
V1: Bestimmung der Loschmidt-Zahl

Durchführende: Alea Tokita, Julia Stachowiak
Assistentin: Annemarie Kehl
Versuchsdatum: 23.11.2015
Datum der Abgabe: 30.12.2015
Datum 2. Abgabe: 10.12.2015

Werte:

Aluminium-Kristall

$$N_A = (7,19 \cdot 10^{23} \pm 2 \cdot 10^{21}) \text{ mol}^{-1}$$

Lithiumfluoridkristall

$$N_A = (6,36 \cdot 10^{23} \pm 8 \cdot 10^{21}) \text{ mol}^{-1}$$

Calciumfluoridkristall

$$N_A = (5,985 \cdot 10^{23} \pm 6 \cdot 10^{20}) \text{ mol}^{-1}$$

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen	3
1.1	Stoffmenge	3
1.2	Elementarzelle	3
1.3	Bestimmung der Loschmidt-Zahl	5
1.4	Bestimmung von a des Kalziumfluoridkristalls	6
2	Experimentelles	7
2.1	Versuchsaufbau	7
2.2	Hilfsmittel	7
2.3	Durchführung	7
3	Auswertung	8
4	Fehlerrechnung	9
4.1	Aluminiumkristall	10
4.2	Lithiumfluoridkristall	10
4.3	Calciumfluoridkristall	11
5	Fehlerdiskussion	11
5.1	Vergleich mit dem Literaturwert	11
5.2	Diskussion systematischer Fehler	12
6	Literaturverzeichnis	14

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Stoffmenge

Im Umgang mit chemischen Reaktionen müssen Stoffmengen betrachtet werden. Da jedoch die Teilchen, mit denen sich auseinandergesetzt wird, so klein sind, ist es höchst unpraktisch mit der jeweiligen Teilchenanzahl zu rechnen. Daher wurde die Einheit Mol eingeführt, um die Stoffmenge anzugeben. Diese Einheit ist so definiert, dass 1 mol einer beliebigen Substanz dieselbe Anzahl von Teilchen (Moleküle, Atome, Ionen) enthält, wie Atome in 12 g des Kohlenstoff-Isotops ^{12}C enthalten sind. Diese Zahl an Teilchen, die in einem Mol enthalten sind, wird durch die Loschmidt-Zahl N_A (oder auch Avogadro-Konstante oder Avogadro-Zahl) angegeben:

$$N_A = 6,02214129(27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Mit dieser Zahl lässt sich nun die Molmasse M einer Substanz angeben, welche die Masse eines Mols einer Substanz in der Einheit $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bezeichnet. Analog bezeichnet das Molvolumen V_m das Volumen, welches von einem Mol eines Stoffes eingenommen wird. Dieses Volumen ist temperatur- und druckabhängig.

1.2 Elementarzelle

In einem Kristall sind Teilchen (Atome, Ionen, Moleküle) in symmetrischer und geordneter Weise in einem sich periodisch wiederholenden, dreidimensionalen Muster angeordnet. Diese Symmetrie eines Kristalls kann mithilfe eines Kristallgitters beschrieben werden. Indem die Mittelpunkte der Teilchen gedanklich durch Gitterpunkte ersetzt werden, lässt sich aus einer Kristallstruktur ein Kristallgitter ableiten.

Ein Kristallgitter kann in lauter identische Elementarzellen zerlegt werden. Das Gitter ist also aus wiederholt in alle Raumrichtungen aneinandergereihte Elementarzellen aufgebaut. Dies lässt sich wieder auf die Kristallstruktur übertragen: Da der Kristall durch wiederholtes aneinanderlegen der Elementarzellen aufgebaut ist, muss die chemische Zusammensetzung einer Elementarzelle exakt der Zusammensetzung der Substanz entsprechen¹.

