

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 338

ISSN 1213-418X

Josef Šedlbauer

**MODELOVÁNÍ
TERMODYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ
VODNÝCH ROZTOKŮ ORGANICKÝCH LÁTEK
V ŠIROKÉM ROZMEZÍ TEPLŮT A TLAKŮ**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

doc. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.

**MODELOVÁNÍ TERMODYNAMICKÝCH VLASTNOSTÍ
VODNÝCH ROZTOKŮ ORGANICKÝCH LÁTEK V ŠIROKÉM
ROZMEZÍ TEPLŮT A TLAKŮ**

THERMODYNAMIC MODELING OF AQUEOUS ORGANICS IN A
WIDE RANGE OF TEMPERATURES AND PRESSURES

TEZE PŘEDNÁŠKY
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ
V OBORU
FYZIKÁLNÍ CHEMIE



Brno 2009

KLÍČOVÁ SLOVA

strukturně-příspěvková metoda; QSAR; hydratační veličiny; nepolární skupiny; polární skupiny; proximitní efekty; vodné roztoky; vysoké teploty

KEYWORDS

group contribution method; QSAR; hydration properties; non-polar groups; polar groups; proximity effects; aqueous; high temperatures

OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORA.....	4
1 ÚVOD	5
2 TERMODYNAMICKÉ VELIČINY VE VODNÝCH ROZTOCÍCH	6
2.1 Základní vztahy.....	6
2.2 Zdroje dat.....	7
2.3 Teplotní závislost hydratačních veličin.....	9
2.4 Odhadové metody	11
3 VYSOKOTEPLTNÍ STRUKTURNĚ-PŘÍSPĚVKOVÉ METODY	13
3.1 Teplotní závislost strukturních příspěvků.....	13
3.2 Proximitní efekty.....	15
4 ZÁVĚR.....	21
5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	22
ABSTRACT	29

PŘEDSTAVENÍ AUTORA

doc. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.

Narozen: 16.2. 1969, Kutná Hora

Vzdělání: 1987 Gymnázium Jiřího Ortena, Kutná Hora
1992 VŠCHT Praha, Ing. (Fyzikální chemie)
1995 VŠCHT Praha, Ph.D. (Fyzikální chemie)

Habilitace: 2001 Univerzita Pardubice (Fyzikální chemie)

Zaměstnání: 1995 Preciosa-Crytur (výzkumný pracovník)
1996-97 University of Delaware (postdoc)
1997-dosud Technická univerzita v Liberci (TUL)



Zahraniční pobyty a stáže: Imperial College (1x2 měsíce), University of Delaware (5x2 měsíce), Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (10x1 až 2 měsíce), University of Guelph (1x1 měsíc).

Vědecká činnost

Dosud autor nebo spoluautor 24 článků v časopisech s IF, 1 monografie, 40 příspěvků na zahraničních konferencích a 7 příspěvků na národních konferencích. Práce byly dosud citovány více než 180x jinými autory. Recenzní činnost pro 5 zahraničních časopisů, domácí i zahraniční grantové agentury. Přehled řešených výzkumných projektů:

- 1999 – 2001 The International Association for the Properties of Water and Steam (IAPWS). Correlation and Prediction of Standard Thermodynamic Properties of Aqueous Solutes over a Wide Range of Temperatures and Pressures.
- 2000 – 2001 American Chemistry Council (spoluřešitel, společně s prof. Majerem). Prediction of Henry's constants of organic chemicals in water as a function of temperature up to 200°C.
- 2000 – 2002 program Barrande (řešitel v ČR). Dvoustranná spolupráce ČR – Francie.
- 2002 – 2004 GAČR. Modeling thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions at high temperatures and pressures.
- 2005 – 2006 program Barrande (řešitel v ČR). Dvoustranná spolupráce ČR – Francie.
- 2005 – 2011 jeden z garantů Výzkumného centra Pokročilé sanační technologie a procesy.
- 2006 IAPWS. Predictive Scheme for Standard Thermodynamic Properties of Aqueous Substituted Benzenes over a Wide Range of Temperatures and Pressures.
- 2008 IAPWS. Equilibrium Constants and Speciation of Aqueous Transition Metal Chloro-Complexes over a Wide Range of Temperatures and Pressures.
- 2008 – 2010 GA ČR (spoluřešitel, společně s doc. Janošem). Non-Conventional Sorbents in Environmental Applications.
- 2008 – 2010 IUPAC/IAPWS. Establishing Recommended Data on Thermodynamic Properties of Hydration for Selected Organic Solutes and Gases.
- 2010 – 2014 člen řídicího výboru Centra pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace

Pedagogická činnost

Přednášky v předmětech Fyzikální chemie, Obecná chemie, Chemodynamika, Modelování ve fyzikální chemii, organizace a podíl na přednáškách v předmětech Životní prostředí pro přírodní vědy a Globální problémy. Organizace přípravy a studijní garance oboru Nanomateriály na TUL (st. program Nanotechnologie). Vedení dvou obhájených disertačních prací, členství v oborových komisích doktorského studia Fyzikální chemie na VŠCHT Praha a Univerzitě Pardubice. Řešitel šesti projektů na podporu a rozvoj výuky v objemu cca 12 mil. Kč.

Další aktivity

Místopředseda Akademického senátu VŠCHT Praha, předseda Akademického senátu TUL, proděkan fakulty, vedoucí katedry chemie. Předseda správní rady Společnosti pro Jizerské hory.

1 ÚVOD

Znalost termodynamických vlastností vodných roztoků organických látek je nezbytná k modelování množství přírodních i technologických procesů jako je distribuce kontaminantů mezi složky životního prostředí, sanace vody a půdy pomocí oxidačně-redukčních činidel, provzdušňováním nebo vysokoteplotní degradací, pro popis fázových separací při těžbě a transportu ropy, k predikci reakční a fázové rovnováhy ve vodných roztocích v parovodních cyklech elektráren i v přírodních hydrotermálních systémech atd. Kromě základního výzkumu v oblasti fyzikální chemie roztoků se proto s vlastnostmi vodných systémů pracuje i v řadě aplikačních disciplín, zejména v chemii životního prostředí, chemickém inženýrství a v geochemii. Každý z těchto dílčích oborů si z historických i praktických důvodů vyvinul vlastní přístupy, bohužel často bez hlubší znalosti vývoje v ostatních oblastech. V chemii životního prostředí je klíčovou veličinou distribuční koeficient voda-vzduch, resp. Henryho konstanta, jejíž teplotní závislost je obvykle ignorována. V chemickém inženýrství je běžně využíván limitní aktivitní koeficient nebo opět Henryho konstanta v různých formátech, k popisu teplotní závislosti jsou využívány jednoduché vztahy založené na van't Hoffově integraci, tlaková závislost se neuvažuje. Základním zdrojem dat jsou rozpustnosti a různé metody experimentálního stanovení rovnováhy kapalina-pára. V geochemii je pozornost soustředěna na chemický potenciál rozpuštěných látek, využívány pro predikce chemické a/nebo fázové rovnováhy v hydrotermálních roztocích. Vzhledem k extrémním podmínkám, které panují v těchto systémech, je právě geochemie oborem ve kterém byly vyvinuty současné nejpokročilejší nástroje k modelování termodynamických veličin ve vodných roztocích v širokém rozmezí teplot i tlaků. K vystižení funkční závislosti chemického potenciálu je využíváno analogů stavových rovnic, založených na různých teoretických konceptech – na analýze jevů v blízkosti kritického bodu vody, na Bornově rovnici, na flukтуаční teorii roztoků a další. Využívané spektrum experimentálních dat je také širší, zahrnuje např. rovnovážné konstanty reakcí, kterých se zkoumaná rozpuštěná látka v roztoku účastní, k popisu teplotní a tlakové závislosti často slouží termodynamické vlastnosti, které jsou derivacemi chemického potenciálu – parciální molární objem a parciální molární tepelná kapacita.

Existující i potenciálně dostupné soubory dat ovšem jen velmi nedokonale postihují kategorii (rozpuštěných) organických látek. K dispozici jsou např. experimentální stanovení Henryho konstanty pro zhruba tisícovku organických látek, a to v naprosté většině případů při jediné teplotě a tlaku. Jenom prioritních kontaminantů na seznamech regulačních agentur je nejméně dvojnásobek, běžně používaných organických látek je kolem 70 000 [1]. Kvalita mnoha těchto údajů je navíc často sporná, publikovaná data se mohou lišit i v řádech. Výhodiskem v této situaci jsou predikční modely, založené nejčastěji na vzájemné korelaci struktury organické látky a příslušné termodynamické vlastnosti. Zejména v posledním desetiletí se tento přístup rozvíjí i pro popis teplotní popř. tlakové závislosti vlastností organických látek ve vodných roztocích.

Cílem této práce je shrnout dosavadní vývoj v oblasti modelování termodynamických vlastností vodných roztoků organických látek v širokém rozmezí podmínek, poukázat na limity současných přístupů a diskutovat možnosti dalšího výzkumu. Dílčí cíle jsou následující:

- Poskytnout stručný přehled používaného termodynamického aparátu, následovaný komentářem k dostupnosti různých kategorií experimentálních údajů.
- Charakterizovat používané predikční a korelační metody.
- Analyzovat kvantitativně proximitní efekty ve strukturně-příspěvkových metodách, vysvětlit charakter teplotní závislosti termodynamických veličin na základě vlastností konstituujících strukturních elementů.
- Diskutovat vyvíjené vysokoteplotní přístupy a možnosti jejich dalšího rozvoje.

2 TERMODYNAMICKÉ VELIČINY VE VODNÝCH ROZTOCÍCH

2.1 ZÁKLADNÍ VZTAHY

Ústřední veličinou v termodynamice roztoků je chemický potenciál, resp. parciální molární Gibbsova energie rozpuštěné složky, kterou lze pro praktické účely rozdělit na standardní a dodatkovou (aktivitní) část, vyjadřující odchylku od zvoleného standardního stavu vzhledem ke koncentraci a neidealitě systému

$$\mu = \Delta G_f^\circ + \Delta G^{\text{ex}} = \Delta G_f^\circ + RT \ln a \quad (1)$$

Ve zředěných roztocích je standardní stav pro rozpuštěnou složku volen v asymetrické konvenci, tedy jako (hypotetický) roztok o jednotkové koncentraci¹, jehož vlastnosti jsou extrapolovány na nekonečné zředění. Pokud se jedná o zředěný roztok neelektrolytu, aktivitu lze s dobrou přesností ztotožnit s (bezrozměrnou) koncentrací a pozornost teorie i experimentu se soustředí na standardní chemický potenciál ΔG_f° a veličiny s ním spojené². Ze standardních chemických potenciálů rozpuštěných složek lze konstruovat rovnovážné konstanty reakcí ve vodných roztocích, v kombinaci s tlakem nasycené páry popř. dalších veličin čisté látky vedou k hodnotám rozpustnosti, limitního aktivitního koeficientu, Henryho konstanty a dalších distribučních koeficientů. Standardní chemický potenciál je složen ze slučovací Gibbsovy energie čisté látky, ΔG_f° , a ze změny Gibbsovy energie při rozpouštění této látky ve vodě, ΔG_s°

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^\bullet + \Delta G_s^\circ \quad (2)$$

Speciální případ rovnice (2) získáme tehdy, je-li výchozím stavem čistá látka ve formě ideálního plynu

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^{\text{ig}} + \Delta G_h^\circ \quad (3)$$

kde ΔG_f^{ig} je slučovací Gibbsova energie čisté látky ve stavu ideálního plynu a ΔG_h° je hydratační Gibbsova energie. Postup při určení standardního chemického potenciálu ΔG_f° závisí zejména na skutečném skupenském stavu čisté látky za daných podmínek a na dostupnosti příslušných experimentálních dat. Při běžných podmínkách je většina organických látek v kapalném nebo tuhém skupenství a k dispozici jsou údaje o jejich slučovací Gibbsově energii a rozpustnosti ve vodě. Za vyšších teplot a obecně pro těkavé látky je obvyklé pracovat s kombinací termodynamických veličin ideálního plynu a hydratace, experimentálně stanovené z rovnováhy kapalina-pára. Jednoznačnou výhodou hydratačních veličin je jejich invariance vzhledem k případným skupenským změnám při změně teploty nebo tlaku. Kombinací výše uvedených vztahů lze propojit rozpouštěcí a hydratační veličiny

$$\Delta G_h^\circ = \Delta G_s^\circ + \Delta G_f^\bullet - \Delta G_f^{\text{ig}} = \Delta G_s^\circ + \Delta G_r^\bullet \quad (4)$$

kde $\Delta G_r^\bullet = \Delta G_f^\bullet - \Delta G_f^{\text{ig}}$ je reziduální (nebo také doplňková) Gibbsova energie.

