

F63 Gitterenergie von festem Argon

1. Einleitung

Die Sublimationsenthalpie von festem Argon kann aus der Dampfdruckkurve bestimmt werden. Dazu verwendet man die Clausius-Clapeyron-Gleichung. Wenn außerdem noch die Enthalpie des Argons in der Gasphase bekannt ist, kann man daraus die Enthalpie des Festkörpers berechnen.

Die Energie des Festkörpers setzt sich zusammen aus Schwingungs- und Gitterenergie. Da sich die Schwingungsenergie theoretisch berechnen lässt, kann man so die Gitterenergie von festem Argon bestimmen.

2. Aufgaben

- 1) Die Dampfdruckkurve von festem Argon soll in einem Bereich von 63 bis 77 K bestimmt werden. Daraus lässt sich die Sublimationsenthalpie bei 70 K berechnen.
- 2) Weiterhin soll die Gitterenergie des Festkörpers bei 70 K aus der Sublimationsenthalpie und der Schwingungsenergie des festen Argon berechnet und mit theoretischen Werten verglichen werden.
- 3) Unter Verwendung des Lennard-Jones-Potentials und der gegebenen Parameter soll ein theoretischer Wert der Gitterenergie abgeschätzt und mit den oben erhaltenen Werten diskutiert werden.

3. Grundlagen

a) Bestimmung der Sublimationsenthalpie

Bei diesem Versuch liegt ein Phasenübergang „fest-gasförmig“ des Argons vor. Dieser Übergang kann mit der Clausius-Clapeyron-Gleichung beschrieben werden, die sich aus der Clapeyron-Gleichung ergibt, welche Phasenübergänge allgemein beschreibt.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{trans} S_m}{\Delta_{trans} V_m} \quad \text{Clapeyron-Gleichung} \quad (1)$$

Mit folgenden Näherungen erhält man die Clausius-Clapeyron-Gleichung:

- Das molare Volumen des Festkörpers ist vernachlässigbar im Vergleich zum Volumen des Gases. ($\Delta_{\text{trans}} V_m \cong V_{m,g}$)
- Das Gas verhält sich ideal. $V_{m,g}$ kann also durch RT / p ersetzt werden.
- Die molare Sublimationsenthalpie ist in diesem Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur.

(Für Ar bei 70 K gilt $V_{s,m} \approx 10^{-3} V_{g,m}$ und Abweichungen vom idealen Gasgesetz sind weniger als 1 %, damit sind obige Annahmen recht gut erfüllt.)

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung lautet:

$$\frac{dp}{p} = d \ln p = \frac{\Delta_{\text{trans}} H_m}{R} d(1/T) \quad (2a)$$

oder

Clausius-Clapeyron-Gleichung

$$\frac{d(\log p)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{\text{trans}} H_m}{2.303 \cdot R} \quad (2b)$$

Über die Messung von Druck und Temperatur läßt sich somit die Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{trans}} H_m$ des Argons berechnen.

b) Berechnung der Energie des festen Argons

Aus der Sublimationsenthalpie lässt sich die Sublimationsenergie berechnen, wenn man von der Sublimationsenthalpie die Druck-Volumen-Arbeit abzieht.

$$\Delta_{\text{sub}} U_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{sub}} (pV_m) \quad (3)$$

Wenn man nach dem idealen Gasgesetz pV_m durch RT ersetzt, erhält man:

$$\Delta_{\text{sub}} U_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - RT \quad (4)$$

Die Sublimationsenergie gibt den Unterschied zwischen der Energie des Argons in der Gasphase und im festen Zustand an.

$$\Delta_{\text{sub}}U_{\text{m}} = U_{\text{g,m}} - U_{\text{s,m}} \quad (5)$$

Wenn man die Energie des Argons in der Gasphase kennt, kann man leicht die Energie des festen Zustandes bestimmen.