Je nach ihrer Symmetrie können Kristallgitter in Gittertypen eingeteilt werden, die sich in der Metrik ihrer Elementarzellen unterscheiden². Mithilfe von Röntgenstrahlung

¹Vgl. Charles E. Mortimer, Ulrich Müller: *Das Basiswissen der Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2003** S. 180

²Vgl. Mortimer

bekannter Wellenlänge kann die Struktur und Größe einer Elementarzelle, also ihre Gitterstruktur und Gitterkonstante a bestimmt werden. Hier eine Darstellung dieser Größe an den von uns vermessenen Kristallen; bei dem Calciumfluoridkristall wurde die Gitterkonstante a mithilfe des Abstandes r berechnet.

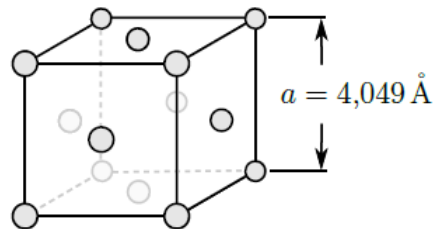


Abbildung 1: Kristallstruktur von Aluminium^a

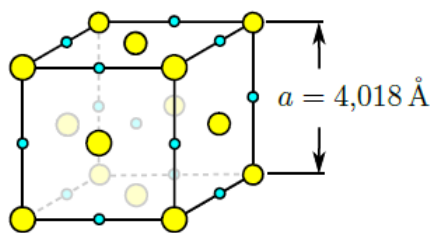


Abbildung 2: Kristallstruktur von Lithiumfluorid^b

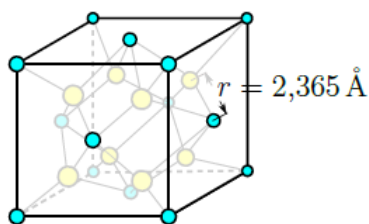


Abbildung 3: Kristallstruktur von Calciumfluorid^c

^{a,b,c} Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**, Seite 2.

In den Beispielen liegt bei den ersten beiden Kristallen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter und bei dem letzten Kristall ein kubisch-flächenzentriertes Gitter aus Ca^{2+} – Ionen und ein kubisch-primitives Gitter aus F^- – Ionen vor. Des weiteren gibt es etwa tetragonale, hexagonale, rhomboedrische sowie viele weitere Strukturen.

Eine primitive Elementarzelle enthält von jeder Atomart nur ein äquivalentes Atom. Die acht Atome in den Eckpunkten der Elementarzellen gehören nur zu einem achtel zu der Elementarzelle, da an jeder Ecke acht Elementarzellen aufeinander treffen.

In einer flächenzentrierten Elementarzelle befinden sich in den Ecken und in den Mitten aller sechs Flächen äquivalente Atome. Ein Atom auf einer Fläche gehört der Zelle zur Hälfte, eines auf der Kante zu einem viertel und eines im Zentrum der Zelle ganz.

Mithilfe dieser Informationen lässt sich berechnen, wie viele Formeleinheiten N_Z auf eine Elementarzelle kommen. Beispielsweise kommt auf eine primitive Elementarzelle eine Formeleinheit, da acht Teilchen gegeben sind, die der Elementarzelle zu je einem Achtel gehören.

Mithilfe folgender Überlegungen lässt sich die Masse m_Z einer Elementarzelle bestimmen:

$$m_Z = N_Z \cdot \frac{M}{N_A} \quad (1)$$

Das Volumen der Elementarzellen unserer zu untersuchender Kristalle lässt sich wie das Volumen eines Würfels folgendermaßen berechnen.

$$V_Z = a^3 \quad (2)$$

1.3 Bestimmung der Loschmidt-Zahl

Ziel des Versuchs ist es, die Loschmidt-Zahl N_A durch den Vergleich von makroskopischer Dichte p_{makro} mit mikroskopischer Dichte p_{mikro} von exakt geformten, zylindrischen Lithiumfluorid-, Calciumfluorid- und Aluminiumkristallen, zu bestimmen.

