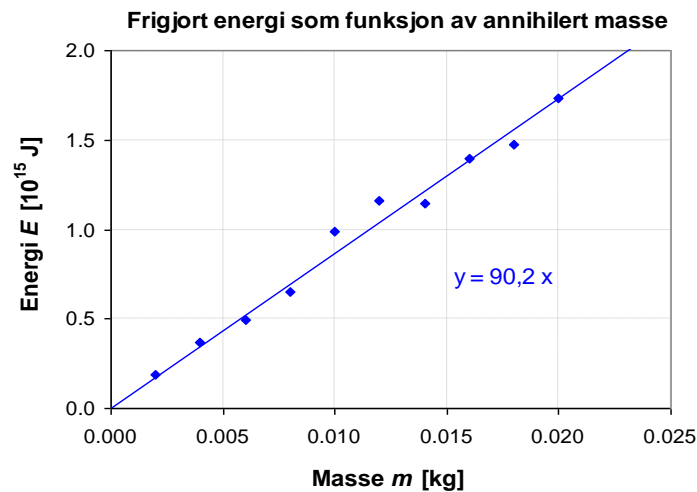
I mange av oppgavene skal du plote måledata og lime dette inn i rapporten. Til dette kan du bruke programmer som for eksempel Excel og Origin. For å gjøre plottet så informativt og fullstendig som mulig bør det være med både tekst, symbol og enhet på hver akse, f.eks. ”Spenning  $U$  [mV]” eller ”Temperatur  $T$  / °C”. Når det senere skal trekkes en regresjonskurve mellom målepunktene, skal det ikke tegnes linjer mellom målepunktene ved plottingen. Sørg for å bruke et ”XY (Scatter)”-plott slik at punktene

får riktige koordinater langs begge akser. Ellers vil stigningstallet til regresjonslinjen bli feil.

Under følger et tenkt eksempel på bruk av regresjonsanalyse

Einsteins formel  $E = mc^2$  skulle benyttes for å beregne lyshastigheten  $c$  ved å la en total masse  $m$  med materie + antimaterie få tilintetgjøre hverandre (annihilere), og måle energimengden  $E$  som ble frigjort.

Her er måleresultatene, presentert i henhold til retningslinjene for grafisk fremstilling (kontrollér?):



Likningen  $E = mc^2$  viser at et plott av energien som funksjon av massen vil være en rett linje gjennom origo ( $y = ax$ ) med stigningstall  $a = c^2$ . Lineærregresjon i Excel ble benyttet til å finne stigningstallet  $a = 90,2 \cdot 10^{15}$  J/kg.

Kontrollér dette ved selv å regne ut stigningstallet omtrentlig fra grafen. Tallet  $a = 90,2 \cdot 10^{15}$  J/kg er oppgitt med 1 desimal og 3 tellende sifre, enig? Er det et fornuftig presisjonsnivå ut fra dataene?

Joule gitt med grunnenheter er  $J = \text{kg m}^2/\text{s}^2$ . Kontrollér dette.

Da får vi at lyshastigheten,  $c = \sqrt{a^2} = \sqrt{\frac{90,2 \cdot 10^{15} \text{ m}^2}{\text{s}^2}} = 3,0 \cdot 10^8$  m/s.

Hvor mange gjeldende sifre er dette oppgitt med? Hvorfor 3 i inngangsverdien og avrunding til 2 nå?

# LABORATORIEØVELSE 1

## VARME OG STRÅLING

### FORBEREDELSE OG PRE-LAB FOR LAB 1; VARME OG STRÅLING

#### Forberedelser LAB 1

Før forberedelsene til Lab 1 bør du ha vært gjennom Kap. 2, 3, og 4 i læreboka, og i løpet av arbeidet med Lab 1 vil du videre komme gjennom Kap. 5. Alle disse kapitlene inneholder grunnlag for det vi skal gjøre i Lab 1. Som forberedelse til Lab 1 bør du derfor ha vært gjennom alle Grupper, Øvelser og Oppgavene merket \* og \*\* i kapitlene 2, 3 og 4.

Videre gjør vi noen labforberedende (LF) øvelser for å repetere stoffet og lære litt nytt og nyttig:

LF 1.1. Under Lab 1 bruker vi dopede halvledere. For å forstå hvordan de får sine p- og n-ledende egenskaper er det viktig å forstå deres elektronkonfigurasjoner – særlig i det ytterste skallet. Bruk det du lærer i Kap. 4 og skriv elektronkonfigurasjoner for Si, Ge, B, Al, P og As.

LF 1.2. Hva kan vi dope germanium Ge med for å gjøre det hhv p-type- og n-type-ledende?

LF 1.3. En elektrisk motstand har verdi 0,1 ohm. Det går 0.75 A gjennom den. Hva blir spenningen over motstanden? (Bruk ohms lov.) Hva blir effekten  $P = U \cdot I$ ? Strømmen går i 10 timer; hvor mye varme er utviklet?

LF 1.4. Mangan Mn har spesifikk varmeledningsevne på  $7,810 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Stemmer denne enheten med den som oppgis i læreboka? Hva blir varmefluksen gjennom en manganbit som er  $10 \cdot 10 \text{ cm}^2$  i areal og 1 cm tykk når det er 10 graders temperaturforskjell over og under?

LF 1.5 Hva er den mest intense bølgelengden på lys fra et sort legeme der temperaturen er  $1000^\circ\text{C}$ ? Hvilken farge tilsvarer det?

## Pre-lab LAB 1

For å forberede deg på å gjøre Lab 1 og senere skrive rapport, gjør følgende:

Les Labheftet frem til Øvelse 1. Svar på kontrollspørsmålene i boksen om *regresjon*.

Les Øvelse 1a til og med Ligning (1).

PL 1.1 Tegn en n-leder som en stang som står loddrett i en temperaturgradient. Vis høy og lav temperatur, hvor det er mange og få elektroner, og hvor vi får positiv og negativ spenning. Hvis Seebeck-koeffisienten til materialet er  $-1 \cdot 10^{-4}$  V/K og temperaturgradienten er  $100^\circ\text{C}$ , hva blir spenningen over stanga? Tegn inn en annen stang parallelt i den samme gradienten. Hvis den andre materialer også er en n-leder – nå med Seebeck-koeffisient  $-5 \cdot 10^{-5}$  V/K – hva blir spenningen over denne stanga? Vi kobler de to stengene sammen i den varme enden, og måler spenningen mellom de to kalde endene. Hva blir verdien?

PL 1.2 Tegn en p-leder som en stang som står loddrett i en temperaturgradient. Vis høy og lav temperatur, hvor det er mange og få elektronhull, og hvor vi får positiv og negativ spenning. Hvis Seebeck-koeffisienten til materialet er  $1 \cdot 10^{-4}$  V/K og temperaturgradienten er  $100^\circ\text{C}$ , hva blir spenningen over stanga? Tegn inn en annen stang parallelt i den samme gradienten. Den andre materialer er en n-leder med Seebeck-koeffisient  $-5 \cdot 10^{-5}$  V/K. Vi kobler de to stengene sammen i den varme enden, og måler spenningen mellom de to kalde endene. Hva blir verdien?

Les Øvelse 1a videre til og med Ligning (8).

PL 1.3 Ligningene (3) til (8) er krevende:

Stemmer Ligning (3) med Ligning (1)?

Tegn og forklar Ligning (4) til sidepersonen.

Bytt om og forklar til sidepersonen hvordan Ligning (5) er det samme som Fouriers lov for varmeledning!

Gå gjennom Ligningene (5)-(8) og sjekk om omarrangeringene er korrekte.

Skissér Ligning (8) grafisk og forklar hva stigningstallet og skjæringspunktene med aksene er.

Les resten av 1a. Øvelsene 1b og 1c er greiere å forstå. Les dem og sjekk.

Les gjennom innledningen til labheftet før Lab 1 – om sikkerhet, journalføring, og rapport. Veilederen går gjennom dette eller du spør dersom noe er uklart.

# LABORATORIEØVELSE 1

## VARME OG STRÅLING

Fremmøtested: Fysikklab i 2. etg. vest i Fysikkbygningen, V216 eller V225 (lenger inn i samme korridor som Lille Fysiske auditorium er i, der forelesningene går).

I denne øvelsen skal vi illustrere begrepet energi, så vel som transport og konvertering av energi. Du vil møte stoff som er kjent fra pensum om varme, stråling, og termodynamikk, men også noen helt nye prinsipper. Du vil få trening hovedsakelig i fysiske målemetoder og rapportering fra disse.

Øvelsen har tre deler – 1a til 1c. For å utnytte stasjonene i laboratoriet vil noen grupper begynne på 1a, noen på 1b, osv.

Hver øvelse a til c inneholder *Introduksjon, Teori, Eksperimentelt og Resultater og diskusjon*.

*Introduksjon og Teori:* Leses før laben. Eventuelle spørsmål herfra kan besvares i rapporten, og oppsett og tekst kan brukes i rapporten, men ikke ved kopi.

*Eksperimentelt:* Dette beskriver hva du skal gjøre på øvelsen. Før journal med prosedyrer, resultater, og beregninger mens du arbeider.

*Resultater og diskusjon:* Dette er momenter som skal med, besvares, kommenteres, diskuteres i rapporten, men gå gjennom dem og gjør så mye som mulig av det mens du er på laboratoriet. Før det du gjør inn i journalen, så det er klart for bruk i eller overføring til rapporten når den skal skrives.

## Øvelse 1a: Termoelektrisitet og energitransport

### Introduksjon

I denne deløvelsen skal vi se på konvertering av energi fra en form til en annen. Prinsippet vi skal fokusere på er termoelektrisitet; direkte konvertering av varme til elektrisk energi og omvendt. Termoelektrisitet er en fellesbetegnelse for Seebeck-effekten og Peltier-effekten. Seebeck-effekten innebærer at det oppstår en spenningsforskjell som et resultat av temperaturforskjeller i eller mellom elektriske ledere eller halvledere, mens Peltier-effekten innebærer at elektriske strømmer mellom to forskjellige materialer fører til oppvarming eller avkjøling av grenseflaten, avhengig av strømmens retning.

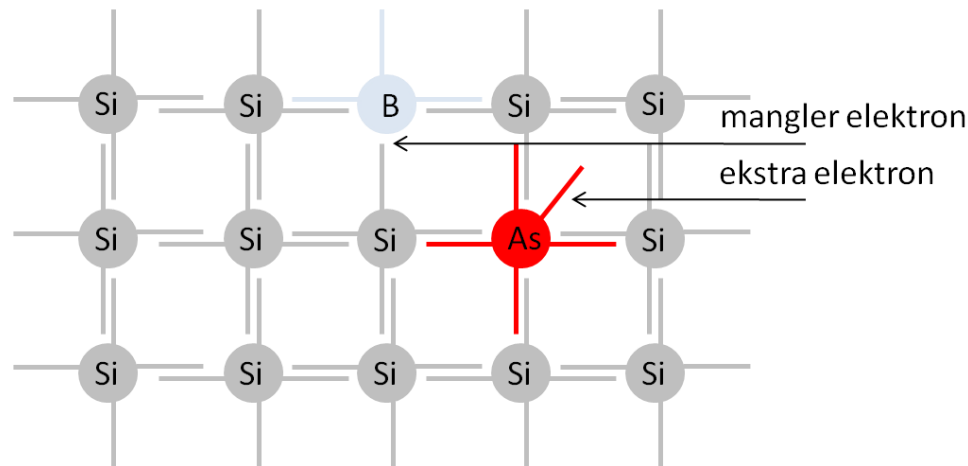
Kan du eksempler på anvendelser av termoelektrisitet?

### Teori

#### *n- og p-ledere*

Materialer som utviser termoelektrisitet i stor grad er ofte halvledere. Halvledere har et energigap mellom valensbåndet og ledningsbåndet (båndgap), men båndgapet i halvledere er mindre enn hos isolatorer – se Kap. 5 i læreboka. Et eksempel på en halvleder er silisium. Vi kan dope halvleder-materialer for å bringe fram ønskede egenskaper. Doping innebærer å erstatte en liten konsentrasjon av atomene i materialet med andre atomer, og gjerne med atomer som har ulikt antall valenselektroner som

vertsatomene de erstatter. I silisium kan vi for eksempel erstatte silisium-atomer (som har 4 valenselektroner) med arsen (As, 5 valenselektroner) eller bor (B, 3 valenselektroner). Vi kan tenke oss at silisium har 4 "armer", der hver arm representerer et elektron. Arsen vil da ha 5 armer mens bor har 3. I rent silisium deler silisium-atomene elektronene sine med 4 andre silisium-atomer, se Figur 1. Dersom vi doper silisium med arsen får vi en ekstra arm som ikke har noen å binde seg med. Slik har vi introdusert ekstra elektroner i materialet. Tilsvarende vil bor mangle en arm, og vi har dermed introdusert elektronhull i materialet.



Figur 1: p- og n-doping av Si med hhv. B og As.

Halvledere som er dopet med høyerevalente atomer (og dermed har et overskudd av elektroner) kalles n-ledere. Halvledere som er dopet med laverevalente atomer (og har et underskudd av elektroner) kalles p-ledere. Les mer om n- og p-ledere på slutten av MENA1001-kompendiets Kapittel 3 og i Kapittel 5.

### Seebeck-effekten

Et termoelektrisk materiale må ha mobile ladningsbærere, disse kan være enten elektroner (for n-ledere) eller elektronhull (for p-ledere). Dersom den ene siden er varmere enn den andre kreves det færre ladningsbærere for å opprettholde et visst kjemisk potensial på den varme siden enn på den kalde siden. Det kjemiske potensialet er likt over hele systemet, og dette resulterer i at det er flere ladningsbærere på den kalde siden enn på den varme (som også innebærer at det er høyere grad av uorden på den varme siden enn på den kalde). Dersom ladningsbærerne er elektroner vil den kalde siden være effektivt negativt ladet pga. et elektronoverskudd (i forhold til en prøve med uniform temperatur) mens den varme siden har en effektiv positiv ladning pga. et elektronunderskudd. Dersom ladningsbærerne er elektronhull vil den kalde siden være effektivt positivt ladet og den varme siden effektivt negativt ladet fordi elektronhull har positiv ladning. Vi får dermed en spenningsforskjell mellom den varme og den kalde siden. Hvor stor spenning vi får per grad temperaturgradient kalles termoelektrisk kraft, eller Seebeck-koeffisienten for materialet. Seebeck-koeffisienten er gitt ved den deriverte av det termoelektriske spenningsfallet med hensyn på temperaturen.

Den termoelektriske kraften kan ikke måles direkte, materialet må kobles sammen med et annet materiale for å gjennomføre målingen. Vi kan altså bare måle spenningen for et par av materialer – et termoelement. Vi betrakter en krets sammensatt av to forskjellige

metaller eller halvledere  $a$  og  $b$  ("termoelement"). Når kontaktstedenes temperatur er forskjellig vil det kunne gå en elektrisk strøm i kretsen (Seebeck-effekten). (Tegne gjerne dette.) Hvis kretsen åpnes oppstår det en termoelektrisk spenning  $U_{ab}$  mellom terminalene. (Tegne dette også?) Seebeck-koeffisienten for termoelementet mellom materialene  $a$  og  $b$  er definert som:

$$S_{ab} = \frac{dU_{ab}}{dT} \quad (1)$$

der  $dU_{ab}$  er spenningen på  $a$  vs  $b$  i den kalde enden, og  $dT$  er temperaturforskjellen mellom det varme kontaktstedet og det kalde.

### Termoelektriske materialer

Selv om Seebeck-koeffisienten sier hvor mye termoelektrisk spenning et materiale kan sette opp per grad temperaturforskjell er det ikke bare Seebeck-koeffisienten som avgjør hvor bra et termoelektrisk materiale er. To andre faktorer som spiller en viktig rolle er *varmeledningsevnen*,  $\kappa$ , og den *elektriske ledningsevnen*,  $\sigma$ . Varmeledningsevnen bør være lav for å bevare temperaturgradienten i materialet, ettersom den termoelektriske spenningen er avhengig av en temperaturgradient. Den elektriske ledningsevnen bør derimot være høy ettersom det er elektrisk strøm vi ønsker å trekke ut som et resultat av temperaturgradienten. Disse faktorene inngår i et ytelsesnummer for termoelektrisitet,  $Z$ , og en enhetsløs «figure-of-merit»,  $ZT$ :

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \quad ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \bar{T} \quad (2)$$

der  $\bar{T}$  er gjennomsnittstemperaturen (i K). Fra likning 2 følger det at  $Z$  øker med høyere elektrisk ledningsevne ( $\sigma$ ) og Seebeck-koeffisient ( $S$ ), mens  $Z$  minsker med høyere varmeledningsevne ( $\kappa$ ). Vi ser dermed at gode termoelektriske materialer vil ha høye  $Z$ -verdier og  $ZT$ -verdier rundt 1.  $Z$  og  $ZT$  kan også uttrykkes for de to materialene i et termoelement eller Peltierelement samlet for elementet som sådan.

### Peltiereffekten

Som nevnt tidligere innebærer Peltiereffekten at elektriske strømmer fører til oppvarming eller avkjøling, avhengig av strømmens retning. Vi tar utgangspunkt i en tenkt krets sammensatt av to forskjellige metaller eller halvledere. Til å begynne med har kontaktstedene samme temperatur. Så kobles en strømkilde til kretsen, og kontaktens temperatur vil nå forandre seg. En del av temperaturforandringen ved påsatt strøm skyldes oppvarming pga. resistans (kalles også Joule-effekten), resten skyldes Peltier-effekten. Mens Joule-effekten kun gir oppvarming kan Peltier-effekten reverseres og dermed forårsake både oppvarming eller nedkjøling.

Peltiereffekten skyldes at ladningsbærerne som går gjennom kontaktflaten, passerer et potensialsprang og derfor mottar eller avgir energi. Avgitt energi finnes igjen som varme og mottatt energi vil medføre nedkjøling av omgivelsene. Varmemengden er lik produktet av strømmen som går fra materiale A til B og en størrelse  $\pi_{AB}$ , som kalles Peltier-koeffisienten. Denne er avhengig av de to materialene og av temperaturen i kontaktstedet. Når strømmen skifter retning, skifter Peltier-koeffisienten fortegn  $\pi_{AB} = -\pi_{BA}$ , og oppvarming fås der det før var avkjøling og omvendt.

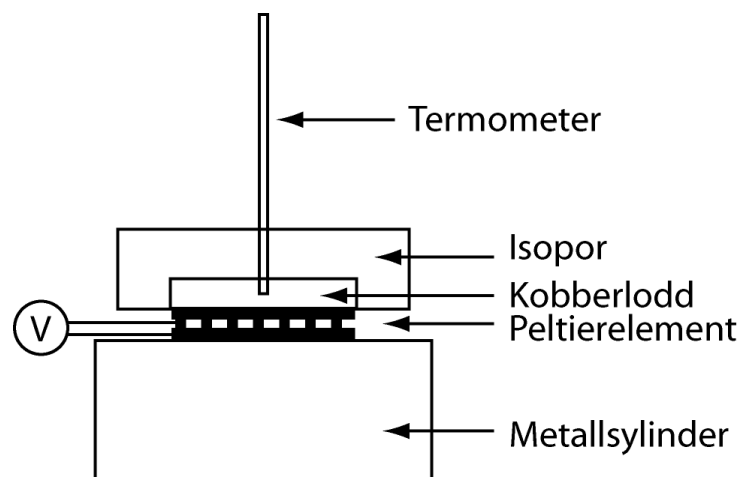


Som nevnt gir også strøm oppvarming pga. resistans (Joule-effekten). Denne oppvarmingen øker proporsjonalt med kvadratet av strømmen. Oppvarming som skyldes peltiereffekten øker derimot proporsjonalt med strømmen. Ved store strømmer vil dermed Joule-oppvarmingen være så mye større enn temperaturendringer som følge av Peltiereffekten at Joule-oppvarmingen vil dominere fullstendig. Av dette følger det at peltiereffekten er mer merkbar ved små strømmer.

### Måling av varmeledningsevne, $\kappa$ , gjennom et Peltierelement

Et Peltierelement er en *termogenerator*. I en termogenerator er termoelektriske materialer av p- og n-type koblet alternerende i serie. Ved å sette varme på den ene siden oppstår en spenningsforskjell gjennom materialet som forklart tidligere. Siden p- og n-ledere setter opp motsatt rettede spenningsfall i den samme temperaturgradienten oppstår det spenningsfall i overgangen mellom hver p- og n-leder. Ettersom vi har flere av disse overgangene koblet i serie får vi en forsterking av spenningen (på samme måte som du får et større spenningsfall ved å seriekoble batterier i forhold til spenningsfallet over et enkelt batteri); vi har nå en termogenerator.

I denne labøvelsen kommer vi til å bruke et oppsett som vist i figur 2. Oppsettet består av et Peltierelement liggende oppå en stor metallsylinder med et kobberlodd over seg. Den store metallsylinderen antas å ha konstant temperatur, mens kobberloddet skal varmes og dermed gi opphav til en temperaturgradient over Peltierelementet. Kobberloddet skal også dekkes til med isopor for å bevare temperaturgradienten lenger, og gjennom isoporen har vi en temperaturføler. Peltierelementet er koblet til et multimeter, og vi kan dermed måle spenningsfallet over Peltierelementet. Med oppsettet i denne øvelsen kan vi ikke måle varmeledningsevne direkte, men ved hjelp av likningssett som relaterer spenning til tid og varmeledningsevne kan vi regne ut varmeledningsevnen,  $\kappa$ , med utgangspunkt i spenningsmålinger.



Figur 2: Termoelement og varmereservoar for bestemmelse av Seebeck-koeffisienten i Peltier-elementet.

I Figur 2 betegnes kobberloddets temperatur med  $T_1(t)$ , der  $t$  er tiden.  $T_2$  er den store metallsylinderens temperatur og kan betraktes som konstant.

Den termoelektriske spenningen  $U(t)$  er gitt ved:

$$U(t) = S[T_1(t) - T_2] \quad (3)$$

der  $S$  er Seebeck-koeffisienten til Peltierelementet.

Kobberloddet har varmekapasiteten  $C$ . Når kobberloddet avkjøles vil det avgi effekten

$$P = -C \frac{dT_1}{dt} \quad (4)$$

I følge Fouriers lov har vi at

$$P = \kappa A \frac{T_1(t) - T_2}{d} \quad (5)$$

der  $A$  er Peltierelementets areal,  $d$  er tykkelsen og  $\kappa$  er varmeledningsevnen til elementet.

De tre ovenstående likningene innebærer at

$$\frac{dU}{dt} = -\frac{\kappa A}{Cd} U(t) \Leftrightarrow \frac{dU}{U(t)} = -\frac{\kappa A}{Cd} dt \quad (6)$$

Ved integrasjon fra  $t_0$  til  $t$  får vi

$$\ln \frac{U(t)}{U(t_0)} = -\frac{\kappa A}{Cd} (t - t_0) \quad (7)$$

som ved å sette  $U(t_0) = U_0$  kan omskrives til en generell likning ved tiden,  $t$ :

$$\ln \frac{U(t)}{U_0} = -\frac{\kappa A}{Cd} t + konst \quad (8)$$

Likning 8 viser at det er en lineær sammenheng mellom  $\ln(U/U_0)$  og  $t$ , med andre ord; en grafisk framstilling av  $\ln(U/U_0)$  som funksjon av tiden,  $t$ , vil gi en rett linje der stigningstallet er  $-((\kappa A)/(Cd))$  (se s. 6 for nærmere forklaring av lineær regresjon). Ved hjelp av dette stigningstallet kan dermed  $\kappa$  regnes ut (alle andre variabler i stigningstallet regner du ut eller får oppgitt på labdagen). Varmeledningsevnen  $\kappa$  angis i  $\text{W K}^{-1} \text{m}^{-1}$ .