Da wir annehmen, dass sich gasförmiges Argon ideal verhält, hat es bei 0 K eine Energie von $U_{\text{g,m}} = 0$. Bei der Temperatur T entspricht $U_{\text{g,m}}$ gerade der translatorischen, kinetischen Energie.

$$U_{\text{g,m}} = 3/2 RT \quad (6)$$

Die Energie des Festkörpers $U_{\text{s,m}}$ kann also nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$U_{\text{s,m}} = U_{\text{g,m}} - \Delta_{\text{sub}}U_{\text{m}} = 3/2 RT - \Delta_{\text{sub}}U_{\text{m}} = 5/2 RT - \Delta_{\text{sub}}H_{\text{m}} \quad (7)$$

Sie besteht aus zwei Teilen, zum einen aus der Gitterenergie, die eine potentielle Energie ist und zum anderen aus der Schwingungsenergie (Vibrationsenergie), die eine kinetische Energie ist.

$$U_{\text{s,m}} = U_{\text{s,m}} (\text{Gitter}) + U_{\text{s,m}} (\text{vib}) \quad (8)$$

Die Schwingungsenergie ist für festes Argon bei einer Temperatur von 70 K relativ klein. Sie kann nach der **Debye-Theorie der Gitterschwingungen** berechnet werden:

$$U_{\text{s,m}} (\text{vib}) = \left(\frac{9}{8}\right) R\Theta + 3 RT D \left(\frac{\Theta}{T}\right) \quad \text{Debye-Theorie der Gitterschwingung} \quad (9)$$

Θ ist die Debye-Temperatur. Sie ist charakteristisch für jedes Element und beträgt für Argon 85 K.

D ist die Debye-Funktion. Der erste Term in Gleichung (9) gibt die Nullpunktsschwingungsenergie an. Die Debye-Funktion kann aus Tabellen entnommen werden und beträgt für Argon bei 70 K:

$$D\left(\frac{\Theta}{T}\right) = 0,617$$

Wenn die Sublimationsenthalpie des Argons bekannt ist, kann man aus den Gleichungen 7, 8 und 9 die Gitterenergie des festen Argons berechnen.

d) Theoretische Berechnung der Gitterenergie

Wenn bestimmte Daten bezüglich der Wechselwirkungsenergie der Atome in einem Kristall bekannt sind, kann die Gitterenergie auch theoretisch berechnet werden.

Zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen in einem Kristall eignet sich das Lennard-Jones- (12, 6) Potential.

Es ist ein interatomares Potential mit zwei Parametern (σ und ε) und hängt nur vom Abstand der wechselwirkenden Atome ab.

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad \text{Lennard – Jones-Potential} \quad (10)$$

Der r^{-12} -Term ist eine empirische Funktion, die die Abstoßung (repulsive WW) der Atome bei kurzen Abständen beschreibt. Der r^{-6} -Term kann theoretisch mit Störungsrechnung bestimmt werden und beschreibt die Anziehung (attraktive WW) durch induzierte Dipol-Dipol-WW (London-WW).

ε und σ sind empirische Parameter, die aus der Analyse von Gasdaten (2. Virialkoeffizient, Viskosität) gewonnen werden können.

Für Argon erhält man folgende Werte:

$$\varepsilon / k_B = 119 \text{ K} \quad \sigma = 0,341 \text{ nm}$$

Wenn man alle möglichen Paarpotentiale $U_{ij}(r_{ij})$ aufsummiert, erhält man die potentielle Energie des Festkörpers (Gitterenergie). Bei der Summierung muss man berücksichtigen, welcher Gittertyp vorliegt, von wie vielen Nachbaratomen ein einzelnes Atom also umgeben ist.

Für ein kubisch-flächenzentriertes Gitter erhält man:

$$U_{s,m}(\text{Gitter}) = 2 N_A \varepsilon \left[12,132 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^{12} - 14,454 \left(\frac{\sigma}{a} \right)^6 \right] \quad (11)$$

Dabei ist N_A die Avogadrozahl und a der Abstand zweier direkt benachbarter Gitteratome.