Die Makroskopische Dichte lässt sich durch Masse und Volumen der Probekörper wie folgt errechnen:

$$p_{\text{makro}} = \frac{m_{\text{Zyl}}}{V_{\text{Zyl}}} \quad (3)$$

Das Volumen des zylindrischen Probekörpers kann dabei durch genaue Bestimmung von Radius r und Länge l mithilfe folgender Formel bestimmt werden:

$$V_{\text{Zyl}} = \pi \cdot r^2 \cdot l \quad (4)$$

Für die mikroskopische Dichte ρ_{mikro} einer Elementarzelle gilt, dass sie identisch zu der Makroskopischen Dichte ist, da ein Kristall durch die periodische Wiederholung seiner Elementarzellen aufgebaut ist.

$$\rho_{\text{mikro}} = \frac{m_Z}{V_Z} \quad (5)$$

Masse und Volumen der Elementarzelle lassen sich mithilfe der oben aufgeführten Gleichungen 1 und 2 berechnen. Somit gilt unter Annahme, dass die makroskopische Dichte identisch zur mikroskopischen ist:

$$\frac{m_{\text{Zyl}}}{V_{\text{Zyl}}} = \frac{N_Z \cdot M}{N_A \cdot a^3} \quad (6)$$

Dies lässt sich nun nach N_A umformen und ergibt folgende Formel zur Berechnung der Loschmidt-Zahl:

$$N_A = \frac{N_Z \cdot M \cdot V_{\text{Zyl}}}{a^3 \cdot m_{\text{Zyl}}} \quad (7)$$

1.4 Bestimmung von a des Calciumfluoridkristalls

Um die Loschmidt-Zahl zu bestimmen, wird der Wert a , die Kantenlänge einer Elementarzelle, benötigt. Dieser ist für die meisten Kristalle schon gegeben, lediglich für den Calciumchlorid-Kristall muss sie noch ermittelt werden. Abbildung 3 zeigt die Kristallstruktur von Calciumfluorid. Es ist ein größeres kubisch-flächenzentriertes Gitter von Ca^{2+} -Ionen sowie ein darin liegendes, kleineres kubisch-primitives Gitter von F^- -Ionen erkennbar. Als Information ist uns der Abstand r von den Ionen gegeben. Bei genauerer Betrachtung des Kristalls ist zu erkennen, dass ein Fluorid-Ion tetraedrisch von je vier Calcium-Ionen umgeben ist. Der Abstand vom Zentrum zu den Ecken des Tetraeders entspricht dabei dem Abstand r .

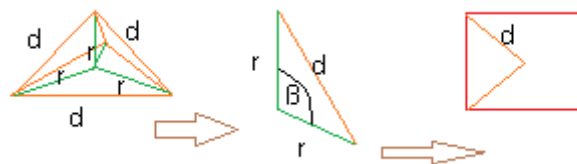


Abbildung 4: Berechnung von a .

So lässt sich nun die Länge d mithilfe des Kosinussatzes berechnen, da der Winkel in einem Tetraeder allgemein mit $109,5^\circ$ bekannt ist:

$$d = \sqrt{2r^2 - 2r^2 \cdot \cos \beta} = 3,863 \text{ \AA} \quad (8)$$

Die Länge d ist die Hälfte der Flächen-diagonalen des Kalzium-Ionengitters. Da der Winkel zwischen den Flächen-diagonalen allgemein mit 90° bekannt ist, lässt sich wieder mithilfe des Kosinussatzes die Länge a berechnen:

$$d = \sqrt{2d^2 - 2d^2 \cdot \cos \gamma} = 5,463 \text{ \AA} \quad (9)$$

2 Experimentelles

2.1 Versuchsaufbau

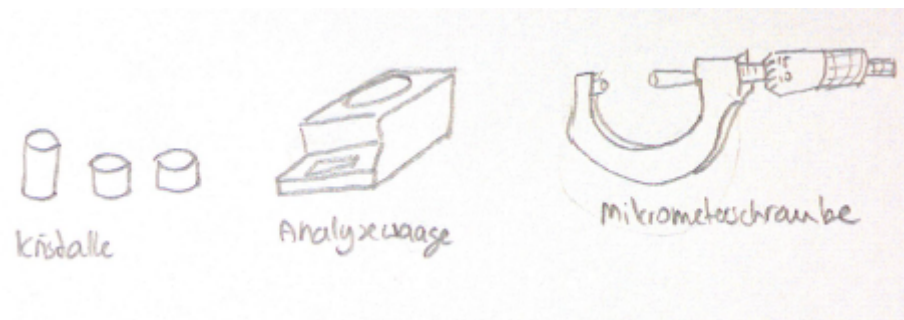


Abbildung 5: Versuchsaufbau.

