

Löslichkeitsprodukt

Theorie

Das temperatur- und druckabhängige Löslichkeitsprodukt eines einwertigen Elektrolyten ist mit der Molalität m_i und den Aktivitätskoeffizienten γ_i definiert zu

$$s = \frac{m_{K^+} \cdot m_{A^-} \cdot \gamma_{K^+} \cdot \gamma_{A^-}}{(m^\ominus)^2}; \quad m^\ominus = 1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}}. \quad (1)$$

Für unendliche Verdünnung, somit für eine ideal verdünnte Lösung, gilt:

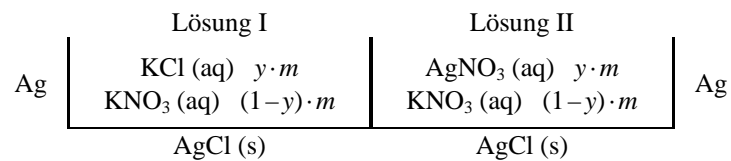
$$\lim_{c \rightarrow 0} \gamma_i = 1. \quad (2)$$

Für die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitsproduktes eines einwertigen Elektrolyten gilt

$$\left(\frac{\partial \ln s}{\partial T} \right)_p = \frac{L}{R \cdot T^2} \Rightarrow \ln s = -\frac{1}{T} \cdot \frac{L}{R} + \text{const.}, \quad (3)$$

wobei L die Lösungswärme, die Differenz zwischen der molaren Enthalpie des Elektrolyten in der Lösung und der molaren Enthalpie des festen Elektrolyten, ist.

Das Löslichkeitsprodukt von Silberchlorid kann mit folgender Konzentrationskette (4) durch eine EMK-Messung ermittelt werden, wobei m die Gesamtmolarität der Lösung darstellt:

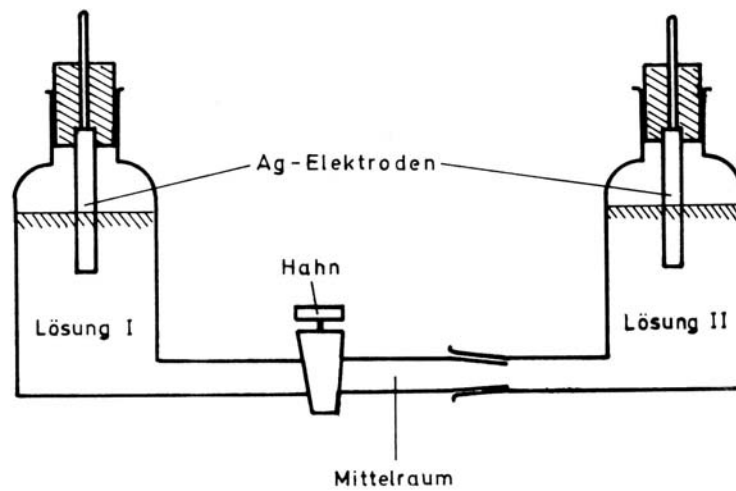


Wird eine ideale Verdünnung gemäß (2) angenommen und das Diffusionspotential der galvanischen Zelle vernachlässigt, so gilt die Nernst-Gleichung für die EMK Φ :

$$\Phi = 2 \cdot \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \left(y \cdot \frac{m}{m^\ominus} \right) - \frac{R \cdot T}{F} \ln s_{\text{AgCl}}. \quad (5)$$

Versuch und Auswertung

Für drei Temperaturen wurde die EMK Φ der Konzentrationskette (4) in der unten skizzierten Apparatur, die sich in einem Thermostaten befand, gemessen. Alle relevanten Daten und Diagramme befinden sich im Anhang.



Gemäß (3) wurde der Logarithmus des Löslichkeitsproduktes gegen die reziproke Temperatur aufgetragen und aus der Steigung m der Ausgleichgeraden die Lösungswärme L bestimmt:

$$L = -m \cdot R = 8000 \text{ K} \cdot 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \underline{\underline{66,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Werte

ϑ °C	T K	T^{-1} K ⁻¹	$\frac{y \cdot m}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	$2 \ln \left(\frac{y \cdot m}{m^{\ominus}} \right)$	$\frac{F \cdot \Phi}{R \cdot T}$	$\ln s_{\text{AgCl}}$	s_{AgCl}
18,7	291,85	$3,426 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	-10,232	12,478	-22,980	$1,047 \cdot 10^{-10}$
25,0	298,15	$3,354 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	-10,232	12,116	-22,348	$1,969 \cdot 10^{-10}$
30,7	303,85	$3,291 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	-10,232	11,667	-21,899	$3,085 \cdot 10^{-10}$