Hydratační Gibbsova energie je tedy nejvhodnější veličinou pro termodynamický popis v širokém rozmezí vnějších podmínek, protože využívá jednoznačně definovaného výchozího stavu – čisté látky ve formě ideálního plynu. Na tuto veličinu lze aplikovat běžné termodynamické vztahy, kterými získáme další hydratační veličiny – hydratační entalpii ΔH_h° , hydratační tepelnou

¹ Jako koncentrační jednotka bývá volen molární zlomek, molární koncentrace popř. molalita. Číselné hodnoty chemického potenciálu a odvozených veličin v této práci odpovídají standardnímu stavu jednotkové molality. Výhodou je zejména nezávislost této koncentrační jednotky na teplotě, narozdíl od molární koncentrace.

² Všechny termodynamické veličiny se kterými se pracuje v dalším textu jsou proto standardní termodynamické veličiny, pokud z jejich charakteru (např. rozpustnost) není explicitně zřejmá jejich koncentrační závislost.

kapacitu $\Delta C_{p,h}^\circ$ a hydratační objem, který je ekvivalentní standardnímu parciálnímu molárnímu objemu V°

$$\Delta H_h^\circ = -T^2 \left(\partial(\Delta G_h^\circ / T) / \partial T \right)_p \quad (5)$$

$$\Delta C_{p,h}^\circ = \left(\partial \Delta H_h^\circ / \partial T \right)_p = -T \left(\partial^2 \Delta G_h^\circ / \partial T^2 \right)_p \quad (6)$$

$$\Delta V_h^\circ = V^\circ = \left(\partial G_h^\circ / \partial p \right)_T \quad (7)$$

Standardní chemický potenciál ani hydratační Gibbsova energie nejsou přímo dostupné experimentálně. Typická v literatuře publikovaná data z experimentů kapalina-pára, kapalina-kapalina nebo kapalina-tuhá látka vedou k hodnotám rozpustnosti, Henryho konstanty nebo limitního aktivitního koeficientu. Tyto veličiny lze propojit s rozpouštěcí nebo hydratační Gibbsovou energií aplikací vhodného kritéria termodynamické rovnováhy. Např. pro limitní aktivitní koeficient γ^∞ kapaliny v symetrickém standardním stavu³ platí

$$\Delta G_s^\circ = RT \ln \gamma^\infty \quad (8)$$

Pokud je kapalná nebo tuhá organická látka málo rozpustná ve vodě a zároveň je voda zcela nebo téměř nerozpustná v organické fázi, rozpouštěcí Gibbsovu energii lze popsat vztahem

$$\Delta G_s^\circ = -RT \ln m^{\text{sat}} \gamma^{\text{H}} \quad (9)$$

kde m^{sat} je rozpustnost organické látky ve vodě a γ^{H} její asymetrický aktivitní koeficient, který se obvykle klade roven jedné. Mezi Henryho konstantou k_{H} a Gibbsovou hydratační energií platí

$$\Delta G_h^\circ = RT \ln(k_{\text{H}} / p^\circ) \quad (10)$$

kde $p^\circ = 101325 \text{ Pa}$ je standardní tlak ideálního plynu. Rovnice (8-10) představují základní nástroje pro vzájemné převody experimentálních údajů a veličin vyživaných v termodynamickém modelování. Detailní rozbor vztahů mezi termodynamickými veličinami ve vodných roztocích a diskuse používaných aproximací je k dispozici např. v monografii [2].

2.2 ZDROJE DAT

V literatuře dostupná experimentální data zahrnují především měření při referenčních podmínkách, $T_r = 298.15 \text{ K}$ a $p_r = 0.1 \text{ MPa}$. Ta nejsou předmětem zájmu této práce, je ovšem třeba zmínit, že referenční údaje jsou východiskem i pro vysokoteplotní modely (viz blíže kapitola 2.3). Jejich kvalita a dostupnost jsou proto z hlediska predikčních postupů v širokém rozmezí podmínek velmi podstatné. V posledních letech byly kompilaci a kritické evaluaci referenčních dat věnovány zejména série článků Plyasunova et al. [3-8] a Dohnala et al. [9-12], souhrnným výstupem většiny těchto aktivit je v současné době dokončovaný projekt pod záštitou IUPAC [A].

Měření za vysokých teplot a tlaků jsou obtížnější a tudíž méně častá. Na druhou stranu, pro spolehlivé vysokoteplotní predikce je nutné mít k dispozici alespoň nějakou experimentálně podloženou "záchytnou informaci". Údajů vedoucích přímo k standardnímu chemickému potenciálu bylo publikováno v širším rozmezí podmínek relativně málo, zpravidla se jedná o výsledky měření vzájemných rozpustností ve vodné a koexistující organické fázi v systémech uhlovodík-voda. Motivací byl v tomto případě výzkum a modelování fázových rovnováh v ropných ložiscích a při těžbě a transportu ropy a zemního plynu.

Ve vysokoteplotním termodynamickém modelování proto zvláštního významu nabývají experimentální údaje o derivačních veličinách, především o parciálních molárních objemech a parciálních molárních tepelných kapacitách, které lze využít v korelacích. Tyto veličiny jsou propojeny se standardním chemickým potenciálem řadou vztahů, z nichž základní jsou rovnice (5-

³ Symetrický standardní stav čisté kapaliny (reálné nebo hypotetické) při teplotě a tlaku systému.

7). Jejich konkrétní aplikace na simultánní regresi standardních termodynamických vlastností je popsána v kapitole 2.3. Kalorimetrické a densimetrické experimenty vedou k veličinám, které vyjadřují rozdíl příslušné vlastnosti roztoku od čistého rozpouštědla a mohou být extrapolovány na nekonečné zředění

$$C_p^\circ = c_{p,w} \cdot M + \lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{c_p - c_{p,w}}{m} \right) \quad (11)$$

$$V^\circ = \frac{M}{\rho_w} - \frac{1}{\rho_w^2} \lim_{m \rightarrow 0} \left(\frac{\rho - \rho_w}{m} \right) \quad (12)$$

kde c_p a ρ jsou měrná tepelná kapacita, popř. hustota roztoku, $c_{p,w}$ a ρ_w tytéž veličiny pro čistou vodu a M molární hmotnost rozpuštěné látky. Standardní parciální molární kapacitu lze převést na hydratační veličinu analogicky vztahu (3)

$$\Delta C_p^\circ = \Delta C_p^{\text{ig}} + \Delta C_{p,h}^\circ \quad (13)$$

kde C_p^{ig} je tepelná kapacita organické látky ve stavu ideálního plynu.

Hustoty a tepelné kapacity zředěných vodných roztoků organických neelektrolytů se jen velmi málo liší od vlastností čisté vody a stabilita organických látek za vysokých teplot může být omezená. Pro měření je tudíž nutné používat diferenčních průtokových zařízení (maloobjemová měřící cela, kterou prochází roztok, a referenční cela, kterou prochází čistá voda), s krátkou dobou zdržení ve vyhříváném prostoru. První spolehlivá experimentální data o derivačních veličinách organických látek za vysokých teplot (nad cca 373 K) byla publikována v polovině 90. let Woodem et al. (University of Delaware) a většina jich dodnes pochází pouze z několika laboratoří s účelově vybudovaným instrumentálním zázemím, konkrétně z Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand (Majer et al.), University of Guelph (Tremaine et al.), VŠCHT Praha (Cibulka, Hnědkovský et al.) a University of Lethbridge (Hakin et al.).

Teplotní závislost standardních termodynamických veličin je silně ovlivněna změnou dielektrických vlastností rozpouštědla a derivační veličiny za podmínek blízkých kritickému bodu vody dokonce divergují. Pro hydrofobní látky je tato divergence kladná (např. parciální molární objem rozpuštěné organické látky tedy nabývá v blízkosti kritického bodu vody vysokých kladných hodnot). V případě rozpuštěných hydrofilních látek, např. iontů, je tendence opačná a parciální molární veličiny nabývají vysokých záporných hodnot. Tento „iontový“ charakter teplotní závislosti byl ovšem pozorován i v případě některých organických neelektrolytů (glycin, kyselina vinná, např. [13]), v jejichž struktuře převáží vliv polárních substituentů nad hydrofobním charakterem uhlovodíkového skeletu. Předpověď teplotní závislosti hydratačních veličin, byť kvalitativní, proto může být bez experimentálního ověření nebo alespoň fyzikálně korektního predikčního modelu ošidná.

Konečně další derivační termodynamickou veličinou je rozpouštěcí entalpie. Publikovaná data zpravidla nejsou k dispozici při teplotách nad 323 K, s výjimkou zejména unikátních měření [14]. Přepočet experimentální veličiny (rozpouštěcí entalpie) na hydratační entalpii je analogií rovnice (4)

$$\Delta H_h^\circ = \Delta H_s^\circ + \Delta H_r^\circ \quad (14)$$

Hodnota hydratační entalpie při referenčních podmínkách je též jedním z parametrů ve vysokoteplotních modelech (viz kapitola 2.3).

Údaje o hydratačních veličinách, resp. o experimentálních datech z nichž lze hydratační veličiny určit s pomocí výše uvedených vztahů, jsou publikovány v mnoha oblastech od „čisté“ fyzikální chemie až např. po atmosférickou nebo potravinářskou chemii. Jejich kompilace, kritická evaluace a vzájemné přepočty jsou tudíž obtížné a pracné. V případě dat za referenčních podmínek byly již výše zmíněny některé kompilační aktivity, pravděpodobně nejúplnější databáze údajů za

vysokých teplot a tlaků je v současné době k dispozici na Technické univerzitě v Liberci, kde bylo za posledních 13 let shromážděno a zpracováno kolem 15000 údajů z více než 800 původních literárních zdrojů.

