

Verdampfungsgleichgewicht und thermodynamische Funktionen des flüssigen Systems Wasser + Essigsäure

R. Haase, M. Pehlke und K.-H. Dürker

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforsch. **28a**, 1740–1742 [1973]; eingegangen
am 17. August 1973)

*Vapour-Liquid Equilibrium and Thermodynamic Functions
of the Liquid System Water + Acetic Acid*

Vapour pressures and vapour compositions of the liquid system water + acetic acid have been measured at 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, and 45 °C in the whole range of compositions. The dimerization of acetic acid in the vapour being taken into account, the molar excess Gibbs function \bar{G}^E is derived from the measurements. Earlier measurements of the molar excess enthalpy H^E are combined with the \bar{G}^E values to give the molar excess entropy S^E . The "symmetry rule" (Haase, 1951) concerning the composition dependence of \bar{G}^E , H^E , and S^E has been confirmed.

Für das flüssige System Wasser + Essigsäure sind vor kurzem¹ die Resultate von kalorimetrischen Messungen der molaren Zusatzenthalpie (molaren Mischungsenthalpie) H^E in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei sechs verschiedenen Temperaturen zwischen 17 °C und 50 °C mitgeteilt worden. Wir wollen nun diese Angaben ergänzen durch die Beschreibung der experimentellen Bestimmung des Verdampfungsgleichgewichtes bei 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C und 45 °C. Die Auswertung der Versuche führt auf die molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E und die molare Zusatzentropie \bar{S}^E , die als Funktionen der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen gewonnen werden. Dabei gelten die Zusammenhänge:

$$\bar{G}^E = \bar{H}^E - T\bar{S}^E, \quad \partial\bar{G}^E/\partial T = -\bar{S}^E, \quad (1)$$

$$\bar{H}^E = \bar{G}^E - T\partial\bar{G}^E/\partial T. \quad (2)$$

Hierin ist T die thermodynamische Temperatur. Die Differentiationen nach T sind bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung auszuführen.

Die Ermittlung des Dampfdruckes und der Dampfzusammensetzung des flüssigen Systems Wasser + Essigsäure geschieht in einer Umlaufapparatur nach Scatchard² bei isothermer Arbeitsweise. Die Einzelheiten müssen an anderer Stelle nachgelesen werden³. Soweit uns bekannt, gibt es in der neueren Literatur keine vergleichbaren Untersuchungen am genannten System.

Primäre Meßgrößen sind: der Dampfdruck p der Mischung, die Dampfdrücke p_1' und p_2' der reinen flüssigen Komponenten 1 und 2 (Wasser und Essigsäure) sowie der stöchiometrische Molenbruch x' der Essigsäure im Dampf. Die Größen p_1' und p_2' hän-

gen von T , die Größen p und x' aber von T und x ab, wobei x den Molenbruch der Essigsäure in der Flüssigkeit bedeutet, so daß $1-x$ der Molenbruch des Wassers in der flüssigen Phase ist.

Die Auswertung wird bei diesem System dadurch erschwert, daß die Essigsäure im Dampf assoziiert ist. Wie sich jedoch zeigen läßt³, spielt in dem von uns untersuchten Bereich nur die Dimerisation eine wesentliche Rolle, so daß man mit einer einzigen Gleichgewichtskonstanten auskommt. Bezeichnet man mit x_M bzw. x_D den wahren Molenbruch der monomeren bzw. dimeren Essigsäure im Dampf, so gilt bei Voraussetzung einer idealen Gasmischung:

$$x_D/x_M^2 = K_x, \quad K_x \frac{P^\dagger}{p} = K_p \quad (P^\dagger = 1 \text{ bar}), \quad (3)$$

worin K_x bzw. K_p die Gleichgewichtskonstante in der Molenbruchskala bzw. Partialdruckskaala für das Dimerisationsgleichgewicht in der Gasphase darstellt. Während K_p nur von T abhängt, ist K_x eine Funktion von T und p . Daß die Voraussetzung einer idealen Gasmischung bei unserem System innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist, läßt sich durch Abschätzung der Realgaskorrektur verifizieren³.