## Eksperimentelt

(Før journal med prosedyrer, resultater, og beregninger mens du arbeider.)

### Del 1: Ladningsbærerens bevegelsesretning

I denne deloppgaven skal det avgjøres om en halvlederprøve er en n- eller p-leder ut i fra hvilket fortegn det er på spenningen som oppstår i en temperaturgradient.

En prøve av et halvledermateriale kobles til et voltmeter. Den ene siden av prøven varmes opp noen få grader med hånden. Voltmeteret viser en spenning av størrelsesorden 1 mV. Spenningens fortegn avhenger av om halvlederen er p-type med positive ladningsbærere eller n-type med negative ladningsbærere. Undersøk de to prøvene som er framlagt.

I disse målingene danner kontaktene og måleinstrumentets ledninger ”det andre materialet” som går fra målingens varme side tilbake til romtemperatur. Disse er metaller og har langt mindre termoelektrisk kraft enn halvlederen. Derfor kan vi tolke resultatet i hovedsak som gitt av halvlederens egenskaper.

### *Del 2: Peltier-kjøling*

I denne deloppgaven skal du skape en temperaturgradient over Peltierelementet ved å tilføre strøm.

Bruk apparaturen fra figur 2, men koble Peltierelementet til en strømforsyning i stedet for voltmeteret som er vist i figuren. Bruk strømforsyningen til å sende en strøm på maksimalt 0,75 A gjennom Peltierelementet. Kobberloddets temperatur vil stige eller avta avhengig av strømretningen. Velg strømretning slik at temperaturen avtar. Mål og noter temperaturen for eksempel hvert 30. sekund til temperaturen begynner å flate ut (ca. 10 minutter).

### *Del 3: Seebeck-koeffisienten for Peltierelementet:*

I denne deloppgaven skal Peltierelementets Seebeck-koeffisient bestemmes ved å måle spenning over Peltierelementet som funksjon av temperatur.

Benytt apparaturen med Peltierelement som er vist i Figur 2 (her kobles Peltierelementet til et voltmeter, som vist i figuren). Den store metallsyylinderens temperatur,  $T_2$ , måles ved forsøkets start og betraktes som konstant. Hold kobberloddet i hånden og varm det opp noen grader. Mål og noter sammenhengende verdier av kobberloddets temperatur (målt med en elektronisk temperaturføler) og den elektriske spenningen  $U$  (målt med et millivoltmeter) mens loddet avkjøles.

### *Del 4: Bestemmelse av varmekonduktiviteten*

I denne deloppgaven skal Peltierelementets varmekonduktivitet bestemmes ved å måle spenning over Peltierelementet som funksjon av tid.

Varm opp kobberloddet fra del 2 noen grader med hånden. (Alternativt kunne du ha sendt strøm gjennom Peltierelementet (og så brutt strømforsyningen), men det er mindre effektivt.) Mål den termoelektriske spenningen  $U(t)$  med millivoltmeteret hvert 20. sekund i 500 sekunder mens loddet avkjøles. Husk å notere  $U(0)$  først.

Husk også å skrive ned Peltierelementets areal og tykkelse, og kobberloddets varmekapasitet. Disse parameterne får du oppgitt på laben.

## Resultater og diskusjon

(Dette er momenter som skal med, besvares, kommenteres, diskuteres i rapporten, men gå gjennom dem og gjør så mye som mulig av det mens du er på laboratoriet. Før det du gjør inn i journalen, så det er klart for bruk i eller overføring til rapporten når den skal skrives)

### *Del 1:*

Tegn forsøksoppsettet og materialene og temperaturene som inngår skjematisk.

Bestem hvilken prøve som er p-type og hvilken som er n-type. Begrunn svaret.

Tegn og beskriv hvordan terninger av p- og n-type materialer kan kobles sammen med metallbiter i serie til en termogenerator (Peltier-element).

### *Del 2:*

Gi en grafisk framstilling av temperaturen som funksjon av tiden.

Basert på plottet av temperaturen som funksjon av tiden, anslå hvor mange grader celsius under romtemperatur det er mulig å oppnå med Peltier-elementet.

### *Del 3:*

Framstill måleresultatene grafisk med kobberloddets temperatur på x-aksen og spenningen på y-aksen. Bestem Seebeck-koeffisienten,  $S_{ab} = \frac{dU_{ab}}{dT}$ , for

Peltierelementet ved hjelp av regresjon (foran i heftet finner du en introduksjon til regresjon). Hvordan er spredningen i målepunktene? Kommenter.

### *Del 4:*

Presenter måleresultatene som en grafisk fremstilling av  $\ln(U(t)/U_0)$  mot tiden  $t$ . Ved hjelp av likning (8) og lineær regresjon av plottet skal du bestemme Peltierelementets varmekonduktivitet  $\kappa$ .

Gjør et anslag for  $Z$  og  $ZT$  for Peltierelementet fra Ligning (2). Sammenlign med  $ZT$  for p- og n-lederne som inngår (bruk internett for å finne verdier for  $ZT$  (Figure-of-merit)).

### *Feilkilder*

Vurder om det finnes feilkilder som kan ha påvirket forsøket merkbart.

### *Programmeringsøvelse til del 4 (helt frivillig ☺):*

Skriv et dataprogram som ber om og leser inn alle konstantene i ligning (8), inklusive varmekonduktiviteten  $\kappa$ . For tiden  $t = 0 - 500$  s i steg på 20 s, la programmet regne ut  $U(t)$  og  $\ln(U(t)/U_0)$ . La programmet lage et plott av  $\ln(U(t)/U_0)$  mot tiden  $t$ .

Kontrollér dine programmerings- og regneferdigheter ved å sammenligne og kommentere kort tallene og grafen med det du målte og plottet i forsøket.

## Øvelse 1b: Strålingskube og varmestrålingsdetektor

### Introduksjon

Elektromagnetisk stråling kan enkelt forklares som energi avgitt ved svingninger av elektrisk ladning. Elektromagnetisk stråling karakteriseres ved fordelingen av bølgelengden strålingen består av. Synlig lys (400-700 nm) og røntgenstråling (0,01-10 nm) er eksempler på to forskjellige klasser av elektromagnetisk stråling. Elektromagnetisk stråling utviser både bølge- og partikkelegenskaper. Vi omtaler derfor lys som *fotoner*. Et foton er et lyskvant, den minste bestanddelen i elektromagnetisk stråling.

I denne oppgaven skal vi bli bedre kjent med stråling gjennom *Wiens forskyvningslov* og *Stefan Boltzmanns lov*.

### Teori

#### *Fotonenergi og strålingsintensitet*

Energien,  $E$ , til et foton er avhengig av fotonets frekvens,  $f$ , ( $E = hf$ , der  $h$  er Plancks konstant), som igjen er relatert til fotonets bølgelengde,  $\lambda$  ( $f = c/\lambda$ , der  $c$  er lysfarten). Kortbølget stråling (som for eksempel UV-lys) har dermed høyere frekvens og er mer energirik enn langbølget stråling (som for eksempel radiobølger). Når vi snakker om lysets energi er det derfor *fotonenergien* vi snakker om. Denne måten å betrakte energi fra stråling på kan virke forvirrende sett i forhold til observasjoner vi gjør i dagliglivet. Vi observerer jo for eksempel at det blir varmere i et rom dersom vi har på 5 ovner enn 1, selv om fotonene i den infrarøde strålingen som sendes ut har den samme frekvensen. Vi blir da nødt til å skille mellom fotonenergien i strålingen og den totale mengden stråling som sendes ut. Den totale strålingsmengden kalles strålingsintensiteten,  $M$ .

#### *Stråling fra et sort legeme*

Et sort legeme absorberer all elektromagnetisk stråling som treffer overflaten og sender ut igjen et karakteristisk, kontinuerlig spekter som kun er avhengig av objektets temperatur. Slik stråling kalles stråling fra et sort legeme. Ettersom all elektromagnetisk stråling absorberes vil et sort legeme oppfattes sort ved lave temperaturer. Men med økende temperaturer vil det sendes ut stråling med økende frekvenser. Ved oppvarming vil derfor et sort legeme først sende ut synlig lys, fra rødt ved de lavere temperaturene, til blått ved videre temperaturøkning. Når objektet oppfattes å sende ut hvitt lys betyr dette at objektet stråler ut UV-lys

#### *Wiens forskyvningslov*

Plancks strålingslov sier at ved stråling fra et sort legeme er fordelingen av bølgelengder lik i form, men forskjøvet i bølgelengde ved varierende temperaturer. Fra dette følger Wiens forskyvningslov om at bølgelengden med størst intensitet fra et sort legeme er invers proporsjonal med temperaturen av legemet, som gitt i likning (1):

$$\lambda_m = \frac{a}{T} \quad (1)$$

der  $a$  er en konstant med verdien  $0,00290 \text{ K m}$

### *Stefan-Boltzmanns lov*

Også Stefan-Boltzmanns lov bygger på Plancks strålingslov. Men der Wiens forskyvningslov beskriver bølgelengden med størst intensitet beskriver Stefan-Boltzmanns lov den totale strålingsintensiteten fra et sort legeme. Stefan-Boltzmanns lov sier at den totale strålingsintensiteten fra et sort legeme er proporsjonal med absolutt temperatur i fjerde potens, som vist i likning (2):

$$M = \sigma T^4 \quad (2)$$

der  $\sigma$  er Stefan-Boltzmann-konstanten med verdien  $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$

## **Eksperimentelt**

I denne oppgaven er det to parametere som skal måles: strålingskubens temperatur og strålingens intensitet (nærmere forklart en verdi som er proporsjonal med strålingens intensitet). Disse parameterne måles indirekte som forklart under.

Strålingskuben er en aluminiumsboks som inneholder en 100 W lyspære. Kuben har en svart, en hvit, en matt og en blank sideflate. Kubens temperatur registreres ved hjelp av en termistor (temperaturavhengig elektrisk motstand). En utlagt tabell viser sammenhengen mellom kubens temperatur og termistorens resistans. Strålingskubens temperatur måles altså indirekte gjennom å måle resistansen over termistoren og deretter se i tabellen hvilke temperaturer disse resistansene tilsvarer.

For å måle intensiteten av strålingen som sendes ut av strålingsboksen benyttes en strålingsdetektor som inneholder en termosøyle (kombinasjon av flere termoelementer). Detektoren gir en termospenning som er proporsjonal med varmestrålingens intensitet ( $U_{\text{detektor}} \propto M$ ). Den spektrale responsen er (i følge produsenten) tilnærmet konstant i området av bølgelengder fra  $0,5 \mu\text{m}$  til  $40 \mu\text{m}$ .

### *Del 1: Stefan-Boltzmanns lov*

I denne deloppgaven skal strålingsdetektorens termospenning (som er proporsjonal med strålingsintensiteten) måles som funksjon av strålingskubens temperatur. Disse dataene skal benyttes til å avgjøre om Stefan-Boltzmanns lov gjelder for strålingskuben, som i så fall kan betraktes som et sort legeme. For å utføre målingene mer effektivt kan du på forhånd lage en liste over motstanden over strålingskubens termistor ved utvalgte temperaturer (ha gjerne rundt 10 temperaturer fra romtemperatur til omtrent  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Strålingsdetektoren plasseres 3-4 cm fra kubens svarte sideflate og denne avstanden holdes konstant under målingene. Sett varmeskjoldet mellom kuben og detektoren. Lampen i kuben tennes. Mens kuben varmes opp måles strålingsdetektorens termospenning ved utvalgte motstander over strålingskubens termistor (som da samsvarer med de forhåndsbestemte temperaturene). Varmeskjoldet fjernes i noen få sekunder mens målingen utføres og noteres ned. Fordi vi kun utsetter strålingsdetektoren for varmestrålingen fra strålingskuben i de sekundene målingene

foretas kan vi regne med at detektorens temperatur er lik romtemperaturen  $T_0$ . Hvis kubens er varm når du starter øvelsen, kan du gjøre målingene mens den avkjøles.

*Del 2: Absorpsjon av varmestråling i glass*

Hold strålingsdetektoren ca. 5 cm fra den svarte flaten. Les av strålingsdetektorens termospenning (kun én gang). Sett en glassplate mellom strålingskuben og strålingsdetektoren. Les av termospenningen igjen.

*Del 3: Stråling fra forskjellige flater*

Sammenlikn strålingsintensitetene til den sorte, den hvite, den matte og den blanke flaten ved samme temperatur.

## Resultater og diskusjon

*Del 1:*

Vi venter at strålingsintensiteten fra kubens følger Stefan-Boltzmanns lov. I så fall vil termospenningen  $U$  fra strålingsdetektoren være tilnærmet proporsjonal med  $(T^4 - T_0^4)$  der  $T$  er kubens temperatur. Undersøk om dette stemmer ved å grafisk fremstille termospenningen,  $U$ , fra strålingsdetektoren som funksjon av  $(T^4 - T_0^4)$ . Er kurven en rett linje? Hvordan er spredningen i punktene? Kommenter. (NB!  $T$  og  $T_0$  i Kelvin).

Hva er bølgelengden for maksimum strålingsintensitet fra den sorte flaten ved den høyeste og laveste temperaturen som du målte ved? (Bruk Wiens forskyvningslov).

Hva slags elektromagnetisk stråling tilsvarer disse bølgelengdene?

*Del 2:*

Blokkerer glasset varmestrålingen?

Blokkerer glass all stråling (andre bølgelengder)? Sett gjerne svaret i sammenheng med hvordan et drivhus virker.

*Del 3:*

Observerte du forskjellige strålingsintensiteter for de forskjellige flatene ved samme temperatur? Hvorfor/Hvorfor ikke? Forklar.

*Feilkilder:*

Vurder hvilke feilkilder du har i dette forsøket.

## Øvelse 1c: ”Termodynamikk”

### Innledning

Reaksjoner og prosesser kan være spontane (de skjer av seg selv) eller ikke spontane ved en gitt temperatur og et gitt trykk. Et eksempel på en spontan reaksjon ved romtemperatur er rusting av jern, Fe. Over tid vil jernet ruste fordi jern er mer stabilt i rustform enn i metallform. Grunnen til at det tar tid før alt jernet er omgjort til rust skyldes at jernet (i metallform) må overstige en energibarriere for å komme til den mer stabile rustformen. En annen prosess som er spontan ved romtemperatur er dannelse av grafitt fra diamant. Men i dette tilfellet er energibarrieren så stor at prosessen skjer i svært liten grad, til tross for at karbon, C, er mer stabilt i grafittform enn i diamantform. Et eksempel på en ikke-spontan reaksjon er oppladning av et batteri.

Energibarrieren jernet må over for å ruste er ikke termodynamikk, men kinetikk (som omfatter energiforandringer under påvirkning av krefter). Snakker vi derimot om en spontan eller ikke-spontan prosess der et stoff går fra en tilstand med en viss energi til en annen, gjerne ledsaget av varmeopptak eller -avgivelse er vi inne på feltet termodynamikk.

I denne oppgaven skal vi bruke en latex-gummistrikk – eller en uoppblåst ballong – for å demonstrere noen termodynamiske prinsipper.

### Teori

#### *Gibbs energi*

Gibbs energi,  $G$ , er et uttrykk for energien knyttet til varmeutveksling (entalpien,  $H$ ) og uorden (entropien,  $S$ ). For en prosess er endringen i Gibbs energi,  $\Delta G$ , gitt ved:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

Dersom  $\Delta G < 0$  for en prosess er prosessen spontan, den går av seg selv. For  $\Delta G > 0$  er prosessen ikke-spontan. I tilfellet  $\Delta G = 0$  er systemet i likevekt. Endringen i entropien,  $\Delta S$ , beskriver hvordan graden av uorden forandrer seg gjennom prosessen. For eksempel vil  $\Delta S$  være positiv dersom vi går fra et fast stoff (hvor atomene er ordnet i et gitter) til gassform; uorden har økt. Endringen i entalpien,  $H$ , beskriver varmeutvekslingen i prosessen. For en prosess som avgir varme (en eksoterm prosess), er  $\Delta H$  negativ; temperaturen i systemet etter prosessen er lavere enn temperaturen i systemet før prosessen (for omgivelsene vil temperaturforandringen være motsatt; temperaturen i omgivelsene øker).

Om en prosess skjer spontant eller ikke ved en gitt temperatur avhenger altså av to faktorer: entalpien og entropien. Fra likning 1 ser vi at  $\Delta G$  alltid vil være negativ dersom  $\Delta H < 0$  og  $\Delta S > 0$  (en prosess der varme avgis og uorden øker). En slik prosess vil derfor alltid skje spontant, uansett hvilken temperatur systemet er i (husk, SI-enheten for temperatur er kelvin, K, og temperaturen kan da aldri være negativ).

Dersom  $\Delta H > 0$  og  $\Delta S < 0$  krever prosessen tilførsel av varme og går til en tilstand med høyere grad av orden. I et slikt tilfelle vil  $\Delta G$  alltid være positiv og prosessen vil aldri kunne skje spontant.



I tilfellet  $\Delta H < 0$  og  $\Delta S < 0$  vil entalpien dominere uttrykket for  $\Delta G$  ved lave temperaturer og prosessen er dermed spontan ( $\Delta G < 0$ ). Men ved høyere temperaturer blir leddet  $-T\Delta S$  større enn  $\Delta H$ , og med negativ verdi for  $\Delta S$  vil  $\Delta G > 0$  og prosessen er dermed ikke spontan ved disse temperaturene. Tilsvarende blir  $\Delta G > 0$  ved lave temperaturer dersom  $\Delta H > 0$  og  $\Delta S > 0$ , mens  $\Delta G < 0$  ved høyere temperaturer fordi leddet  $-T\Delta S$  (der  $\Delta S$  er positiv) vil dominere over  $\Delta H$ .

I denne øvelsen betrakter vi gummien som vårt system. Gummien er et lukket system; det utveksles varme, men ikke masse med omgivelsene.

## Eksperimentelt

I denne øvelsen skal vi studere de to prosessene ”strekke strikken” og ”slippe strikken”. Vi skal bestemme fortegnene til entalpiene til disse prosessene ved å observere temperaturforandringen som følger prosessene. Vi skal også vurdere om strekkingen og slippingen av gummien er spontane eller ikke spontane prosesser, og basert på fortegnene til  $\Delta G$  og  $\Delta H$  skal vi bestemme fortegnene på  $\Delta S$  for de to prosessene.

*Del 1:*

Hold gummien i normal lengde (ikke strukket) mot pannen. Legg merke til hvordan temperaturen i materialet (= romtemperatur) føles. Strekk et par cm av gummien raskt ut til ca. 3 ganger lengden mens den ligger mot huden. Merk deg hva som har skjedd med materialets temperatur.

*Del 2:*

Hold gummien utstrukket i 3 ganger lengden i 10-20 sekunder, slik at den får romtemperatur. Slipp den raskt sammen til opprinnelig lengde og føl endringen i temperatur. Merk deg hva som nå har skjedd med materialets temperatur.

*Del 3:*

I dette forsøket skal du sammenligne lengden til gummistrikket når den er kald og varm. Et lite lodd henger i enden av en avklippet strikk. Loddet og strikken er plassert i en målesylinder som vi kan fylle med kaldt og varmt vann. Mål lengden til strikken når den er kald (dvs. i kaldt vann) ved å bruke målelinjene på målesylinderen. Bytt deretter til kokvarmt vann og vent til oppsettet har stabilisert seg. Mål lengden nå og sammenlign med strikkens lengde når den var kald.

## Resultater og diskusjon

*Del 1:*

Hva har skjedd med materialets temperatur? Tror du endringen skyldes termodynamikk eller kinetikk (friksjon)?

*Del 2:*

Hva har skjedd med materialets temperatur nå? Hva sier dette om spørsmålet om termodynamikk vs. kinetikk (friksjon)?

(Vil en temperaturendring forårsaket av kinetikk være reversibel? Hva med en temperaturendring forårsaket av termodynamikk?)

*Del 3:*

Hva har skjedd med strikken? Bruk gjerne Le Chateliers prinsipp i forklaringen.

(Le Chateliers prinsipp: Hvis et system i likevekt blir utsatt for en ytre påvirkning, vil likevekten forskyves i en slik retning at den ytre påvirkningen motarbeides.)

Lag en tabell over fortegnene til  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  og  $\Delta S$  for de to prosessene ”strekke strikken” og ”slippe strikken”.

Du kan starte med å avgjøre om prosessene er spontane eller ikke spontane. Hvilket fortegn har  $\Delta G$  for spontane og ikke-spontane prosesser?

Ut i fra temperaturendringen som oppstår ved strekking og slipping, hvilket fortegn gir dette for entalpiendringen? For eksempel vil en eksoterm prosess avgi varme og ha negativ  $\Delta H$ .

Bruk sammenhengen mellom  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  og  $\Delta S$  til å avgjøre om entropien øker eller minker når gummien strekkes og slippes. Hvordan stemmer fortegnet på  $\Delta S$  for strikken med hva du kunne forventet for eksempelvis oppvarming og nedkjøling av en gass? Hvordan er molekylstrukturen til gummi? Kan du bruke dette til å forklare hva som skjer når gummien varmes opp?

Hint: Hvordan er entropien i en ordnet struktur sammenliknet med en uordnet struktur?

## LABORATORIEØVELSE 2: UORGANISK MATERIALSYNTESE: SUPERLEDEREN $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ OG NANOPARTIKLER AV GULL

Fremmøte: ØU14 i Kjemibygningen.

Husk labfrakk! Beskyttelsesbriller får du utdelt på laben.

I denne labøvelsen skal du lære litt om syntese av uorganiske, avanserte materialer, å skrive reaksjonslikninger og enkle prinsipper ved kjemiske likevekter. Mesteparten av tiden vil du bruke på å lage superlederen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ("YBCO"), men du skal også lage nanopartikler av gull. Du vil lære at de optiske egenskapene til slike nanopartikler varierer med størrelsen på dem, og på denne måten få et innblikk i hva slags muligheter nanoteknologien representerer.

### PRE-LAB FOR LAB 2

Du skal i Øvelse 2a lage det komplekse oksidet  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  som til slutt – ved oksidasjon – skal bli til vår superleder  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO).

Les Øvelse 2a frem til «5. Pressing av tablett».

Utgangsstoffene vi skal bruke er:

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(yttriumacetat tetrahydrat)
$\text{BaCO}_3$	(bariumkarbonat)
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(kobberacetat hydrat)

Videre bruker vi oksalsyre for å felle ut alle saltene:

$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(oksalysyre dihydrat)
---	-----------------------

Og endelig bruker vi en sterk syre og en base for å justere  $p\text{H}$  gjennom prosessen:

6M $\text{HNO}_3$	(salpetersyre)
6M $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	(ammoniakk-løsning)

Alle anionene er valgt slik at de avgis som gasser under syntesen eller tilslutt under oppvarming i luft, der oksidproduktet dannes.

Utgangsstoffene skal veies inn slik at kationene kommer i riktig 1:2:3-forhold. For dette skal vi fylle ut tabellen nedenfor og overføre den til journalen.