2.3 TEPLOTNÍ ZÁVISLOST HYDRATAČNÍCH VELIČIN

Východiskem vysokoteplotních modelů hydratačních vlastností je obvykle integrovaná Gibbsova rovnice

$$\Delta G_h^\circ(T, p) = \Delta G_h^\circ(T_r, p_r) + \left[\Delta H_h^\circ \right]_{T_r, p_r}^{T, p} - \left[T \cdot \Delta S_h^\circ \right]_{T_r, p_r}^{T, p} \quad (15)$$

ze které po běžných úpravách plyne

$$\Delta G_h^\circ(T, P) = \Delta G_h^\circ(T_r, p_r) + (T_r - T) \cdot \Delta S_h^\circ(T_r, p_r) + \int_{T_r}^T \left[\Delta C_{p,h}^\circ \right]_{p_r} dT - T \cdot \int_{T_r}^T \left[\Delta C_{p,h}^\circ \right]_{p_r} d \ln T + \int_{p_r}^P \left[V^\circ \right]_T dp \quad (16)$$

kde $\Delta S_h^\circ(T_r, p_r) = (\Delta H_h^\circ(T_r, p_r) - \Delta G_h^\circ(T_r, p_r)) / T_r$ je hydratační entropie, v tomto případě za referenčních podmínek $T_r = 298.15$ K a $p_r = 0.1$ MPa. Rovnice (16) poukazuje na význam derivačních veličin ve vysokoteplotním modelování: kromě hodnot $\Delta G_h^\circ(T_r, p_r)$ a $\Delta H_h^\circ(T_r, p_r)$ (alt. $\Delta S_h^\circ(T_r, p_r)$), které hrají roli integračních konstant, je k popisu teplotní a tlakové závislosti hydratační Gibbsovy energie vyžadován pouze model pro parciální molární objem a hydratační tepelnou kapacitu. Nejjednodušší aproximací je předpoklad $\Delta C_{p,h}^\circ = V^\circ = 0$, který vede k jednoduché van't Hoffově rovnici

$$\Delta_h G^\circ(T) = \Delta G_h^\circ(T_r, p_r) + (T_r - T) \cdot \Delta S_h^\circ(T_r, p_r) = \Delta_h H^\circ(T_r) - T \left((\Delta_h H^\circ(T_r) - \Delta_h G^\circ(T_r)) / T_r \right) \quad (17)$$

Vztah (17) nezahrnuje tlakovou závislost, lze ho proto použít pouze za tlaku přibližně atmosférického a vzhledem k lineární aproximaci jen v rozmezí nejvýše několika desítek stupňů od referenční teploty 298 K. Rovnice (17) je často využívána v environmentálních aplikacích (pokud je do nich teplotní závislost vůbec zahrnuta) a např. pro Henryho konstantu bývá vyjádřena ve formě empirického korelačního vztahu, který kombinuje rovnice (10) a (17)

$$\ln(k_H / p^\circ) = \Delta G_h^\circ / (RT) = A + B / T \quad (18)$$

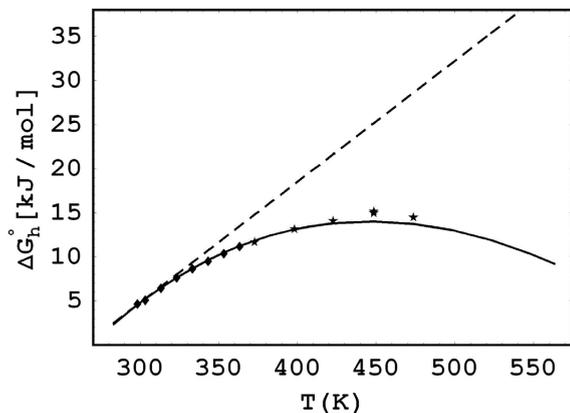
a ve kterém tedy nastavitelné parametry A , B mají přímý vztah k hodnotám $\Delta G_h^\circ(T_r, p_r)$ a $\Delta H_h^\circ(T_r, p_r)$. Další možnou aproximací je předpoklad $\Delta_h C_p^\circ(T) = \Delta_h C_p^\circ(T_r) = const$, $V^\circ = 0$, což transformuje rovnici (16) do tvaru

$$\Delta_h G^\circ(T) = \Delta_h H^\circ(T_r) + (T - T_r) \Delta_h C_p^\circ(T_r) - T \left((\Delta_h H^\circ(T_r) - \Delta_h G^\circ(T_r)) / T_r + \ln(T/T_r) \Delta_h C_p^\circ(T_r) \right) \quad (19)$$

Tento vztah sice obsahuje jediný další nastavitelný parametr (hydratační tepelnou kapacitu při referenční teplotě a tlaku), přesto je v popisu teplotní závislosti hydratačních veličin velmi úspěšný a lze ho s dobrou přesností aplikovat až do teplot kolem 400 K, pokud se tlak příliš neliší od tlaku nasycené páry vody (viz příklad na Obr. 1).

Fyzikálně realistický model hydratačních veličin za skutečně vysokých teplot a tlaků vyžaduje sofistikovanější modelové představy o parciálním molárním objemu a hydratační tepelné kapacitě. V posledních desetiletích bylo k tomuto účelu využito různých teoretických přístupů, z nichž většina byla původně vyvinuta pro popis hydratace iontů a později rozšířena, zpravidla empirickou analogií, i na vodné roztoky neelektrolytů. Z teoretických východisek je třeba zmínit Bornovu rovnici (model Helgeson-Kirkham-Flowers, [15]), Scaled Particle Theory [16], teorie založené na asymptotickém chování termodynamických veličin v blízkosti kritického bodu vody [17], semiempirické hustotní modely [18] a flukuační teorii roztoků (Fluctuation Solution Theory, FST, [19]). Blíže charakteristiky těchto přístupů lze nalézt např. v monografii [2], na tomto místě bude pozornost věnována pouze flukuační teorii roztoků, která je základem dnes zřejmě

nejrozšířenějšího modelu termodynamických vlastností organických neelektrolytů v širokém rozmezí podmínek.



Obr. 1. Srovnání dvou aproximací ve van't Hoffově rovnici pro odhad hydratační Gibbsovy energie toluenu jako funkce teploty při p_{sat} : plná čára – zahrnuty parametry $\Delta G_{\text{h}}^{\circ}(T_{\text{r}}, p_{\text{r}})$, $\Delta H_{\text{h}}^{\circ}(T_{\text{r}}, p_{\text{r}})$ a $\Delta C_{\text{p,h}}^{\circ}(T_{\text{r}}, p_{\text{r}})$; čerchovaná čára – zahrnuty pouze parametry $\Delta G_{\text{h}}^{\circ}(T_{\text{r}}, p_{\text{r}})$ a $\Delta H_{\text{h}}^{\circ}(T_{\text{r}}, p_{\text{r}})$. Reprezentativní experimentální data: [37] (kosočtverce) a [38] (hvězdy).

Jedním z výsledků FST je vztah mezi integrálem přímé korelační funkce rozpuštěná látka – rozpouštědlo $C_{\text{w},i}^{\circ}$ a bezrozměrným parametrem $A_{\text{w},i}^{\circ}$, který se obvykle označuje jako modifikovaný Kričevského parametr (je použito označení pro i -tou rozpuštěnou složku a w pro vodu jako rozpouštědlo)

$$1 - C_{\text{w},i}^{\circ} = \frac{V_i^{\circ}}{\kappa_{\text{w}} RT} = A_{\text{w},i}^{\circ} \quad (20)$$

Hodnoty parciálního molárního objemu i stlačitelnosti čisté vody κ_{w} divergují v kritickém bodě rozpouštědla, jejich podíl ovšem zůstává za všech podmínek konečný a je hladkou, relativně jednoduchou funkcí teploty, popř. hustoty. Nabízí se tedy ke korelačním účelům využít právě tohoto podílu. Využit lze navíc možnosti vyjádřit parametr $A_{\text{w},i}^{\circ}$ ve formě viriálního rozvoje

$$A_{\text{w},i}^{\circ} = \lim_{n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial(pV/RT)}{\partial n_i} \right)_{T,P} = 1 + (2/M_{\text{w}}) \rho_{\text{w}} B_{\text{w},i} + \dots \quad (21)$$

kde $B_{\text{w},i}$ je druhý křížový viriální koeficient (rozpuštěná složka – voda). Tentýž postup lze samozřejmě aplikovat i na čisté rozpouštědlo a získat viriální rozvoj parametru $A_{\text{w},\text{w}}$. Ze srovnání obou viriálních rozvojų plyne vztah

$$A_{\text{w},i}^{\circ} = 1 + d(A_{\text{w},\text{w}} - 1) + \rho_{\text{w}}(2/M_{\text{w}})(B_{\text{w},i} - dB_{\text{w},\text{w}}) + \dots \quad (22)$$

ve kterém byl doplněn “škálovací” parametr d , který v prvním přiblížení vyjadřuje rozdíl mezi vlastním objemem molekuly vody a molekuly rozpuštěné látky. Rovnice (22) se stala základem několika termodynamických modelů, které se zaměřují na funkční tvar rozdílu viriálních koeficientů (závorka na pravé straně rovnice (22), včetně aproximace vyšších členů rozvoje). Jeden z přístupů [20] explicitně vyžaduje znalost druhých viriálních koeficientů $B_{\text{w},i}$ a $B_{\text{w},\text{w}}$ a doplňuje empirickou funkci pro popis vyšších viriálních koeficientů. Tato metoda snižuje počet nastavitelných parametrů modelu, vyžaduje však apriorní znalost viriálních koeficientů, které lze s dobrou přesností odhadnout jenom pro těkavé nepolární látky. Model Šedlbauer- O’Connell-Wood (SOCW, [21]) využívá empiricky vysledované závislosti $A_{\text{w},i}^{\circ}$ na hustotě rozpouštědla a jeho použitelnost je široká, kromě neelektrolytů zahrnuje i roztoky iontových látek. Základním modelovým východiskem je semiempirický vztah pro parciální molární objem

$$V^\circ = RT\kappa_w + d(V_w - RT\kappa_w) + RT\kappa_w\rho_w(a + b(\exp[\rho_w] - 1) + c\exp[\theta/T] + \delta(\exp[\lambda\rho_w] - 1)) \quad (23)$$

kde V_w , ρ_w a κ_w představují molární objem, měrnou hustotu a stlačitelnost vody za daných podmínek. Obecně platné koeficienty, zjištěné simultánní analýzou dat o různorodých rozpuštěných látkách, jsou $\nu = 0.005 \text{ m}^3/\text{kg}$, $\theta = 1500 \text{ K}$, $\lambda = -0.01 \text{ m}^3/\text{kg}$. V rovnici vystupují nastavitelné parametry a , b , c a d , parametr δ je určen nábojem rozpuštěné látky (pro neelektrolyty $\delta = 0.35a$). Rovnice (23) z fyzikálního hlediska popisuje hydrataci molekuly rozpuštěné látky jako sérii efektů, které zahrnují přechod molekuly ideálního plynu do vody (člen $RT\kappa_w$, který lze stanovit teoreticky), dále růst molekuly na její skutečnou velikost (člen $d(V_w - RT\kappa_w)$), a nakonec “zapnutí” interakce mezi takto vytvořeným objektem a okolními molekulami vody (poslední člen v rovnici (23)). Hydratační Gibbsova energie je pak určena integrací vztahu pro V°

$$\Delta G_h^\circ = \int_{p^\circ}^p RT d \ln p + \int_0^p V^\circ dp + \Delta G_h^{\circ \text{cor}} \quad (24)$$

ve kterém vystupuje tzv. korekční člen $\Delta G_h^{\circ \text{cor}}$. Ten má opět semiempirický charakter a kompenzuje nedostatečnost modelu (23) pro popis fázového přechodu (integrace v rovnici (24) probíhá od počátečního stavu ideálního plynu do konečného stavu v kapalném roztoku). Z logiky tohoto vysvětlení plyne že hodnota korekčního členu je při nadkritických teplotách vody (nad $T_c = 647.126 \text{ K}$) definičně nulová. Korekční člen lze nejkompaktněji zapsat pro hydratační tepelnou kapacitu

$$\Delta C_{p,h}^\circ = -T \left(\frac{\partial^2 \Delta G_h^\circ}{\partial T^2} \right)_p = -T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V^\circ}{\partial T^2} \right)_p dp + \Delta C_{p,h}^{\circ \text{cor}} = -T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V^\circ}{\partial T^2} \right)_p dp + \frac{e(T - T_c)^2}{(T - \Theta)} \quad (25)$$

a obsahuje kromě dalšího obecného koeficientu $\Theta = 228 \text{ K}$ jeden nový nastavitelný parametr e . Úplné modelové vztahy pro různé termodynamické veličiny je možné získat dosazením rovnic (23) a (25) do rovnice (16) a na výsledný funkční předpis aplikovat běžné termodynamické postupy, např. rovnice (5-7).

Celkem tedy pro každou rozpuštěnou látku model SOCW vyžaduje určení pěti nastavitelných parametrů, jejichž hodnoty lze buď odhadnout nebo zjistit korelací dostupných experimentálních dat. Nejúčinnější postup využívá všech experimentálních údajů v kombinaci s modelovými rovnicemi příslušných veličin v simultánní korelaci. Objektívni funkce pro korelaci má v takovém případě tvar

$$S = \sum_j \sum_i [(Y_i^{\text{cal},j} - Y_i^{\text{exp},j}) / \sigma Y_i^{\text{exp},j}]^2 \quad (26)$$

kde $Y_i^{\text{exp},j}$ je experimentální hodnota příslušné hydratační veličiny j , $Y_i^{\text{cal},j}$ je hodnota vypočtená modelem SOCW, $\sigma Y_i^{\text{exp},j}$ je odhadnutá nejistota příslušného datového údaje, sumace přes index i jde přes všechna data pro danou vlastnost a sumace s indexem j se týká všech do korelace zahrnutých veličin (zpravidla ΔG_h° , ΔH_h° , $\Delta C_{p,h}^\circ$, V°). Tímto způsobem byly stanoveny parametry SOCW modelu pro několik desítek individuálních rozpuštěných látek a stejný postup byl aplikován i na určení parametrů strukturně-příspěvkového modelu [22-24].