Bedeutet x_W den wahren Molenbruch des Wassers im Dampf, so folgt weiterhin:

$$x_W + x_M + x_D = 1, \quad x' = \frac{x_M + 2x_D}{x_W + x_M + 2x_D}. \quad (4)$$

Hieraus ergibt sich mit Gl. (3):

$$x_M = \frac{\sqrt{1+4K_x x'(2-x')}-1}{2K_x(2-x')}, \quad (5)$$

$$x_D = K_x x_M^2, \quad x_W = 1 - x_M - x_D. \quad (6)$$

Da zu jedem Wertepaar T, x ein Wertepaar p, x' gehört, das unseren Messungen zu entnehmen ist,

Tab. 1. Dampfdruck p und Dampfzusammensetzung (stöchiometrischer Molenbruch x' der Essigsäure, wahre Molenbrüche x_M , x_D und x_W der monomeren Essigsäure, der dimeren Essigsäure und des Wassers) in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 25 °C.

x	p mbar	x'	x_M	x_D	x_W
0	31,66	0	0	0	1
0,107	30,60	0,077	0,0301	0,0244	0,9455
0,224	29,77	0,174	0,0502	0,0678	0,8820
0,305	29,37	0,240	0,0614	0,1015	0,8371
0,459	28,18	0,388	0,0837	0,1888	0,7275
0,505	27,82	0,435	0,0904	0,2202	0,6894
0,663	26,57	0,585	0,1114	0,3347	0,5539
0,794	25,50	0,712	0,1296	0,4522	0,4182
0,819	25,06	0,740	0,1336	0,4812	0,3851
0,893	23,90	0,841	0,1489	0,5972	0,2539
0,960	22,25	0,926	0,1625	0,7109	0,1266
1	20,40	1	0,1750	0,8250	0

gewinnt man aus Literaturdaten⁴ für $K_p(T)$ nach Gl. (3) die Funktion $K_x(T, p)$ und hieraus gemäß Gl. (5) und (6) die wahren Molenbrüche x_M , x_D und x_W in Abhängigkeit von T und x .

In Tab. 1 bringen wir als Beispiel die Größen p , x' , x_M , x_D und x_W als Funktionen von x bei 25 °C. Der Wert von p für $x=0$ bzw. $x=1$ ist der Dampfdruck p_1 bzw. p_2 des reinen Wassers bzw. der reinen Essigsäure bei 25 °C.

Vernachlässigt man neben der Realgaskorrektur auch die Druckabhängigkeit der chemischen Potentiale der flüssigen Phase³, so findet man für die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 der Komponenten 1 und 2 (Wasser und Essigsäure) des flüssigen Systems Wasser + Essigsäure⁵:

$$f_1 = p x_W / [p_1 (1-x)], \quad f_2 = p x_M / p_2 x_M x, \quad (7)$$

worin $p x_W$ bzw. $p x_M$ den wahren Partialdampfdruck des Wassers bzw. der monomeren Essigsäure bedeutet. Dabei ist berücksichtigt, daß auch der mit der reinen flüssigen Essigsäure koexistente Dampf ein Gemisch aus Monomerem und Dimerem darstellt. Die Größe x_M bzw. $p_2 x_M$ ist der wahre Molenbruch bzw. Partialdampfdruck der monomeren Es-