I kolonnen for molar masse  $M_w$  er fylt ut to tall. Kontrollér at de er riktige. Regn deretter ut de to gjenstående. Sammenlign og diskuter med andre, og søk eventuelt hjelp av veileder. Husk å ta hensyn til krystallvann (hydrat).

Utgangsstoffene skal veies inn slik at resultatet blir ca. 2 g YBCO. Molmassen for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  er 666,2 g/mol. Dette gir ca.  $2 \text{ g} / 666,2 \text{ g/mol} \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ . **Det er ikke**

**viktig eksakt hvor mange mol vi lager, men det er viktig at forholdene mellom kationene er helt eksakt 1:2:3.**

Hvis vi velger å lage eksakt  $3 \cdot 10^{-3}$  mol YBCO (ca. 2 g), trenger vi eksakt  $3 \cdot 10^{-3}$  mol Y og da eksakt  $9 \cdot 10^{-3}$  mol Cu. Hvor mange mol Ba trenger vi da? Fyll ut i tabellen.

Når kationene er løst opp sammen, skal de sammen felles ut som tungløselige oksalater. For dette skal det tilsettes et overskudd av oksalsyre. Regn ut hvor mange mol oksalsyre som trengs ved å bruke reaksjonsligningene 5, 6 og 7 i teori-delen lenger nede. Før inn i tabellen. Sammenlign med andre og sjekk med veileder.

Regn nå ut alle massene som skal veies inn med minst 3 gjeldende sifre. (Gjeldende sifre er ikke det samme som antall desimaler!). Før inn i tabellen.

Oksalsyre skal tilsettes med 5% overskudd. Regn ut dette også og skriv inn.

Husk at  $M_w = m/n$ , der  $M_w$  er molar masse (g/mol),  $m$  er masse (g) og  $n$  er stoffmengde (mol). Vi har også  $c = n/V$ , der  $c$  er konsentrasjon (mol/l) og  $V$  er volum (l).

Tabell 1: Beregning av stoffmengder som skal veies ut.

Utgangsstoff	$M_w$ (g/mol)	$n$ (mol)	$m$ (g)
$Y(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	338,1	$3 \cdot 10^{-3}$	
$\text{BaCO}_3$			
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$9 \cdot 10^{-3}$	
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,07		Med 5% overskudd:

Overfør tabellen til journalen.

Hvis dere har tid under Pre-lab:

Diskutér hvilke gasser som kan bli avgitt fra alle utgangsstoffene, bufferen, og syren og basen før oksidet er dannet. Noen av svarene står i reaksjonsligningene under, men ikke alle... Er noen av gassene av en slik art at det er grunn til å arbeide i avtrekk?

Vi har bare beregnet forholdet mellom kationene, men ikke oksygenet i sluttproduktet. Hvorfor ikke? Diskutér.

Les resten av Laboratorieøvelse 2 før du kommer på laboratoriet.

## Øvelse 2a: Syntese av superlederen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

### Innledning

En superleder leder elektrisk strøm uten motstand. Denne egenskapen ble først oppdaget i kvikksølv ved temperaturer nær det absolutte nullpunkt - flytende helium måtte benyttes som kjølemiddel. Oppdagelsen ble gjort av Onnes i 1911, bare tre år etter at flytende helium ble fremstilt for første gang. Senere er superledning funnet i mange metaller og enkelte ikke-metalliske stoffer, men alltid ved svært lave temperaturer. I 1986 oppdaget Müller og Bednorz ved IBMs forskningslaboratorier i Zürich at Ba-dopet  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  ble superledende ved mye høyere temperaturer enn i metaller. De fikk umiddelbart Nobel-prisen for dette,<sup>1</sup> og mange andre kastet seg inn i forskningsfeltet. Allerede 1987 ble det vist at  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ("YBCO") er superledende ved enda høyere temperaturer – over temperaturen til flytende nitrogen, 77 K – et stort hopp oppover i temperatur. At flytende nitrogen kan brukes som kjølemedium i stedet for helium er et tilsvarende stort sprang ned i kostnad for å bruke en slik superleder.

I øvelse 2a skal vi se eksempel på syntese av YBCO, som er et avansert keramisk funksjonelt materiale<sup>2</sup>. Det er avansert fordi det har en bemerkelsesverdig fysikalsk egenskap (superledning), fordi det er komplisert oppbygd både med hensyn på struktur og sammensetning, og fordi det må lages helt rent og med velkontrollert støkiometri for at de superledende egenskapene skal være tilstede ved så «høy» temperatur som i flytende nitrogen.

I løpet av øvelsen vil du bruke en del kjemisk apparatur og kjemiske arbeidsmetoder. Videre vil du bruke eksemplene som øvelse i beregninger, særlig i forbindelse med innveing og likevekter. Du skal så sintre det syntetiserte materialet ved høy temperatur til en håndterbar prøve. I senere oppgaver i kurset skal du måle oksygentallet for Cu og oksygeninnholdet i prøven din, og deretter karakterisere den med fysikalske målemetoder. Hvis vi får tid og anledning, skal vi også vise hvordan stoffet og dets struktur kan karakteriseres med avanserte instrumenter som benyttes i materialforskningen ved Universitetet i Oslo.

### Teori

#### *Litt om superledere*

Superledere har en del parametere som viktige for praktiske anvendelser. Den mest åpenbare er den kritiske temperaturen ( $T_c$ ), som er den høyeste temperaturen der materialet er superledende. I tillegg er det også et kritisk magnetfelt ( $H_c$ ) og en kritisk strømtetthet ( $J_c$ ). Det vil si at selv om temperaturen er lav nok vil den superledende egenskapen brytes ned om prøven blir utsatt for en for sterk strømstyrke eller et for sterkt magnetfelt. Disse parameterne er avhengige av hverandre slik at for eksempel vil den kritiske temperaturen være lavere jo sterkere magnetfelt materialet utsettes for.

Superledere frastøter magnetiske felt. Superledende materialer av Type 1 frastøter feltet nærmest fullstendig. Materialer av Type 2 vil derimot fange og låse enkelte magnetlinjer gjennom materialet. Dette kalles Meissner-effekten og gjør at det er mulig

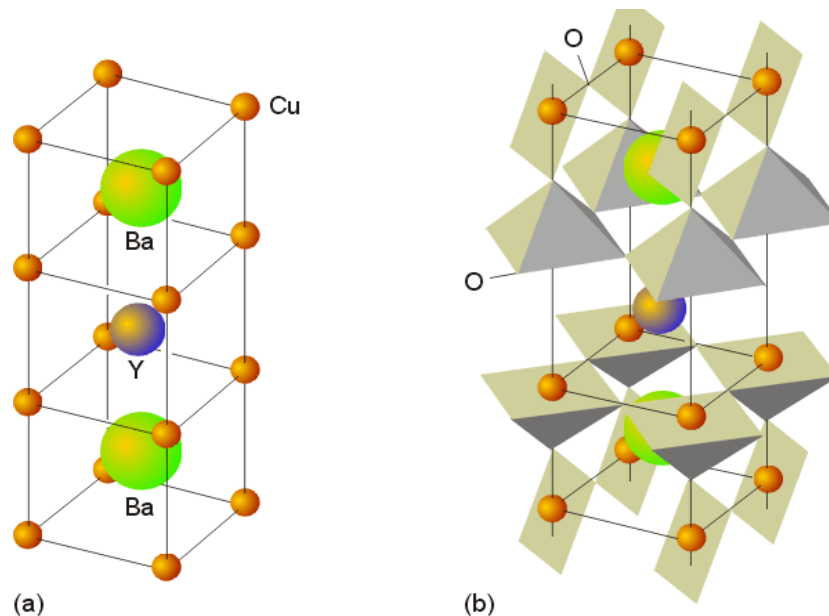
<sup>1</sup> [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1987/press.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987/press.html)

<sup>2</sup> R.S. Liu, C.T. Chang, P.T. Wu, "Homogeneous Coprecipitation as a Means toward High- $T_c$  and Sharp-Transition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Superconducting Oxides", *Inorg. Chem.* **28** (1989) 154-56.

å få en liten permanent magnet til å sveve over en superledende prøve. YBCO er en Type 2 superleder. Vi skal i senere laboratorieøvelse kontrollere om materialet vi lager er superledende nettopp ved å prøve Meissner-effekten, i tillegg til å måle den elektriske ledningsevnen.

### $YBa_2Cu_3O_7$

YBCO har en struktur – en romlig organisering av atomene – som er relatert til perovskitt-strukturen,  $ABO_3$ . Vi kan si at Y og Ba sitter på A-plassene, mens Cu sitter på B-plassene. For YBCO blir antall A = antall B = 3, noe som skulle gi antall O =  $3 \times 3 = 9$ . Men vi ser at  $YBa_2Cu_3O_7$  bare har besatt 7 av 9 mulige oksygen-plasser i perovskittstrukturen; YBCO er altså en defekt perovskitt. Derfor finner vi plane  $CuO_4$ -enheter og kvadratiske  $CuO_5$ -pyramider i strukturen, i motsetning til  $CuO_6$ -oktaedere som ville vært vanlig for en perovskitt. Y- og Ba-atomene er ordnet i plan og det samme er oksygenatomene; YBCO har mao. en lagdelt perovskitt-relatert struktur.



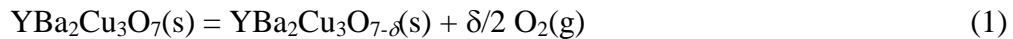
Figur 1. Strukturen til  $YBa_2Cu_3O_7$ . (a) viser bare metallatomene. (b) viser oksygen som hjørner i polyedre; kvadratisk pyramidale og plankvadratiske.

YBCO er metallisk ved romtemperatur; delokaliserte elektroner befinner seg i halvfylte bånd i spesielle plan i strukturen.

Oksidasjonstallet til kobberatomene i YBCO er uvanlig. Oftest har kobberioner oksidasjonstrinnet +2, enkelte ganger +1 under reduserende betingelser eller høy temperatur. Hvis vi antar vanlige oksidasjonstrinn for yttrium, barium og oksygen (henholdsvis +3, +2 og -2) får kobber gjennomsnittlig +2,33 som formelt oksidasjonstall i  $YBa_2Cu_3O_7$ . Mekanismen for superledning ser ut til å innebære bevegelse av elektroner mellom to- og treverdige kobber og det er derfor viktig at prøven er oksidert, dvs. at oksygeninnholdet er nær 7.

Som alle oksider har YBCO den egenskapen at oksygeninnholdet kan forandre seg avhengig av temperatur og oksygeninnholdet i atmosfæren rundt prøven – i YBCO er muligheten for endring relativt stor. Vi kan generelt skrive formelen som  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , der vi altså ønsker at  $\delta$  er så liten som mulig slik at  $7-\delta$  er nærmest mulig 7. Når  $7-\delta$

avtar vil også den kritiske temperaturen avta og for  $7-\delta < 6,4$  blir superledningsevnen helt borte. Reaksjonen der oksidet avgir oksygen kan skrives:



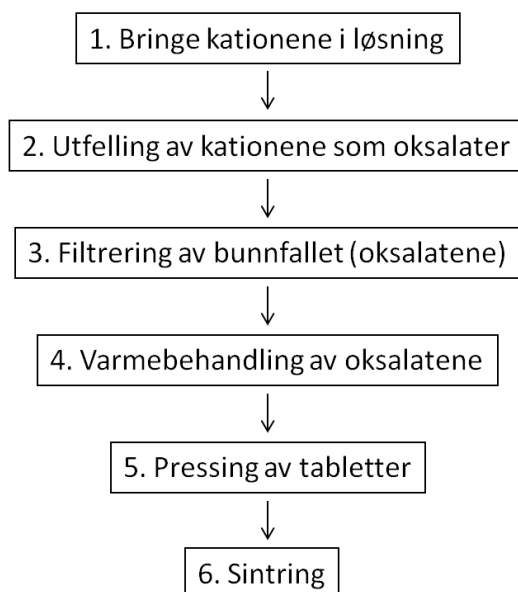
En faktor som påvirker oksygeninnholdet i prøven er temperatur. Reaksjon 1 innebærer bryting av bindinger. Vi kan derfor anta at reaksjonen der YBCO spalter av oksygen krever energi, en endoterm reaksjon. En endoterm reaksjon vil drives mer mot produktsiden med økende temperaturer. Siden vi ikke vil at reaksjon 1 skal skje (vi vil beholde oksygeninnholdet så nært 7 som mulig) vil det derfor ikke være gunstig å utsette prøven for høye temperaturer. Samtidig er vi nødt til å være over en viss temperatur for å danne YBCO og for å sintre prøven tett. Vi må derfor finne en balanse i temperaturen; høy nok for reaksjon og sintring, men samtidig lav nok til å bremse reaksjon 1.

En annen faktor som påvirker oksygeninnholdet i YBCO er oksygeninnholdet i atmosfæren rundt prøven. I reaksjon 1 spaltes oksygen gass av YBCO. Dette gjør at oksygentrykket øker etter hvert som reaksjon 1 går. For å bremse reaksjon 1 kan vi øke oksygentrykket under dannelsen og sintringen av YBCO. Reaksjon 1 blir dermed forskjøvet mer mot reaktantsiden og vi spalter av mindre oksygen.

### *Synteseprosessen*

Det finnes mange forskjellige metoder for å syntetisere materialer, alle med sine fordeler og ulemper. Ofte syntetiserer vi oksider ved å blande sammen utgangsstoffene og varmebehandle dem ved høy temperatur (såkalt faststoffsyntese). Generelt for en faststoffsyntese er det ofte to faktorer som har betydning for synteseprosessen. Den ene faktoren er diffusjon; atomene som skal danne den ønskede forbindelsen må diffundere til hverandre for å reagere. Diffusjon krever mye energi og dermed høy temperatur for å skje. Den andre faktoren som er viktig for synteseprosessen er energibarrieren for selve reaksjonen. Stort sett er energien som kreves for diffusjon mye høyere enn reaksjonsenergien, og vi sier at diffusjonen er hastighetsbestemmende fordi det er den tregeste faktoren. En ulempe ved å syntetisere YBCO på denne måten er at de temperaturene som kreves for å syntetisere en tett prøve av YBCO er så høye at de kan gjøre det vanskeligere å beholde de kation-forholdene og det oksygeninnholdet som er nødvendig for å bevare superledningsevnen. I denne øvelsen skal vi derfor benytte en annen syntesemetode; nemlig en våtkjemisk metode. Ved å felle ut kationene som oksalater får vi blandet alle kationene så godt at diffusjonslengden for kationene blir kraftig redusert. Siden det er diffusjonssteget i faststoffmetoden som krever mye energi (og høy temperatur) kan vi dermed utføre syntesen ved en mye lavere temperatur ved å bruke en våtkjemisk metode, og vi kan slik bevare de forholdene mellom atomene som er nødvendig for superledningsevnen.

Synteseprosessen kan grovt deles inn i 6 steg:

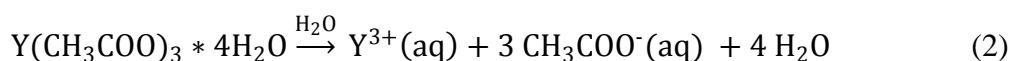


Figur 2: Stegene i syntesen av YBCO

I denne oppgaven er det steg 1-3 du kommer til å utføre på laben. Det du ender opp med til slutt er altså en fin blanding av kation-oksalater, mens det ferdige produktet (YBCO) ikke dannes før under varmebehandlingen som utføres senere av labpersonalet. De presser også tabletter (steg 5), og sintrer disse ved enda høyere temperatur.

### 1. Bringe kationene i løsnig

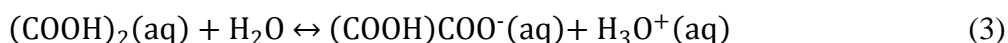
Det første steget i synteseprosessen er å få kationene på ioneform i løsnig, altså  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\text{Y}^{3+}(\text{aq})$  og  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ . Utgangsstoffene våre er yttriumacetat ( $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), kobberacetat ( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) og bariumkarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ). Yttrium- og kobberacetat er løselige i vann, og vi får dermed disse kationene på ioneform ved å tilsette oppveid pulver i et begerglass med rent vann:



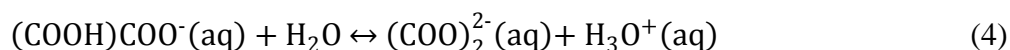
$\text{BaCO}_3$  er derimot ikke løselig i vann og må varmes i syre for at vi skal få Ba i ioneform. Når vi løser  $\text{BaCO}_3$  i  $\text{HNO}_3$  (som er en sterk syre) får vi dannet  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , og denne forbindelsen er løselig i vann. Vi får også dannet  $\text{CO}_2$ -gass, som du vil se som brusing mens du varmer løsningen.

### 2. Utfelling av kationene som oksalater

Det neste steget i synteseprosessen er å felle kationene,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$  og  $\text{Cu}^{2+}$ , som oksalater. For å få den fint fordelte blandingen av kationer vi er ute etter bringer vi kationene i samme løsnig slik at alle oksalatene felles sammen. Oksalationer,  $(\text{COO})_2^{2-}$ , får vi ved å løse oksalsyre i vann:

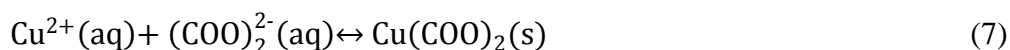
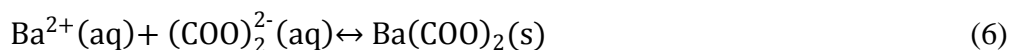
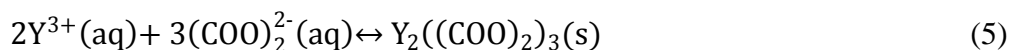




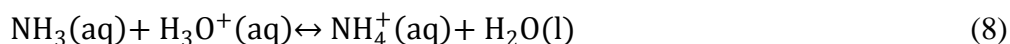


Vi får dermed oksalationer i en sur løsning, ettersom oksalsyren har avgitt  $\text{H}^+$ -ioner da den ble løst i vann.

Med både kationer og oksalationer i løsning får vi felt ut oksalater:



Kobber- og yttrium-oksalat ( $\text{Cu}(\text{COO})_2$  og  $\text{Y}_2((\text{COO})_2)_3$ ) er tungtløselige og felles derfor raskt ut når du tilsetter oksalationene (kobberoksalat er mest tungtløselig og felles ut først). Bariumoksalat ( $\text{Ba}(\text{COO})_2$ ) er mer lettløselig og felles dermed ikke ut i stor nok grad. Vi kan felle ut mer bariumoksalat ved å øke pH i løsningen. Dette gjør vi ved å tilsette ammoniakk,  $\text{NH}_3$ :



$\text{Ba}(\text{COO})_2$  felles ut i høy nok konsentrasjon når pH er rundt 4.

Siden bariumoksalat er relativt lettløselig i forhold til kobber- og yttriumoksalat, kreves en større konsentrasjon av oksalationer for å felle ut bariumoksalat enn hva som kreves for å felle ut kobber- og yttriumoksalat. Når vi øker pH forskyver vi likevektene i reaksjon 3 og 4 mer mot produktsiden (Le Chatelier's prinsipp) og vi får dermed en høyere konsentrasjon av oksalationer i løsningen.

Det er viktig at pH ikke blir for høy, da får du nemlig dannet det vannløselige kobberkomplekset,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$ . Dannelse av kobberkomplekset fører til at det blir et underskudd av kobber i bunnfallet i forhold til det kationforholdet vi ønsker i YBCO. Samtidig er det viktig at pH er høy nok til å felle ut  $\text{Ba}(\text{COO})_2$  i tilstrekkelig grad (pH rundt 4), ellers får vi underskudd av barium. Dersom kationforholdet i bunnfallet avviker mye fra det kationforholdet vi ønsker i  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  kan vi risikere å få dannet en annen fase enn det vi ønsker (som ikke er superledende), eller at kationforholdet påvirker oksygeninnholdet (noe som kan resultere i at prøven ikke blir superledende).

### 3. Filtrering av bunnfallet

Dersom steg 1 og 2 er gjort tilstrekkelig nøyaktig vil du ved steg 3 ha alle kationene utfelt som oksalatene  $\text{Cu}(\text{COO})_2$ ,  $\text{Y}_2((\text{COO})_2)_3$  og  $\text{Ba}(\text{COO})_2$ , og en klar væske som består av  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ ,  $(\text{COO})_2^{2-}(\text{aq})$ ,  $(\text{COOH})_2(\text{aq})$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ , og  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ , dvs. ionene vi har hatt i løsningen under synteseprosessen. Det er den fint fordelte blandingen av utfelte kationoksalater vi skal bruke videre i synteseprosessen, og vi filtrerer derfor blandingen vår med et finmasket filter slik at vi sitter igjen med bare bunnfallet.

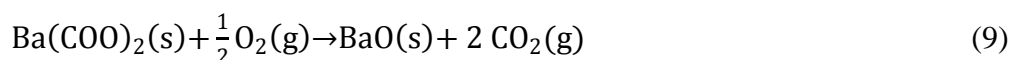
Filtreringen kan påvirkes av kornstørrelsen. Er kornene store kan de helt eller delvis tette for filteret slik at filtreringen går tregt eller stopper opp. Er kornene derimot for små kan de passere rett gjennom filteret slik at vi mister noe av bunnfallet vårt. I steg 2 blir kobberoksalat utfelt først som svært små partikler. Partikler av yttriumoksalat felles ut oppå partikler av kobberoksalat, og partikler av bariumoksalat felles ut oppå disse partiklene. Denne veksten av partikler blir best dersom bariumoksalat felles ut sakte, det er derfor en fordel å øke pH i steg 2 ved å tilsette ammoniakk sakte og kontrollert.

Når bunnfallet er filtrert én gang, tilsetter vi isopropanol, rører litt og filtrerer en gang til. Dette kalles vasking av bunnfallet og gjøres for å fjerne rester av løsningen fra bunnfallet. Ideelt skal bunnfallet kun bestå av kationoksalatene.

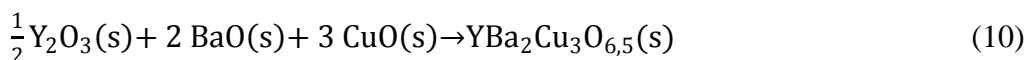
#### 4. Varmebehandling av oksalatene

Under varmebehandlingen av oksalatene skjer det to ting: Oksalatene brennes først til oksider, deretter reagerer oksidene til sluttproduktet.

For å brenne oksalatene til oksider varmebehandles de i en ovn med høyt oksygentrykk:



Oksidene reagerer deretter til sluttproduktet:



Avgivelsen av  $\text{CO}_2$  under avbrenningen gjør at oksidene blir svært reaktive slik at de i stor grad reagerer med hverandre som en del av spaltningen av oksalatene. Dette er nettopp et av poengene med denne syntesen. Det er viktig å oppnå atomær blanding av kationene for å få riktig sammensetning og struktur overalt, og derfor er det nødvendig med liten kornstørrelse og god blanding i utgangspunktet før avbrenningen. Dette er noe vi oppnår ved å benytte en våtkjemisk syntesemetode.