2.4 ODHADOVÉ METODY

Nesmírná strukturní variabilita organických látek prakticky vylučuje, aby jejich termodynamický popis byl založen na přímých experimentálních údajích. Jak už bylo zmíněno, hodnota Henryho konstanty je sice známa pro zhruba tisíc organických látek, to je ovšem jen malá

podmnožina skutečně nebo potenciálně zajímavých struktur. V ještě mnohem větší míře platí toto tvrzení v případě, že nás zajímá teplotní závislost termodynamických vlastností. Zásadní význam proto mají postupy, které na základě jiné, pokud možno snadno dostupné informace poskytnou odhad žádané termodynamické veličiny. Odhadové metody lze v principu rozdělit do dvou kategorií (které se ovšem mohou i vzájemně kombinovat):

1) Žádaná veličina je vypočtena z jiných experimentálních údajů pro danou látku. V případě hydratačních veličin je tento postup nejčastěji aplikován na Henryho konstantu, vypočtenou z tlaku nasycené páry a z rozpustnosti. Základem odhadu je přímý termodynamický vztah mezi těmito veličinami, porušený pouze aproximací ideálního chování (tj. zanedbáním aktivního koeficientu rozpuštěné látky a jejího fugacitního koeficientu v plynné fázi). Dalším příkladem je odhad Henryho konstanty ze známé hodnoty distribučního koeficientu voda-oktanol. V tomto případě se jedná o empirické vztahy, jejichž parametry byly zjištěny ze vzájemné korelace souborů experimentálních dat o obou veličinách.

2) Metody založené na korelaci žádané veličiny a struktury molekuly. Koncept QSAR (QSPR)⁴ je v termodynamice vodných roztoků hojně využíván a zahrnuje

a) Strukturně-příspěvkové metody s různě definovanými strukturními fragmenty, např. vazbami, strukturními skupinami různé úrovně komplexity, korekčními faktory vázanými na jistý typ struktury atd. [např. 25-27]. Do této skupiny patří i metoda UNIFAC, která je ovšem pro vodné roztoky méně přesná a tedy i málo využívaná. Nejpoužívanější odhadový postup v environmentální chemii je vazebně-příspěvková metoda Meylana a Howarda [27], implementovaná do predikčního software Environmental Protection Agency (EPI Suite).

b) Metody využívající molekulárních deskriptorů, určených buď experimentálně (nejčastěji chromatograficky) nebo z geometrických charakteristik molekuly. Sem náleží např. úspěšná metoda Abrahama et al. [28], která byla nedávno rozšířena i na derivační hydratační vlastnosti při 298 K a umožňuje tak odhad teplotní závislosti Henryho konstanty alespoň v omezeném rozsahu teplot [29].

c) Metody založené na molekulárních deskriptorech, vypočtených *ab initio* (např. [30-32]). Tyto přístupy mají značný potenciál, obvykle však trpí "jednoúčelovostí". Různých deskriptorů lze totiž generovat stovky a výběr vhodné sady pro korelační popis vybrané veličiny vyžaduje sofistikovaných numerických metod – jsou využívány genetické algoritmy a neuronové sítě, analýza hlavních komponent, metoda částečných nejmenších čtverců atd. Dalším problémem je závislost na zvolené úrovni kvantově-chemické aproximace, což zahrnuje zejména volbu báze, metody pro optimalizaci geometrie a pro výpočet rozložení elektronů v molekule. Konečně tyto přístupy postrádají fyzikální zdůvodnění vybraných deskriptorů a proto obvykle selhávají v extrapolaci na jiné molekulární struktury než byly ty, na které byla metoda původně nastavena.

Zatímco všechny zmíněné postupy byly vypracovány pro použití za běžných podmínek, odhadové metody za vysokých teplot a tlaků jsou mnohem méně časté. Strukturně-příspěvkový model založený na využití stavové rovnice Helgeson-Kirkham-Flowers byl navržen Amendem et al. [33]. Šedlbauer et al. [22-24] publikovali strukturně-příspěvkovou metodu, založenou na rovnici SOCW, která poskytuje odhad pro široké spektrum organických látek a postupně je rozšiřována a zpřesňována detailním zpracováním specifických kategorií látek (dosud uhlovodíky, alkoholy, fenoly, aniliny, nitro- látky). Tyto práce byly zatím podpořeny projekty [B, C, D, E]. Odhadová metoda je využitelná v rozsahu teplot ($273 < T < 573$ K) a tlaků ($0.1 < p < 100$ MPa).

⁴ QSAR quantitative structure-activity relationship, QSPR quantitative structure-property relationship. Obě zkratky jsou používány v podstatě jako synonyma.

3 VYSOKOTEPLTNÍ STRUKTURNĚ-PŘÍSPĚVKOVÉ METODY

3.1 TEPLTNÍ ZÁVISLOST STRUKTURNÍCH PŘÍSPĚVKŮ

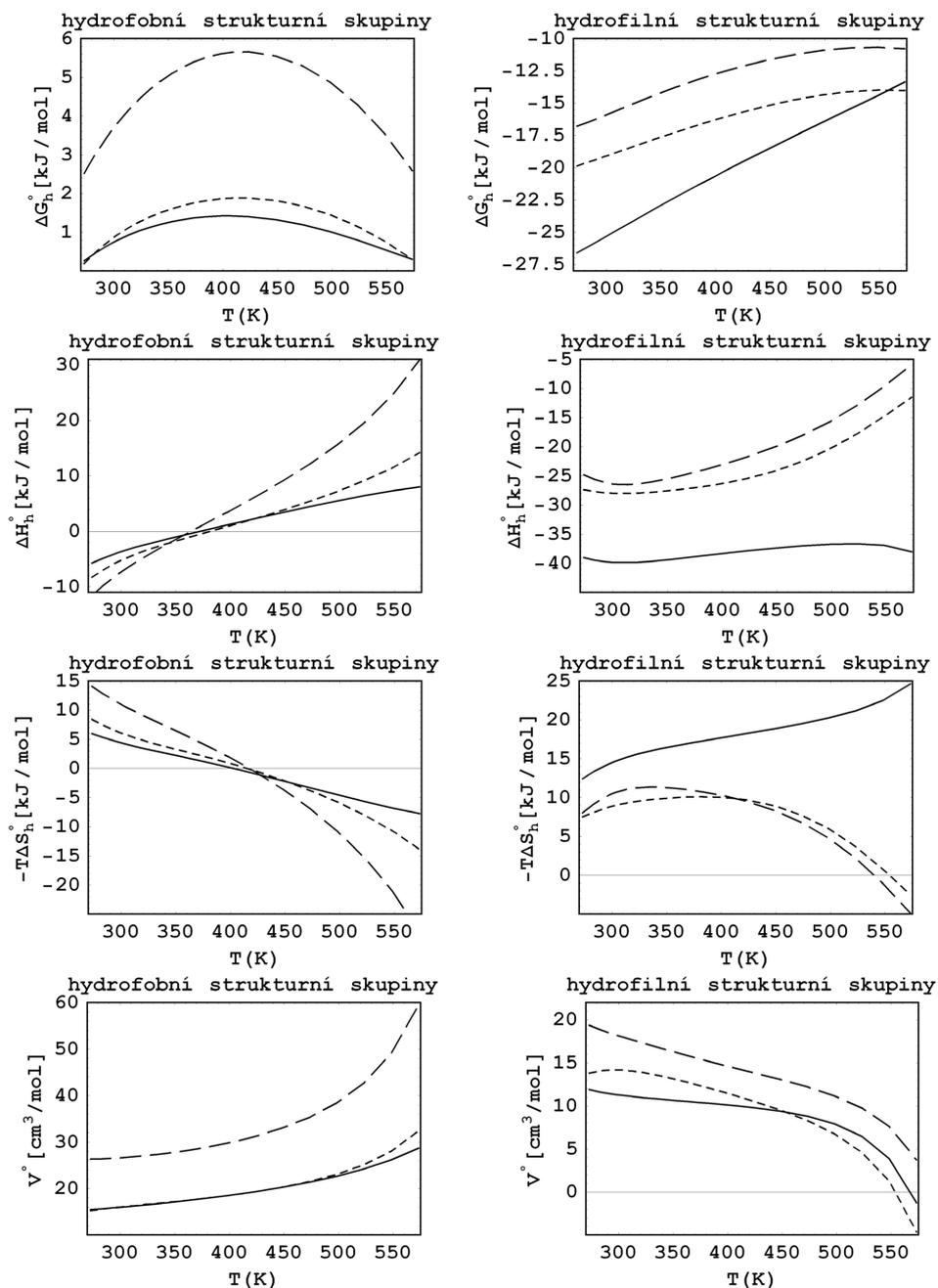
Strukturně-příspěvková aproximace je založena na předpokladu aditivity vlastností, např. termodynamických veličin, jednotlivých fragmentů, ze kterých je molekula složena

$$Y_h^\circ = Y_{SS} + \sum_{i=1}^N n_i Y_{h,i}^\circ + \delta Y_h^\circ \quad (27)$$

kde N je celkový počet strukturních skupin v dané látce, n_i je počet výskytů i -té skupiny a $Y_{h,i}^\circ$ zastupuje veličinu Y i -té skupiny. Y_{SS} představuje standardní člen (viz např. rovnice (23)), který lze určit teoreticky, pouze z vlastností čistého rozpouštědla. V příspěvkovém vztahu vystupuje samostatně, protože se týká částice jako celku (resp. částice jako hmotného bodu, protože popisuje přechod látky ve stavu ideálního plynu z plynné fáze do roztoku) [16]. Je-li každá fyzicky identifikovatelná strukturní skupina považována za nezávislou, první dva členy rovnice (27) definují strukturně-příspěvkovou metodu prvního řádu. Typické strukturní elementy tohoto typu jsou např. skupiny CH_3 a CH_2 v uhlovodíkových skeletech, substituční skupiny typu OH , NH_2 , nebo skupiny, jejichž základem je uhlíkový atom jako CO , COOH atd. Případné proximální efekty, způsobené sterickým ovlivňováním blízkých skupin a především elektrostatickou interakcí zejména polárních skupin v molekule, jsou skryty v posledním členu δY_h° , který je buď ignorován nebo aproximován korekcemi vyššího řádu. Strukturně-příspěvkové metody se tedy navzájem liší definicí základních skupin (prvního řádu) a také tím, jestli a případně v jaké podobě zahrnují korekce vyšších řádů.

Strukturně-příspěvkové metody jsou nejčastěji aplikovány na termodynamické veličiny při jediné teplotě a tlaku. Mohou být ovšem použity i na popis teplotní a tlakové závislosti termodynamických veličin. V takovém případě je každý strukturní příspěvek nikoli jedno konkrétní číslo, ale je zastoupen vhodným termodynamickým modelem, jehož parametry jsou pro daný strukturní příspěvek charakteristické. K určení těchto parametrů může být využita optimalizační funkce (26), kde je každá veličina substituována z rovnice (27) a každý jednotlivý strukturní příspěvek popsán vhodným termodynamickým modelem. Je zřejmé že databáze, potřebná pro takovou simultánní korelaci, by měla obsahovat co největší množství experimentálních údajů o různých hydratačních veličinách různých organických látek (které jsou ovšem složeny pouze z v metodě zahrnutých strukturních příspěvků) a v širokém rozmezí teplot a tlaků. Tento přístup byl aplikován v práci [22] na kombinovanou vazebnou/skupinovou metodu prvního řádu a později na skupinovou metodu se zahrnutím některých korekcí druhého řádu [23, 24]. V obou případech byla jako vysokoteplotní model využita rovnice SOCW.

