

Zusammenhänge zwischen Dampfdruck, Verdampfungsenthalpie und Oberflächenspannung aprotischer Lösungsmittel

Ulrich Mayer

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 13. Mai 1978. Angenommen 27. Mai 1978)

Relationship Between Vapour Pressure, Enthalpy of Vapourization and Surface Tension of Aprotic Solvents

A relationship has been found between the equilibrium vapour pressure p_{eq} and the enthalpy of vapourization ΔH_{vp} of aprotic solvents of the form $-RT \ln(V_m \cdot p_{\text{eq}}/RT) = (1-k)\Delta H_{\text{vp}}$ where V_m is the molar volume of the solvent and k has a value of 0,43 at 25 °C. This relationship allows a calculation of enthalpies of vapourization from the vapour pressure at a given temperature or vice versa and has been tested for a large number of solvents.

An extension of a model previously devised to calculate the changes in the basic thermodynamic functions associated with the creation of cavities of molecular dimensions in liquids, to holes of *macroscopic* dimensions predicts a relationship between surface tension σ and vapour pressure or enthalpy of vapourization of aprotic solvents of the form

$$\begin{aligned}\sigma &= -RT \ln(V_m \cdot p_{\text{eq}}/RT) / \sqrt[3]{36 \pi N_L \cdot V_m^2} = \\ &= (1-k) \Delta H_{\text{vp}} / \sqrt[3]{36 \pi N_L \cdot V_m^2}\end{aligned}$$

which is remarkably well fulfilled for a variety of aprotic solvents.

(Keywords: Enthalpy of vaporization; Free energy of vaporization; Hole formation, theory of; Surface tension)

Einleitung

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die mit der Bildung von Hohlräumen molekularer Dimensionen in einem Lösungsmittel verbundenen Enthalpie-, Entropie- und freien Enthalpie-

änderungen wurde auf eine bei aprotonischen Lösungsmitteln aufgefundene Beziehung zwischen freier Standardverdampfungsenthalpie und Verdampfungsenthalpie hingewiesen¹. Die Gültigkeit dieser Beziehung wird in der vorliegenden Arbeit an Hand von über 30 Lösungsmittel demonstriert.

Eine Erweiterung eines vor kurzem beschriebenen Modelles¹ zur Berechnung der mit der Schaffung von Hohlräumen von der Größe eines Lösungsmittelmoleküls in einem Lösungsmittel verbundenen freien Enthalpieänderung auf Hohlräume makroskopischer Dimensionen führt zu einer Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Dampfdruck bzw. Verdampfungsenthalpie deren Gültigkeit untersucht wird.

Beziehung zwischen Verdampfungsenthalpie und Dampfdruck bzw. freier Standardverdampfungsenthalpie

Im Kreisprozeß Abb. 1 bedeutet S ein Lösungsmittel, das bei der Temperatur T den Gleichgewichtsdampfdruck p_{eq} , das Molvolumen V_m und die molare Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} besitzt. $S(\text{hyp})$, $V = V_m$ bedeutet einen hypothetischen *gasförmigen* Zustand in dem die Moleküle der Verbindung S dieselbe Packungsdichte (und daher Molvolumen) wie im realen flüssigen Zustand aufweisen, ohne daß es

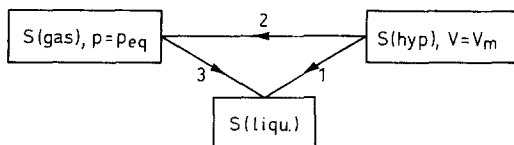


Abb. 1. Kreisprozeß zur Ableitung der Gleichungen (1) und (2)