2.2 Hilfsmittel

Als Hilfsmittel werden eine Analysenwaage sowie eine Mikrometerschraube verwendet.

2.3 Durchführung

Für die Bestimmung der Loschmidt-Zahl werden die drei Kristalle jeweils zehnmal gewogen und ausgemessen. Mithilfe der Analysenwaage wird die Masse m_{Zyl} bestimmt. Mit der Mikrometerschraube wird die Länge l und Durchmesser d gemessen. Im Umgang mit den Kristallen müssen Baumwollhandschuhe getragen werden, damit keine zusätzlichen Partikel wie z.B. Fett oder Hautschuppen auf den Kristallen die Messung verfälschen können.

3 Auswertung

Zur Bestimmung der Loschmidt -Zahl wird nach der in Kapitel 1.3 beschriebenen Vorgehensweise vorgegangen. Zuerst muss der Mittelwert der verschiedenen Messgrößen errechnet werden:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (10)$$

Für die gemessenen Werte ergeben sich somit folgende Mittelwerte:

Aluminiumkristall:

Masse $\bar{m} = 9,9446 \text{ g}$

Durchmesser $\bar{d} = 15,00 \text{ mm}$

Länge $\bar{l} = 24,88 \text{ mm}$

Lithiumfluorid-Kristall:

Masse $\bar{m} = 15,8499 \text{ g}$

Durchmesser $\bar{d} = 25,89 \text{ mm}$

Länge $\bar{l} = 11,97 \text{ mm}$

Calciumfluorid-Kristall:

Masse $\bar{m} = 10,0480 \text{ g}$

Durchmesser $\bar{d} = 19,99 \text{ mm}$

Länge $\bar{l} = 10,00 \text{ mm}$

Mit $r = \frac{d}{2}$ lassen sich mithilfe von Formel 4 folgende Volumina berechnen:

$$V_{\text{Al}} = 6300 \text{ mm}^3$$

$$V_{\text{LiF}} = 4398 \text{ mm}^3$$

$$V_{\text{CaF}_2} = 3139 \text{ mm}^3$$

Daraus ergeben sich für die Loschmidt-Zahl nach Formel 7 folgende Werte:

$$\text{Aluminium-Kristall:} \quad N_A = 7,191 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{mit } N_Z = 4 \text{ und } a = 4,049 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$$

$$\text{Lithiumfluoridkristall:} \quad N_A = 6,367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{mit } N_Z = 4 \text{ und } a = 4,018 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$$

Calciumfluoridkristall: $N_A = 5,985 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
mit $N_Z = 4$ und $a = 5,4627 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$

4 Fehlerrechnung

Fehler bei dem Versuch entstehen für jede der drei Messungen an dem Kristall. Der Fehler, bzw. die Messungenauigkeit der verwendeten Geräte muss berücksichtigt werden. Ein andere Fehlergröße ist die Standardabweichung des Mittelwertes, die den statistischen Fehler des Mittelwertes angibt. Diese beiden Fehler müssen für jede der drei Messgrößen berücksichtigt werden.