4. Interatomare und intermolekulare Wechselwirkungspotentiale

a) Elektrostatische Potentiale

- Coulomb-Potential:
$$U(r) = -\frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$
- Dipol-Dipol-WW-Potential:
$$U(r) = -\frac{2}{3k_B T} \frac{1}{r^6} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\varepsilon_0} \right)^2$$
- Ladung-Dipol-WW-Potential:
$$U(r) = -\frac{z^2 e^2 \left| \vec{p} \right| \cos \Theta}{r^2}$$
- Ion-induzierter Dipol-WW:
$$U(r) = -\frac{z_A^2 e^2 \alpha_B}{8\pi\varepsilon_0 r^4}$$
- Dipol-induzierter Dipol-WW:
$$U(r) = -\frac{\mu_{ind,1}^2 \alpha_2}{4\pi\varepsilon_0 r^6}$$

Dabei ist z_i die Ladungszahl des Anions bzw. Kations, e die Elementarladung, ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und r der Abstand der Ionen oder Moleküle. α ist die Polarisierbarkeit und p das Dipolmoment. Θ ist der Winkel zwischen Ladung und Dipol.

b) Langreichweitige intermolekulare Modell-Potentiale

- Potential des Idealen Gases: $U(r) = 0$
- Hartkugelpotential: $U(r) = 0$ für $r > \sigma$

$$U(r) = \infty \text{ für } r < \sigma$$

- Kastenpotential:

$$U(r) = 0 \text{ für } r > R$$

$$U(r) = -\varepsilon \text{ für } \sigma < r < R$$

$$U(r) = \infty \text{ für } r < \sigma$$

- Sutherland-Potential:

$$U(r) \propto -\frac{1}{r^6} \text{ für } r > \sigma$$

$$U(r) = \infty \text{ für } r < \sigma$$

- Morse-Potential:

$$U(r) = D_0 [1 - \exp\{-\beta(r - r_0)\}]^2$$

r ist der Abstand der Moleküle zueinander und σ der Moleküldurchmesser.

Beim Morse-Potential ist D_0 die Dissoziationsenthalpie, r_0 der Gleichgewichtsabstand der Atome.

5. Beschreibung der Apparatur

a) Aufbau

Die Niedertemperaturzelle (Abb.1) besteht aus einem Kupferblock, der eine kleine Kammer (A) für festes Argon und eine größere Kammer (B) enthält, in die später Stickstoff zur Temperaturmessung eingefüllt wird. Die Zuleitungsrohre für Argon und Stickstoff werden durch den Deckel einer Haube geführt. An der Haube befinden sich je ein Zuleitungsschlauch für Argon und Stickstoff sowie ein Anschluss für die Vakuumpumpe. Außerdem befindet sich an der Oberseite eine verschließbare Öffnung (Gummistopfen), durch die flüssiger Stickstoff zugegeben werden kann. Die Vakuum- und Gasverbindungen der Apparatur sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Die Haube kann auf ein Dewar-Gefäß gesetzt werden, in dem sich flüssiger Stickstoff befindet. Das Dewar-Gefäß kann luftdicht abgeschlossen werden.

b) Druck- und Temperaturmessung

Zur Aufnahme der Dampfdruckkurve müssen jeweils Dampfdruck und Temperatur des Argons bestimmt werden, der Dampfdruck wird direkt über ein eigenes Manometer gemessen.

Die Temperatur wird mit Hilfe eines Gasthermometers (N_2 -Dampfdruck) gemessen, man benötigt ein zweites Manometer. Stickstoff hat einen Siedepunkt von 77 K und einen

Schmelzpunkt von 63 K. Temperaturen unter 77 K erhält man, indem man den Druck über dem flüssigen Stickstoff durch Abpumpen reduziert.