zwischen ihnen zu einer Wechselwirkung (ideales Gas) kommt. Die mit dem Übergang vom Zustand $S(\text{hyp})$ in den realen flüssigen Zustand verbundene Enthalpieänderung ΔH_1 ist wegen $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ und $\Delta H_2 = 0$ (der Flüssigkeitsdampf mit $p = p_{\text{eq}}$ wird näherungsweise als ideales Gas behandelt) sowie $\Delta H_3 = -\Delta H_{\text{vp}}$ durch $\Delta H_1 = -\Delta H_{\text{vp}}$ gegeben. Für die entsprechende freie Enthalpieänderung ΔG_1 gilt analog $\Delta G_1 = \Delta G_2 + \Delta G_3$ und wegen $\Delta G_3 = -\Delta G_{\text{vp}} = 0$ somit Gl. (1). Daraus ergibt sich gemäß $\Delta G_1 = \Delta H_1 - T \cdot \Delta S_1$ für die Entropieänderung ΔS_1 die Gl. (2). ΔS_1 bedeutet jene Entropieabnahme, die N_L (Loschmidtsche Zahl) gasförmige Lösungsmittelmoleküle, komprimiert auf ein Volumen, das dem Molvolumen der realen

Flüssigkeit entspricht, beim Übergang in den realen flüssigen Zustand erleiden und kann mittels Gl. (2) aus Verdampfungsenthalpie und Gleichgewichtsdampfdruck der Flüssigkeit berechnet werden. Werte ΔH_{vp} , p_{eq} und V_m sind für eine Temperatur von 25 °C für verschiedene Lösungsmittel in Tab. 1 angegeben.

Trägt man die Größe $-T \cdot \Delta S_1$ als Funktion von ΔH_{vp} auf, so erhält man eine Gerade, Abb. 2, Gl. (3), die durch den Ursprung des

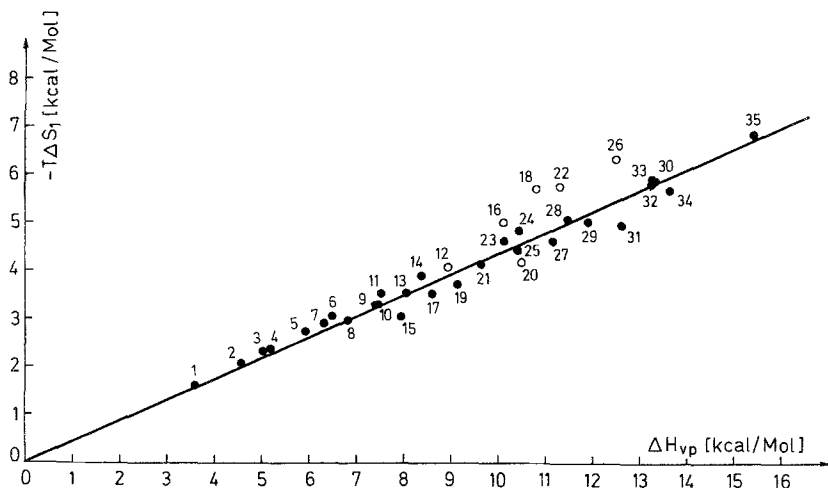


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} und der Entropiegröße $-T \cdot \Delta S_1$. Bezeichnung der Lösungsmittel siehe Tab. 1.

Koordinatensystems geht. Diese Beziehung liefert eine anschauliche molekulare Deutung der Entropiegröße ΔS_1 , nämlich als Folge einer der Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen proportionalen Abnahme der freien Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle.

$$\Delta G_1 = \Delta G_2 = RT \ln (V_m \cdot p_{eq} / RT) \quad (1)$$

$$-T \cdot \Delta S_1 = RT \ln (V_m \cdot p_{eq} / RT) + \Delta H_{vp} \quad (2)$$

$$-T \cdot \Delta S_1 = k \cdot \Delta H_{vp} \quad (3)$$

Der Gültigkeitsbereich der Gl. (3) umfaßt ein breites Spektrum aprotonischer Lösungsmittel mit Verdampfungsenthalpien zwischen rund 3,5 und 15,5 kcal/mol. Bei assoziierten Flüssigkeiten sind die Verhältnisse komplizierter. Ethanol und die höheren Alkohole zeigen positive Abweichungen von der Geraden die dahingehend interpretiert