#### 5. Pressing av tablett

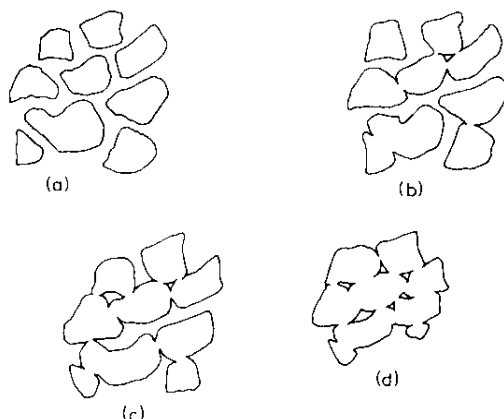
Nå presses produktet vårt (som er i pulverform) til en tablett. Dette gjøres for å bringe kornene nærmere hverandre slik at de får kortere diffusjonsvei, og for å redusere volumet av porer i prøven. Dette gir den etterfølgende sintringen et godt utgangspunkt for å danne en tett prøve.

#### 6. Sintring

Sintring er en fortetnings-prosess der små partikler i direkte kontakt med hverandre gror nærmere sammen, reduserer porevolumet, og danner et fast legeme. Drivkraften for sintring i et homogent krystallinsk materiale er reduksjonen i den frie energien på grunn av reduksjonen i overflateareal når partiklene vokser sammen. Det er derfor viktig å ha små partikler. I tillegg er det viktig å ha en fordeling av partikkelstørrelser for å kunne presse en tablett med minst mulig hulrom i utgangspunktet. I krystallinske

materialer skjer diffusjonen (bevegelsen av atomene/ionene) langs korn grenser, på overflater og inni kornene (bulk).

Sintringsprosessen kan deles inn i tre hovedstadier. Det første stadiet er begynnende sintring, der vi får nakkedannelse i kontaktpunktene mellom kornene, men kornene fremdeles er adskillbare. I det andre stadiet vokser nakkene og det dannes et porøst tredimensjonalt nettverk av sammenkoplete partikler. I det tredje og avsluttende stadiet dannes et fast materiale med isolerte porer. Alternativt kan porene transporteres til overflaten og forsvinne avhengig av utgangsmaterialets tetthet og formen på kornene. De ulike stadiene i sintringen er illustrert i figuren under.



Figur 3: Illustrasjon av de ulike stadiene i sintringsprosessen. Fra løst pakket pulver (a), gjennom nakkedannelse (b), og porøst tredimensjonalt nettverk (c) til et fast materiale med isolerte porer (d).

#### Andre syntesemetoder

En annen våtkjemisk rute er utviklet av forskere ved Universitetet i Oslo. I denne brukes sitronsyre i stedet for oksalsyre – noe som har den fordel at ingen kationer felles ut som separat fase før andre. Vi har derved atomær blanding av kationene hele veien. Dette muliggjøres bl.a. ved at sitronsyre er en treprotisk syre, mens oksalsyren er toprotisk. Du får anledning til å prøve denne metoden på et senere kurs i synteseteknikker.

#### Beskrivelse av enkelte apparaturenheter og metoder

##### Veiing

Veiing er den raskeste og mest presise måten å måle ut reagensene til en syntese eller reaksjon. Det har skjedd en enorm teknisk utvikling av vekter, fra rent mekaniske der likevekt ble oppnådd ved å kompensere med mot-lodd av kjent vekt, til dagens vekter som har halvledere som trykksensorer. Disse er mye mer robuste, nøyaktige og lettere å bruke enn de gamle mekaniske vektene. Men å veie med en nøyaktig som er bedre enn på nærmeste milligram (3 desimaler) krever at vekten beskyttes spesielt mot luftbevegelser.

Vi skal bruke to ulike vekter i denne oppgaven. De har samme virkemåte, men ulik nøyaktighet. Vekter med måleusikkerhet på mindre enn 1 mg (4 desimaler eller mere) kalles fra gammelt *analysevekter*. De har et glassbur rundt prøven for å dempe vibrasjoner og luftstrømmer.. Analysevekten er et dyrt og følsomt instrument og det er

viktig å behandle den riktig. Ta den tiden du trenger og bruk rolige bevegelser. Unngå søl av kjemikalier på vekta. Kjemikalier veies alltid i et veieskip eller liknende, aldri rett på vekta. Lukk døra til vekta når du skal lese av det endelige resultatet. Lukk døren og kontroller at vekta er ren når du er ferdig.

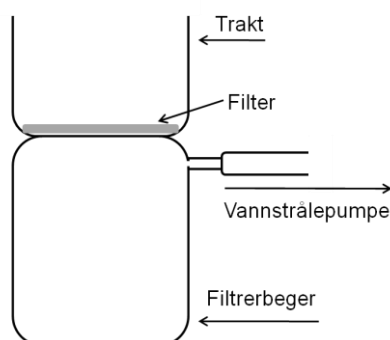
Når vi skal veie inn stoffene til denne oppgaven bruker vi *kvantitativ overføring*. Dette vil si at vi setter veieskipet på vekta og nullstiller den. Deretter fyller vi veieskipet med riktig mengde stoff og overfører alt til bestemmelsesstedet og skyller så ut av veieskipet med et egnet løsnings- eller skyllemiddelmiddel.

Der det er mindre krav til nøyaktighet brukes vekter med 2 eller 3 desimaler som står ute på arbeidsbenkene.

Når vi skal lage YBCO og andre sammensatte forbindelser må vi ofte måle ut utgangsstoffene med stor nøyaktighet. I denne øvelsen, som ofte i industrien, skal vi bruke vekter til å måle ut utgangsstoffene.

### *Filtrering*

Det finnes flere mer eller mindre avanserte oppsett for filtrering. I denne oppgaven skal vi bruke et oppsett med et veldig finmasket filter på grunn av den lille kornstørrelsen produktet vårt har når vi filtrerer. Filteret, som er plassert i bunnen av en trakt støttes av en plate laget av en polymer. Vi bruker også et filtrerbeger og vannstrålepumpe. Filtreringen tar litt tid, men det er viktig å være tålmodig og ikke suge for hardt på begeret da støtteplaten til filteret kan bli ødelagt og filtreringen vil gå enda tregere. Oppsettet ser omtrent ut som skissen i figuren under.

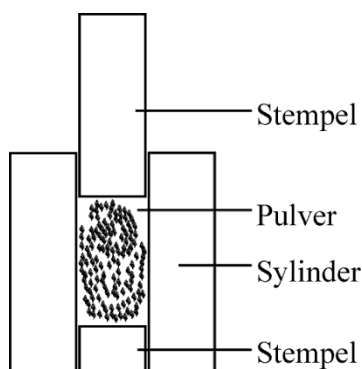


*Figur 4: Skisse av filtrerbeger og filtertrakt.*

Vasking av bunnfallet skal gjøres i trakten. Det gjøres ved å tilsette det du skal vaske med (i dette tilfellet isopropanol), røre forsiktig slik at alt produktet kommer i kontakt med isopropanolen, men uten å være borti filteret. Det er best å ikke suge bunnfallet helt tørt før man begynner å vaske.

### *Pressing av tabletter*

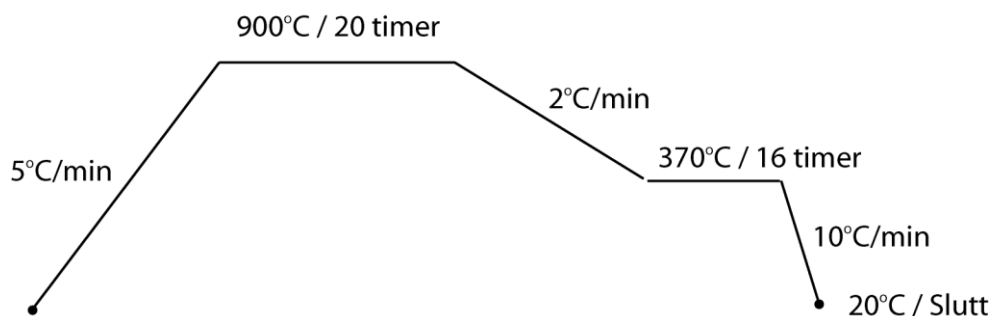
Pressing av tabletter gjøres i en tablettpresse som illustrert i figuren under. Tablettpressen består av en metallsyylinder og to stempler. Pulveret plasseres mellom stemplene og presses sammen til en tablett ved hjelp av en hydraulisk presse eller liknende.



Figur 5: Skisse av tablettpresse med pulver

### Sintringsprogrammet

I denne oppgaven sintres prøven i oksygenatmosfære med temperaturprogrammet som er vist i figuren under. Dette steget har to funksjoner. Det første er å få laget en tett tablett som vi kan gjøre forsøk med og det andre er å øke oksygeninnholdet i prøven.



Figur 6: Temperaturprogram for sintring i oksygenatmosfære.

## Eksperimentelt

### ”Oppvarmingsforsøk” med kobberforbindelser

For at du lettere skal forstå hva som skjer med kobberet i de ulike trinnene i syntesen, skal du først gjøre noen mindre oppgaver som illustrerer hvilke kjemiske likevekter kobber deltar i under syntesen av YBCO, og hvordan disse påvirkes av pH. Du finner noe av teorien bak dette forsøket i kapittel 6 i læreboka.

Til en 0,05 M vandig løsning av kobber(II)nitrat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  tilsettes dråpevis *litt* (2 – 5 dråper) 1 M  $\text{NH}_3$ -løsning, som kan representeres som  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Rist på reagensglasset. Hva skjer?

Tilsett mer  $\text{NH}_3$ . Rist (sideveis) på reagensglasset. Hva skjer? Hvilken farge har løsningen?

Tilsett dråpevis 1 M salpetersyre  $\text{HNO}_3$  inntil alt er løst. Hva skjer?

Tilsett litt oksalsyre  $(\text{COOH})_2$  løsning Hva skjer?

Tilsett til slutt mer  $\text{NH}_3$ . Hva skjer og hvilken farge får løsningen?

Beskriv det du observerer og skriv reaksjonsligninger for alle reaksjonene. Når du har forstått disse reaksjonene, er du forberedt for å begynne på syntesen av YBCO. Diskuter gjerne det du observerer med en av veilederne!

### Syntese av YBCO (første dag)

Under denne øvelsen kommer du til å jobbe med syrer og baser. Noen av løsningene skal også varmes og kan støtkoke. Vær derfor påpasselig med å bruke verneutstyr (briller, labfrakk, hansker) og jobb i avtrekk.

#### *Utgangsstoffer:*

$\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	(yttriumacetat tetrahydrat)
$\text{BaCO}_3$	(bariumkarbonat)
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	(kobberacetat hydrat)
$(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	(oksalsyre dihydrat)
6M $\text{HNO}_3$	(salpetersyre, fortynnet til 6M)
6M $\text{NH}_3$ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )	(ammoniakk-løsning)

Du har på pre-lab regnet ut de nødvendige tallene for innveiningen syntesen og fylt inn i tabell 1 (over).

#### *Oppløsning av kationene*

Under oppløsning av kationene skal det *arbeides i avtrekk og brukes vernebriller*. Forbindelsene veies ut på 4 desimales vekt (analysevekt).

Løs først yttriumacetatet i 30 ml destillert vann, deretter løses kobberacetatet i samme løsning (start gjerne med en liten mengde av vannet i en erlenmeyerkolbe og bruk resten av vannet til å skylle pulverrestene ned i glasset). Dersom oppløsningen går tregt kan løsningen varmes *forsiktig*. Dersom løsningen varmes for kraftig kan eddiksyre fordampe og  $\text{CuO}$  felles ut på glasset.

For å løse opp  $\text{BaCO}_3$  blandes først det oppveide pulveret i en erlenmeyerkolbe med 10 ml vann (skyll gjerne pulveret ned i erlenmeyerkolben med vannet). Tilsett så 3 ml 6M  $\text{HNO}_3$  og varm forsiktig til alt er løst.

*Du har nå fått dannet lettløselig  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (aq), og løsningen er på dette tidspunktet sur. En løsning som er for sur kan gi oss problemer når vi senere skal felle ut bariumoksalat, derfor er det viktig å koke ut all syren før vi fortsetter. Ved videre koking av løsningen felles det ut fast  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , men siden  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  er løselig i vann vil du kunne løse opp bunnfallet med vann (utfelling av  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  vil dermed ikke gi oss problemer senere i syntesen).*

Kok løsningen med  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  til den er nesten tørr. Vær oppmerksom på at løsningen støtkoker like etter at det er dannet bunnfall!

Når løsningen er kokt nesten tørr fjernes den fra varmekilden og tilsettes 11 ml destillert vann.

Bland løsningen av  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  sammen med løsningen av yttrium- og kobberioner og fyll opp med vann til 50 ml.

### *Utfelling av oksalater*

Under utfelling av oksalatene skal det *arbeides i avtrekk og brukes vernebriller*.

Mål ut 6 ml 6M NH<sub>4</sub>OH (NH<sub>3</sub>(aq) ).

Vei ut oksalsyre med 5 mol% overskudd på 2 desimals vekt (grovvekt) og løs dette i 20 ml vann. Sett oksalsyreløsningen til relativt kraftig røring i en erlenmeyerkolbe.

Tilsett løsningen med kationer til oksalsyreløsningen. Kobberoksalat og noe yttriumoksalat vil nå felles ut.

Tilsett forsiktig ammoniakkløsningen slik at pH blir 4. Etter hvert som pH øker vil også bariumoksalat og mer yttriumoksalat felles ut.

*Etter hvert som vi tilsetter mer ammoniakkløsning risikerer vi å miste noe av kobberet ved at noe kobberoksalat løses som et kompleks, [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>(aq). Dette komplekset har en sterk mørkeblå farge. Dersom vi mister mye av kobberet til vannløsningen kan dette påvirke kationforholdet i det ferdige produktet så mye at YBCO-prøven vår ikke blir superledende. Vi tilsetter derfor kun den mengden ammoniakk som er nødvendig for å felle ut bariumoksalat. Dette er også grunnen til at det var viktig å koke ut all syren da vi løste BaCO<sub>3</sub> i HNO<sub>3</sub>. Dersom det hadde blitt igjen for mye syre i Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-løsningen måtte vi nemlig senere ha tilsatt mer ammoniakkløsning for å oppnå en pH på rundt 4 (som er nødvendig for å felle ut nok bariumoksalat), og med en så høy konsentrasjon av ammoniakk i løsningen ville mer kobberoksalat blitt løst som kompleks.*

La blandingen røre i en halv time. La så blandingen stå enda en halv time uten røring.

Mens utfellingen av oksalatene foregår skal dere gjøre øvelse 2b: Syntese av nanopartikler av gull.

### *Filtrering av bunnfallet*

Overfør blandingen til filtrertrakten med membranfilteret (2 µm 47 mm GH Polypro). La det stå et par minutter slik at bunnfallet får lagt seg før du forsiktig setter på vannstrålepumpen. Like før alt filtratet er gått gjennom, vask bunnfallet med 10 ml isopropanol og filtrer videre til det er tørt. Løsne så trakten fra filtreringsoppsettet og sett den på et filterpapir. Press ut filteret og filterkaken og overfør filterkaken til en aluminadigel.

Filterkaken skal nå tørkes i varmeskap ved 120-150 °C før videre varmebehandling.

## **Videre behandling av det syntetiserte YBCO-materialet**

### *Varmebehandling*

Den tørkede filterkaken skal nå kalsineres (varmebehandles). Som forklart i teoridelen gjøres dette for å dekomponere oksalatene slik at vi ender opp med et oksid. Ved høy temperatur brenner vi vekk karbonet som CO<sub>2</sub>. Temperaturbehandlingen vil også gi oss et mer homogent produkt. Kalsineringen gjøres i en muffelovn ved 900°C i 16 timer sammen med prøvene fra de andre gruppene.

Senere knuses prøven i en morter og pulveret presses til en tablett. Denne tablett settes i et aluminaskip og sintres i oksygenatmosfære med temperaturprogrammet i figur 6. Sintringen sørger for en tett tablett vi kan gjøre forsøk med og for å øke oksygeninnholdet i prøven.

#### *Veiting og jodometrisk titrering av prøven (del av Laboratorieøvelse 3)*

Etter sintring skal du veie prøven. Regn ut utbyttet av hele prosessen (syntesen og prøvefremstillingen) som mengde produkt i forhold til beregnet mengde produkt, i %. Dette oppgis i rapporten til Lab 3. I Lab 3 skal du videre bestemme oksygeninnholdet og oksidasjonstallet for Cu ved jodometrisk titrering.

#### *Test av superledende egenskaper (del av Laboratorieøvelse 4)*

Til slutt skal vi se om prøvene er superledende. Til dette trenger vi flytende nitrogen, en passende beholder og en liten, sterk magnet. Dersom magneten svever over prøven når prøven ligger i flytende nitrogen, er den superledende ved 77 K!

## **Resultater og diskusjon**

Beskriv først de separate forsøkene med kobberforbindelser ved hjelp av reaksjonslikninger og farger for alle stegene i forsøket.

I denne rapporten skal minimum følgende inkluderes under "Innledning" og "Teori":

Beskriv materialet YBCO.

Beskriv kort og konsist syntesen av YBCO, inkluder reaksjonslikninger for oppløsningen av et av saltene og utfelling av ett av oksalatene.

Presenter resultater som fargeendringer og utfellinger oversiktlig i tabeller. Forklar hvorfor oksalatene av yttrium og barium dannes gradvis mens kobberoksalat felles ut med en gang. Forklar også hvorfor noe av kobberet løses igjen etter hvert som pH øker.

Diskuter hvordan likevekten i reaksjon 1 og derved  $\Delta G$  forskyves som funksjon av temperatur og oksygenpartialtrykk (bruk gjerne Le Chateliers prinsipp). Bør vi varmebehandle prøvene i høyt eller lavt oksygenpartialtrykk for å oppnå den ønskede støkiometrien?

Tror du entropiendringen for reaksjon (1) er positiv eller negativ?

Ved hvilket oksygeninnhold i materialet har Cu formelt oksidasjonstall +2?

Utbyttet, samt karakterisering av materialet skal først beskrives i rapporten til Øvelse 3.

#### *Programmeringsøvelse (frivillig):*

Skriv i et programmeringsspråk (for eksempel Python) en funksjon  $p(H)$  for beregning av pH;  $y = p(H) = -\log(H)$ . Funksjonen kan selvfølgelig også brukes til pOH,  $pK_a$ , osv. Bruk funksjonen i et program som ber om og leser inn  $K_a$  for en syre, og så beregner  $pK_a$ ,  $pK_b$  for korresponderende base, samt  $p_H$  og  $p_{OH}$  i en 1 M løsning av syren og i en buffer bestående av syre og base i like mengder. (Ettersom hvordan du velger å regne kan du bruke funksjonen få eller mange ganger. Prøv gjerne begge ☺.)



## Øvelse 2b: Syntese av nanopartikler av gull

De fysikalske og kjemiske egenskapene til materialer kan forandre seg når partiklene som bygger opp materialet blir små, og nærmer seg størrelsen til et atom. I denne oppgaven skal vi fremstille partikler av gull som har en diameter omkring 13 nm.

### Innledning

Du skal senere i kurset lære mer om hva som kjennetegner nanoteknologi og få noen innblikk i hvilke muligheter dette representerer. Ett kjennetegn på nanoteknologi er at egenskapene til et materiale forandrer seg og blir størrelsesavhengig når det blir lite nok. Hvor lite det må bli avhenger både av hvilket materiale og hvilken egenskap vi er interessert i. Typisk må vi ned i nanometerområdet for at et materiale skal få egenskaper som skiller seg fra hvordan materialet oppfører seg ved større (og vanlige) dimensjoner. Et eksempel på hva som kan skje med et materiale når dimensjonene blir tilstrekkelig små er vismut (Bi), som går fra å være en metallisk leder til halvleder når det fremstilles som nanotråder med diameter omkring 50 nm.

### Teori

Fargen til en løsning fylt med nanopartikler er blant annet bestemt av størrelsen og geometrien til partiklene. Selv om en stor prøve av gull er guldfarget, kan vi lage helt andre farger hvis vi klarer å kontrollere størrelsen på nanopartiklene.

I denne oppgaven skal vi stabilisere sfæriske nanopartikler av gull ved hjelp av sitratanioner ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$ , som kan avledes fra treprotisk sitronsyre). Vi syntetiserer nanopartiklene fra en løsning som inneholder treverdige gull ( $\text{Au}^{3+}$ ) ved å bruke et mildt reduksjonsmiddel (hva tror du fungerer som reduksjonsmiddel?) som gir metallisk gull. Nanopartiklene får en diameter omkring 13 nm, og dette gjør løsningen rød.

Partikler som bringes i løsning vil som regel slå seg sammen til større enheter. Dette er energetisk gunstig fordi overflateenergien reduseres. Det kan derfor være vanskelig å lage stabile nanopartikler, ettersom de heller vil slå seg sammen til enda større partikler. Et mye brukt triks er å "sette" elektrisk ladde partikler (f.eks. ioner) på overflaten av nanopartiklene vi ønsker å stabilisere, slik at nanopartiklene frastøter hverandre og ikke slår seg sammen. Disse overflateionene består ofte av lange kjeder av hydrokarboner. Desto flere ioner på overflaten, desto sterkere frastøtes nanopartiklene hverandre og desto mindre partikler kan vi fremstille.

Omvendt kan vi gjøre frastøtningskreftene mellom nanopartiklene mindre ved å tilsette en løsning som inneholder positive ioner som bindes til partiklene. Dermed vokser nanopartiklene, og fargen på løsningen forandrer seg.

Vi skal til slutt nevne at fargen til løsningen skyldes et fenomen som kalles overflate-plasmoner. Frekvensen (og dermed fargen) til disse overflate-plasmonene er avhengig av diameteren på nanopartikkelen. Du vil kanskje lære mer om overflate-plasmoner i senere kurs på universitetet.

### Eksperimentelt

1. Varm opp 20 mL 0,5 mM  $\text{HAuCl}_4$  (aq) i en erlenmeyerkolbe til kokepunktet. I kolben legges også en magnetrører som settes i bevegelse umiddelbart.

2. Til den kokende løsningen tilsettes 2 mL av en natriumcitratløsning (34 mM). Hva skjer?
3. La løsningen koke til den får en dyp rød farge. Notér hva som skjer. Etter ca 5 minutter er reaksjonen ferdig, og kolben dras av varmen.
4. Kontrollér om løsningen inneholder nanopartikler av gull ved å la en stråle laserlys passere gjennom løsningen. Sammenlign med hvordan laserlyset passerer gjennom en løsning med  $\text{HAuCl}_4$  (aq). Veilederne hjelper til med dette.
5. Fordel løsningen fra erlenmeyerkolben over i to reagensglass.
6. Tilsett dråpevis og sakte 1 M NaCl til det ene glasset. Notér hva som skjer og sammenlign med det andre glasset.

## Resultater og diskusjon

Hva observerte du da du lot lysstrålen fra laserlyset passere gjennom løsningen med nanopartikler av gull? Sammenlikn med hva du observerte da du lot laserlyset passere gjennom en løsning med  $\text{HAuCl}_4$  (aq). Forklar forskjellen.

Hint: Hvordan spres lys av faststoffpartikler i forhold til en homogen vandig løsning?

I denne syntesen har natriumcitrat to funksjoner. Hvilke?

Når vi tilsetter NaCl (aq) til den røde løsningen forandrer fargen seg. Hvorfor?

Hint: Hvilke ioner er tilstede i en vandig NaCl-løsning?