Výsledky této strukturně-příspěvkové metody, která je na Katedře chemie TUL postupně zpřesňována a rozšiřována, jsou prezentovány na Obr. 2 v podobě funkční závislosti vybraných skupin na teplotě při tlaku nasycené páry rozpouštědla (vody). Grafy zahrnují teplotní závislost hydratační Gibbsovy energie a jejích složek (entalpického a entropického členu) a parciálního molárního objemu jako příkladu derivační veličiny. Hydrofobní strukturní příspěvky typu CH_3 , CH_2 vykazují pro ΔG_h° maximum v oblasti 400–450 K, tak jak je experimentálně pozorováno např. u alifatických uhlovodíků nebo jejich neiontových derivátů, ve kterých jsou tyto příspěvky dominantní. Entalpický příspěvek je při nízkých teplotách záporný, protože (záporná) reziduální entalpie převažuje nad entalpií rozpouštěcí. Za vyšších teplot reziduální entalpie v absolutní hodnotě klesá a entalpický příspěvek postupně narůstá do kladných hodnot, je nicméně z větší části kompenzován klesajícím entropickým příspěvkem. Parciální molární objem hydrofobních skupin s teplotou prudce narůstá, jak je opět známo z experimentů s nepolárními látkami. U hydrofilních strukturních skupin (v tomto případě alifatické i fenolické OH a NH_2) je za všech teplot zachována tendence k rozpouštění (záporná hodnota hydratační Gibbsovy energie) a derivační veličiny vykazují podobnou teplotní závislost jako rozpuštěné elektrolyty.



Obr. 2. Teplotní závislost (při p_{sat}) strukturálních příspěvků silně hydrofobních (plná čára: CH_2 v alifatickém řetězci, dlouhé čerchování: CH_3 , krátké čerchování: CH_2 v alifatickém cyklu) a silně hydrofilních (plná čára: OH – alifatické alkoholy, dlouhé čerchování: NH_2 – aniliny, krátké čerchování: OH – fenoly).

3.2 PROXIMITNÍ EFEKTY

Hlavní slabinou strukturně-příspěvkových metod prvního řádu je předpoklad vzájemné nezávislosti strukturních elementů, který vede mj. k neschopnosti rozlišit mezi izomery a k zanedbání sterického ovlivnění mezi blízkými skupinami v různých uspořádáních. Z kvantově-chemických výpočtů je dále zřejmé, že přítomnost silně elektronegativní nebo elektropozitivní skupiny v molekule ovlivní rozložení náboje v blízkých strukturních skupinách a tudíž i elektrostatické interakce těchto skupin s okolním prostředím. Všechny tyto neaditivní tzv. proximitní efekty pak přispívají k chybě odhadu, který může být v případě komplikovanějších molekul až zcela znehodnocen. K zahrnutí proximitních efektů (člen δY_h° v rovnici (27)) jsou k dispozici v podstatě dva různé přístupy

1) Vyhodnocení empiricky navržených korekcí vyššího řádu pro různé typy vzájemného uspořádání strukturních skupin, popř. pro různé kategorie látek. Tento přístup vede ke zvýšení počtu parametrů, které je nutné vyhodnotit z experimentálních dat, a vyžaduje tudíž co nejrozsáhlejší databáze s co nejvyšší diverzitou strukturních uspořádání. Limitním případem je chápat celou molekulu jako samostatnou strukturní skupinu. Protože ovšem dostupných dat je vždy nedostatek, typickým výsledkem jsou různě definované strukturní korekce, které jsou zpravidla založené na velmi omezeném množství experimentálních údajů a mají proto jen semikvantitativní hodnotu [22-27].

2) Teoretičtěji založený přístup je založen na kvantově-chemickém modelu molekuly, ze kterého lze v principu přímo vypočítat žádané hydratační veličiny. To je ovšem dosud výpočetně přijatelné jen pro malé molekuly a i v těchto případech obvykle nedostatečně přesné. Na druhou stranu i poměrně jednoduchá aproximace na úrovni Hartree-Fockovy metody a Mullikenovy populační analýzy umožňuje alespoň přibližně zjistit rozložení náboje po jednotlivých atomech v molekule a v důsledku tak oddělit elektrostatické interakce od příspěvku neelektrostatického, který zahrnuje zejména vlastní objem strukturních skupin a lze ho považovat s dobrou přesností za aditivní. Příkladem takové metody je následující vztah [34]

$$\Delta G_h^\circ = \Delta G_{SS} + \sum_i^N \Delta G_i^{\text{non-es}} + \sum_i^N \Delta G_i^{\text{es}} \quad (28)$$

ve kterém neelektrostatický člen (první sumace přes N strukturních skupin) zahrnuje vlastní objem skupin, disperzní a repulzní příspěvek a je považován za aditivní ve smyslu metody prvního řádu. Poslední člen v rovnici (28) je elektrostatický příspěvek strukturních skupin k hydratační Gibbsově energii. Ten lze odvodit teoreticky [35] a vyjádřit ho s pomocí celkového náboje skupiny e_i , určeného jako součet nábojů na jednotlivých atomech, a dipólového momentu skupiny μ_i , určeného vzhledem k těžišti skupiny

$$\Delta G_i^{\text{es}} = H_i^e e_i^2 + H_i^\mu \mu_i^2 \quad (29)$$

Parametry H_i^e a H_i^μ je možné vypočítat z dielektrických vlastností rozpouštědla a geometrických charakteristik strukturní skupiny, v metodě [34] se s nimi ovšem nakládá jako s dalšími nastavitelnými parametry. Efektivní průměr skupiny, který vstupuje do výpočtu H_i^e a H_i^μ , totiž nelze apriori stanovit. Každé strukturní skupině tedy náleží celkem tři parametry, které je nutné zjistit z experimentálních dat ($\Delta G_i^{\text{non-es}}$, H_i^e a H_i^μ), kromě toho je nutné pro danou molekulu provést kvantově-chemický výpočet, ze kterého vyplyne optimalizovaná geometrie molekuly a rozložení náboje po jednotlivých atomech (celkový náboj a dipólový moment strukturních skupin jsou pak už snadno dopočteny). Tyto obtíže na druhou stranu vyvažuje skutečnost, že

metoda zůstává v podstatě prvního řádu a zároveň jsou do ní prostřednictvím vztahu (29) zahrnuty i proximitní efekty a to na základě teoreticky korektní interpretace jednotlivých parametrů. Lze tedy oprávněně očekávat dobrou extrapoláční schopnost metody na široké spektrum i složitých polyfunkčních molekulárních struktur.

Fyzikální představa, která kvalitativně vysvětluje proximitní efekty, je zřejmá. Mnohem méně je však známo o skutečných hodnotách odchylek mezi strukturně-příspěvkovým modelem prvního řádu a experimentálními údaji, které se týkají stejných strukturních skupin v různém geometrickém uspořádání. Srovnat lze snadno pouze rozdíl odhad – experimentální hodnota u izomerů s jinak shodným počtem stejných skupin jako např. orto-, meta-, para-dihydroxybenzeny, 2-pentanol a 3-pentanol atd. (další podmínkou samozřejmě je že údaje musí být k dispozici pro každý izomer pro stejnou termodynamickou veličinu a při stejné teplotě a tlaku). Mnohem zajímavější by však bylo srovnat příspěvek např. samotné hydroxylové skupiny k dané veličině v závislosti na tom, z jaké molekuly a strukturního uspořádání tato skupina pochází. Taková informace by umožnila kvantitativně vyhodnotit vliv různých strukturních uspořádání, tedy různých proximitních efektů. Analýza tohoto typu byla provedena v práci [36] a dále jsou uvedeny některé výsledky.

Oprávněně lze předpokládat, že strukturní aditivita je nejlépe splněna v homologických řadách jako jsou např. alifatické uhlovodíky. Pokud na základě tohoto předpokladu vyhodnotíme z experimentálních dat o uhlovodících jejich strukturní příspěvky, můžeme z dalších experimentálních údajů např. o alkoholech vypočítat příspěvek hydroxylové skupiny. Vezměme jako příklad 1-butanol, 2-butanol a 1,4-butandiol. Příspěvek hydroxylové skupiny, $Y_{h,OH}^\circ$, bude zjištěn následovně

$$Y_{h,OH}^\circ + \delta Y_{h,1}^\circ = Y_h^{\circ,exp} - Y_{SS} - Y_{h,CH_3} - 3 \cdot Y_{h,CH_2} \text{ pro 1-butanol,}$$

$$Y_{h,OH}^\circ + \delta Y_{h,2}^\circ = Y_h^{\circ,exp} - Y_{SS} - 2 \cdot Y_{h,CH_3} - Y_{h,CH_2} - Y_{h,CH} \text{ pro 2-butanol,}$$

$$Y_{h,OH}^\circ + \delta Y_{h,3}^\circ = (Y_h^{\circ,exp} - Y_{SS} - 4 \cdot Y_{h,CH_2})/2 \text{ pro 1,4-butandiol.}$$

Hodnoty $\delta Y_{h,1}^\circ$, $\delta Y_{h,2}^\circ$ a $\delta Y_{h,3}^\circ$ představují korekce vyššího řádu, způsobené umístěním hydroxylové skupiny ve specifickém uspořádání v molekule. Srovnáním vypočtených levých stran tak získáme představu o příslušných proximitních efektech. Obecný zápis výše uvedených vztahů je

$$Y_{h,N}^\circ + \delta Y_{h,N}^\circ = \left(Y_h^{\circ,exp} - Y_{SS} - \sum_{i=1}^{N-1} n_i \cdot Y_{h,i}^\circ \right) / n_N . \quad (30)$$

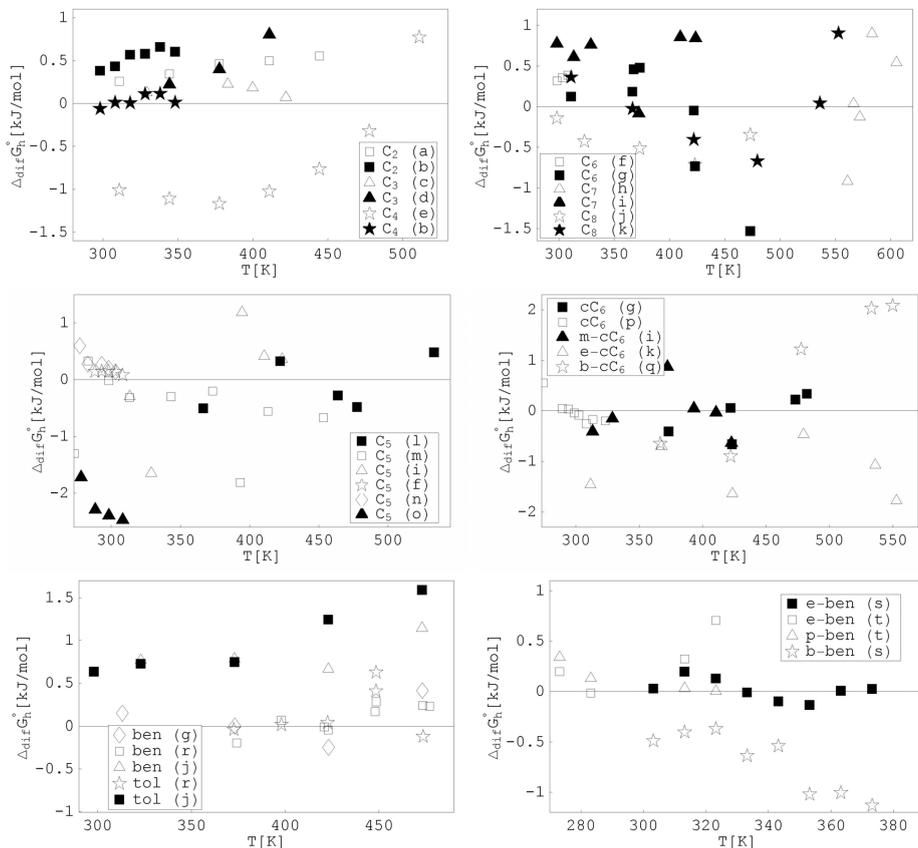
Použití rovnice (30) je samozřejmě možné pouze za předpokladu, že máme k dispozici hodnoty příspěvků všech strukturních skupin kromě N -té, a zároveň že proximitní efekty v molekule lze připsat dominantně právě této N -té skupině. Z toho plyne že popsaného postupu můžeme využít jen u relativně jednoduchých molekul jako jsou uhlovodíky substituované jednou nebo několika málo skupinami jiného typu.