Tabelle 1. Dampfdruck p_{eq} , Molvolumen V_m , Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} und freie Standardverdampfungsenthalpie $\Delta G_{\text{vp}}^\circ$ verschiedener Lösungsmittel bei 25°C; Entropiegroße $T \cdot \Delta S_1$ siehe Text

Lösungsmittel	p_{eq} (Torr)	ΔH_{vp} (kcal/mol)	V_m (cm ³)	$-T \cdot \Delta S_1$ (kcal/mol)	$\Delta G_{\text{vp}}^\circ$ (exp.) (kcal/mol)	$\Delta G_{\text{vp}}^\circ$ (ber.) (kcal/mol)
1 Propan	711 ^a	3,61 ^a	89,31	1,61	-1,32	-1,27
2 Isobutan	2611 ^a	4,57 ^a	105,48	2,07	-0,73	-0,62
3 Butan	1823 ^a	5,04 ^a	101,34	2,31	-0,52	-0,38
4 Neopentan	1285 ^a	5,21 ^a	123,31	2,38	-0,31	-0,16
5 Isopentan	688 ^a	5,94 ^a	117,39	2,72	0,06	0,22
6 Diethylether	534,2 ^b	6,51 ^b	104,75	3,07	0,21	0,48
7 Pentan	512,5 ^a	6,32 ^a	116,16	2,91	0,23	0,43
8 Dichlormethan	435,8 ^b	6,83 ^b	65,50	2,98	0,33	0,38
9 Aceton	230,0 ^c	7,40 ^b	74,04	3,26	0,71	0,79
10 Chloroform	196,7 ^d	7,48 ^c	80,67	3,30	0,80	0,88
11 Hexan	151,3 ^b	7,54 ^b	131,61	3,49	0,96	1,21
12 Methanol	125,0 ^b	8,95 ^b	40,73	4,09	1,07	1,31
13 Benzol	95,2 ^b	8,09 ^b	89,41	3,54	1,23	1,29
14 Ethylacetat	94,63 ^d	8,40 ^f	98,49	3,90	1,23	1,53
15 Acetonitril	88,81 ^b	7,94 ^b	52,86	3,03	1,27	0,90
16 Ethanol	59,77 ^b	10,11 ^b	58,69	5,03	1,51	2,19
17 Propionitril	46,04 ^d	8,61 ^g	70,91	3,49	1,66	1,45
18 2-Propanol	42,73 ^d	10,81 ^f	76,92	5,69	1,70	2,75
19 Nitromethan	35,65 ^c	9,15 ^b	53,96	3,72	1,81	1,60
20 Wasser	23,76 ^b	10,51 ^b	18,07	4,19	2,05	1,72
21 Pyridin	20,73 ^c	9,66 ^b	80,86	4,14	2,13	2,13
22 Propanol	20,44 ^d	11,31 ^f	75,14	5,74	2,14	3,03
23 Essigsäure	15,41 ^a	10,12 ^{e, h}	115,08 ^h	4,64	2,31	2,60
24 Butylacetat	11,47 ^d	10,42 ^f	132,54	4,85	2,48	2,85
25 Valeronitril	7,30 ^d	10,42 ^g	104,57	4,44	2,75	2,71

26	Butanol	6,11 ^d	12,50 ^f	91,96	6,34	2,86	3,83
27	Dimethylformamid	3,76 ^c	11,18 ⁱ	77,44	4,63	3,14	2,96
28	Anisol	3,42 ^d	11,47 ^e	109,31	5,07	3,20	3,34
29	Dimethylacetamid	1,81 ^j	11,90 ^k	93,02	5,02	3,58	3,48
30	Anilin	0,67 ^d	13,34 ^l	91,53	5,87	4,16	4,29
31	Dimethylsulfoxid	0,60 ^b	12,64 ^b	71,30	4,95	4,23	3,74
32	Benzonitril	0,59 ^c	13,26 ^b	103,07	5,78	4,24	4,32
33	Methylbenzoat	0,58 ^d	13,28 ^l	125,61	5,91	4,25	4,45
34	Nitrobenzol	0,26 ^d	13,65 ^e	102,73	5,68	4,73	4,54
35	Hexamethylphosphorsäure- triamid	0,055 ^m	15,42 ⁿ	175,72	6,85	5,64	5,87