## ØVELSE 3: JODOMETRISK TITRERING AV YBCO-PRØVEN

### Generell innledning

I denne øvelsen har vi som målsetning å

- Kontrollere om YBCO-prøven vi har laget er superledende. Dette skal vi gjøre ved Meissner-effekten i flytende nitrogen.
- Måle YBCO-materialets Cu-innhold og dets oksygeninnhold. Dette skal vi gjøre med jodometrisk titrering.
- Lære volumetriske metoder i kjemilaboratoriet, spesielt titrering.
- Lære litt om måleusikkerhet.
- Øve på red-oks-reaksjoner og -likevekter.
- Øve på entalpi og varmekapasitet.

Les de etterfølgende teoridelene av innledningen og gjør den påfølgende Prelab forut for selve lab-øvelsen.

### Jod og jodider

I denne øvelsen skal vi bruke jod, I. Det er et halogen og foreligger som kovalent bundne di-atomære molekyler, I<sub>2</sub>. De van der Waalske bindingene er såpass sterke at det foreligger som et fast krystallinsk stoff, I<sub>2</sub>(s), dyp-fiolette krystaller. Ved oppvarming vil det sublimere til en fiolett jod-gass, I<sub>2</sub>(g).

Jod er uløselig i vann, men løser seg i ikke-polare løsningsmidler, som benzen, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Jod danner et vannløselig kompleks med jodid-ioner:



Dette kalles trijodid og har en kraftig brun farge.

Vi skal i denne oppgaven bruke red-oks-paret jod/jodid, I<sub>2</sub>(s)/I<sup>-</sup>, men det vil i praksis være I<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup>:

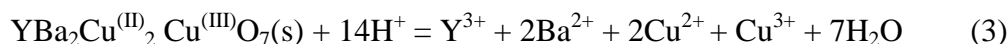


Elementært jod (fra I<sub>2</sub>-krystaller eller I<sub>3</sub><sup>-</sup>) danner en sterkt blå forbindelse med stivelse. Dette skal vi bruke som indikator.

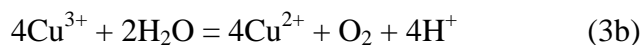
### Reaksjoner med YBCO

Vi skal bestemme innholdet av Cu i YBCO-prøven, og deretter hvor mye av det som er Cu<sup>3+</sup>. Dette gir i sin tur innholdet av oksygen i prøven.

Først løser vi litt av prøven i en sterk syre, saltsyre HCl. Den delen av kobberet som er tilstede som  $\text{Cu}^{3+}$  vil reduseres til  $\text{Cu}^{2+}$  under oppløsningen. Hvis vi antar at prøven har oksygeninnhold tilsvarende  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , kan vi skrive reaksjonen slik:



$\text{Cu}^{3+}$  ioner er ikke stabile i vann og vil reagere med vannet slik at  $\text{Cu}^{2+}$  og oksygen gass dannes.



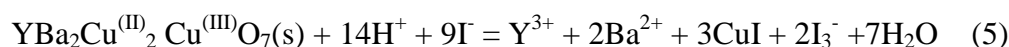
Vi skal deretter tilsette iodid-ioner,  $\text{I}^-$ . Disse reduserer  $\text{Cu}^{2+}$  til  $\text{Cu}^+$  under utfelling av tungtløselig  $\text{CuI}(\text{s})$ :



**Skriver red-oks og felling hver for seg.**



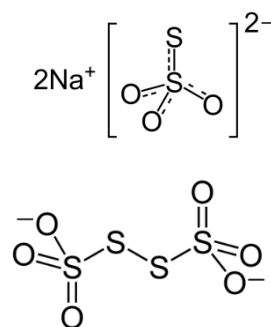
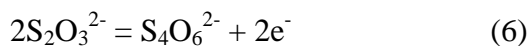
Dersom YBCO prøven løses opp i en løsning som alt inneholder  $\text{I}^-$  ioner så vil disse reagere med  $\text{Cu}^{3+}$  før reaksjonen med vann.



## Tiosulfat

Mengden trijodid skal titrereres med en standard-løsning av natriumtiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . «Tio» betyr svovel, og dette sulfatet har et ekstra svovel i stedet for et av de fire oksygen som omgir S-atomet i et vanlig sulfation.

Tiosulfationet oksideres til tetratonat  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  under reaksjonen med trijodid:



**I en sur vandig løsning vil tiosulfat disproportionere.**



**Svovel observeres som en melkeaktig farge av løsningen etter titreringen.**

## Prelab øvelse 3

### Kjemikalier og HMS

I denne oppgaven skal vi bl.a. bruke følgende kjemikalier:

KI(s)  
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.05M)  
 HCl (3.5M) og konsentrert (12M)  
 Stivelse  
 $\text{N}_2$ -gass under trykk

For hver av dem, skriv i journalen en kort omtale av egenskaper og faremomenter. Spesielt et par av dem kan være farlige om de behandles uforsiktig. For disse skal du skrive mer utfyllende:

Hvilke egenskaper ved stoffet gjør det spesielt farlig?

Hva kan skje?

Hvordan skal vi minske sjansene for at noe skjer og skade oppstår?

Hvordan skal vi behandle skadene hvis de allikevel oppstår?

### Tiosulfat m.m.

Hva er formelt oksidasjonstall for S i  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  og i  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ?

Skriv en balansert reaksjonsligning for reaksjonen mellom  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  og  $\text{I}_3^-$ .

### Beregn forventet forbruk av Tiosulfat.

Dersom vi forutsetter at YBCO prøven har sammensetningen  $\text{YBa}_2\text{Cu}^{(\text{II})}_2\text{Cu}^{(\text{III})}\text{O}_7$

Beregn mol Cu per gram prøve.

Gjør det samme når sammensetningen er  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$

Beregn deretter tilsynelatende mol Cu per gram når  $\text{Cu}^{3+}$  kan reagere med jodid.

Beregn deretter tilsynelatende mol Cu per gram når  $\text{Cu}^{3+}$  kan reagere med jodid.

Hva blir forventet forbruk av tiosulfat i de to titrerings-oppgaven dersom konsentrasjonen er 0.5 M?

### Feilkilder

Noen av oppgavene må gjøres under dekke av nitrogen, andre må gjøres raskt, ellers får vi feil i resultatene. Dette har samme årsak – hva skyldes dette?

Når oppgaven gjennomføres er det noen av stoffmengdene som veies eller måles volumetrisk som er omtrentlige, mens andre veies og måles nøyaktig. De omtrentlige er tilstede i overskudd, så det er ikke så nøye. Men de nøyaktige må ikke bare veies og måles nøyaktig – det er viktig at de overføres kvantitativt og forblir der de skal være. Hva kan du forutse er viktigste feilkilder i lys av dette? Skriv svarene i journalen.

### Laboratorieutstyr

Det er greit å være kjent med noen utstyrstyper. Bruk om nødvendig web-søk og tegn i journalen enkle skisser av følgende (med de vesentlige detaljer), som du skal bruke noen av i denne oppgaven:

Målesylinder

Begerglass

Erlenmeyerkolbe

Byrette

Hvis tid, diskuter gjerne dere mellom hva de forskjellige brukes og er egnet til.

## Øvelse 3a: Meissner-effekten

Pulveret dere syntetiserte i Labøvelse 2 er i mellomtiden blitt brent for å dekomponere oksalatene og danne  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Det er presset til en tablett (en «grønn-kropp») og sintret ved høy temperatur for å få en tettere og mer solid tablett.

Den er deretter varmebehandlet ved lavere temperatur i oksygen for å øke oksygeninnholdet opp mot  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Beskriv prøven (farge, utseende) i journalen.

Vei den og før vekten i journalen. Mål prøvens diameter og tykkelse så nøye som mulig. Hva er tettheten til prøven?

Den teoretiske tettheten til materialet er  $6.3 \text{ g/cm}^3$ . Hva er da din prøves relative tetthet? Hva er porøsiteten?

Nå skal vi kontrollere om prøven er superledende. Til dette trenger vi en beholder med flytende nitrogen (kokepunkt 77 K) og en magnet som er sterk og lett.

Legg en ferdig, kommersielt laget YBCO-tablett ned i flytende nitrogen og la den kjøle seg ned en liten stund. Deretter prøver vi å balansere magneten over prøven. Magnetene svever – fastlåst av magnetlinjer som omslutter og penetrerer prøven. Dette kalles Meissner-effekten.

Gjør det samme med din YBCO-prøve. Dersom magneten svever over prøven er den superledende og jo høyere den svever, jo ”bedre” er prøven.

Som alternativ metode kan du bruke såkalt feltkjøling: Legg superlederen i skålen *uten* flytende nitrogen. Legg en papp- eller tynn isoporbit oppå, og legg magneten oppå denne igjen. Tilsett nå det flytende nitrogenet, og observér om magneten leviterer.

Forslag: Ta bilde av prøven før test og av Meissner-effekten? (Ta med i labrapporten.)

**Ta også bildet av magneten når den svever over YBCO tablett. Her er det mulig å bruke bildet til å beregne avstanden mellom magneten og YBCO tablett om du oppgir målene på magneten og vinkelen bidet er tatt i.**

Hvis det er flere grupper enn utstyrsenheter kan noen grupper starte med 3b, mens andre starter med 3c, så bytter man om.

## Øvelse 3b: Jodometrisk titrering av total mengde Cu

Husk vernebriller gjennom hele øvelsen og alltid på laboratoriet!

1. Knus en del av YBCO-prøven i en morter med en pistill. Det er viktig at prøven knuses til et fint pulver ellers vil det være vanskelig å løse den opp i syren.
2. Vei ut 100-150 mg nøyaktig og overfør til en erlenmeyer-kolbe. Dette kan du gjøre ved å veie inn omtrentlig 150 mg i et veieskip eller annen type skål, veie nøyaktig, overføre til erlenmeyer-kolben, veie skålen igjen, og subtrahere. Alternativt kan du veie erlenmeyer-kolben (tørt!) og tilsette pulveret og veie

- igjen (eller mens du tilsetter). (Hvorfor må begerglasset være tørt i det siste tilfellet, men ikke i det første?)
3. Tilsette ca. 6 ml 3.5 M HCl (saltsyre) til erlenmeyer-kolben.
  4. I avtrekk: Varm og kok forsiktig til det er en klar løsning (ca. 5 minutter). **Løsningen må ikke koke inn til tørrhet!** Her blir YBCO løst som kationer og  $\text{Cu}^{3+}$  redusert til  $\text{Cu}^{2+}$  som forklart tidligere.
  5. Mens det koker, kan de andre på gruppen veie inn en ny mengde og gjenta steg 2-4 to ganger, slik at vi får tre paralleller, A, B og C.
  6. La alle tre løsningene avkjøles til nær romtemperatur.
  7. Forbered titreringen: Les resten av beskrivelsen, så du er forberedt. Finn frem standardløsningen av  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . *Notér dens konsentrasjon i journalen.* Sett opp en byrette. Skyll gjennom den med litt  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et par ganger. Fyll byretten med  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Det er ikke viktig at den starter på akkurat 0, bare den er innenfor skalaen. Når du titrerer er det viktig at du leser av start- og sluttverdien på samme måte. Noen byretter leses av ved bunnen av væske-menisken, mens andre har en blå stripe som gir en «spiss» som kan brukes til avlesing. Spør veilederen hvis du er i tvil om hvordan din byrette skal leses av. Mens vi titrerer må vi røre om i begerglasset under byretten; dere kan gjøre det for hånd eller med magnetrører – velg selv. Finn frem stivelsesløsning. *Er dere klare? Hver titrering må gjøres relativt raskt når dere først starter på neste punkt.*
  8. Løs ca. 1.5 g KI i ca. 10 ml destillert vann, og tilsett løsningen umiddelbart til YBCO-løsningen.  $\text{Cu}^{2+}$  reduseres til  $\text{CuI}(s)$  og  $\text{I}^-$  oksideres til  $\text{I}_3^-$ , det hele blir brunt av sistnevnte kompleks.
  9. Ha et tomt begerglass under byretten, slipp løsning ned til tuppen av byretten er fylt, ta av evt. dråpe med veggen av begerglasset, og notér startverdien.
  10. Titrer relativt raskt, under konstant omrøring. Trijodidet reduseres av tiosulfatet, og brunfargen avtar. Når fargen blir svak, tilsett ca 3 ml 2% stivelsesløsning. Den gir løsningen en sterk blå farge med resterende trijodid.
  11. Fortsett titreringen langsomt det siste stykket, tilslutt dråpe for dråpe, med røring i mellom, til blåfargen forsvinner helt. Vent 30-60 s – dersom fargen kommer tilbake, ta en dråpe til. Når fargen er vedvarende fargeløs har dere nådd sluttpunktet. *Notér sluttverdien fra byretten.*
  12. Gjenta punkt 8-11 for de to øvrige parallellene B og C.

### Øvelse 3c: Jodometrisk titrering av $\text{Cu}^{3+}$

1. Om nødvendig, knus mer av YBCO-prøven i en morter med en pistill.
2. Vei ut 100-150 mg nøyaktig i et veieskip.
3. Ha ca 10 ml 3.5 M HCl (saltsyre) i en erlenmeyer-kolbe. Tilsett 1.5 g KI til saltsyre-løsningen
4. Fjern oksygen fra løsningen og flasken ved å boble  $\text{N}_2$ -gass gjennom løsningen via en dråpeteller (pasteur-pipette) i ca 10 minutter.
5. Fortsett boblingen mens du overfører YBCO-prøven fra veieskipet til erlenmeyer kolben. Løsningen blir brun etter hvert som YBCO løses og jodidet oksideres til trijodid. Vei veieskipet etterpå for å regne ut nøyaktig hvor mye YBCO som ble overført til erlenmeyer kolben.

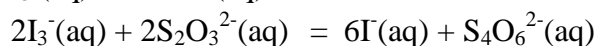
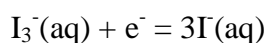
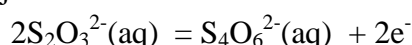


6. Fortsett å røre til all YBCO er løst. Det kan komme noe gråhvitt bunnfall av CuI(s).
7. Forbered titreringen: Les resten av beskrivelsen, så du er forberedt. Finn frem standardløsningen av Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Notér dens konsentrasjon i journalen.* Sett opp en byrette. Skyll gjennom den med litt Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et par ganger. Fyll byretten med Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Det er ikke viktig at den starter på akkurat 0, bare den er innenfor skalaen. Når du titrerer er det viktig at du leser av start- og sluttverdien på samme måte. Noen byretter leses av ved bunnen av væske-menisk, mens andre har en blå stripe som gir en «spiss» som kan brukes til avlesing. Spør veilederen hvis du er i tvil om hvordan din byrette skal leses av. Mens vi titrerer må vi røre om i begerglasset under byretten; dere kan gjøre det for hånd eller med magnetrører – velg selv. Finn frem stivelsesløsning. *Er dere klare? Hver titrering må gjøres relativt raskt når dere først starter på neste punkt.*
8. Ha et tomt begerglass under byretten, slipp løsning ned til tuppen av byretten er fylt, ta av evt. dråpe med veggen av begerglasset, og notér startverdien.
9. Titrer relativt raskt, under konstant omrøring. Trijodidet reduseres av tiosulfatet, og brunfargen avtar. Når fargen blir svak, tilsett 3 ml stivelsesløsning. Den gir løsningen en sterk blå farge med resterende trijodid.
10. Fortsett titreringen langsomt det siste stykket, tilslutt dråpe for dråpe, med røring i mellom, til blåfargen forsvinner helt. Vent 30-60 s – dersom fargen kommer tilbake, ta en dråpe til. Når fargen er vedvarende fargeløs har dere nådd sluttpunktet. *Notér sluttverdien fra byretten.*
11. Gjenta punkt 2-10 for to ytterligere paralleller. Kall de tre parallellene i denne titreringen gjerne D, E og F.

### Beregninger for Øvelse 3b

Som tidligere nevnt er Cu i YBCO tilstede som Cu<sup>2+</sup> og Cu<sup>3+</sup>. I Øvelse 3b ble alt Cu<sup>3+</sup> redusert til Cu<sup>2+</sup> før titreringen. Dette ble redusert av jodidioner til CuI, mens jodidionene ble oksidert til I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dette ble redusert av S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> tilbake til jodid i titreringen. For å kunne regne må du nå ha klart for deg de to reaksjonsligningene.

Titreringsreaksjonen:



Regn først ut hvor mange mol S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> som ble brukt i hver titrering A, B, C utfra standardløsningens konsentrasjon og titreringsvolumet:

$$n(\text{mol}) = C(\text{mol/L}) \cdot V(\text{L})$$

Ut fra reaksjonsligningen for titreringen, regn ut antall mol I<sub>3</sub><sup>-</sup> som ble reagert.

Ut fra reaksjonsligningen for reduksjonen, regn ut hvor mange mol Cu<sup>2+</sup> som reagerte.

Del dette på massen av hver prøve for parallellene. Da skal vi i prinsippet få samme tall for antall mol Cu per gram YBCO. Dette utgjør summen av Cu<sup>2+</sup> og Cu<sup>3+</sup>.

**Vurder verdiene ut i fra beregningene gjort i pre labben.**

Vurder om en av verdiene bør forkastes fordi den ligger langt fra de to andre, og/eller det er en kjent årsak til avviket.

Regn ut middelverdien  $\bar{X}$  for de tre (eller to gjenværende) parallellene.

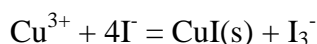
Regn ut standardavviket  $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n}}$  der  $X_i$  er hver verdi for de  $n$  målingene.

Standardavviket angir sannsynlighetsintervaller: I et normalfordelt utvalg vil 68% ligge innenfor  $S$  fra middelverdien, mens 95% ligger innenfor  $2S$ .

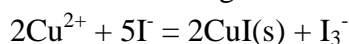
Vi har nå fått et tall for  $n_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{3+}}$  (mol/g YBCO). Vi kaller det  $X_{3b}$ .

### Beregninger for Øvelse 3c

I øvelse 3c lar vi  $\text{Cu}^{3+}$  forbli i sin høye oksidasjonstilstand. Dette reagerer med jodid:



mens  $\text{Cu}^{2+}$  som før reagerer slik:



Mengden  $\text{I}_3^-$  som dannes blir da:

$$n_{\text{I}_3^-} = 1/2 n_{\text{Cu}^{2+}} + n_{\text{Cu}^{3+}}$$

eller

$$2n_{\text{I}_3^-} = n_{\text{Cu}^{2+}} + 2n_{\text{Cu}^{3+}}$$

I 3b fant vi total mengde kobber som  $\text{Cu}^{2+}$ , siden vi her analyserer både  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$  bør kobberinnholdet i mol /g YBCO bli større. Denne ekstra mengden er  $\text{Cu}^{3+}$ .

Finn  $n_{\text{I}_3^-}$  fra titreringen. Divider på antall gram prøve for hver parallell. Regn ut middelverdi og standardavvik.

Vi har nå fått et tall for  $n_{\text{Cu}^{2+}} + 2n_{\text{Cu}^{3+}}$ . Vi kaller det  $X_{3c}$ .

Løs de to ligningene og finn mengdene  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$ . Regn om til fraksjoner.

Skriv formelen for YBCO der  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$  angis separat, og der du regner ut korrekt oksygeninnhold utfra grunnstoffenes formelle oksidasjonstall.

## Rapport

I rapporten, beskriv prøven og resultatet av Meissner-testen.

Beskriv videre hver av titreringene kort, men vesentlige prosedyrer, redoksreaksjoner, prinsipper og detaljer, hovedresultater, middelverdier, og standardavvik.

Diskuter de viktigste feilkilder som kan ha gitt opphav til standardavvikene.

Beskriv sluttresultatet: Innholdet av  $\text{Cu}^{2+}$  og  $\text{Cu}^{3+}$  og derved oksygeninnholdet i prøven.

Diskuter hvorvidt sluttresultatet – oksygeninnholdet i prøven – er i overensstemmelse med testen av superledningsevne. Hvis prøven ikke var superledende – kan for lavt oksygeninnhold være forklaringen?

Diskuter tilslutt i hvilken grad læringsmålene i Innledningen til denne oppgaven er nådd.

## Øvelse 3d: Kalorimetri

### Innledning

Når en reaksjon skjer kan varme avgis eller mottas, avhengig av reaksjonens entalpiendring. Denne varmeutvekslingen kan måles, og denne type målinger kalles kalorimetri. For kalorimetrimålinger benyttes et kalorimeter. Et kalorimeter er et godt isolert reaksjonskammer (for ikke å utveksle varme med omgivelsene) der vi kan måle temperaturen.

Et eksempel på utnyttelse av reaksjoner som har merkbar entalpiendring er kjøle/varme-poser, som utvikler kulde eller varme dersom de utsettes for ytre påkjenninger. De ytre påkjenningene setter i gang en prosess som krever varme for en kjølepose (posen vil dermed stjele varme fra kroppen), og som avgir varme for en varmepose.

### Teori

#### *Entalpiendring for en reaksjon*

Standard entalpiendring for en reaksjon,  $\Delta_r H^0$ , er i følge Hess' lov gitt ved summen av dannelsesentalpien for alle produktene minus summen av dannelsesentalpien for alle reaktantene:

$$\Delta_r H^0 = \sum_{\text{produkter}} \Delta_f H^0 - \sum_{\text{reaktanter}} \Delta_f H^0 \quad (1)$$

En reaksjon er eksoterm, den avgir varme til omgivelsene, dersom entalpiendringen er negativ. En eksoterm reaksjon vil dermed føles varm dersom du for eksempel holder rundt beholderen hvor reaksjonen skjer, fordi reaksjonens omgivelser i dette tilfellet vil være deg. Dersom entalpiendringen er positiv er reaksjonen endoterm, den krever varme fra omgivelsene. En endoterm reaksjon vil derfor føles kald dersom du holder rundt beholderen der reaksjonen skjer fordi den stjeler varme fra omgivelsene (deg).

#### *Varmeutveksling og varmekapasitet*

Varmekapasitet,  $C_p$ , er den varmen som må tilføres et system for å varme opp systemet 1 grad, og angis i J/K. Den spesifikke varmekapasiteten,  $c_p$ , er den varmen som må tilføres et gram av et stoff for å varme opp dette stoffet 1 grad, og angis i J/gK (evt. J/molK). Varmen som tilføres et system,  $Q$ , er gitt ved:

$$Q = C_p \Delta T \quad (2)$$

der  $\Delta T$  er temperaturendringen som oppstår når en varmemengde,  $Q$ , tilføres en gitt mengde stoff med varmekapasitet  $C_p$ . Dersom du skal bruke den spesifikke varmekapasiteten (per masse) må mengden stoff også multipliseres inn:

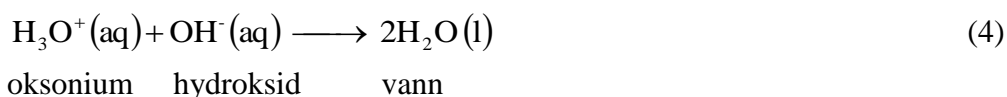
$$Q = c_p m \Delta T \quad (3)$$

Varmekapasiteten er en verdi som varierer for forskjellige forbindelser. Vann har for eksempel spesifikk varmekapasitet på 4,2 J/gK mens metanol har en spesifikk varmekapasitet på 2,6 J/gK. Varmekapasiteten varierer også med tilstanden til

forbindelsen. For eksempel har is (vann i fast tilstand) spesifikk varmekapasitet på 2,1 J/gK.

