

Zum thermodynamischen Verhalten des flüssigen Systems Wasser + Essigsäure

R. Haase, M. H. Keller und K.-H. Dücker

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1383–1384 [1974];
eingegangen am 3. August 1974)

On the Thermodynamic Behaviour of the Liquid System Water + Acetic Acid

Vapour pressures and vapour compositions of the liquid system water + acetic acid have been measured at 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C, and 75 °C in the whole range of compositions. The molar excess Gibbs function is derived from the measurements. At 50 °C, where experimental values of the molar excess enthalpy (molar heat of mixing) are available, the molar excess entropy is also given.

Frühere Ergebnisse^{1, 2} hinsichtlich des thermodynamischen Verhaltens des flüssigen Systems Wasser + Essigsäure werden in der vorliegenden Mit-

teilung durch die Resultate weiterer Messungen ergänzt. Es handelt sich um die Verdampfungsgleichgewichte bei 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C und 75 °, die praktisch für den gesamten Konzentrationsbereich (vom reinen Wasser bis zur reinen Säure) bestimmt worden sind.

Auf dem in der vorigen Arbeit² beschriebenen Wege werden Dampfdruck p und stöchiometrischer Molenbruch x' der Essigsäure im Dampf in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit bei jeder der genannten Temperaturen ermittelt. Für den gewählten Bereich ($0,1 < x < 0,97$) kann die Essigsäure in der flüssigen Phase als Nichtelektrolyt behandelt werden. In der Gasphase ist das Dimerisationsgleichgewicht der Essigsäure zu berücksichtigen. Wie früher² dargelegt, läßt sich dann schließlich die molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E der flüssigen Mischphase berechnen.

In den Tab. 1 bis 6 findet sich die Funktion $\bar{G}^E(x)$ bei den sechs erwähnten Temperaturen. Für

Tab. 1. Wasser + Essigsäure bei 50 °C: Stöchiometrischer Molenbruch x' der Essigsäure im Dampf, Dampfdruck p , molare zusätzliche Freie Enthalpie \bar{G}^E , molare Zusatzenthalpie H^E sowie Produkt aus thermodynamischer Temperatur T und molarer Zusatzentropie \bar{S}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit.

x	x'	p mbar	\bar{G}^E J mol ⁻¹	H^E J mol ⁻¹	$T \bar{S}^E$ J mol ⁻¹
0	0	123,33			
0,161	0,124	119,11	442,58	127,94	-314,64
0,299	0,213	116,47	646,35	253,10	-393,25
0,399	0,304	113,48	729,84	326,87	-402,97
0,502	0,404	108,20	724,46	384,97	-339,49
0,632	0,530	104,81	742,79	405,97	-336,82
0,696	0,621	101,32	704,38	391,31	-313,07
0,739	0,655	98,68	643,45	374,47	-268,98
0,862	0,790	91,72	469,29	301,78	-167,51
0,941	0,888	85,35	273,79	195,05	-78,74
1	1	76,20			

Tab. 2.
Wasser + Essigsäure bei
55 °C:
 \bar{G}^E als Funktion von x .

x	\bar{G}^E J mol ⁻¹
0,148	443,11
0,288	642,07
0,402	724,42
0,524	768,36
0,572	760,05
0,690	700,79
0,764	609,29
0,851	470,48
0,936	270,48

Tab. 3.
Wasser + Essigsäure bei
60 °C:
 \bar{G}^E als Funktion von x .

x	\bar{G}^E J mol ⁻¹
0,133	405,09
0,288	637,49
0,404	741,18
0,501	788,23
0,658	765,88
0,732	733,81
0,777	617,22
0,882	446,56
0,944	281,23

Tab. 4.
Wasser + Essigsäure bei
65 °C:
 \bar{G}^E als Funktion von x .

x	\bar{G}^E J mol ⁻¹
0,148	483,51
0,287	681,23
0,385	749,49
0,528	769,24
0,648	732,39
0,714	699,52
0,781	569,81
0,872	423,15
0,959	211,49

Tab. 5.
Wasser + Essigsäure bei
70 °C:
 \bar{G}^E als Funktion von x .

x	\bar{G}^E J mol ⁻¹
0,151	481,19
0,283	668,15
0,425	768,32
0,514	778,96
0,620	770,27
0,723	727,69
0,753	680,08
0,853	469,87
0,955	201,86

Tab. 6.
Wasser + Essigsäure bei
75 °C:
 \bar{G}^E als Funktion von x .

x	\bar{G}^E J mol ⁻¹
0,151	513,04
0,419	775,35
0,627	814,90
0,823	623,80

50 °C (Tab. 1) tabellieren wir auch die primären Meßgrößen x' und p . Weiterhin kann man für 50 °C durch Kombination von G^E mit kalorimetrisch gemessenen Werten¹ der molaren Zusatzenthalpie (molaren Mischungsenthalpie) H^E die molare Zusatzentropie \bar{S}^E ebenfalls angeben (Tab. 1). \bar{S}^E ist, im Gegensatz zu \bar{G}^E und \bar{H}^E , hier stets negativ. Die

Kurven für die Funktionen $\bar{G}^E(x)$, $\bar{H}^E(x)$ und $\bar{S}^E(x)$ bei 50 °C ähneln den entsprechenden Kurven² bei 40 °C. Der fast symmetrische Verlauf² von $\bar{G}^E(x)$ wird hiermit auch für die höheren Temperaturen bestätigt.

Einzelheiten sind an anderer Stelle³ nachzulesen.

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

² R. Haase, M. Pehlke u. K.-H. Dücker, Z. Naturforsch. **28 a**, 1740 [1973].

³ M. H. Keller, Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen 1974.