^a American Petroleum Institute Research Project 44. ^b *J. A. Riddick* und *W. B. Bunger*, *Techniques of Chemistry (A. Weissberger, Hrsg.)*, Vol. II: Organic Solvents. New York-Toronto: Wiley-Interscience, 1970. ^c Lit. ^b, Wert berechnet mittels *Antoine*-Gleichung. ^d *T. Bowdler, V. Fried* und *E. Hala*, *The Vapour Pressure of Pure Substances*. Amsterdam: Elsevier, 1973. Wert berechnet mittels *Antoine*-Gleichung. ^e Lit. ^d, berechnet aus Dampfdruckwerten bei 25 und 35 °C. ^f *I. Wadsö*, *Acta Chem. Scand.* **20**, 544 (1966). ^g *P. B. Howard* und *I. Wadsö*, *Acta Chem. Scand.* **24**, 145 (1970). ^h Bezogen auf die dimere Essigsäure. ⁱ Lit. ^b, berechnet aus Dampfdruckwerten (*Antoine* Gl.) bei 25 und 35 °C. ^j *V. M. Petrov* und *L. E. Sandler*, *Russian J. Physic. Chem.* **49**, 1649 (1975). ^k Lit. ^j, berechnet aus Dampfdruckwerten bei 25 und 35 °C. ^l *K. Kusano* und *I. Wadsö*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1705 (1971). ^m *J. Jose, R. Philippe* und *P. Clechet*, *Can. J. Chem. Eng.* **53**, 88 (1975). ⁿ Lit. ^m, berechnet aus Dampfdruckwerten (*Antoine* Gl.) bei 25 und 35 °C.

werden können, daß die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen zu einer im Vergleich zu aprotonischen Lösungsmitteln stärkeren Abnahme der Beweglichkeit der Moleküle und damit Entropieabnahme führt. Im Falle des Wassers wird dieser Effekt anscheinend durch die mit der Ausbildung der dreidimensionalen Flüssigkeitsstruktur zweifellos verbundene Zunahme der Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade wieder kompensiert, so daß der Meßpunkt *scheinbar* auf der Geraden zu liegen kommt. Ähnlich dürfte die Situation beim Methanol sein. Die in Tab. 1 angegebenen thermodynamischen Funktionen für Essigsäure gelten für die *dimere* Form, die auch in der Gasphase vorliegt. Die Tatsache, daß der so berechnete Meßpunkt für Essigsäure auf der Geraden (Abb. 2) liegt, führt in Einklang mit früheren Untersuchungen² zum Schluß, daß die reine flüssige Essigsäure überwiegend aus solchen cyclischen Dimeren aufgebaut sein muß.

Einsetzen von Gl. (3) in Gl. (2) liefert Gl. (4) bzw. unter Verwendung der durch Gl. (5) definierten freien Standardverdampfungsenthalpie die Gl. (6), welche eine allgemeingültige Beziehung zwischen Dampfdruck bzw. freier Standardverdampfungsenthalpie und Verdampfungsenthalpie für aprotonische Lösungsmittel liefern. Für den Faktor k ergibt sich aus Abb. 2 ein Wert $k = 0,43$.