### *Reaksjonsentalpi for en reaksjon; nøytraliseringsvarme*

Vi kan bruke det vi vet om varmekapasitet fra forrige avsnitt til å beregne entalpiendringen for en reaksjon. Vi tar utgangspunkt i nøytralisering av en syre med en base:



Reaksjon 4 er en eksoterm reaksjon, dermed vil reaksjonen avgi varme etter hvert som basen tilsettes. Siden syren og basen er løst i vann antar vi at løsningen har tilnærmet samme varmekapasitet som vann, 4,2 J/gK. Dersom mengden syre og base som deltar i reaksjon er kjent, kan vi ved å måle temperaturøkningen fra reaksjonens start til slutt regne ut varmemengden reaksjonen avgir. Denne varmemengden avgis fra nøytraliseringsreaksjonen og vi kan dermed regne ut den molare nøytraliseringsentalpien ettersom antall mol syre som er nøytralisert er kjent.

## **Eksperimentelt**

I denne øvelsen skal temperaturendringen for en nøytraliseringsreaksjon måles. Du starter med å fylle kalorimeteret med syre, som nøytraliseres ved at du kontrollert tilsetter en base. En temperaturføler brukes til å logge temperaturendringer med en datalogger, og nøytralisasjonspunktet kan sees som et temperaturmaksimum. Nøytralisasjonspunktet kan også observeres som et fargeomslag ved bruk av en passende indikator.

Det isolerte kammeret i kalorimeteret som vi skal bruke her er et isoporbeleg. Det gir ikke perfekt isolasjon, men det er godt nok for demonstrasjonen og beregningene i denne øvelsen.

### *Utstyr*

2,0 M HCl (saltsyre)

2,0 M NaOH (natriumhydroksid, «natronlut») (løsningene bør ha samme temperatur)

Isoporbeleg (kalorimeter)

Byrette, 50 mL

Fenolftaleinløsning

Dataloggingsutstyr med temperaturføler

Magnetrøreverk

### *Fremgangsmåte*

- 1) Rigg opp utstyret for datalogging med temperaturføler. Mål ut 40,0 mL saltsyre og overfør til isoporbelegret. Sett begeret til røring og plasser en temperatursensor i løsningen. Ha i to dråper indikatorløsning (fenolftalein).
- 2) Fyll byretten helt full ca 55 ml med luten.

- 3) Start loggingen. Åpne kranen på byretten i en bevegelse slik at den er nesten helt åpen. Ideelt er fylling med ca. 1 mL i sekundet. En hel tåpen byrette gir en fyllings hastighet på ca 20 mL per sekund. Dette er også OK. Når du nærmer deg nøytralisasjonspunktet (ofte kalt endepunktet, 40,0 mL), følg godt med og notér tilsatt volum lut når temperaturen når et maksimum. Lagre grafen fra dataloggingen som en bitmap-fil og eksporter datasettet som en tekst fil.

Husk å skissere apparaturens vesentlige deler i rapporten (under Eksperimentelt).

## Resultater og Diskusjon

Legg ved grafen fra dataloggingen.

Ved hvilket volum tilsatt lut skal endepunktet for titreringen nås (teoretisk volum)?

Ved hvilket volum tilsatt lut når du temperaturmaksimum?

Når reaksjonen er fullendt skulle vi i teorien ikke sett noe mer temperaturforandring. Likevel synker temperaturen etter at nøytralisasjonspunktet er nådd, og temperaturforandringen er langsommere når temperaturen er på vei ned enn da den var på vei opp. Har du noen forslag på hvorfor det er slik?

Beregn den molare standard nøytralisasjonsentalpien,  $\Delta_r H^0$ , for reaksjonen (i J/mol, evt. kJ/mol). Siden syren og basen er løst i vann kan du kan sette løsnings tetthet til 1,00 g/mL og løsnings spesifikke varmekapasitet til 4,2 J/gK (som er tettheten og den spesifikke varmekapasiteten til vann).

Hint: Regn først ut reaksjonens varmeutvikling som beskrevet i teoridelen, for deretter å ta hensyn til antall mol syre som er nøytralisert.

Hva blir fortegnet på nøytralisasjonsentalpien og hvorfor?

Hint: Temperaturføleren (og du) er omgivelsene for reaksjonen.

### *Feilkilder*

Hvilke feilkilder er vesentlige i dette forsøket?



## ØVELSE 4: FUNKSJONELLE EGENSKAPER: LADNINGSTRANSPORT OG OPTISKE EGENSKAPER

Fremmøte: MENA1001-lab'en i 2. etasje vest i fysikkbygningen, V216 eller V225 (der første lab var, i samme korridor som forelesningsauditoriet Lille Fysiske Aud. er i).

I Øvelse 4 skal vi måle og regne på materialers elektriske egenskaper – deres ledningsevne for elektroner; et metall, en halvleder, og en superleder. Videre skal vi se på optiske egenskaper ved å studere et par optiske fenomener: Dobbeltbrytning og Faradayeffekten – en magnetooptisk effekt.

Les først Innledning og Teori for Øvelse 4a-c.

Gjør deretter Prelab for Øvelse 4a-c.

Les deretter Innledning og Teori for Øvelse 4d-e. (Det er ingen Prelab for disse.)

Da er du klar for å gå på lab for å gjøre Øvelse 4a-c og d-e.

### Øvelse 4a-c: Ledningsevne i ulike typer ledere

#### Innledning

Materialers evne til å lede elektrisk strøm og hva slags mekanisme ladningstransporten skjer ved, er viktige egenskaper ved et materiale i mange sammenhenger. Dette er ting vi bevisst eller ubevisst gjør nytte av hver eneste dag, for eksempel når vi bruker en PC, en varmeovn eller skrur på en lysbryter.

Grovt sett deler vi materialer inn i metalliske ledere, halvledere og isolatorer. Som kjent har metaller den beste ledningsevnen av disse og isolatorer den dårligste.

I tillegg kommer superledere, som har uendelig høy ledningsevne.

I denne delen av øvelsen skal vi se litt nærmere på forskjellene mellom de ulike typene ledere. De er alle elektroniske ledere, dvs. de leder elektroner. (I neste øvelse skal vi også bruke en ioneleder – en protonleder.)

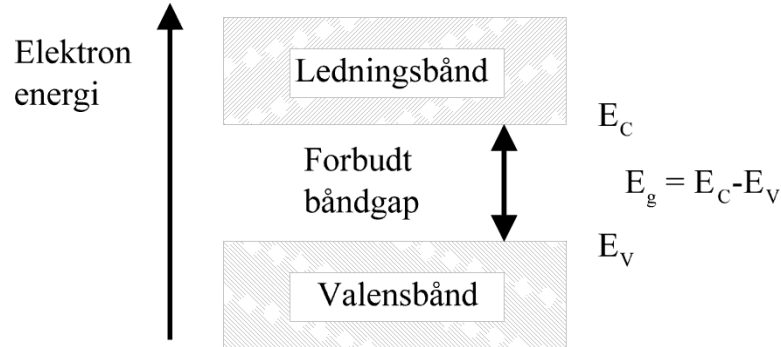
#### Teori

##### *Båndteori for udopede materialer*

I et fritt atom beveger elektronene seg i atomorbitaler. Orbitalene sier blant annet noe om hvilke energier elektronene kan ha. I krystallinske faste stoffer er orbitalene samlet i *energibånd*. Båndene kan overlappes hverandre, eller de kan være separert av et båndgap uten tillatte energinivåer.

For å minimere energien fyller elektronene de laveste energinivåene først. Det høyeste okkuperte energinivået kalles Fermi nivået,  $E_F$ . Det høyeste energibåndet som

inneholder elektroner ved 0 K representerer valenselektronene. Det kalles derfor gjerne valensbåndet, og det øverste energinivået i dette båndet noteres  $E_V$ . Det neste båndet kalles ledningsbåndet (laveste energinivå i dette noteres  $E_C$ ). Avstanden mellom ledningsbåndet og valensbåndet kalles båndgapet,  $E_g = E_C - E_V$ , og inneholder bare forbudte energinivåer for elektronene (se Figur 1). Størrelsen på båndgapet og fordelingen av elektroner mellom valensbåndet og ledningsbåndet avgjør materialets elektriske egenskaper.



Figur 1: Skjematisk illustrasjon av båndgapet i en halvleder eller isolator.

#### Elektrisk ledningsevne i metaller

I et materiale med metallisk ledningsevne er enten valensbåndet ikke fullt, eller det overlapper med ledningsbåndet. Et resultat av dette er at vi har svært mange elektroner som kan bevege seg uten at de trenger å få tilført noe særlig energi. Dersom valensbåndet ikke er fullt kan valenselektronene bevege seg i valensbåndet siden det da er mange ledige energinivåer å bruke. Dersom valensbåndet er fullt, men overlapper med ledningsbåndet, kan valenselektronene hoppe over til ledningsbåndet hvor de kan bevege seg.

Dersom vi øker temperaturen vil atomene i materialet få mer energi og bevege seg mer, noe som skaper større vibrasjoner i gitteret av atomene. For et materiale med metallisk ledningsevne vil elektronene "kollidere" med disse gittervibrasjonene. Dette fører til at elektronene bremses og ledningsevnen blir dermed mindre. For et materiale med metallisk ledningsevne vil derfor ledningsevnen avta med økende temperatur.

Den gjennomsnittlige avstanden et elektron beveger seg mellom to kollisjoner kalles den midlere frie veilengde,  $L_m$ , og er et mål for hvor fritt elektronene kan bevege seg. Elektronenes midlere frie veilengde kan bestemmes fra formelen:

$$\sigma = neu_e = \frac{ne^2 L_m}{m_e v_F} \quad (1)$$

der  $e$  er elektronets ladning (elementærladningen),  $n$  er antall ledningselektroner per  $m^3$ ,  $u_e$  er elektronets ladningsmobilitet,  $m_e$  er elektronets hvilemasse, og  $v_F$  er den hastigheten som tilsvarer Fermienergien:

$$E_F = \frac{1}{2} m_e v_F^2, \text{ slik at } v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m_e}} \quad (2)$$

For Cu er Fermienergien 7,05 eV, og  $v_F$  kan da beregnes fra denne. Vi antar ofte at antall ledningselektroner i et metall tilsvarer antall atomer (dvs. at ett elektron i hvert



atom bidrar til ledning).  $n$  er derfor lik atomtettheten til materialet som måles. Regn ut disse tallene i Prelab (under).

#### *Elektrisk ledningsevne i halvledere og isolatorer*

Dersom et materiale har fullt valensbånd og båndgapet,  $E_g$ , er mellom 0,5 og 3 eV, karakteriseres materialet vanligvis som en halvleder. Ved temperaturer over det absolutte nullpunkt vil elektronene kunne eksiteres termisk fra valensbåndet til ledningsbåndet. Det blir da dannet frie elektroner i ledningsbåndet og elektronhull i valensbåndet. Disse er ladningsbærerne i materialet og sørger for den elektroniske ledningsevnen. Konsentrasjonen av ladningsbærere i en halvleder er kun avhengig av temperaturen og størrelsen på båndgapet. Når temperaturen øker vil flere elektroner eksiteres og ledningsevnen vil øke. Gittervibrasjonene er en mindre effekt og spiller her liten rolle. Når temperaturen er høy nok er ledningsevnen,  $\sigma$ , for en udopet halvleder eksponentielt proporsjonal med temperaturen:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (3)$$

der  $E_g$  er energigapet mellom valensbåndet og ledningsbåndet (båndgapet),  $k$  er Boltzmanns konstant og  $T$  er temperaturen i Kelvin.

Et materiale er en isolator dersom båndgapet er større enn 3 eV. Isolatorer skal i prinsippet oppføre seg likt som en halvleder, men pga det store båndgapet ser vi ikke noen effekt av termisk eksiterte elektroner. Alle isolatorer vil imidlertid bli halvledere ved tilstrekkelig høy temperatur (dersom materialene eksisterer ved disse temperaturene).

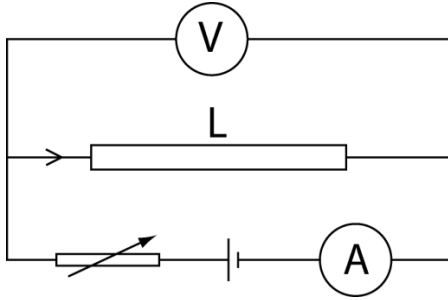
#### *Superledere*

En superleder har, som navnet tilsier, svært høy elektrisk ledningsevne; en superleder leder faktisk strøm uten motstand. Superledende materialer oppfører seg gjerne som metalliske ledere ned til en kritisk temperatur,  $T_C$ , der resistiviteten brått går til null.  $T_C$  er gjerne svært lav, ofte mellom 1 og 20 K, men det finnes også materialer med høyere  $T_C$  (for eksempel YBCO med  $T_C$  rundt 95 K). Det antas at superledning innebærer at par av elektroner beveger seg på en korrelert måte som gjør at de kan bevege seg uhindret gjennom materialet, men forklaringen bak dette ligger utenfor dette fagets omfang.

Siden elektriske og magnetiske felt påvirker hverandre, kan superledning påvises ved å teste om materialet utviser *Meissner effekt*. En superleder vil frastøte et påsatt magnetfelt, men i en Type 2 superleder som YBCO vil den også låse magnetflukslinjer, og dette kan sees ved at en magnet svever over superlederen (ved en temperatur under  $T_C$ ), eller omvendt. På samme måte som at temperaturen kan være for høy for at materialet skal være superledende, kan også styrken på elektriske og magnetiske felt overstiges, og materialet vil da ikke utvise superledning under disse betingelsene.

#### *Måling av elektrisk ledningsevne*

For å måle den elektriske ledningsevnen til et materiale kan vi bruke et oppsett som vist i Figur 2:



Figur 2: Kablingsskjema for måling av ledningsevne i en leder eller halvleder. Strømmen kan besørges av et batteri og kontrolleres ved en motstand, som i figuren, eller av en elektronisk strømkilde som erstatter disse to enhetene.

Materialprøven i figur 2 har lengden  $L$  og tverrsnitt  $A$  (NB! Ikke det samme som enheten for  $I$ , ampere, A!). Vi sender en strøm  $I$  (enhet ampere, A) gjennom prøven og leser av potensialforskjellen  $U$  (enhet volt, V) som oppstår over prøvens endepunkter. Den spesifikke ledningsevnen  $\sigma$  er definert ved relasjonen:

$$i = \sigma \cdot E \quad (4)$$

der  $i$  er strømtettheten og  $E$  er det elektriske feltet i materialet. Dette er Ohms lov uttrykt ved parametre som er uavhengige av prøvens dimensjoner. Av dette følger:

$$\frac{I}{A} = \sigma \frac{U}{L} \quad \text{eller, omarrangert} \quad \sigma = \frac{I}{U} \frac{L}{A} \quad (5)$$

der  $L$  og  $A$  er prøvens lengde og tverrsnittsareal. Benevnningen til  $\sigma$  er S/m. En Siemens (S) er en invers Ohm ( $S = \frac{1}{\Omega}$ ).

Legg merke til at ved å sette inn  $R$  for  $L/(\sigma A)$  får du Ohms lov på den formen du kanskje kjenner fra før ( $U = RI$ ). Dette er fordi ledningsevne og resistans er inverse av hverandre ( $R = 1/G$ ). Den totale ledningsevnen gjennom en prøve kalles *konduktans*,  $G$ , og er relatert til prøvematerialets spesifikke ledningsevne, *konduktiviteten*  $\sigma$ , gjennom:

$$G = \sigma \frac{A}{L} \quad (6)$$

På samme måte er den totale motstanden gjennom en prøve, *resistansen*  $R$ , relatert til den prøvens materialspesifikke motstand, *resistiviteten*  $\rho$ :

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (7)$$

I resten av denne oppgaven kommer vi likevel til å bruke ledningsevne om konduktiviteten  $\sigma$ .

### Prelab for Øvelse 4a-c

I denne Prelab skal vi regne ut noen tall vi trenger for å regne på resultatene av ledningsevne målingen på kobber. Det gir trening i å omgås med forskjellige enheter for energi, samt fysiske størrelser for elektroner og atomer og stoffer.

PL4-1. For Cu er Fermienergien 7,05 eV. Regn ut hastigheten for elektroner  $v_F$  som tilsvarer Fermienergien. Bruk likning (2). Pass på at enhetene blir riktige, og benytt omregninger ved hjelp av tabellen bak i kurskompendiet når nødvendig. Svaret skal bli om lag  $1,6 \cdot 10^6$  m/s. Du skal regne ut den mer eksakte verdien.

PL4-2. Du skal også regne ut konsentrasjonen av elektroner  $n$  i kobber. Vi antar ofte at konsentrasjonen av ledningselektroner i et metall tilsvarer konsentrasjonen av atomer (dvs. at ett elektron i hvert atom bidrar til ledning).  $n$  er derfor lik atomtettheten til materialet som måles. Finn atomtettheten til kobber.

Du kan gjøre dette ut i fra at kobber har fcc-struktur med 4 atomer i enhetscellen. Enhetscellen er kubisk med gitterkonstant  $a = 3,62 \text{ \AA}$ .

Du kan alternativt finne atomtettheten ved hjelp av materialets tetthet, atommassen (slå opp disse) og Avogadros tall.

## Eksperimentelt Øvelse 4a-c

### Øvelse 4a: Ledningsevnen til kobber, Cu

I denne øvelsen skal dere måle strøm,  $I$ , og spenning,  $U$ , gjennom en kobberprøve som funksjon av temperatur,  $T$ .

Vi bruker oppsettet i *Figur 2* og benytter som prøve en kobbertråd med oppgitt lengde og tverrsnitt montert på et kretskort. Strømmen gjennom prøven settes av en strømkilde – maksimal strøm (1 A) må ikke overskrides. Prøvens temperatur kontrolleres ved hjelp av et varmelement. Dette har sin egen strømkilde. (NB: De oppgitte maksimalverdier for strøm og spenning (6 V) i elementet må ikke overskrides!)

Temperaturen  $T$  i prøven registreres ved hjelp av spenningen  $U_T$  i et termoelement. Et termoelement er et par materialer med forskjellig Seebeck-koeffisient (for eksempel en n- og en p-leder) som derved gir en spenning i en temperaturgradient (Ref. Kap. 3 og Labøvelse 1). Termoelementet gir tilnærmet konstant spenning per grad temperaturforskjell. Denne koeffisienten er oppgitt på termoelementet, og er typisk  $S = dU/dT = 40 \mu\text{V/K}$ . Vi har da at spenningen over elementet  $U_T$ , samt temperaturen, er gitt ved:

$$U_T = S(T - T_0) \quad \text{og} \quad T = T_0 + U_T/S \quad (8)$$

der  $T_0$  er romtemperaturen (som leses av med et termometer).

Mål sammenhørende verdier av strømmen  $I$  gjennom tråden, potensialforskjellen  $U$  mellom trådens endepunkter og temperaturen,  $T$ , i området fra ca. 20 °C til ca. 45 °C. Du kan med fordel lage en liste over spenninger over termoelementet ved utvalgte temperaturer og utføre målingene ved disse forhåndsbestemte temperaturene.

Beregn for hvert punkt resistans  $R$  og resistivitet  $\rho = R A / L$ . For ett av punktene beregner du også konduktans  $G = 1/R$  og ledningsevne  $\sigma = 1/\rho = G L / A$ . Husk å notere prøvens dimensjoner.

### Øvelse 4b: Ledningsevnen til germanium, Ge

I denne øvelsen skal dere måle spenningen,  $U$ , over en Ge-prøve som funksjon av temperatur. Temperaturen måles som i *Øvelse 3a* indirekte ved å måle spenningen,  $U_T$ , i et termoelement.

Vi bruker også her oppsettet fra *Figur 2*. Still denne på angitt strøm (20 mA) – maksimal strøm (30 mA) må ikke overskrides.

Mål sammenhørende verdier av spenningen,  $U$ , over prøven og temperaturen,  $T$ , (via spenningen  $U_T$  over termoelementet) i området fra ca. 20 °C til ca. 100 °C. Dersom den påsatte strømmen  $I$  varierer, notér denne også. Skriv ned prøvens dimensjoner.

Bestem  $\sigma$  som funksjon av temperaturen ved å bruke likning (5).

### Øvelse 4c: Egenskapene til YBCO

Til denne oppgaven skal vi bruke ferdig monterte prøver av YBCO til målinger av ledningsevnen.

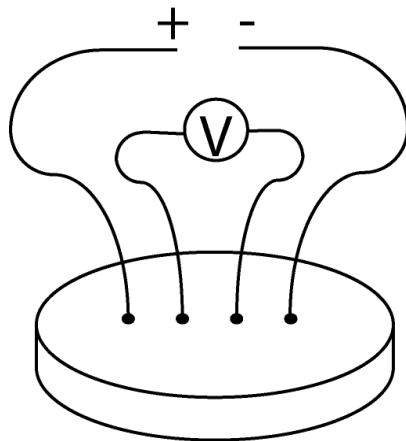
*Del 2: De elektriske egenskapene til YBCO*

I denne oppgaven skal vi måle motstanden i en YBCO-tablett ved romtemperatur. Dette skal gjøres på en litt annen måte enn for kobber og germanium. Prøvene har påmontert fire kontakter som er plassert på linje som vist i *Figur 3*. Vi sender strøm gjennom de ytterste kontaktene og måler potensialfallet over de to midterste kontaktene. Veiledere kan bistå med dette. Varier strømmen i intervallet 0 – 0,4 A, og noter sammenhørende verdier av strøm og spenning.

Plassér deretter tablettens på litt tørris (fast CO<sub>2</sub>; dette er kaldt, du må bruke hansker hvis du må ta på tørrisen!). Gjenta målingene du gjorde ved romtemperatur.

Sett strømmen gjennom tablettens til omtrent 0,1 A før den senkes ned i flytende nitrogen. Hva skjer med spenningen etter hvert som temperaturen til tablettens synker?

Når prøven er senket ned i flytende nitrogen og du har observert at den er superledende skal du igjen prøve å variere strømmen gjennom prøven litt. Hva skjer med spenningen nå?



*Figur 3: Ferdig YBCO-prøve med påmonterte ledninger.*

## Resultater og diskusjon Øvelse 4a-c

### Øvelse 4a: Ledningsevnen til kobber, Cu

Lag en grafisk framstilling av trådens resistans  $R$  som funksjon av temperaturen.

Bestem verdien av temperaturkoeffisienten (stigningstallet)  $\frac{dR}{dT}$ .

Vis sammenhørende verdier av  $R$ ,  $\rho$ ,  $G$  og  $\sigma$  ved en valgt temperatur.

Anslå verdien av elektronets midlere frie veilengde  $L_m$  ut i fra ledningsevnen ved den valgte temperaturen. Bruk likning (1). Sammenlikn  $L_m$  med avstanden mellom atomene i gitteret.

### Øvelse 4b: Ledningsevnen til germanium, Ge

Fra likning (3), vis matematisk hvorfor  $\ln \sigma$  er en lineær funksjon av  $1/T$ .

Måleresultatene framstilles i et plott av  $\ln \sigma$  mot  $1/T$ . Finn  $E_g$  fra plottet ved hjelp av lineær regresjon.

## 4. Funksjonelle egenskaper

I denne oppgaven brukte vi et varmeelement og et termoelement. Beskriv funksjonaliteten til et varmeelement. (Hvordan er det konstruert, hva er materialeegenskapen vi utnytter, hva tilfører vi og hva får vi ut? Bruk ohms lov.)

Beskriv også funksjonaliteten til et termoelement. (Hvordan er det konstruert, hva er materialeegenskapene vi utnytter, hva måler vi?)