Jako základ pro analýzu byla využita příspěvková metoda [23], která poskytuje hodnoty strukturních příspěvků uhlovodíkových skeletů. V některých případech bylo využito i příspěvků hydroxylové skupiny [23, 24]. Ověření předpokladu o aditivě uhlovodíkových skupin poskytuje Obr. 3, ve kterém je pro uhlovodíky různé délky řetězce, různého rozvětvení a velikosti cyklu vynesena funkce $\Delta_{dif} Y_h^\circ$ – rozdíl mezi experimentální a z příspěvkové metody odhadnutou hodnotou veličiny Y_h°

$$\Delta_{dif} Y_h^\circ = Y_h^{\circ,exp} - Y_{SS} - \sum_{i=1}^N n_i \cdot Y_{h,i}^\circ \quad (31)$$

V případě Obr. 3 je touto srovnávanou veličinou ΔG_h° . Pokud je splněn předpoklad strukturní aditivity a použitý vysokoteplotní model (SOCW) nevnaší do popisu systematickou chybu, měla

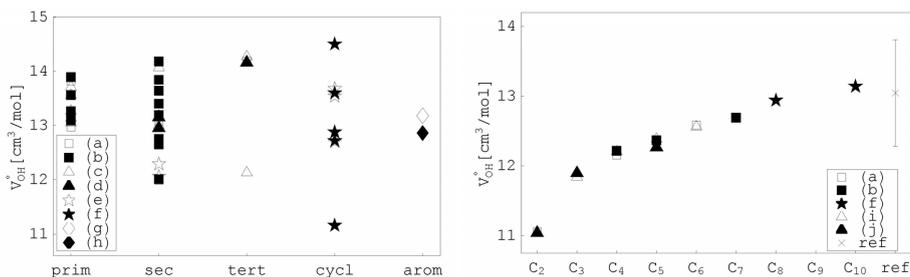
by hodnota $\Delta_{\text{dif}}Y_h^\circ$ pro uhlovodíky být nulová. Jak plyne z Obr. 3, tento předpoklad je ve všech případech splněn s přesností, která je srovnatelná s experimentální nejistotou (obvykle do 1 kJ/mol, za vyšších teplot experimentální chyba narůstá). Můžeme tedy postoupit dále a s využitím rovnice (30) zjistit, jaké jsou odlišnosti vypočtených hodnot strukturálních příspěvků pro různé veličiny a geometrická uspořádání.



Obr. 3. Rozdíl mezi experimentální hodnotou hydratační Gibbsovy energie a její predikcí z příspěvkové metody založené na SOCW modelu [23]. Alifatické uhlovodíky (etan C_2 až oktan C_8); alkykyclohexany (cyklohexan cC_6 až butylcyklohexan $b-cC_6$); a alkybenzeny (benzen ben až butylbenzen $b-ben$). Experimentální data: (a) [39] (etan při 50,7 MPa); (b) [40] (etan a butan při p_{sat}); (c) [41] (propan při 19,5 MPa); (d) [42] (propan při 0,5 MPa); (e) [43] (butan při 50,7 MPa); (f) [44] (pentan a hexan při p_{sat}); (g) [45] (hexan, cyklohexan a benzen při $\approx p_{\text{sat}}$); (h) [46] (heptan při 25,1 MPa); (i) [47] (pentan, heptan a metylcyklohexan při $\approx p_{\text{sat}}$); (j) [48] (oktan a benzen při 6,6 MPa, toluen při 5,1 MPa); (k) [49] (oktan a etylcyklohexan při $\approx p_{\text{sat}}$); (l) [50] (pentan při 14,0 MPa); (m) [51] (pentan při $\approx p_{\text{sat}}$); (n) [52] (pentan při p_{sat}); (o) [53] (pentan při p_{sat}); (p) [54] (cyklohexan při p_{sat}); (q) [55] (butylcyklohexan při $\approx p_{\text{sat}}$); (r) [38] (benzen a toluen při $\approx p_{\text{sat}}$); (s) [56] (etylbenzen a butylbenzen při 0,14 MPa); (t) [57] (propylbenzen při 50,7 MPa).

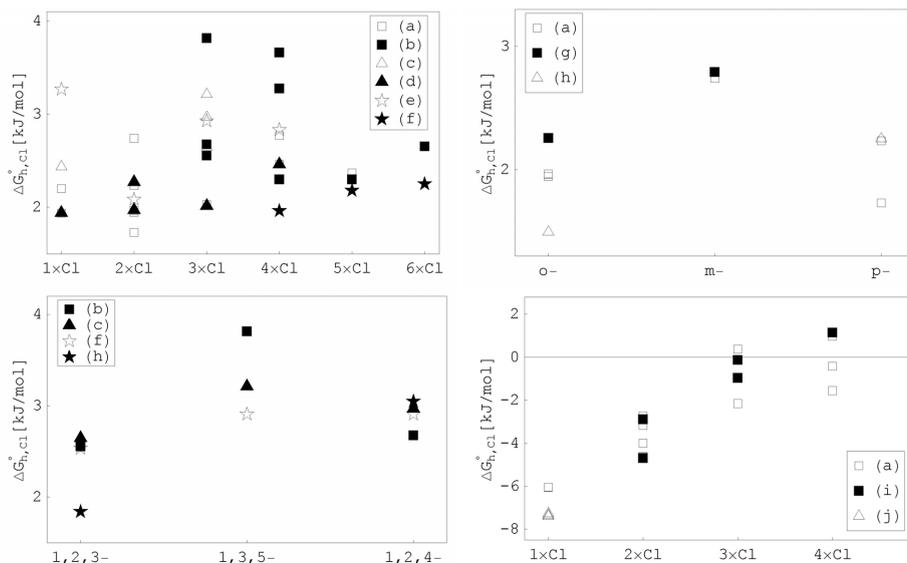
Obr. 4 ukazuje vypočtené hodnoty příspěvku k parciálnímu molárnímu objemu hydroxylové skupiny při 298 K a 0.1 MPa. V prvním případě jde o mono-alkoholy s různým

uhlovodíkovým zbytkem. Poněkud překvapivě jsou si velmi blízké příspěvky primárních alkoholů a fenolů, větší vliv okolního uspořádání uhlovodíkového řetězce lze zaznamenat u sekundárních, popř. terciárních struktur a také u cykloalkanů. V případě příspěvku vypočteného z α,ω -diolů je evidentní, že dvě hydroxylové skupiny v těsné blízkosti (etandiol) indukují poměrně značný proximitní efekt (kolem $2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, zatímco experimentální nejistoty se pohybují v desetinách cm^3/mol). V grafu, stejně jako v některých následujících, je pro srovnání uvedena referenční hodnota strukturního příspěvku, zjištěná regresí ze souboru dat o jednoduchých strukturách (typicky primárních derivátech). Její rozptyl naznačuje experimentální nejistotu originálních dat. Pokud tedy hodnota příspěvku vypočteného z některého strukturního uspořádání leží mimo interval rozptylu referenční hodnoty, jde o indikaci prokazatelného proximitního efektu. V případě α,ω -diolů je významný proximitní efekt patrný ještě u 1,3-propandiolu, u vyšších diolů klesá a hodnota příspěvku OH skupiny se přibližuje hodnotě referenční.



Obr. 4. Příspěvek hydroxylové skupiny ke standardnímu molárnímu objemu primárních, sekundárních, terciárních, cyklických a aromatických alkoholů a α,ω -diolů (etandiol C_2 až dekandiol C_{10}). Všechny údaje při 298.15 K a 0.1 MPa, *ref* je průměrná hodnota příspěvku hydroxylové skupiny zjištěná z primárních alifatických alkoholů. Experimentální data: (a) [58]; (b) [59]; (c) [60]; (d) [61]; (e) [62]; (f) [63]; (g) [64]; (h) [65]; (i) [66]; (j) [67].

Na Obr. 5 jsou představeny příspěvky chloro- skupiny k hydratační Gibbsové energii, $\Delta G_{h,Cl}^\circ$, vypočtené z dat o (poly)chlorovaných benzenech a (poly)chlorovaných alifatických uhlovodících. Proximitní efekty pro polychlorované benzeny jsou na první pohled náhodně rozptýlené v intervalu cca 2 kJ/mol , bližší zkoumání ale prozrazuje, že nejvýznamnější rozdíly způsobují změny rezonanční struktury aromatického jádra, způsobené dvěma chloro- skupinami ve vzájemné pozici meta-. Hodnoty příspěvků zjištěné z dichloro-izomerů jsou vneseny ve druhém grafu, ve třetím pak jsou srovnány příspěvky z různých uspořádání trichloro-izomerů. Příspěvek chloro- skupiny v 1,2,3-trichlorobenzenu (dva orto- páry) je velmi podobný příspěvku, který pochází z orto-dichlorobenzenu. Podobně 1,3,5-trichlorobenzen (vše v meta- pozici) vede k podobnému výsledku jako meta-dichlorobenzen a 1,2,4-trichlorobenzen (jeden orto- a jeden meta- pár) je přibližně průměrem příspěvků orto- a meta- izomerů. Podstatné je, že pouze meta-uspořádání vede k prokazatelnému proximitnímu efektu, který vyžaduje korekci. Obvykle je proximitní korekce navrhována pro orto- uspořádání, např. [3], v případě chlorobenzenů je ovšem situace zřejmě odlišná. Pro (poly)chlorované alifatické uhlovodíky (čtvrtý graf v Obr. 5) jsou proximitní efekty mnohem podstatnější a odrážejí rostoucí hydrofobnost molekuly se zvyšujícím se počtem chloro- atomů. Rozdíl mezi příspěvkem chloro- skupiny zjištěné z monochloroalkanů se liší až o $7-8 \text{ kJ/mol}$ od příspěvku, pocházejícího z tetrachloroalkanů. Zjevným důsledkem je neadekvátnost příspěvkového modelu prvního řádu, který v případě ΔG_h° vede k nepřipustně velikým chybám při predikci vlastností alifatických molekul s více substituovanými chloro-atomy.

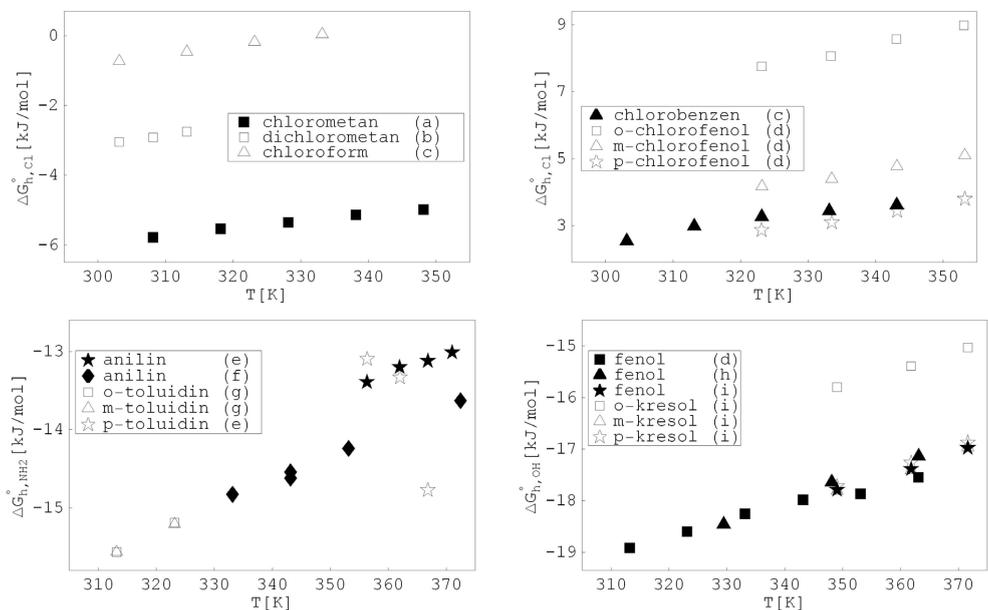


Obr. 5. Příspěvek chloro-skupiny k hydratační Gibbsově energii chlorovaných benzenů (chlorobenzen až hexachlorobenzen); *o*-, *m*-, *p*-dichlorobenzenů; trichlorobenzenů; chlorovaných derivátů metanu a etanu. Všechny údaje při 298,15 K a 0,1 MPa. Experimentální data: (a) [68]; (b) [69]; (c) [70]; (d) [71]; (e) [72]; (f) [73]; (g) [74]; (h) [75]; (i) [76]; (j) [77].