Aus Tab. 1 (letzte und vorletzte Spalte) ist zu entnehmen, daß die für eine Temperatur von 25 °C mit Gl. (6) und $k = 0,43$ aus den experimentellen ΔH_{vp} -Werten *berechneten* freien Standardverdampfungsenthalpien ΔG_{vp}° (ber.) mit den aus Gl. (5) erhaltenen *experimentellen* freien Standardverdampfungsenthalpien ΔG_{vp}° (exp.) ausgezeichnet übereinstimmen — die mittlere Abweichung beträgt bei den aprotonischen Lösungsmitteln nur rund 0,18 kcal/mol; bei den assoziierten Lösungsmitteln Ethanol bis Butanol werden erwartungsgemäß stärkere Abweichungen beobachtet. Gleichung (6) kann umgekehrt zur Berechnung von Verdampfungswärmen bei bekanntem Dampfdruck verwendet werden, eine Anwendung, die vor allem bei schwerflüchtigen Lösungsmitteln von praktischer Bedeutung ist.

$$-RT \ln (V_m \cdot p_{eq}/RT) = (1 - k) \Delta H_{vp} \quad (4)$$

$$\Delta G_{vp}^\circ = -RT \ln (p_{eq}/p_o) \quad (p_o = 1 \text{ atm}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{vp}^\circ = (1 - k) \Delta H_{vp} + RT \ln (V_m \cdot p_o/RT) \quad (6)$$

Beziehung zwischen Dampfdruck bzw. Verdampfungsenthalpie und Oberflächenspannung

Wie bereits früher gezeigt wurde¹, steht die mit der Schaffung von N_L Hohlräumen von der Dimension eines Lösungsmittelmoleküls in einem Lösungsmittel verbundene Enthalpie- bzw. Entropieänderung

ΔH_{cav} bzw. ΔS_{cav} gemäß Gl. (7) und Gl. (8) mit der molaren Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} bzw. der oben definierten Entropiegröße ΔS_1 in Beziehung, so daß sich unter Berücksichtigung von Gl. (2) und (3) für die freie Enthalpieänderung ΔG_{cav} die Beziehungen (9) bzw. (10) ergeben.

$$\Delta H_{\text{cav}} = \Delta H_{\text{vp}} \quad (7)$$

$$\Delta S_{\text{cav}} = -\Delta S_1 \quad (8)$$

$$\Delta G_{\text{cav}} = \Delta H_{\text{vp}} + T \cdot \Delta S_1 = -\Delta G_2 = -RT \ln(V_m \cdot p_{\text{eq}}/RT) \quad (9)$$

$$\Delta G_{\text{cav}} = (1 - k) \Delta H_{\text{vp}} \quad (10)$$

Für die Schaffung von N_L Hohlräumen deren Dimension dem Raumbedarf mehrerer, allgemein von n^3 Lösungsmittelmolekülen entspricht, ergeben sich in sinngemäßer Erweiterung des früher aufgezeigten Zusammenhanges zwischen ΔH_{vp} bzw. ΔS_1 und der mittleren Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Lösungsmittelmolekülen die Beziehungen (11) und (12)* und daraus Gl. (13) aus der sich dann die freie Enthalpieänderung ΔG_m , die mit der Schaffung eines (makroskopischen) Hohlraumes der Größe $n^3 = N_L$ Lösungsmittelmoleküle verbunden ist, gemäß Gl. (14) errechnet.

$$\Delta H_{\text{cav}}^{n^3} = n^2 \cdot \Delta H_{\text{cav}} = n^2 \cdot \Delta H_{\text{vp}} \quad (11)$$

$$\Delta S_{\text{cav}}^{n^3} = n^2 \cdot \Delta S_{\text{cav}} = -n^2 \cdot \Delta S_1 \quad (12)$$

$$\Delta G_{\text{cav}}^{n^3} = n^2 \cdot \Delta G_{\text{cav}} \quad (13)$$

$$\Delta G_m = \sqrt[3]{N_L^2} \cdot \Delta G_{\text{cav}}/N_L = \Delta G_{\text{cav}}/\sqrt[3]{N_L} \quad (14)$$

$$\sigma \cdot O_m = \Delta G_m = \Delta G_{\text{cav}}/\sqrt[3]{N_L} \quad (15)$$