*Programmeringsøvelse (frivillig):*

Lag et program som ber om og leser inn  $\sigma_0$  og  $E_g$  og så lager et plott av  $\ln \sigma$  mot  $1/T$  fra  $0^\circ\text{C}$  til  $1000^\circ\text{C}$ . Husk å konvertere til K. Velg selv hvordan punktene skal velges for å få jevn avstand mellom dem. Dokumenter.

### **Øvelse 4c: Egenskapene til YBCO**

Lag en tabell som viser sammenhørende verdier av strøm,  $I$ , og spenning,  $U$ , for YBCO ved romtemperatur og ved "tørris-temperatur". Regn også ut motstanden, og sett inn i samme tabell. Basert på disse målingene, hva slags leder er YBCO under disse forholdene?

Hint: Stiger eller synker den elektriske ledningsevnen med økende temperatur? Hvordan stemmer dette overens med hva du observerte for metallet og halvlederen i henholdsvis øvelse 4a og 4b?

Forklar på hvilken måte forsøket vi gjorde over viste at YBCO var en superleder.

## Øvelse 4d-e: Optiske fenomener

### Innledning

Bindingstypen mellom atomer i et materiale påvirker strukturens geometri, og dette kan igjen gi opphav til optiske fenomener, som for eksempel dobbeltbrytning. Et annet (magneto)optisk fenomen er Faraday-effekten. Materialer som utviser Faraday-effekten kan gi et bilde av magnetfeltet det befinner seg i dersom en film av et slikt materiale belyses av polarisert lys.

I denne delen av øvelsen skal vi undersøke noen optiske fenomener der vi ser hvordan lys kan bli påvirket av å bevege seg gjennom en krystall og gjennom en krystall i et magnetfelt.

### Teori

#### *Resonansformer og VSEPR-tilnærming*

Ofte kan Lewis-strukturer tegnes på flere forskjellige, men likeverdige måter. Disse forskjellige mulighetene kalles *resonansformer*. Et molekyl med flere resonansformer har like stor sannsynlighet for å befinne seg i hver av resonansformene, og vi sier at elektronene er *delokaliserte*. Dette kan forklares med at Lewis-bildet er en forenkling og en mer "riktig" måte å se elektronene på er at de okkuperer en molekylorbital der sannsynligheten for å finne et elektron er stor over hele molekylet.

Elektroner i kovalente bindinger deles omtrent likt mellom to naboatomer fordi atomene trekker omtrent like mye på elektronene. Kovalente bindinger har bestemte retninger, og disse gis av molekylorbitalene. En kan tenke seg at elektronene frastøter hverandre, slik at molekylorbitalene spriker mest mulig fra hverandre. Dette kalles *VSEPR-tilnærming* (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*). En typisk situasjon der VSEPR-tilnærming gir et bra bilde av geometrien er når vi har et sentralatom omgitt av andre atomer gjennom enkeltbindinger.

#### *Hva er lys?*

Synlig lys er elektromagnetisk stråling innenfor et visst frekvensområde (ca. 400-700 nm). Elektromagnetisk stråling har en elektrisk komponent og en magnetisk komponent (se kapittel 2), og disse to feltene står vinkelrett på hverandre. I normalt, hvitt lys har bølgelengdene alle mulige retninger i alle bølgelengdene innenfor synlig lys og bølgeene trenger ikke å være i fase. Men det finnes også spesielle typer lys, et eksempel er polarisert lys. I polarisert lys har alle de elektriske og magnetiske feltvektorene til alle fotonene samme retning. Det finnes også flere spesielle typer lys, men disse vil ikke bli omtalt her.

#### *Lysbryting*

Lys har forskjellig hastighet i forskjellige medier, og dette fører til lysbryting. Når lys treffer et medium absorberes energien og setter det i gang svingninger av de elektrisk ladede partiklene i mediet. Disse svingningene kan etterfølges av umiddelbar re-emittering av lyset, både i nye, speilede eller uforandrede vinkler. Når lys går gjennom et materiale og kommer ut i en annen vinkel sier vi at lyset er brutt; dette er lysbryting. Når lys blir brutt kan det oppfattes som at lyset har en annen hastighet gjennom mediet

som bryter det, sett i forhold til mediet det kommer fra. Et materiales brytningsindeks er forholdet mellom den hastigheten lyset har i vakuum og i materialet, og er gitt ved  $n = c/v$ . Siden lysbrytning skyldes ladete partikler satt i sving avhenger lysbrytning av det elektroniske miljøet i et materiale.

Noen materialer er hva vi kaller anisotrope (retningsavhengige), og noen anisotrope materialer kan utvise dobbeltbrytning av lys. Dobbelbrytning innebærer at lys brytes på to forskjellige måter gjennom materialet og skyldes at det finnes to ruter for lyset som har forskjellige elektroniske miljøer. Dette gir forskjellige brytningsindekser for de to veiene og lyset oppfattes som det er brutt i to forskjellige retninger. Siden lys som brytes oppfattes som det har en annen hastighet gjennom mediet som bryter det, kan vi se på dobbeltbrytning som at lyset har én vei som er lang, men lyset beveger seg raskt, og én vei som er kort, men lyset beveger seg tregt (men de bruker like lang *tid* på de to veiene). For at et materiale skal være anisotrop kan det ikke ha to ekvivalente symmetriakser vinkelrette på hverandre, noe som utelukker materialer med kubisk symmetri. Et eksempel på et materiale som utviser dobbeltbrytning av lys er kalsitt,  $\text{CaCO}_3$ .

### *Faradayeffekten*

Faradayeffekten er et magnetooptisk fenomen, dvs. en effekt som gir interaksjoner mellom lys (optikk) og magnetfelt i et materiale. Lys har, som nevnt tidligere, både en magnetisk og en elektrisk komponent, og når lyset utsettes for et materiale som utviser Faradayeffekt vil dette materialets magnetfelt kunne vri det innkommende lysets feltvektorer. Dette innebærer at innkommende lys polarisert i én bestemt retning vil være polarisert i en annen retning når det kommer ut igjen av materialet. Graden av polarisering er mulig å måle ved å sende polarisert lys gjennom et materiale som utviser Faradayeffekt, for så å videre sende lyset gjennom et polariseringsfilter. Polariseringsfilteret slipper bare gjennom lys med feltvektorer i en bestemt retning, så ved å vri på polariseringsfilteret kan vi måle feltvektorenes nye retning relativt til den gamle.

Hvor mye polarisering av innkommende lys som kan oppnås avhenger av materialets magnetfelt, lengden lyset må passere gjennom dette materialet og en konstant som kalles Verdet-konstanten,  $V(\lambda)$ . Verdet-konstanten er avhengig av det innkommende lysets bølgelengde og temperaturen i materialet. Dersom vi sier at materialets magnetfelt påvirker den elektriske feltvektoren til lyset slik at polarisasjonsplanet dreies en vinkel  $\theta$ , vil dreiningen være proporsjonal med lengden av materialprøven lyset går gjennom, styrken på materialets magnetfelt og Verdet-konstanten:

$$\theta = V(\lambda) L B \quad (9)$$

Noen anisotrope krystaller utviser Faradayeffekt og kan brukes i magnetooptisk avbildning. Ved magnetooptisk avbildning kan en film av et materiale som utviser Faradayeffekt gjennomlyses av polarisert lys. Dreiningen av lyset gir et bilde av magnetfeltet i filmen, som kan brukes til å avbilde magnetfluks og hvordan den oppfører seg i materialer.



## Eksperimentelt Øvelse 4d-e

### Øvelse 4d: Dobbeltbrytning i kalsitt, $\text{CaCO}_3$

I laboratoriet finnes det en modell som viser kalsittkrystallens struktur. Kalsiumionene er representert ved sølvfargede kuler. Karbon- og oksygenatomene er representert ved henholdsvis svarte og røde kuler. Legg spesielt merke til at de tre oksygenatomene i hver  $\text{CO}_3$ -gruppe danner en likesidet trekant. Karbonatomet ligger i senteret av denne trekanten. Legg også merke til at atomene i samtlige  $\text{CO}_3$ -grupper ligger i parallelle, ekvidistante plan. Retningen vinkelrett på disse planene kalles krystallens optiske akse.

#### *Del 1:*

En kalsittkrystall som er skåret slik at den har to parallelle sider vinkelrett på den optiske aksens legges på en tekstsider. Betrakt teksten gjennom krystallen slik at siktelinjen er parallell med den optiske aksens.

#### *Del 2:*

Betrakt den samme teksten gjennom en krystall som har sin naturlige form. Lyset splittes nå i to stråler; en ordinær og en ekstraordinær stråle. Disse to strålene skyldes at lyset brytes av to plan med forskjellige brytningsindekser.

#### *Del 3:*

I denne deloppgaven skal du bestemme vinkelen mellom de to forskjellige brytningsplanene i kalsitten i sin naturlige form. Til dette skal det benyttes en optisk benk.

Følgende komponenter er plassert på den optiske benken:

- en spektrallampe
- en irisblender
- en konveks linse
- krystall montert i stativ
- en analysator
- en hvit skjerm

Diameteren på irisblenderens apertur innstilles på noen få millimeter (irisblenderen regulerer lysmengden som slipper gjennom). Avstanden mellom komponentene velges slik at irisblenderens apertur avbildes skarpt på skjermen.

Hold den skårede krystallen (av samme type som du benyttet i del 1) mellom linsen og analysatoren (polariseringsfilter). Undersøk om lyset som kommer ut fra denne krystallen er polarisert ved å vri på analysatoren.

Hint: Dersom lyset er polarisert skal lysintensiteten ha et maksimum ved en bestemt dreining.

Hold så i stedet den naturlige krystallen (av samme type som du brukte i del 2) mellom linsen og analysatoren slik at lysstrålen fra irisblenderens apertur er vinkelrett på en av krystallens sideflater. Du ser nå to bilder på skjermen. Det ene bildet dannes av den såkalte ordinære strålen gjennom krystallen. Dette bildet ligger på samme sted som det bildet du observerte i del 3. Strålen som danner det andre bildet kalles ekstraordinær.

Finn ut hvordan de to strålene er polarisert i forhold til hverandre, dvs. hvor mange graders dreining det er mellom maksimal lysintensitet av de to strålene.

Husk å ta med en skisse av apparaturen i rapporten.

#### Øvelse 4e: Faraday-effekten

Flintglass har den egenskapen at det kan utvise Faradayeffekt under påsatt magnetfelt. I denne deloppgaven skal vi måle hvor mye et innkommende polarisert lys blir polarisert når det passerer en prøve av flintglass med et påsatt magnetfelt. Vi skal også bestemme verdien av Verdet-konstanten,  $V(\lambda)$ , for flintglasset under belysning av rødt og blått lys.

Vi benytter en sylinderprøve av flintglass med lengde  $L = 30$  mm. Sylinderprøven befinner seg i et magnetfelt rettet langs sylinderens akse ( $z$ -aksen). En lineært polarisert lysstråle sendes gjennom sylindren.

Vi bruker et utstyrsoppsett som består av følgende deler:

- En spektrallampe
- Et dikromatisk filter
- Et polariseringsfilter som polariserer innkommende lys
- En sylinderprøve av flintglass plassert over elektromagneter (som skaper et magnetfelt)
- En analysator (som er et polariseringsfilter for det utgående lyset)

Polarisatoren (for det innkommende lyset) innstilles på  $-45^\circ$  (dette er en tilfeldig valgt vinkel). Analysatoren (polariseringsfilteret for det utgående lyset) innstilles slik at det utgående lyset får minimal intensitet (nær  $+45^\circ$ ). Vinklene på polarisatoren og analysatoren blir nullpunktene for målingene dine. Du skal nå måle i hvor stor grad lyset polariseres når du setter opp et magnetfelt over flintglasset. Magnetfeltet settes opp ved å sende en strøm gjennom elektromagnetene flintglasset er plassert over.

- Send en magnetstrøm på 1,0 A gjennom elektromagnetene. Dette vil føre til at lysintensiteten ikke lenger er på sitt minimum.
- Du må nå vri analysatoren noen grader for å igjen få minimal lysintensitet. Noter ned hvor mange grader du har måttet vri analysatoren (Dersom analysatoren nå står på for eksempel  $47$  har du måttet vri analysatoren  $47-45 = 2$  grader). Noter også ned hvilken flukstetthet,  $B$ , for magnetfeltet den påsatte magnetstrømmen tilsvarer. Dette finner du på en tabell ved apparaturen.
- Sett strømmen til 0, og vri deretter på strømvenderen (denne gjør at strømmen skifter retning). Sett strømmen på 1,0 A i den andre retningen. Dette vil føre til at lysintensiteten ikke lenger er på sitt minimum.
- Vri analysatoren noen grader for å igjen få minimal lysintensitet. I prinsippet skal du måtte vri analysatoren like langt i motsatt retning som ved samme strømverdi i motsatt retning. Måtte du for eksempel vri analysatoren til  $47$  grader den andre retningen skal du i prinsippet måtte vri den til  $43$

grader nå (+2 og -2 grader om nullpunktet som er satt på 45 grader). Notér ned hvor mange grader du har måttet vri analysatoren.

Utfør de ovennevnte stegene for magnetstrømmene 1,0 A, 1,5 A, 2,0 A, 2,5 A og 3,0 A. Halvparten av differansen mellom de avleste analysatorvinklene for de to motsatte magnetstrømmene gir verdien  $\theta$ :

$$\theta = \frac{\theta_{+1A} - \theta_{-1A}}{2} \quad (10)$$

NB! Husk å alltid sette magnetstrømmen til 0 før strømvenderen benyttes!

## Resultater og diskusjon Øvelse 4d-e

### Øvelse 4d: Dobbeltbrytning i kalsitt, $\text{CaCO}_3$

Beskriv  $\text{CO}_3^{2-}$ -ionet med Lewis-elektronstruktur (Hint: resonans, delokalisering) og forutsi dets geometri ved hjelp av VSEPR-tilnærmelsen.

Beskriv ditt inntrykk av bokstavene i teksten sett gjennom de to krystallene i del 1 og 2. Hvordan brytes og polariseres lyset i de to tilfellene? Forklar ved hjelp av karbonationets ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) geometri.

Hint: Hvordan er elektrontettheten rundt karbonationet i forhold til Ca-ionet? Hvordan er da elektrontettheten fordelt i kalsittstrukturen?

Hvordan er vinkelen mellom de to polariseringsplanene?

Hint: Hvordan er strålene som brytes av de to planene polarisert i forhold til hverandre.

### Øvelse 4e: Faraday-effekten

Ble lyset vridd da du satte magnetstrømmer over flintglasset? Var det forskjeller i vridningen av lyset for rødt og blått lys?

Hvilke verdier fikk du for Verdet-konstantene under belysning av rødt og blått lys for materialet som ble undersøkt?

## **ØVELSE 5: ENERGIKONVERTERING: SOLCELLE, ELEKTROLYSECELLE, BRENSSELCELLE**

Frammøte: FV216 i 2. etasje vest i fysikkbygningen. Rommet ligger rett ved siden av der dere var på lab 1 og 4. Tabeller og liknende som skal fylles ut ligger etter oppgaveteksten. Dette blir rapporten på denne oppgaven og denne skal være godkjent før dere går for dagen.

### **Innledning**

I denne øvelsen skal vi se på noen former for energikonvertering og måle hvor effektive de er. Brenselceller og elektriske motorer kan etter hvert bli et godt miljøvennlig alternativ til forbrenningsmotorer som bruker fossilt brensel. En stor fordel er at brenselceller som forbrenner hydrogen bare avgir rent vann som reaksjonsprodukt fra prosessen. Et viktig spørsmål er selvfølgelig hvor energien til å fremstille hydrogenet kommer fra. I store deler av verden vil dette komme fra fossile energikilder (for eksempel reformering av naturgass). Det kan lages ved elektrolyse av vann. I Norge vil da elektrisiteten for dette komme fra fornybar vannkraft, mens den ute i verden vil kunne komme fra alle slags kraftverk. Men i fremtiden vil den være fornybar – direkte (fotovoltaisk) eller indirekte (vann, vind, bølger) fra sollys.

I denne oppgaven skal vi se på kjeden fra lys, via en fotovoltaisk solcelle, til en elektrolysecelle, med lagring av hydrogen, og bruk av dette i en brenselcelle, som til slutt driver en elektrisk motor. Vi skal la det eksperimentelle arbeidet gå hånd i hånd med beskrivelse, teori, målinger og tolkninger.

## PreLab Øvelse 5

Bruk om nødvendig lærebokas kapitler om funksjonelle materialer og energikonvertering for å finne informasjon og utgangspunkt for skissene du skal tegne. Noen av figurene kan godt langt på vei bli kopier av figurene fra læreboka eller forelesningslysbildene, men det er viktig at du likevel øver deg i å tegne dem, for bedre å forstå dem og huske dem. Tegn store figurer med god plass til detaljer og tekst.

PL5-1a. Tegn i journalen en skjematisk *solcelle*, med p-leder, n-leder og ledninger som leder til en motstand (last). Indiker også hvor vi kobler inn instrumenter som kan måle spenningen ( $U$ ) fra solcella og strømmen ( $I$ ) som går gjennom den ytre kretsen med motstanden. Når du skal gjøre dette er det viktig å tenke på at strømmen må måles i serie i kretsen, mens spenningen må måles i parallell over solcella.

PL5-1b. Indiker hvordan lyset treffer overgangen mellom p- og n-lederen og danner elektroner og elektronhull. Indiker hvilken side som blir negativ og hvilken som blir positiv, samt hvilken vei strømmen vil gå, og hvilken vei elektronene vil gå i den ytre kretsen.

PL5-1c. Solcellen er laget av silisium. Hva kan silisiumet være dopet med for å bli henholdsvis p- og n-ledende?

PL5-2a. Tegn i journalen en skjematisk *brenselcelle*, dvs. en som forbruker hydrogen og oksygen og danner vann, og som produserer elektrisk strøm i en ytre krets med en last (motstand). Cellen skal ha en ioneledende (protonledende) elektrolytt-membran, og to elektroder. Tegn inn ledninger fra elektrodene til den ytre kretsen, samt motstanden og punkter for måling av spenning ( $U$ ) og strøm ( $I$ ).

PL5-2b. Tegn inn tilførsel av hydrogen og oksygen på henholdsvis anode og katode, samt dannelsen av vann. Indiker på tegningen hvilken elektrode om blir positiv og hvilken som blir negativ. Tegn på transport av protoner i membranen og elektroner og strøm i den ytre kretsen.

PL5-2c. Hva er materialene som brukes i membranen og i elektrodene? Hvilke egenskaper er det de har som vi utnytter?

PL5-2d. Skriv halvcellereaksjoner for de to elektrodene, og summér de to til en totalreaksjon som du skriver under tegningen.

PL5-2e. Er reaksjonen spontan? Hva er fortegnet på standard Gibbs energiendring, entropiendring og entalpiendring for reaksjonen? (Grunngi kort for hver av dem.)

PL5-2f. Skriv Nernst-ligningen for totalreaksjonen. Vi skal kjøre cella med tilførsel av rent hydrogen og rent oksygen – hva forenkles den til da?

PL5-2g. Slå opp standard cellespenning og standard entalpiendring for reaksjonen (tabeller, internett, eller læreboka). Cellespenningen er uavhengig av hvordan du skriver reaksjonsligningen. Men entalpien du har funnet... er den per mol reaksjon, per mol  $H_2$ , eller per mol elektron? Sånt er viktig å skjønne, og vi trenger tallene i oppgaven. ☺

PL5-3. **Elektrolysecellen** er en reversert brenselcelle. Hvis du har tid, lyst, og/eller vil øve deg videre, gjør tilsvarende for denne som du gjorde for brenselcellen over, men det er frivillig.

## Eksperimentelt Øvelse 5

Utstyret som skal brukes i denne øvelsen består av en energistasjon som inneholder en solcelle, en elektrolysecelle, en gasslagringsenhet for hydrogen og oksygen, en brenselcelle og en vifte. I tillegg skal dere bruke et koblingsbrett med motstander, to multimetre, en lampe og diverse ledninger. Deler av utstyret er avbildet i Figur 1 og 2 under.

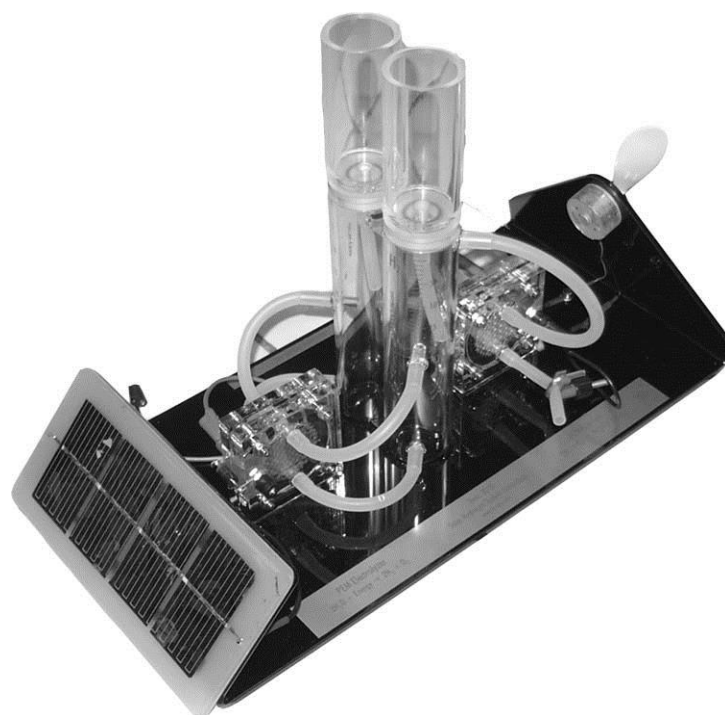
### *Energistasjonen*

*Studér energistasjonen ved å følge beskrivelsen under. Identifiser solcella, elektrolysecella, gasslageret, brenselcellen og viften. Hvordan er de enkelte delene koblet sammen?*

**Solcellen** er laget av silisium – p-dopet på den ene siden og n-dopet på den andre. Silisium er egentlig grått, men solcella ser blå ut fordi den er dekket av et antireflekerende belegg. Dette belegget skal hindre at for mye stråling som treffer solcellen reflekteres bort og derved går tapt for solcellen. Metall-stripene på solcella samler strømmen fra overflaten av halvlederen. Les eventuelt mer om solceller under halvledere i kapittelet om funksjonelle materialer i læreboka.

**Elektrolysecellen** og **brenselcellen** er identiske. De er av typen PEM, som står for Proton Exchange Membrane. Den består grovt sett av to elektroder atskilt av en protonledende elektrolytt (membran). Membranen er laget av en organisk Nafion® polymer. Elektrodene består av platina-nanopartikler på porøst karbon og med et metallnett for å fordele strømmen. Les eventuelt mer om protonledende Nafion® i kapittelet om funksjonelle materialer i læreboka og om brenselceller i kapittelet om energikonvertering.