Die Gerätefehler bzw. -ungenauigkeiten sind für alle Messungen gleich und ergeben sich aus der ersten vom Gerät nicht genau definierten Dezimalstelle:

$$\begin{aligned}\Delta m &= 0,00005 \text{ g} \\ \Delta d &= 0,005 \text{ mm} \\ \Delta l &= 0,005 \text{ mm}\end{aligned}$$

Die Standardabweichung des Mittelwertes muss für jede Messung einzeln ausgerechnet werden. Sie ergibt sich durch folgende Formel:

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

Diese entstandenen Fehler setzen sich im Laufe der Rechnung fort und müssen bei der Berechnung von N_A mit berücksichtigt werden. Dafür wird das Gauß'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz angewandt:

$$\Delta f = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 \cdot \Delta x_i^2} \quad (12)$$

Somit ergibt sich folgender Fehler für N_A :

$$\Delta N_A = \sqrt{\left(\frac{N_z \cdot M \cdot \pi \cdot 2d \cdot l}{m_{Zyl} \cdot a^3 \cdot 4} \right)^2 \cdot \Delta d^2 + \left(\frac{N_z \cdot M \cdot \pi \cdot d^2 \cdot 1}{m_{Zyl} \cdot a^3 \cdot 4} \right)^2 \cdot \Delta l^2 + \left(\frac{-N_z \cdot M \cdot \pi \cdot d^2 \cdot l}{m_{Zyl}^2 \cdot a^3 \cdot 4} \right)^2 \cdot \Delta m^2} \quad (13)$$

4.1 Aluminiumkristall

Mithilfe der Standardabweichung des Mittelwertes wurden folgende Fehler für die einzelnen Größen berechnet:

$$\Delta m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \quad \Delta d = 0,02 \text{ mm} \quad \Delta l = 0,01 \text{ mm}$$

Bei Vergleich der Gerätefehler wird deutlich, dass sich beide Fehler in ungefähr derselben Größenordnung befinden und somit keiner der beiden Fehler überwiegt und der andere vernachlässigt werden kann. Somit müssen die beiden Fehler für die verschiedenen Größen addiert werden und es ergeben sich folgende Werte:

$$\Delta m = 6 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \Delta d = 0,02 \text{ mm} \quad \Delta l = 0,01 \text{ mm}$$

Nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ergibt sich somit für die mithilfe des Aluminiumzylinders errechnete Loschmidt-Zahl N_A folgender Fehler:

$$\Delta N_A = 2,092 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-1}$$

4.2 Lithiumfluoridkristall

Die Standardabweichung des Mittelwertes ergibt:

$$\Delta m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \quad \Delta d = 0,02 \text{ mm} \quad \Delta l = 7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

Mit Berücksichtigung des Gerätefehlers ergeben sich folgende Werte:

$$\Delta m = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \Delta d = 0,03 \text{ mm} \quad \Delta N_A = 0,01 \text{ mm}$$

Dadurch ergibt sich nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung für N_A folgender Fehler :

$$\Delta f = 7,525 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-1}$$

4.3 Calciumfluoridkristall

Fehler nach der Standardabweichung des Mittelwertes:

$$\Delta m = 1 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \Delta d = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \quad \Delta l = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$$

Nach Addition mit dem Gerätefehler ergeben sich folgende Werte:

$$\Delta m = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g} \quad \Delta d = 9 \cdot 10^{-3} \text{ mm} \quad \Delta l = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$$

Nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung ergibt sich folgender Fehler für N_A :

$$\Delta N_A = 6,173 \cdot 10^{20} \text{ mol}^{-1}$$

5 Fehlerdiskussion

5.1 Vergleich mit dem Literaturwert

Der Literaturwert für N_A liegt bei:

$$N_A = 6,0221417930 \text{ mol}^{-1} \text{ }^3$$

Folgende Werte für N_A ergaben sich aus den Messungen:

Aluminium-Kristall

$$N_A = 7,190 \cdot 10^{23} \pm 2,092 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-1}$$

Lithiumfluoridkristall

$$N_A = 6,360 \cdot 10^{23} \pm 7,525 \cdot 10^{21} \text{ mol}^{-1}$$

Calciumchloridkristall

$$N_A = 5,985 \cdot 10^{23} \pm 6,173 \cdot 10^{20} \text{ mol}^{-1}$$

³Quelle: <http://www.chemie.de/lexikon/Avogadro-Konstante.html> ; abgerufen am 27.11.15.