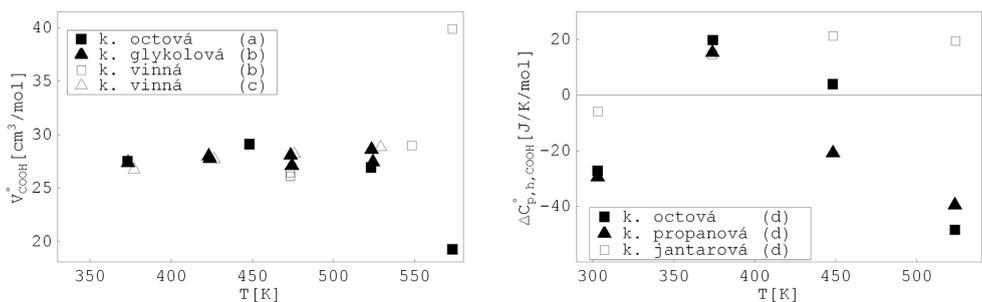
Obr. 6 se týká teplotní závislosti vypočtených příspěvků pro ΔG_h° . (Poly)chlorometany ve zkoumaném teplotním rozsahu vykazují prakticky konstantní rozdíly příspěvků, totéž platí pro izomerické deriváty benzenu. To je v souladu s dříve popsányými aproximacími teplotní závislosti hydratační Gibbsovy energie (rovnice 17 a 19) a vede k důležitému závěru: v modelech teplotní závislosti ΔG_h° , což je pro praktické účely zdaleka nejdůležitější hydratační veličina, jsou klíčové hodnoty integračních konstant, tj. referenční údaje o hydratační Gibbsově energii a hydratační entalpii. Ty je třeba určit co nejpřesněji, včetně zahrnutí proximitních korekcí. Samotný vysokoteplotní model ovšem může být již prvního řádu, aniž by došlo k vážnému poškození predikcí. Tento závěr je podstatný, protože k nastavení parametrů proximitních korekcí ve vysokoteplotním modelu v naprosté většině případů není dostatek experimentálních dat. Dalším zajímavým poznatkem, který plyne z Obr. 6, je na rozdíl od dichlorobenzenů dominantní proximitní efekt u orto- disubstituovaných benzenů s různými substituenty (chlorofenoly, toluidiny, kresoly).

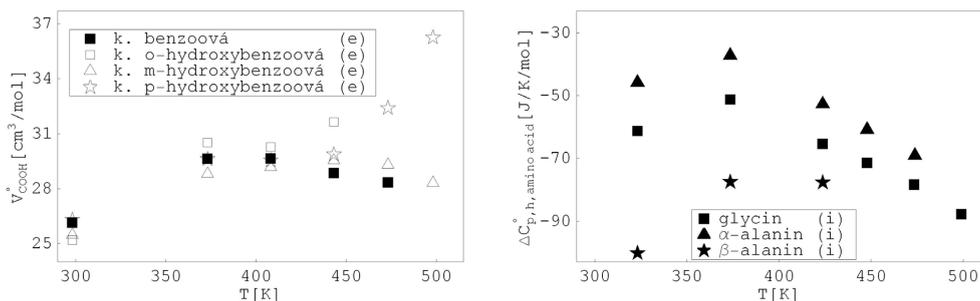
Grafy v Obr. 7 se týkají příspěvků derivačních veličin V° a $\Delta C_{p,h}^\circ$ v závislosti na teplotě. Obecně lze konstatovat vyšší citlivost derivačních veličin na proximitní efekty, které navíc narůstají s teplotou a při teplotách nad 400-500 K mohou vést i k obrácení znaménka kritické divergence příslušné veličiny, tedy k „překlopení“ jejího charakteru z hydrofobní na hydrofilní nebo naopak. Zajímavý je také značně rozdílný proximitní efekt u $\Delta C_{p,h}^\circ$ dvou izomerů alaninu, který naznačuje, že ve strukturně-příspěvkové metodě není korektní nakládat s aminokyselinovou skupinou (kombinace COOH a NH₂) jako s jednou unikátní skupinou, jak např. předpokládá metoda [22]. Nelze ovšem ani „složit“ příspěvek aminokyselinové skupiny z jejích konstituentů COOH a NH₂. Kvalitní popis hydratačních vlastností aminokyselin pomocí strukturně-příspěvkové

metody se evidentně neobejde bez zahrnutí proximálních efektů amino- a karboxylové skupiny v různém vzájemném uspořádání. Dále je ověřena odlišnost orto- izomerů disubstituovaných benzenů s různými substituenty, za vyšších teplot je ovšem významný proximální efekt pozorován i v případě para- izomerů.



Obr. 6. Příspěvek strukturální skupiny k hydratační Gibbsově energii v závislosti na teplotě: chloro- skupina v chlorovaných derivátech metanu; chloro- skupina v chlorofenolech; amino- skupina v aminobenzenech; hydroxylová skupina ve fenolech. Experimentální data: (a) [40] (chlorometan při p_{sat}); (b) [78] (dichlorometan při p_{sat}); (c) [79] (chloroform a chlorobenzen při p_{sat}); (d) [80] (o-, m-, p-chlorofenol a fenol při p_{sat}); (e) [81] (anilin a p-toluidin při p_{sat}); (f) [9] (anilin při p_{sat}); (g) [24] (o- a m-toluidin při p_{sat}); (h) [82] (fenol při p_{sat}); (i) [83] (fenol, o-, m- a p-kresol při p_{sat}).





Obř. 7. Příspěvek strukturní skupiny k parciálnímu molárnímu objemu popř. hydratační tepelné kapacity v závislosti na teplotě: karboxylová skupina karboxylových kyselinách a hydroxykyselinách; aminokyselinová skupina (kombinace skupin COOH a NH₂) v aminokyselinách. Experimentální data: (a) [84] (k. octová při 10 MPa); (b) [85] (k. glykolová a vinná při 11 MPa); (c) [86] (k. vinná při \approx 10 MPa); (d) [87] (k. octová, propanová a jantarová při 28 MPa); (e) [88] (k. benzoová, o-, m- a p-hydroxybenzoová při 30 MPa); (f) [89] (glycin, α - a β -alanin při 30 MPa).

4 ZÁVĚR

V práci byly prezentovány některé výsledky vysokoteplotního strukturně-příspěvkového modelu hydratačních vlastností organických látek. Vývoj metody, její zpřesňování a rozšiřování pro další kategorie látek je dlouhodobý projekt, který je realizován na Katedře chemie TUL ve spolupráci s řadou experimentálních pracovišť v ČR i v zahraničí. V současné době probíhají práce v několika oblastech

- Průběžné doplňování databází experimentálních údajů a jejich využití pro publikaci doporučených hodnot hydratačních veličin. Aktuálně podpořeno zejména projektem [A].
- Rozšiřování vysokoteplotní strukturně-příspěvkové metody o další kategorie látek, k publikaci jsou v současné době připravovány halogenderiváty aromatických uhlovdíků, alifatické étery a ketony. Aktuálně podpořeno zejména projekty [F] a [G].
- Koncepční zpřesňování strukturně-příspěvkové metody zahrnutím korekcí proximitních efektů. K tomuto účelu byl implementován vazebně-příspěvkový model s empirickými korekcemi [27] a probíhá implementace kvantově-chemického přístupu k výpočtu elektrostatického příspěvku [34] (mj. vyžaduje *ab initio* optimalizaci geometrie a výpočet rozložení elektronů pro cca tisíc molekulárních struktur, zastoupených v databázích, které spravujeme). Původní metody pro účely vysokoteplotního modelování nemohou být použity, protože v originálních pracích byly publikovány parametry pouze pro hydratační Gibbsovu energii při referenčních podmínkách. Minimálním nutným rozšířením je tedy vývoj metody pro hydratační entalpii a hydratační tepelnou kapacitu, jak je diskutováno v předchozích kapitolách. Testováno ale bude i „plně“ využití obou přístupů na vysokoteplotní model. Aktuálně podpořeno zčásti projekty [A] i [F], nový projekt je připravován.
- Zpřístupnění predikcí širokému okruhu potenciálních uživatelů. Sofistikované odhadové postupy jsou z praktického hlediska bezcenné, pokud nejsou podpořeny softwarovou aplikací, která umožní jejich využití i nespécialistům. Prvním krokem v tomto směru byla publikace [90] s doprovodných freeware, který zahrnuje vysokoteplotní příspěvkovou metodu pro hydratační vlastnosti uhlovdíků. Cílem v této oblasti je tvorba on-line aplikace, která bude volně přístupná a poskytne libovolnému uživateli možnost dospět

k predikcím vysokoteplotních hydratačních veličin organických látek, charakterizovaných co nejjednodušeji např. identifikátorem typu CAS, popisovačem SMILES či InChI nebo, pokud tyto prostředky pro danou molekulu nebudou k dispozici, identifikací její struktury pomocí strukturních příspěvků prvního řádu. Projekt, který mj. zahrnuje tento cíl, je připravován.

5 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BRENNAN, R.A., NIRMALAKHANDAN, N., SPECE, R.E. Comparison of Predictive Methods for Henry's Law Coefficients of Organic Chemicals, *Env. Sci. Technol.*, 1998, 36, 4395-4402.
- [2] MAJER, V., ŠEDLBAUER, J., WOOD, R.H. Calculation of Standard Thermodynamic Properties of Aqueous Electrolytes and Nonelectrolytes. In *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures* (eds. D.A. Palmer, R. Fernandez-Prini and A.H. Harvey). 2004, Elsevier, Oxford, 99-149.
- [3] PLYASUNOV, A. V., SHOCK, E. L. Thermodynamic Functions of Hydration of Hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64, 439-468.
- [4] PLYASUNOV, A.V., SHOCK, E.L. Group Contribution Values of the Infinite Dilution Thermodynamic Functions of Hydration for Aliphatic Noncyclic Hydrocarbons, Alcohols, and Ketones at 298.15 K and 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2001, 46, 1016-1019.
- [5] PLYASUNOV, A.V., PLYASUNOVA, N.V., SHOCK, E.L. Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration of Aliphatic Esters at 298.15 K and 0.1 MPa. *J. Chem. Eng. Data*, 2004, 49, 1152-1167.
- [6] PLYASUNOV, A.V., PLYASUNOVA, N.V., SHOCK, E.L. Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration at 298.15 K and 0.1 MPa. 2. Aliphatic Thiols, Alkyl Sulfides, and Polysulfides. *J. Chem. Eng. Data*, 2005, 50, 246-253.
- [7] PLYASUNOV, A.V., PLYASUNOVA, N.V., SHOCK, E.L. Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration at 298.15 K and 0.1 MPa. 3. Aliphatic Monoethers, Diethers, and Polyethers. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51, 276-290.
- [8] PLYASUNOVA, N.V., PLYASUNOV, A.V., SHOCK, E.L. Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration at 298.15 K and 0.1 MPa. 4. Aliphatic Nitriles and Dinitriles. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51, 1481-1490.
- [9] BERNAUER, M., DOHNAL, V., ROUX, A.H., ROUX-DESGRANGES, G., MAJER, V. Temperature Dependence of Limiting Activity Coefficients and Henry's law Constants for Nitrobenzene, Aniline, and Cyclohexylamine in Water. V. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51, 1678-1685.
- [10] FENCLOVÁ, D., DOHNAL, V., VRBKA, P., LAŠTOVKA, V. Temperature Dependence of Limiting Activity Coefficients, Henry's law Constants, and Related Infinite Dilution Properties of Branched (C3 and C4) Alkanols in Water. Measurement, Critical Compilation, Correlation, and Recommended Data. *J. Chem. Eng. Data*, 2007, 52, 989-1002.
- [11] DOHNAL, V., FENCLOVÁ, D., VRBKA, P. Temperature Dependence of Limiting Activity Coefficients, Henry's law Constants, and Derivative Infinite Dilution Properties of Lower (C1 – C5) Alkanols in Water. Critical Compilation, Correlation, and Recommended Data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2006, 35, 1624-1651.