6. Versuchsdurchführung

- a) Zu Beginn werden die Kammern A und B (Abb. 2) des Kupferblocks evakuiert. Dazu schließt man die Hähne C, A2 und B2 und öffnet die Hähne A1 und B1. Nachdem die Kammer evakuiert wurde, schließt man die Hähne A1 und B1, um zu prüfen, ob sich ein Leck in einer der Kammern befindet. Wenn der Druck innerhalb von 10 bis 15 Minuten nicht ansteigt, ist die Kammer dicht.
- b) Kammer A wird durch Öffnen des Hahns A2 mit Argon gefüllt. Wenn der Argondruck 1 atm beträgt, wird der Hahn geschlossen.
- c) Das Dewar-Gefäß wird mit flüssigem N_2 gefüllt und **langsam** hochgefahren, bis der Kupferblock fast vollständig in den flüssigen Stickstoff eintaucht. Dabei fällt der Argondruck erheblich.
- d) Der Hahn B2 wird geöffnet und die Kammer B **langsam** mit Stickstoff gefüllt. Wenn der Stickstoffdruck bei 1 atm konstant ist, wird der Hahn wieder geschlossen.
- e) Das Dewar-Gefäß wird weiter nach oben gefahren und die Haube dicht verschlossen. (Die Füllöffnung bleibt noch offen!) Die Kupferzelle muss fast ganz in den flüssigen Stickstoff eintauchen, **die Gaszuleitungen jedoch nicht**. (Man kann jetzt noch flüssigen Stickstoff durch die Füllöffnung nachgießen.) Während der Messung sollte die Zelle immer von flüssigem Stickstoff umgeben sein.
- f) Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu prüfen, liest man den Argondruck und die Temperatur alle 5 Minuten ab, bis zwischen drei aufeinanderfolgenden Werten keine Unterschiede mehr bestehen.
- g) Die Füllöffnung wird mit einem Gummistopfen verschlossen, und man beginnt, bei geöffnetem Hahn C zu pumpen.
Die Dampfdruckkurve kann während dem Abkühlen aufgenommen werden, indem man das Abpumpen periodisch unterbricht und jeweils p und T bestimmt, oder man kühlt zuerst

auf 63 K ab und misst p und T während des langsamen Aufwärmvorgangs. (Der vorhandene Heizwiderstand wird nicht benötigt.)

Die Dampfdruckkurve sollte mindestens zweimal gemessen werden.

7. Temperaturmessung

Die Temperatur der Zelle wird aus dem Dampfdruck des Stickstoffs bestimmt. Dazu verwendet man die Gleichung von Henning und Otto.

$$\log p = 7,781845 - \frac{341,619}{T} - 0,0062649 T \quad (12)$$

Der Druck wird dabei in **Einheiten von Torr**, die Temperatur in Kelvin gemessen.

Man sollte p mit Gleichung (12) in Intervallen von 1 K berechnen und p gegen T in einem Diagramm auftragen. Man kann sich auch eine genaue p / T -Tabelle erstellen.

8. Sicherheitsmaßnahmen

Während des Versuchs unbedingt eine Schutzbrille tragen. Beim Arbeiten mit flüssigem Stickstoff sollte man Handschuhe anziehen.

9. Auswertung

- Erstellen Sie aus den gemessenen p - und T -Werten ein Diagramm entsprechend Gl. (2). Bestimmen Sie aus der Steigung die Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{sub}}H$ und geben Sie die Fehlergrenzen für die Messung an.
- Berechnen Sie $U_{s,m}(\text{vib})$ nach der Debye-Theorie der Gitterschwingungen bei einer Temperatur von 70 K.
- Berechnen Sie die Gitterenergie $U_{s,m}(\text{Gitter})$ des Argons bei 70 K und geben Sie die Fehlergrenzen an.
- Berechnen Sie einen theoretischen Wert für die Gitterenergie des Argons. Verwenden Sie dazu das Lennard-Jones-Potential (Gl. 11) und einen Gitterparameter $a = 0,543 \text{ nm}$.
- Vergleichen Sie den experimentellen und den theoretischen Wert der Gitterenergie des festen Argons.

10. Was man wissen sollte

- Gleichverteilungssatz ($E_{g,\text{trans}} = 3/2 RT$)
- Grundzüge der Einstein- und Debye-Theorie der Gitterschwingungen, spezifische Wärme von Festkörpern (Regel von Dulong und Petit)

- Interatomare Wechselwirkungspotentiale
- Bestimmungsmöglichkeiten der Parameter σ und ϵ des Lennard-Jones-Potentials

11. Literatur

- P. W. Atkins; Physikalische Chemie
- Berry, Rice, Ross; Physical Chemistry
- C. Kittel; Introduction to Solid State Physics
- Hirschfelder, Curtis, Bird; Molecular Theory of Gases and Liquids

