

Zum thermodynamischen Verhalten des flüssigen Systems Wasser + Essigsäure

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

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

(Z. Naturforsch. **29a**, 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 °C, 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 \bar{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}	\bar{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}	x	\bar{G}^E J mol^{-1}
0,133	405,09	0,148	483,51
0,288	637,49	0,287	681,23
0,404	741,18	0,385	749,49
0,501	788,23	0,528	769,24
0,658	765,88	0,648	732,39
0,732	733,81	0,714	699,52
0,777	617,22	0,781	569,81
0,882	446,56	0,872	423,15
0,944	281,23	0,959	211,49

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

x	\bar{G}^E J mol^{-1}	x	\bar{G}^E J mol^{-1}
0,151	481,19	0,151	513,04
0,283	668,15	0,419	775,35
0,425	768,32	0,627	814,90
0,514	778,96	0,823	623,80
0,620	770,27		
0,723	727,69		
0,753	680,08		
0,853	469,87		
0,955	201,86		

Tab. 5.
Wasser + Essigsäure bei
70 °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

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

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 S^E ebenfalls angeben (Tab. 1). S^E ist, im Gegensatz zu G^E und H^E , hier stets negativ. Die

Kurven für die Funktionen $G^E(x)$, $H^E(x)$ und $S^E(x)$ bei 50 °C ähneln den entsprechenden Kurven² bei 40 °C. Der fast symmetrische Verlauf² von $G^E(x)$ 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. **27a**, 1527 [1972].

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

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