

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 \overline{G}^E der flüssigen Mischphase berechnen.

In den Tab. 1 bis 6 findet sich die Funktion $\overline{G}^E(x)$ 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 \overline{G}^E , molare Zusatzenthalpie \overline{H}^E sowie Produkt aus thermodynamischer Temperatur T und molarer Zusatzentropie \overline{S}^E in Abhängigkeit vom Molenbruch x der Essigsäure in der Flüssigkeit.

x	x'	p mbar	\overline{G}^E J mol ⁻¹	\overline{H}^E J mol ⁻¹	$T \overline{S}^E$ 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:
 \overline{G}^E als Funktion von x .

x	\overline{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:
 \overline{G}^E als Funktion von x .

x	\overline{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:
 \overline{G}^E als Funktion von x .

x	\overline{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:
 \overline{G}^E als Funktion von x .

x	\overline{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:
 \overline{G}^E als Funktion von x .

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

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.