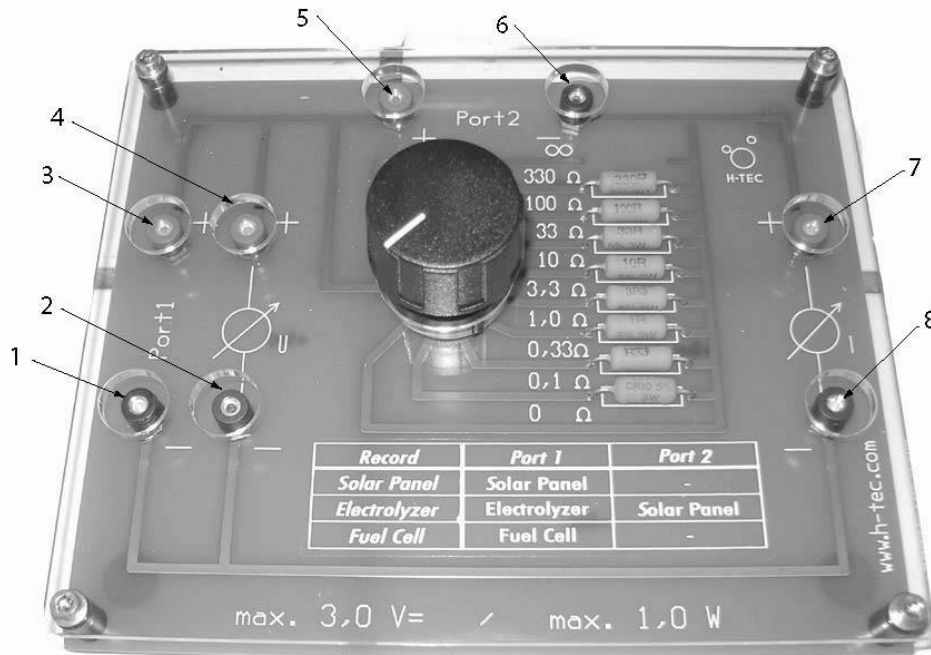
**Gasslageret** for hydrogen og oksygen er i vårt tilfelle tanker der gassene lagres ved atmosfærisk trykk. Det finnes andre langt mer plasseffektive måter å lagre hydrogen på, som omtalt i læreboka.



Figur 1: Solcelle, elektrolysecelle, gasslager, brenselcelle og vifte montert sammen.

### Koblingsbrett med motstander

Koblingsbrettet er avbildet i Figur 2. Det er en praktisk hjelp, men det forutsetter at du setter deg inn i hvordan det skal brukes. *Finn delene i følge beskrivelsen under.*



Figur 2: Koblingsbrett med motstander med tilkoblinger for enheter på energistasjonen samt måleinstrumenter.

Koblingsbrettet har 8 tilkoblingsterminaler for ledninger, organisert som følger:

Terminalparet + og – merket  $U$  brukes til å måle spenning og skal derfor kobles til et multimeter som skal settes på måling av DC spenning. Bruk en rød ledning til å koble + til multimeterets tilsvarende inngang, og en sort ledning til den negative terminalen.

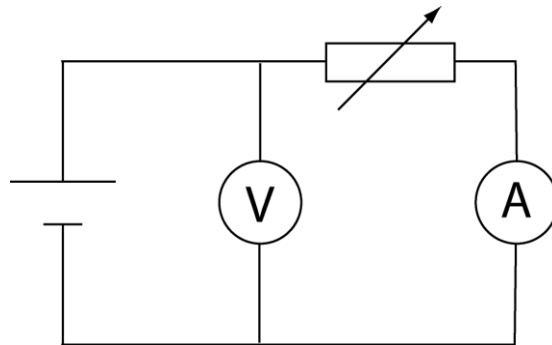
Terminalparet + og – merket  $I$  brukes til å måle strøm og skal derfor kobles til et multimeter som skal settes på måling av DC strøm. Bruk en rød ledning til å koble + til multimeterets tilsvarende inngang, og en sort ledning til den negative terminalen.

I tillegg har brettet to porter «Port 1» og «Port 2» med + og – terminaler. Brettet har en tabell som viser hva som skal kobles til disse to portene avhengig av hvilket eksperiment vi skal gjøre (Record: Solar Panel, Electrolyzer, Fuel Cell).

Brettet har en rekke av motstander med verdier som dekker flere dekadere og dette kalles derfor en dekademotstand. Den har 8 ulike motstander med verdier fra 0,1 til 330  $\Omega$  i tillegg til kortslutning ( $R = 0$ ) og åpen krets ( $R = \infty$ ). Motstanden velges ved å vri bryteren så den peker på den ønskede verdien. Motstanden er koblet i parallell over Port 2.

**Del 1: Solcellen****Målinger**

Strøm-spenning-karakteristikken forteller om energikarakteristikken til solcellen. Dette gjør oss i stand til å finne belastningen der solcellen gir oss maksimal effekt. Nå skal vi måle strøm og spenning for solcellen. Se på tabellen for «Solar Panel» på koblingsbrettet og boble til enheter som angitt der. Kontrollér at det tilsvarer figuren under.



Figur 3: Oppsett for å bestemme karakteristikken til en solcelle (indikert som spenningskilden til venstre).

Spenningskilden er i dette tilfellet solcella som skal måles på. Koble sammen utstyret og bruk området 2 V DC på multimeteret som måler spenning og 10 eller 20 A DC på det som måler strømmen.

Lampen rettes direkte mot solcellen (90° vinkel). *NB: I denne og særlig etterfølgende oppgaver ønsker vi maksimal effekt av lyset og kan fristes til å sette lampen nærmere. Imidlertid går solcellens effektivitet ned om vi varmer den opp, slik at maksimal effekt over tid oppnås ved en viss avstand. Bruk den avstanden som labveilederne anviser, og ikke flytt lampen nærmere.*

For å unngå feil som følge av temperatursvingninger venter vi et minutt før vi begynner målingene.

Begynn med målingen av spenningen ved åpen krets ( $R = \infty$ ) og fortsett med å variere motstanden med dekademotstanden til mindre motstand. For hver måling skal strømmen og spenningen noteres i Tabell 1 bakerst i heftet. Vent noen få sekunder mellom hver måling.

**Beregninger**

For hvert par av spenning og strøm i Tabell 1, beregne effekten

$$P_{ut}(W) = U(V) \cdot I(A) \quad (1)$$

Lag et plott av effekten som funksjon av spenningen. Ved hvilken spenning har vi maksimal effekt? Dette kalles maksimal effekt punktet (MEP). Hvor stor er maksimal effekt?

Lag også et plott av strøm som funksjon av spenning. Maksimal effekt kan også finnes finnes som arealet av det største rektangelet du kan tilpasse innenfor grafen. (Husk  $P = U \cdot I$ ).



Effektiviteten ( $\eta$ ) av solcellen er gitt ved likningen:

$$\eta = \frac{\text{Elektrisk effekt ut}}{\text{Effekt av innkommende stråling}} = \frac{P_{ut}}{P_{inn}} \quad (2)$$

For å finne effektiviteten av solcellen trenger vi å finne effekten av det innkommende lyset,  $P_{inn}$ . Dette kan gjøres på flere måter. Vi kan måle effekten direkte med en lysmåler eller vi kan bruke måleutstyret vi allerede har. Vi skal gjøre det siste og utnytte at kortslutningsstrømmen gjennom solcellen er proporsjonal med antallet fotoner som treffer den. For å kunne gjøre dette trengs en konstant som knytter effekten fra lyset til kortslutningsstrømmen gjennom solcellen. For våre solceller er denne konstanten  $F = 2,86 \cdot 10^3 \text{ V/m}^2$ . Effekten fra lyset som treffer solcellen blir da gitt ved:

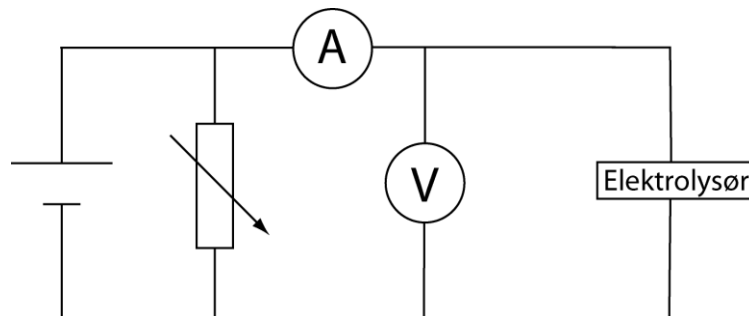
$$P_{inn} \text{ (W)} = F(\text{V/m}^2) \cdot I_s \text{ (A)} \cdot A(\text{m}^2) \quad (3)$$

der  $I_s$  er den målte kortslutningsstrømmen og  $A$  er arealet av solcellen. Mål arealet av solcellen og beregne  $P_{inn}$ (W). Beregne deretter maksimal effektivitet utfra den maksimale effekten solcellen kan gi.

### **Del 2: Elektrolysecellen**

#### *Dekomponeringspotensialet*

Koble til enhetene som avist i tabellen for Electrolyzer på koblingsbrettet. Kontroller at det tilsvarer kretsen i figuren under.



Figur 4: Oppsett for å bestemme strøm-spenning-karakteristikken til elektrolysecellen. Solcellen er vist som spenningskilden til venstre.

Solcellen fungerer nå som spenningskilde, og for å variere spenningen over elektrolysecellen bruker vi dekademotstanden: Jo større motstand, jo mindre belaster vi solcellen med motstanden, slik at det blir liggende en større spenning over elektrolysecellen. Begynn uten motstand ( $R = 0$ ). Da er solcellen kortsluttet og leverer ingen spenning, slik at ingenting går gjennom elektrolysecellen. Notér spenningen over elektrolysecellen og strømmen gjennom den i Tabell 2 bakerst i heftet. Øk motstanden steg for steg mot uendelig og notér sammenhengende spenninger og strømmer i Tabell 2. Vent noen sekunder mellom hver måling for å la systemet stabilisere seg. Notér også ved hvilken motstand og spenning cellen begynte å produsere gass.

Lag en graf av strømmen som funksjon av spenningen. På grafen tegner dere inn to rette linjer som passer med punktene deres. Noter punktet der linja med det høyeste stigningstallet skjærer  $x$ -aksen. Dette er dekomponeringsspenningen (terskel-spenningen) for spaltingen av vann til hydrogen og oksygen i cella. Denne utgjøres av den termodynamiske spenningen for reaksjonen pluss overpotensialene som skal til for at bobler skal overvinne overflatespenningen til vann samt aktiveringsenergien for elektrodereaksjonene.

#### Effektiviteten av elektrolysøren

*Teori:* Faraday-effektiviteten til en elektrokjemisk celle er mengden av et kjemikalie som produseres eller forbrukes delt på den teoretiske mengden som kan beregnes basert på den elektriske ladningen som passerer gjennom cella. For en elektrolysecelle som produserer hydrogen kan vi skrive:

$$\eta_{\text{Faraday}} = \frac{V_{\text{H}_2}(\text{produsert})}{V_{\text{H}_2}(\text{beregnet})} \quad (4)$$

Gassloven for ideelle gasser er

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (5)$$

der  $P$  er trykk ( i atm),  $V$  er volum i L,  $n$  er antall mol,  $R$  er gasskonstanten 0,08206 L·atm/(mol·K), og  $T$  er temperaturen i K. Antallet mol gass som utvikles i et elektrolyseeksperiment er gitt av strømmen  $I$  (A) , tiden  $t$  (s) Faradays konstant  $F = 96485$  C/mol og antallet elektroner  $z$  per gass molekyl.  $z(\text{H}_2) = 2$ ,  $z(\text{O}_2) = 4$ :

$$n = \frac{I \cdot t}{F \cdot z} \quad (6)$$

Fra dette får vi ved innsetting Faradays første lov om elektrolyse:

$$V = \frac{R \cdot I \cdot T \cdot t}{F \cdot p \cdot z} \quad (7)$$

$V$ : Beregnet volum av gassen i  $\text{m}^3$

$R$ : den universelle gasskonstanten, 8,314 J/(mol·K)

$p$ : atmosfæretrykket i atm

$F$ : Faradays konstant, 0,08206 L·atm/(mol·K)

$T$ : temperaturen i K

$I$ : strømmen i A

$t$ : tiden i sekunder

$z$ : antallet elektroner som trengs for å danne ett gassmolekyl,  $z(\text{H}_2)=2$ ,  $z(\text{O}_2)=4$

*Målinger:* Bruk oppsettet dere allerede har koblet sammen på koblingsbrettet for Electrolyzer og fra figuren over. Sett  $R = \infty$  slik at elektrolysecellen får maksimal spenning fra solcellen og la cellen produsere gass i noen minutter før dere begynner eksperimentet. Men dere må ha plass til  $12 \text{ cm}^3$  med hydrogengass før dere starter! Når dere bestemmer dere for å starte, notér tiden, spenningen og strømmen for hver  $2 \text{ cm}^3$  hydrogengass som produseres. Beregne den elektriske effekten for hver måling og før alle resultatene inn i Tabell 3.

*Beregninger:* Beregne den gjennomsnittlige strømmen gjennom cella under hele forsøket og bruk denne til å finne Faradayeffektiviteten til elektrolysecella med likning (7) og (4).

Varierte den elektriske effekten ( $P_e$ ) som cella brukte til å produsere hydrogen under forsøket? Hvordan påvirket denne eventuelle variasjonen tiden det tok å produsere gassen?

Før svarene inn etter Tabell 3.

### Del 3: Brenselcellen

Brenselcellen omdanner kjemisk energi lagret i hydrogen og oksygen til elektrisk energi. Strømmen og effekten som cella leverer er avhengig av motstanden i den ytre kretsen, men også av motstanden mot ionetransport i membranen og kinetikken for elektrodereaksjonene. Vi skal bestemme under hvilke forhold cellen leverer størst effekt og hvor effektiv den er.

*Forberedelser til målinger.*

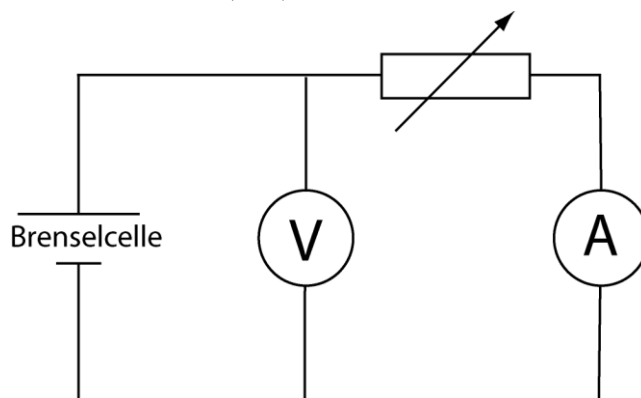
Koble fra alle kontakter på brenselcella.

Begynn med å produsere gass for gasslageret ved hjelp av lampe, solcelle og elektrolyser, hvis dere trenger det. Fyll opp til gasslageret er nesten fullt.

Åpne ventilen på utgangen fra brenselcella på hydrogensiden slik at hydrogensiden i cella skylles med hydrogen. Lukk så ventilen igjen. Dette fjerner gassrester som kan føre til målefeil. Gjør det samme på oksygensida.

Hvis det trengs, etterfyll gasslageret.

Koble til måleinstrumentene brenselcellen som angitt på koblingsbrettet for Fuel Cell. Kontrollér at det tilsvarer figuren under. Det er sannsynligvis best om du nå setter amperemeteret på et lavere område (mA).



Figur 5: Oppsett for å bestemme egenskapene til brenselcellen.

*Maksimal effekt og Gibbs-effektivitet for brenselcellen*

*Målinger:* Sett motstanden på uendelig. Åpne utgangene for hydrogen og oksygen fra brenselcella slik at det går litt gass på begge sider. Notér spenning og strøm i Tabell 4 bakerst i heftet. Senk motstanden slik at det går større strøm og noter sammenhørende verdier for spenning og strøm i Tabell 4.

Noen ting å tenke på når dere gjør dette: Ikke bruk mye tid på hver måling – da bruker dere for mye hydrogen og må etterfylle lageret før neste øvelse. På den annen side kan det hende dere bør åpne for ganske stor gass-fluks for de minste motstandene (største strømmene) – ellers er det kanskje ikke nok gass for elektrodereaksjonen...

Hvis strømmen blir for stor for måleinstrumentet – øk området.

Når dere er ferdige, begrenns eller stand gass-fluksen ut fra brenselcellen mens dere forbereder siste øvelse.

*Beregninger:* Beregne effekten cellen gir og før inn i kolonnen i Tabell 4. Lag plott av spenning og effekt mot strøm, og finn maksimal effekt. Før inn etter Tabell 4.

Cellespenningen faller ved økende strøm på grunn av motstanden i elektrolytten og begrensningene i elektrodekinetikken. Dette kalles *IR*-tapet. Vi kan beregne summen av disse motstandene *R* som vinkelkoeffisienten i plottet av spenning mot strøm. Finn et estimat av denne motstanden og rapporter etter Tabell 4.

Gibbs-effektiviteten (den elektriske effektiviteten) for en celle er gitt ved forholdet mellom den elektriske energien cellen leverer delt på entalpien til brenselet vi forbruker. Den elektriske energien er strøm ganger spenning ganger tid. Strøm ganger tid er ladning, og for et mol er ladningen lik Faradays konstant ganger antall elektroner per mol gass:

$$\eta_{Gibbs} = nFU/\Delta H. \quad (8)$$

For H<sub>2</sub>, blir *n* = 2. Regn ut Gibbs-effektiviteten for hvert punkt i Tabell 4.

*Faraday-effektiviteten til brenselcellen*

Vi kan på samme måte som for elektrolysecellen beregne Faraday-effektiviteten til brenselcellen:

$$\eta_{Faraday} = \frac{V_{H_2}(\text{beregnet})}{V_{H_2}(\text{forbrukt})} \quad (9)$$

*Målinger:* Sett dekademotstanden på uendelig. Sørg for at det er minst 20 cm<sup>3</sup> hydrogen i lageret. Koble deretter fra strømmen til elektrolysøren slik at den ikke fyller på med mer hydrogen.

Åpne for hydrogen og oksygen gjennom brenselcellen.

Sett dekademotstanden slik at cellespenningen når forsøket startes er omtrent 0,75 V (750 mV) eller høyere.

La brenselcellen produsere elektrisitet en liten stund før dere begynner å ta målinger. Notér forbrukt volum av hydrogen, tiden, spenningen og strømmen for hver 2 cm<sup>3</sup> i Tabell 5. Avslutt målingene når dere har forbrukt 10 cm<sup>3</sup> hydrogen.

*Beregninger:* Beregne effekten for hvert målepunkt. Beregne middelværdier for spenningen, strømmen og effekten.

Beregn Faraday-effektiviteten for hele forsøket ved hjelp av gjennomsnittsstrømmen og tiden for hele forsøket, ut fra likningene (7) og (9). Faraday-effektiviteten kan langt på vei sies å tilsvare brenselutnyttelsesgraden  $u_f$  som er nevnt i pensum.

#### *Total effektivitet*

Ved å multiplisere den elektriske effektiviteten - Gibbs-effektiviteten - med brenselutnyttelsesgraden - Faraday-effektiviteten - får vi den totale effektiviteten til cella:

$$\eta_{Gibbs} = \frac{P_e}{P_{in}} = \eta_{Gibbs} \eta_{Faraday} \quad (10)$$

Her er  $P_e$  den elektriske effekten cellen leverer og  $P_{in}$  er effekten på brenselet som sendes inn i cellen. Beregn den totale effektiviteten ved å bruke Faraday-effektiviteten du har beregnet kombinert med Gibbs-effektiviteten fra den strømmen i Tabell 4 som tilsvarer nærmest den som ble brukt til å beregne Faraday-effektiviteten. Før svaret inn etter Tabell 5.

Foreslå hva som kan være hovedårsak til tapene, og hvordan cellen kunne gjøres mer effektiv.

## Rapport til Øvelse 5

Denne delen av rapporten skal fylles ut, fremvises og godkjennes før dere går for dagen.

Navn: \_\_\_\_\_

### Del 1: Solcellen

Tabell 1: Solcellens strøm-spenning-karakteristikk.

$R [\Omega]$	$U [V]$	$I [A]$	$P_{ut} [W] = U \cdot I$
$\infty$			
330			
100			
33			
10			
3,3			
1			
0,33			
0,1			
0			

(Plott grafer av strømmen og effekten som funksjon av spenningen i hvert sitt diagram (gjærne på en PC) og angi maksimal effekt punktet (MEP). Dette kan finnes fra begge grafene, enten som toppunktet på grafen for effekten eller som det største rektanglet som passer innenfor kurven for strøm (Husk  $P = U \cdot I$ .)

Ved hvilken last, spenning og strøm leverer solcellen høyest effekt?

Svar: \_\_\_\_\_  $\Omega$       \_\_\_\_\_ V      \_\_\_\_\_ A

Hva er effektiviteten til solcellen ved denne lasten? Svar: \_\_\_\_\_ ( \_\_\_\_\_ %)

*Del 2: Elektrolysecellen*

Tabell 2: Bestemmelse av karakteristikken til elektrolysecellen.

$R$ [ $\Omega$ ]	$U$ [V]	$I$ [A]
0		
0,1		
0,33		
1		
3,3		
10		
33		
100		
330		
$\infty$		

Legg ved grafen av karakteristikken til elektrolysecellen. Forklar formen på grafen.

Hva er dekomponeringspotensialet til vann i elektrolysecellen? Svar: \_\_\_\_\_ V

Tabell 3: Bestemmelse av Faraday-effektiviteten til elektrolysecella.

$V_{H_2}$ [cm <sup>3</sup> ]	$t$ [s]	$U$ [V]	$I$ [A]	$P_e$ [W] = $U \cdot I$
2				
4				
6				
8				
10				
12				
Middelverdi				

Beregn den gjennomsnittlige strømmen gjennom cella under hele forsøket og bruk denne til å finne Faraday-effektiviteten til elektrolysecella med likning (7) og (4):

Hva er Faraday-effektiviteten til elektrolysecella? Svar: \_\_\_\_\_ ( \_\_\_\_\_ %)

Varierte den elektriske effekten ( $P_e$ ) som cella brukte til å produsere hydrogen under forsøket? Hvordan påvirket denne eventuelle variasjonen tiden det tok å produsere gassen?



Del 3: Brenselcellen

Tabell 4: Bestemmelse av maksimal effekt og Gibbs effektivitet for brenselcella.

$R [\Omega]$	$U [V]$	$I [A]$	$P_e[W] = U \cdot I$	$\eta_{\text{Gibbs}} = \frac{nFU}{\Delta H}$
$\infty$				
330				
100				
33				
10				
3,3				
1				
0,33				
0,1				

Plott grafer av spenningen og effekten som funksjon av strømmen. Forklar grafene.

Ved hvilken strøm leverer brenselcellen størst effekt? Svar: \_\_\_\_\_ A

Hva er den indre motstanden i cellen (IR-tapet)?: \_\_\_\_\_ ohm

Tabell 5: Bestemmelse av Faraday-effektiviteten til brenselcellen.

$V_{H_2}$ [cm <sup>3</sup> ] Forbrukt volum	$t$ [s]	$U$ [V]	$I$ [A]	$P_e$ [W] = $U \cdot I$
0				
2				
4				
6				
8				
10				
Middelverdi				

Plott det forbrukte volumet av hydrogen mot tiden og kommenter grafen.

Hva er Faraday-effektiviteten til brenselcellen? Svar: \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_\_%)

Hva er cellas totale effektivitet,  $\eta_{tot} = P_e/P_{in}$ ? Svar: \_\_\_\_\_ (\_\_\_\_\_%)

Hva påvirker cellens totale effektivitet mest av Faraday-effektiviteten eller Gibbs effektiviteten?:

Hva kan være hovedårsak(er)?:

Hvordan kan vi øke effektiviteten i brenselcellen?