Protokoll

über Versuch Nr. 3

Entropie-Elastizität

1. Allgemeiner Teil

Unter Entropie-Elastizität versteht man das Verhalten eines Gummibandes, sich wieder zusammenzuziehen, nachdem es gedehnt wurde. Im Gegensatz zur Energie-Elastizität, die zum Beispiel bei einem Stahldraht auftritt und die auf einer Änderung von Bindungsabständen und Valenzwinkeln beruht, ist die treibende Kraft für die Rückstellung des Gummibandes eine Erhöhung der Entropie der Kautschukmoleküle. Die vereinfacht als Ketten darzustellenden Moleküle können aufgrund der freien Drehbarkeit um die C-C-Bindungsachsen eine Vielzahl von Zuständen annehmen. Der im ungedehnten Zustand wahrscheinlichste Fall ist der eines statistischen Knäuels. Wird das Gummiband nun durch eine äußere Kraft gedehnt, werden die Moleküle zur parallelen Ausrichtung gezwungen, was eine Erniedrigung der Entropie zur Folge hat. Bei der parallelen Ausrichtung der kettenförmigen Moleküle kann die Entropie so klein werden, dass es zur Bildung kristalliner Bereiche kommt, das Gummiband wird spröde. Generell sind die Moleküle im ungedehnten Zustand ineinander verschlungen, sodass auch nach der Dehnung in etwa der gleiche Zustand wieder erreicht wird. Hält man die Belastung auf das Gummiband jedoch lange genug aufrecht, so kommt es zum Entlanggleiten der Moleküle und die Dehnung des Gummis wird irreversibel. Diesen Vorgang nennt man Relaxation.
Wird ein Gummi im gedehnten Zustand erwärmt, so wächst durch Zunahme der kinetischen Energie des Systems die Kettensegment-Beweglichkeit (Mikro-Brownsche-Bewegung). Das bedeutet einen höheren Entropie-Verlust beim Übergang in den gestreckten (geordneten) Zustand und eine größere Tendenz zur Rückkehr zum statistischen Knäuel. Dadurch vergrößert sich die Rückstellkraft. Im Gegensatz hierzu nimmt die Rückstellkraft des Stahldrahtes bei Erwärmung ab, da die Zunahme der kinetischen Energie eine Lockerung der Atombindungen bewirkt und dadurch einen Teil der Federkraft verliert.
Im Versuch bestimmt man die Rückstellkraft in Abhängigkeit von der Temperatur einmal mit einem Gummiband und einmal mit einem Stahldraht.
Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt für die Abhängigkeit der Kraft K von der Temperatur T:

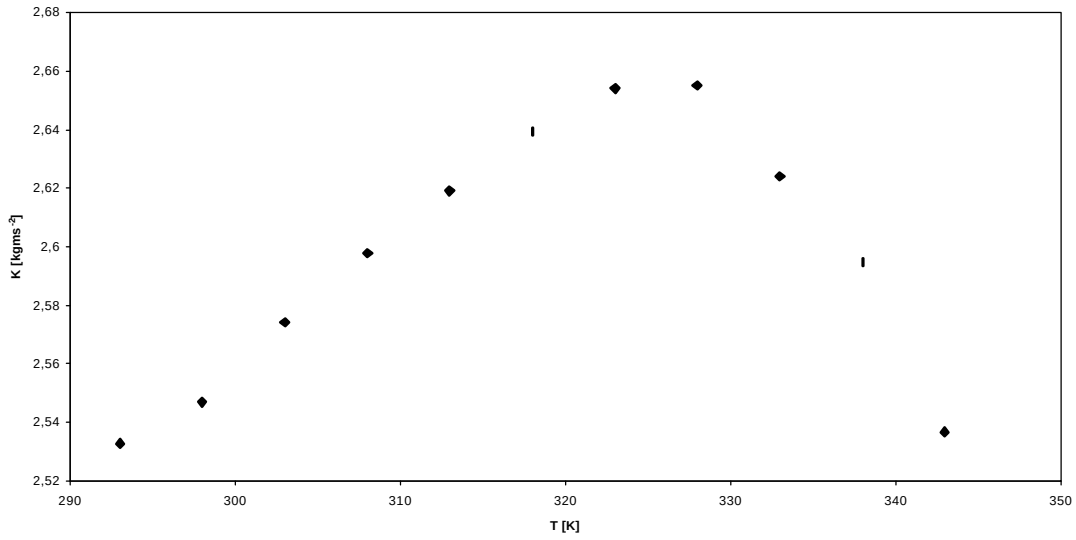
$$K = -T \frac{\Delta S}{\Delta l}$$

2. Experimenteller Teil

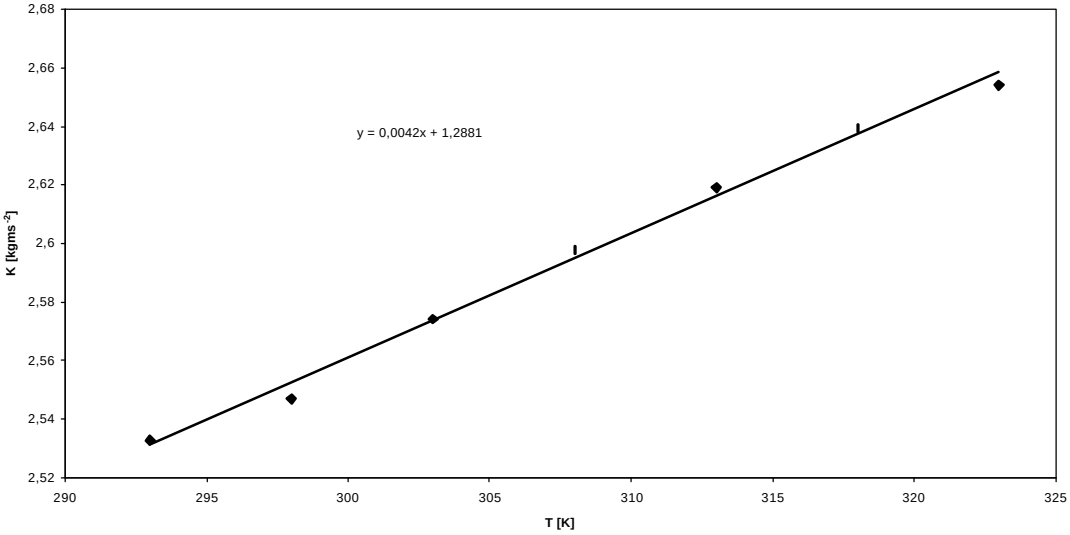
In einem senkrecht montierten Liebigkühler, der an einen Thermostaten angeschlossen ist, wird an Stahlstangen ein handelsübliches Gummiband (hier: rot) aufgehängt. An das Gummiband wird über eine weitere Stahlstange ein Gewicht von 500 g gehängt, welches seinerseits eine Waage mit etwa 200 g belastet. Der Liebigkühler wird mit einem Thermometer versehen. Das Gesamtgewicht von Stahlstange, Halterung und Gewicht beträgt

509,32 g. Subtrahiert man von diesem Wert den von der Waage angezeigten, erhält man das Gewicht, das tatsächlich am Gummiband zieht.
Beginnend mit 20°C erhöht man nun die Temperatur der Versuchsanordnung in 5°C-Schritten bis auf 70°C. Die geschieht möglichst langsam (über einen Zeitraum von ca. 2,5 h), um Reversibilität zu gewährleisten. Es wird jeweils der von der Waage angezeigt Wert notiert und daraus das Gewicht bestimmt, das am Gummiband zieht (s.o.).
Um die Gültigkeit obiger Gleichung zu überprüfen, bestimmt man für die oben angegebenen Temperaturen jeweils die vom Gummiband aufgenommene Kraft und trägt sie in einem Diagramm gegen die absolute Temperatur an. Aus der Steigung erhält man $\Delta S/\Delta l$. Die Rückstellkraft K des Gummibandes erhält man durch Multiplikation der bestimmten Masse mit der Erdbeschleunigung $g = 9.81\ ms^{-2}$.

Temperatur [K]	*m [kg]*	*m_0 [kg]*	*K [$kgms^{-2}$]*
293	0.25114	0.25818	2.5327458
298	0.24970	0.25962	2.5468722
303	0.24692	0.2624	2.574144
308	0.24451	0.26481	2.5977861
313	0.25234	0.26698	2.6190738
318	0.24027	0.26905	2.6393805
323	0.238.77	0.27055	2.6540955
328	0.23867	0.27065	2.6550765
333	0.24184	0.26748	2.6239788
338	0.24482	0.2645	2.594745
343	0.25075	0.25857	2.5365717



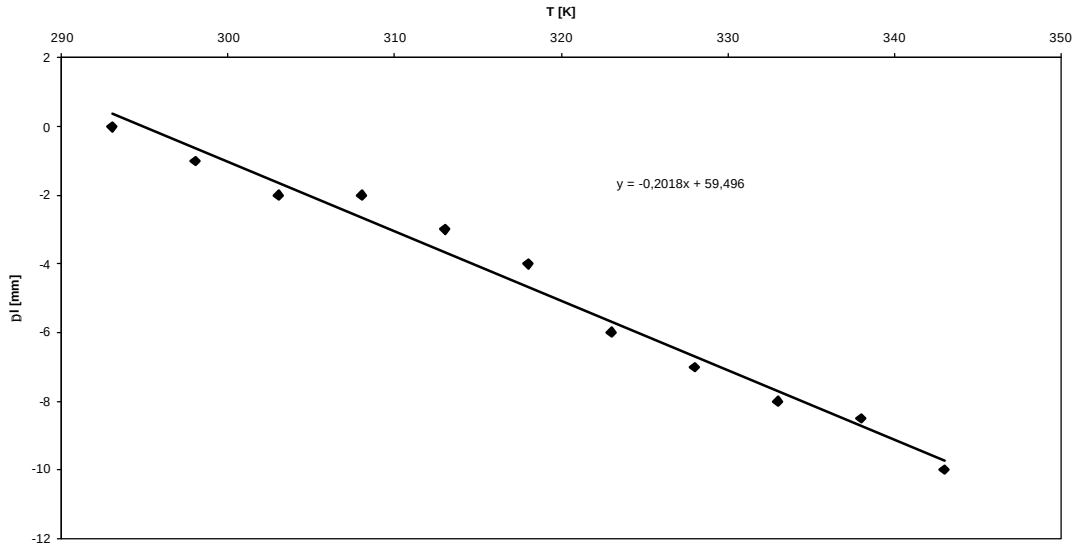
Wie ersichtlich ist, ergibt sich nur zu Anfang eine Gerade. Die letzten vier Werte zeigen erhebliche Abweichungen vom idealen Verhalten. Möglicherweise kam es gegen Ende des Versuchs zur Relaxation des Gummibandes.
Um die Geradensteigung ermitteln zu können, wurden im folgenden Diagramm die abweichenden Werte weggelassen:



Aus der Geradensteigung erhält man $DS/Dl = -4.2 \cdot 10^{-3}\ kg\ m\ s^{-2}\ K^{-1}$

In einem zweiten Versuch verwendet man ein Gewicht von 200 g und misst die Längenänderung des Gummibandes für die oben angegebenen Temperaturen. Die Auslenkung des Gewichts wird auf Millimeterpapier registriert (siehe Anhang).

Temperatur [K]	*Dl [mm]*
293	0
298	-1
303	-2
308	-2
313	-3
318	-4
323	-6
328	-7
333	-8
338	-8,5
343	-10



Aus der Geradensteigung erhält man $DS/K = 0.2018\ J\ K^{-1}\ N^{-1}$

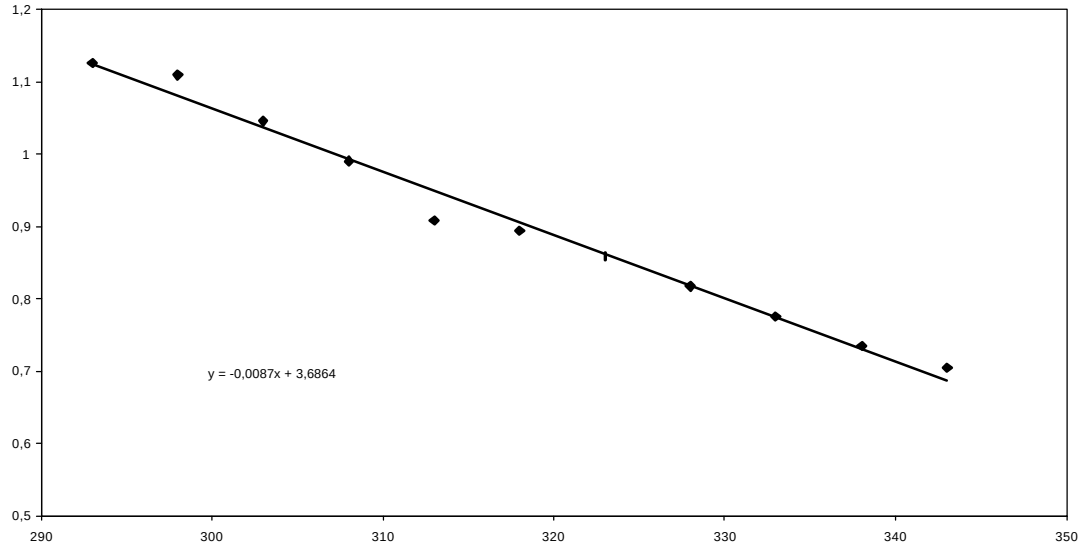
Das Gesamtgewicht am Gummiband beträgt 208.91 g, daraus ergibt sich K = g · m = 2.05 N

Daraus folgt $DS = 0.41369\ J\ K^{-1}$

Das heißt, die Entropie nimmt wie erwartet beim Zusammenziehen des Gummibandes zu.

Im dritten versuch misst man mit dem gleichen Aufbau wie im ersten Versuch die Abhängigkeit der Zugkraft von der Temperatur für einen Stahldraht.

Temperatur [K]	*m [kg]*	*m_0 [kg]*	*K [$kgms^{-2}$]*
293	0,39448	0,11484	1,1265804
298	0,39628	0,11304	1,1089224
303	0,40272	0,1066	1,045746
308	0,40832	0,101	0,99081
313	0,41666	0,09266	0,9089946
318	0,41812	0,0912	0,894672
323	0,42174	0,08758	0,8591598
328	0,42592	0,0834	0,818154
333	0,43024	0,07908	0,7757748
338	0,43437	0,07495	0,7352595
343	0,43747	0,07185	0,7048485



Aus der Geradensteigung erhält man $DS/Dl = 8.7 \cdot 10^{-3}\ kg\ m\ s^{-2}\ K^{-1}$

Das heißt, die Spannung im Draht nimmt mit zunehmender Temperatur ab.

3. Literatur

[1] Praktikumsanleitung
[2] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe **1988**