Diese freie Enthalpieänderung muß identisch sein mit dem Produkt aus spezifischer Oberflächenenergie σ des Lösungsmittels und jener *kleinsten* Oberfläche O_m (Kugelfläche!), die ein Mol des Lösungsmittels aufweist, Gl. (15). Unter Berücksichtigung von $O_m = \sqrt[3]{36\pi \cdot V_m^2}$ erhält man aus Gl. (15) und Gl. (9) bzw. (10) die gesuchten Beziehungen (16)

* Man gelangt zu diesen Beziehungen leicht wenn man der Anschaulichkeit halber die Lösungsmittelmoleküle als reguläre Würfel betrachtet. Bezeichnet W' die Wechselwirkungsenergie pro Würfelfläche so gilt in Analogie zu den früher angestellten Überlegungen¹, $\Delta H_{\text{vp}} = N_L \cdot 3W'$ und $\Delta S_1 = -N_L \cdot \text{prop} \cdot 6W'$. Davon ausgehend lassen sich dann die Enthalpie- und Entropieänderungen berechnen die mit der Schaffung von N_L Hohlräumen verbunden sind, deren Größe dem Raumbedarf von 8, 27, 64 usw., allgemein n^3 Lösungsmittelmolekülen entspricht.

und (17) zwischen spezifischer Oberflächenenergie σ und Dampfdruck p_{eq} bzw. Verdampfungsenthalpie ΔH_{vp} des Lösungsmittels. Die spezifische Oberflächenenergie ist numerisch identisch mit der Oberflächenspannung des Lösungsmittels.

$$\sigma = -RT \ln (V_m \cdot p_{\text{eq}}/RT) / \sqrt[3]{36 \pi \cdot N_L \cdot V_m^2} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \sigma &= (1 - k) \Delta H_{\text{vp}} / \sqrt[3]{36 \pi N_L \cdot V_m^2} = \\ &0,57 \Delta H_{\text{vp}} / \sqrt[3]{36 \pi N_L \cdot V_m^2} \quad (25^\circ \text{C}) \quad (17) \end{aligned}$$

Tabelle 2. Berechnete und experimentelle Oberflächenspannung σ (dyn/cm) für verschiedene Lösungsmittel bei 25°C

Lösungsmittel	$\sigma_{\text{ber.}}$ Gl. (16)	$\sigma_{\text{ber.}}$ Gl. (17)	$\sigma_{\text{exp.}}^a$
Diethylether	15,86	17,12	16,50
Hexan	16,04	17,03	17,91
Aceton	24,08	24,53	22,67
Ethylacetat	21,62	23,02	23,15
Chloroform	22,97	23,41	26,53
Benzol	23,34	23,64	28,18
Dimethylacetamid	34,33	33,87	33,90
Dimethylformamid	36,96	35,96	35,20
Nitromethan	38,99	37,45	36,48
Benzonitril	34,86	35,25	36,80
Nitrobenzol	37,23	36,37	42,76
Dimethylsulfoxid	45,82	42,96	42,86
Methanol	42,05	44,16	22,12
Propanol	32,04	37,12	23,30
Wasser	94,09	89,23	71,81

^a Siehe Fußnote ^b, Tab. 1.

Eine Gegenüberstellung experimenteller und berechneter Oberflächenspannungen (Tab. 2) ergibt ein ähnliches Bild wie für die Gültigkeit von Gl. (6): die mittels Gl. (16) und (17) vorausberechneten Werte stimmen bei aprotischen Lösungsmitteln bemerkenswert gut mit den experimentellen Werten überein, während bei den Wasserstoffbrückenlösungsmitteln (Wasser, Methanol, Propanol) Abweichungen bis zu 100% auftreten. Gleichung (17) liefert bei den aprotischen Lösungsmitteln im allgemeinen etwas bessere Resultate als Gl. (16).

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich wird für die Unterstützung der Arbeit im Rahmen des Projekts 2277 gedankt.

Literatur

- ¹ *U. Mayer*, Mh. Chem. **109**, 421 (1978).
- ² *F. Kohler*, The Liquid State. Weinheim: Verlag Chemie. 1972.