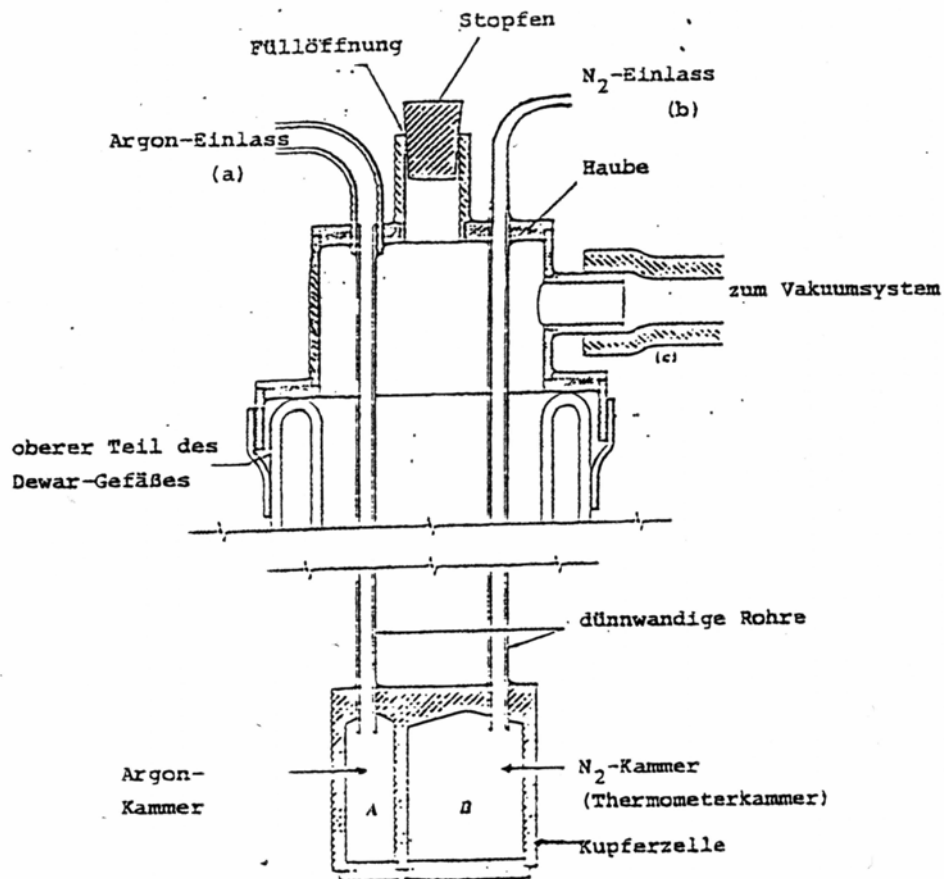


Abb.1: Niedertemperatur-Dampfdruck-Apparatur (ohne Manometer)

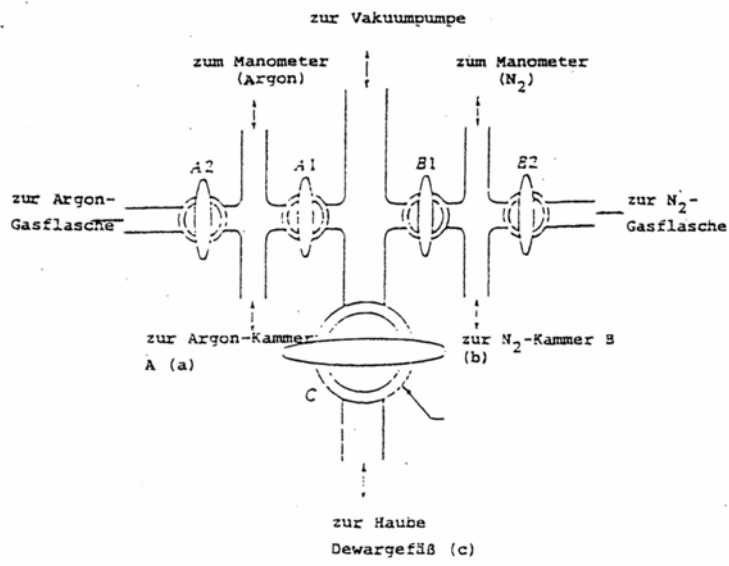


Abb.2: Vakuum- und Gasverbindungen der Meßapparatur