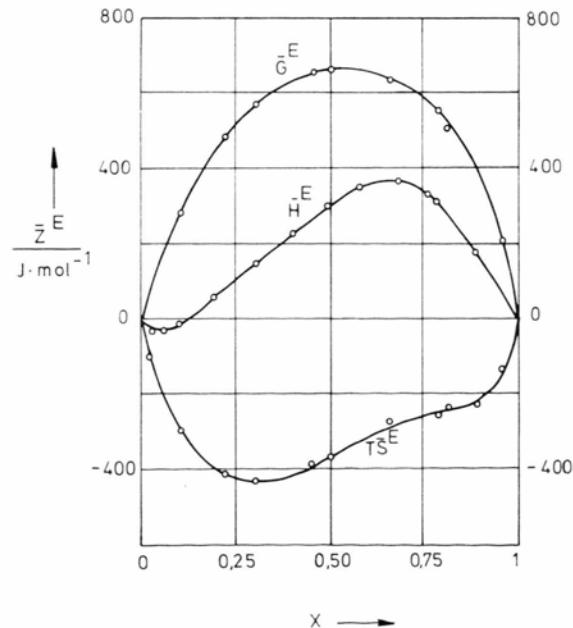


Abb. 1. Molare Zusatzfunktionen \bar{Z}^E (\bar{G}^E : molare zusätzliche Freie Enthalpie, \bar{H}^E : molare Zusatzenthalpie, $T\bar{S}^E$: Produkt aus thermodynamischer Temperatur T und molarer Zusatzentropie \bar{S}^E) in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 25 °C.

säure im Dampf über der reinen Essigsäure. Nach Tab. 1 gilt für 25 °C: $x_M = 0,175$.

Die molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E der flüssigen Mischung kann mit Hilfe der Beziehung (R : Gaskonstante)

$$\bar{G}^E = RT [(1-x) \ln f_1 + x \ln f_2] \quad (8)$$

aus den Meßdaten mit Gl. (7) berechnet werden. Die so ermittelten Werte der Funktion $\bar{G}^E(T, x)$ beziehen sich auf den Druck $P^t = 1$ bar.

Bei 25 °C, 30 °C und 40 °C überlappen sich unsere Messungen mit den kalorimetrischen Daten¹ für \bar{H}^E . Hier kann nach Gl. (1) \bar{S}^E aus \bar{G}^E und \bar{H}^E berechnet werden (Tab. 2, Abb. 1 bis 3). Bei 35 °C und 45 °C läßt sich exakt nur \bar{G}^E angeben (Tab. 3 und 4).

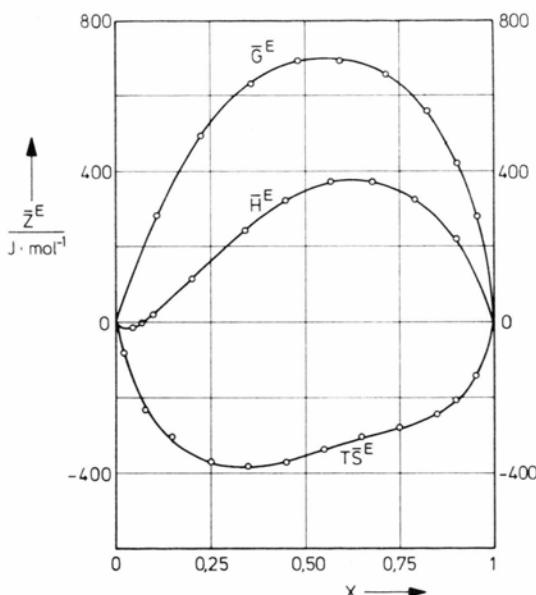


Abb. 2. Molare Zusatzfunktionen \bar{Z}^E (\bar{G}^E : molare zusätzliche Freie Enthalpie, \bar{H}^E : molare Zusatzenthalpie, $T\bar{S}^E$: Produkt aus thermodynamischer Temperatur T und molarer Zusatzentropie \bar{S}^E) in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 30 °C.