5.2 Diskussion systematischer Fehler

Auffällig ist zunächst, dass die mithilfe des Calciumfluorid-Kristalls errechnete Loschmidt-Zahl dem Literaturwert am nächsten kommt und der Wert des Aluminiumkristalls am weitesten entfernt ist.

Das liegt daran, dass neben der Ungenauigkeit der Messgeräte andere Messfehler auftreten, die in der Rechnung nicht berücksichtigt werden. Beispielsweise ist die genaue Messung des Durchmessers mit der Mikrometerschraube sehr schwer, da der Durchmesser nach Augenmaß gewählt wird. So ist der Durchmesser eher ein wenig zu klein und die errechnete Loschmidt-Zahl ebenfalls zu klein.

Bei der Messung der Länge ließ sich beispielsweise das Aluminium leicht verformen und wies an unterschiedlichen Ansatzpunkten der Mikrometerschraube stark unterschiedliche Längen auf. Um tatsächlich den Mittelwert der Länge zu erhalten, hätte die Vorgehensweise hier deutlich genauer sein müssen. Der Lithiumfluorid- und der Aluminiumkristall hatten ausgeschlagene Kanten und waren sehr beschädigt. So kommt es, dass das gemessene Volumen in der Regel größer sein wird als das tatsächliche Volumen und im Verhältnis zu der Masse eine geringere makroskopische Dichte ergibt. Dies würde zu einer kleineren Loschmidt-Zahl führen. Etwa das Ergebnis für den Calciumfluoridkristall ließe sich so erklären. Des weiteren sind Kristalle selten perfekt aufgebaut, meistens gibt es Baufehler. Diese bedeuten, dass die tatsächliche Dichte größer oder kleiner als die theoretisch angenommenen Dichte des idealen Kristalls ist. So kann es bei einer tatsächlich höheren Dichte zum Ermitteln einer zu großen Loschmidt-Zahl kommen, was die Ergebnisse für den Aluminium und Lithiumkristall erklären könnten.

In der Fehlerrechnung wurden diese Messfehler bzw. -ungenauigkeiten allerdings nicht berücksichtigt, sondern von idealen Zylindern ausgegangen und mit dem Gerätefehler gerechnet. Faktisch ist der durch die beschriebenen Ungenauigkeiten entstandene Fehler viel größer als der Gerätefehler, allerdings auch schwer abzuschätzen.

Die errechneten Fehler geben nur Aufschluss über die Genauigkeit der Messung aber nicht über systematische Fehler. So kommt es, dass ΔN_A zu klein ist, als dass die Werte für N_A mithilfe der Fehlergrenzen dem Literaturwert entsprechen könnten.

Die stärkste Abweichung des Wertes beim Aluminiumkristall ließe sich zum Beispiel dadurch erklären, dass Aluminium als Metall- und nicht Ionengitter vorliegt und somit durch äußere Einflüsse wie Hitze oder Druck deutlich leichter angreifbar ist. Die Kationengitterebenen lassen sich leichter verschieben, wodurch eine erste große Fehlerquelle beim Ausmessen entsteht. Lithiumfluorid und Calciumchlorid sind hier fester in ihrem Kristallgitter verankert und auch temperatur- und druckbeständiger. Ihr Wert kommt der Literaturangabe auch deutlich näher.

Es ist etwas problematisch, Aussagen anhand solcher Beispiele zu treffen, da sich Fehler nicht nur aufsummieren, sondern auch gegenseitig auslöschen können. Da dennoch keiner der Werte auch mit seinem errechneten Fehler der Loschmidt-Konstante nahe

kommen, müssen noch andere Fehlerquellen betrachtet werden, die alle drei Kristalle gleichermaßen betreffen.

Bei einer systematischen Vorhergehensweise müsste außerdem der Mittelwert aus den drei verschiedenen Werten gebildet werden.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Götze, Eckhold: *Skriptum zur Einführung in die physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 2 *Skriptum für das Praktikum zur Einführung in die Physikalische Chemie*, Institut für physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.
- 3 Charles E. Mortimer, Ulrich Müller: *Das Basiswissen der Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **2003**.