Eine Konsistenzprüfung ist nach Gl. (2) möglich: Die direkt gemessenen Werte von H^E [\bar{H}^E (gem.) in Tab. 2] werden den nach Gl. (2) bestimmten Werten [H^E (ber.) in Tab. 2] gegenübergestellt. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist bei 25 °C die Übereinstimmung – in Anbetracht der Empfindlichkeit der Funktion $G^E(T)$ bei einer Differentiation – durchaus zufriedenstellend. Die Größe \bar{S}^E in Tab. 2 sowie in Abb. 1 bis Abb. 3 ist stets aus den Meßwerten von \bar{H}^E ermittelt worden.

Tab. 2. Molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E , molare Zusatzenthalpie \bar{H}^E und das Produkt aus thermodynamischer Temperatur T und molarer Zusatzentropie \bar{S}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 25 °C.

x	\bar{G}^E J mol $^{-1}$	\bar{H}^E (gem.) J mol $^{-1}$	\bar{H}^E (ber.) J mol $^{-1}$	$T \bar{S}^E$ J mol $^{-1}$
0,1	273	-12	49	-285
0,3	565	142	237	-423
0,5	665	304	292	-361
0,7	620	368	322	-252
0,9	390	170	151	-220

Wie ein Blick auf die Abbildungen lehrt, ist die Symmetrieregel⁶ für den Konzentrationsverlauf der molaren Zusatzfunktionen bei binären niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen auch hier erfüllt: Obwohl $\bar{H}^E(x)$ und $\bar{S}^E(x)$ unregelmäßige Form (teilweise mit Vorzeichenwechsel) zeigen, verläuft $\bar{G}^E(x)$ nahezu symmetrisch (parabolisch) und ist im vorliegenden Falle stets positiv. Dies gilt für jede Temperatur.

Tab. 3. Molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 35 °C.

x	\bar{G}^E J mol $^{-1}$
0,121	316
0,237	519
0,344	635
0,456	700
0,556	720
0,660	703
0,797	592
0,921	339
0,959	255

¹ R. Haase, P. Steinmetz u. K.-H. Dücker, Z. Naturforsch. **27a**, 1527 [1972].

² G. Scatchard u. L. B. Ticknor, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3724 [1952].

³ M. Pehlke, Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen 1973.

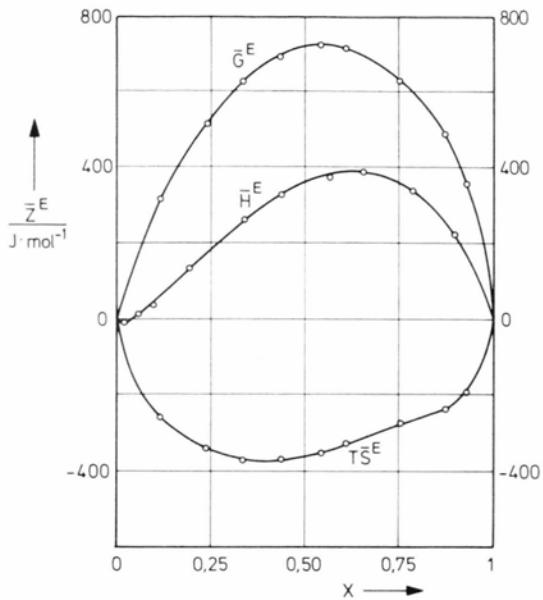


Abb. 3. Molare Zusatzfunktionen \bar{Z}^E (\bar{G}^E : molare zusätzliche Freie Enthalpie, \bar{H}^E : molare Zusatzenthalpie, $T \bar{S}^E$: Produkt aus thermodynamischer Temperatur T und molarer Zusatzentropie \bar{S}^E) in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 40 °C.

Tab. 4. Molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei 45 °C.

x	\bar{G}^E J mol $^{-1}$
0,113	303
0,231	497
0,338	616
0,449	687
0,557	714
0,648	688
0,768	597
0,821	537
0,934	344

⁴ M. D. Taylor, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 315 [1951].

⁵ R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin 1956, S. 330.

⁶ R. Haase, Z. Elektrochem. **55**, 29 [1951].