- [12] ONDO, D., DOHNAL, V. Temperature Dependence of Limiting Activity Coefficients and Henry's law Constants of Cyclic and Open-Chain Ethers in Water. *Fluid Phase Equilib.*, 2007, 262, 121-136.
- [13] CIBULKA, I., HNĚDKOVSKÝ, L., ŠEDLBAUER, J. Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. XX. Glycine(aq) and l-Alanine(aq) at Temperatures (298 to 443) K and at Pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2010, 42, 198-207.
- [14] DEGRANGE, S. Nouvelle Procédure de Détermination Simultanée des Propriétés Enthalpiques et Volumiques des Systèmes Fluides: Application à l'Étude des Solutions Aqueuses d'Hydrocarbures jusqu'au Domaine Critique de l'Eau, PhD Thesis, 1998, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.
- [15] TANGER, J.C., HELGESON, H.C. Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Revised Equations of State for the Standard Partial Molal Properties of Ions and Electrolytes. *Amer. J. Sci.*, 1988, 288, 19-98.
- [16] PIEROTTI, R.A. A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions. *Chem. Rev.*, 1976, 76, 717-726.
- [17] ANISIMOV, M.A., SENGERS, J.V., LEVELT SENGERS, J.H.M. In: D.A. Palmer, R. Fernandez-Prini, A.H. Harvey (Eds.), *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, 2004, Elsevier, Oxford, 29-71.
- [18] MARSHALL, W.L., FRANCK, E.U. Ion Product of Water Substance, 0-1000 °C, 1-10,000 bars. New International Formulation and its Background. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1981, 10, 295-304.
- [19] O'CONNELL, J.P., SHARYGIN, A.V., WOOD R.H. Infinite Dilution Partial Molar Volumes of Aqueous Solutes over Wide Ranges of Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 2808-2812.
- [20] PLYASUNOV, A.V., O'CONNELL, J.P., WOOD, R.H., SHOCK, E.L. Infinite Dilution Partial Molar Properties of Aqueous Solutions of Nonelectrolytes. II. Equations for the Standard Thermodynamic Functions of Hydration of Volatile Nonelectrolytes over Wide Ranges of Conditions Including Subcritical Temperatures *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64, 2779-2795.
- [21] ŠEDLBAUER, J., O'CONNELL, J.P., WOOD, R.H. A New Equation of State for Correlation and Prediction of Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Electrolytes and Nonelectrolytes at High Temperatures and Pressures. *Chem. Geology*, 2000, 163, 43-63.
- [22] YEZDIMER, E.M., ŠEDLBAUER, J., WOOD, R.H. Predictions of Thermodynamic Properties at Infinite Dilution of Aqueous Organic Species at High Temperatures via Functional Group Additivity. *Chem. Geology*, 2000, 164, 259-280.
- [23] ŠEDLBAUER, J., BERGIN, G., MAJER, V. Group Contribution Method for the Henry's Law Constant of Aqueous Hydrocarbons, *AIChE J.*, 2002, 48, 2936-2959.
- [24] ČENSKÝ, M., ŠEDLBAUER, J., MAJER, V., RŮŽIČKA, V. Standard Partial Molal Properties of Aqueous Alkylphenols and Alkylanilines Over a Wide Range of Temperatures and Pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71, 580-603.
- [25] HINE, J., MOOKERJEE, P. K. The Intrinsic Hydrophylic Character of Organic Compounds. Correlation in Terms of Structural Contributions. *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 292-298.
- [26] CABANI, S., GIANNI, P., MOLLICA, V., LEPORI, L. Group Contributions to the Thermodynamic Properties of Non-ionic Organic Solutes in Dilute Aqueous Solution. *J. Sol. Chem.*, 1981, 10, 563-595.

- [27] MEYLAN, W.M., HOWARD, P.H. Bond Contribution Method for Estimating Henry's Law Constants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1991, 10, 1283-1293.
- [28] ABRAHAM, M.H., ANDONIANHAFTVAN, J., WHITING, G.S, LEO, A., TAFT, R.S. Hydrogen-Bonding 34. The Factors that Influence the Solubility of Gases and Vapors in Water at 298 K, and a New Method for its Determination. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1994, 2, 1777-1786.
- [29] ABRAHAM, M.H., ACREE, W.E. Prediction of Gas to Water Partition Coefficients from 273 to 373 K Using Predicted Enthalpies and Heat Capacities of Hydration. *Fluid. Phase Equilib.*, 2007, 262, 97-110.
- [30] MODARRESI, H., MODARRESS, H., DEARDEN, J.C. QSPR model of Henry's Law Constant for a Diverse Set of Organic Chemicals Based on Genetic Algorithm - Radial Basis Function Network Approach. *Chemosphere*, 2007, 66, 2067-2076.
- [31] DUCHOWICZ, P.R., GARRO, J.C.M., CASTRO, E.A. QSPR Study of the Henry's Law Constant for Hydrocarbons. *Chemometrics and Intell. Lab. Systems*, 2008, 91, 133-140.
- [32] PAPA, E., KOVARICH, S., GRMATICA, P. Development, Validation and Inspection of the Applicability Domain of QSPR Models for Physicochemical Properties of Polybrominated Diphenyl Ethers. *QSAR&Combinatorial Sci.*, 2009, 28, 790-796.
- [33] AMEND, J.P., HELGESON, H.C. Group Additivity Equations of State for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Aqueous Organic Species at Elevated Temperatures and Pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61, 11-46.
- [34] LIN, S.T., SANDLER, S.I. Henry's Law Constant of Organic Compounds in Water from a Group Contribution Model with Multipole Corrections. *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57, 2727-2733.
- [35] LIN, S.T., SANDLER, S.I. Multipole Corrections to Account for Structure and Proximity Effects in Group Contribution Methods: Octanol-Water Partition Coefficients. *J. Phys. Chem.*, 2000, 104, 7099-7105.
- [36] ŠEDLBAUER, J., JAKUBŮ, P. Application of Group Additivity Approach to Polar and Polyfunctional Aqueous Solutes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47, 5048-5062.
- [37] CHEN, H., WAGNER, J. An Efficient and Reliable Gas Chromatographic Method for Measuring Liquid-Liquid Mutual Solubilities in Alkylbenzene + Water Mixtures : Toluene + Water from 303 to 373 K. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39, 475-479.
- [38] ANDERSON, F.E., PRAUSNITZ, J.M. Mutual Solubilities and Vapor Pressures for Binary and Ternary Aqueous Systems Containing Benzene, Toluene, m-Xylene, Thiophene and Pyridine in the Region 100-200°C. *Fluid Phase Equilib.*, 1986, 32, 63-76.
- [39] CULBERSON, O.L., MCKETTA, J.J. Phase Equilibria in Hydrocarbon-Water Systems. II. The Solubility of Ethane in Water at Pressures to 10,000 Psi. *Petroleum Trans., AIME*, 1950, 189, 319-322.
- [40] WILHELM, E., BATTINO, R., WILCOCK, R.J. Low-Pressure Solubility of Gases in Liquid Water. *Chem. Review*, 1977, 77, 219-262.
- [41] KOBAYASHI, R., KATZ, D.L. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Hydrocarbon-Water Systems. *Ind. Eng. Chem.*, 1953, 45, 440-451.
- [42] AZARNOOSH, A., MCKETTA, J.J. The Solubility of Propane in Water. *Petrol. Refin.*, 1958, 37, 275-278.
- [43] REAMER, H.H., SAGE, B.H., LACEY, W.N. Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. n-Butane-Water System in the Two-Phase Region. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 609-615.

- [44] JÖNSSON, J.A., VEJROSTA, J., NOVÁK, J. Air/Water Partition Coefficients for Normal Alkanes (n-Pentane to n-Nonane). *Fluid Phase Equil.*, 1982, 9, 279-286.
- [45] TSONOPOULOS, C., WILSON, G.M. High-Temperature Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water. Part I: Benzene, Cyclohexane and n-Hexane. *AIChE J.*, 1983, 29, 990-999.
- [46] O'GRADY, T.M. Liquid-Liquid Equilibria for the Benzene-n-Heptane-Water System in the Critical Solution Region. *J. Chem. Eng. Data*, 1967, 12, 9-12.
- [47] PRICE, L.C. Aqueous Solubility of Petroleum as Applied to Its Origin and Primary Migration. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1976, 60, 213-244.
- [48] MILLER, D.J., HAWTHORNE, S.B. Solubility of Liquid Organics of Environmental Interest in Subcritical (Hot/Liquid) Water from 298 K to 473 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 78-81.
- [49] HEIDMAN, J.L., TSONOPOULOS, C., BRADY, C.J., WILSON, G.M. High-Temperature Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water. Part II: Ethylbenzene, Ethylcyclohexane, and n-Octane. *AIChE J.*, 1985, 31, 376-383.
- [50] GILLESPIE, P.C., WILSON, G. M. Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-n-Pentane, Water-Methane-n-Pentane. Research Report, RR-48, 1982, Gas Processor Association.
- [51] JOU, F.-Y., MATHER, A.E. Vapor-Liquid-Liquid Locus of the System Pentane + Water. *J. Chem. Eng. Data*, 2000, 45, 728-729.
- [52] NELSON, H.D., DE LIGNY, C.L. The Determination of the Solubilities of some n-Alkanes in Water at Different Temperatures, by Means of Gas Chromatography. *Rec. Trav. Chim.*, 1968, 87, 528-544.
- [53] PIEROTTI, R.A., LIABASTRE, A.A. Structure and Properties of Water Solutions. U.S. Nat. Tech. Inform. Ser., PB Rep., No. 21263, 1972.
- [54] DE HEMPTINNE, J.C., DELÉPINE, H., JOSE, C., JOSE, J. Aqueous Solubility of Aqueous Mixtures. *Revue de l'institut français du pétrole*, 1998, 53, 409-419.
- [55] ECONOMOU, I.G., HEIDMAN, J.L., TSONOPOULOS, C., WILSON, G.M. Mutual Solubilities of Hydrocarbons in Water: III. 1-Hexene, 1-Octene, C₁₀-C₁₂ Hydrocarbons. *AIChE J.*, 1997, 43, 535-546.
- [56] CHEN, H., WAGNER, J. Mutual Solubilities of Alkylbenzene + Water Systems at Temperatures from 303 to 373 K : Ethylbenzene, p-Xylene, 1,3,5-Trimethylbenzene, and Butylbenzene. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, 39, 679-684.
- [57] SAWAMURA, S., NAGAOKA, K., MACHIKAWA, T. Effects of Pressure on the Solubility of Alkylbenzenes in Water: Volumetric Property of Hydrophobic Hydration. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 2429-2436.
- [58] JOLICOEUR, C., LACROIX, G. Thermodynamic Properties of Aqueous Organic Solutes in Relation to Their Structure. Part III. Apparent Molal Volumes and Heat Capacities of Low Molecular Weight Alcohols and Polyols at 25 °C. *Can. J. Chem.*, 1976, 54, 624-631.
- [59] HOILAND, H., VIKINGSTAD, E. Partial Molal Volumes and Additivity of Group Partial Molal Volumes of Alcohols in Aqueous Solution at 25 and 35 C. *Acta Chem. Scand.*, 1976, 30, 182-186.
- [60] SAKURAI, M., NAKAMURA, K., NITTA, K. Volumetric Properties of Dilute Aqueous Alcohol Solutions at Different Temperatures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, 67, 1580-1587.

- [61] ORIGLIA, M.L., WOOLEY, E.M. Apparent Molar Volumes and Apparent Molar Heat Capacities of Aqueous Solutions of Isomeric Butanols at Temperatures from 278.15 K to 393.15 K at the Pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, 33, 451-469.
- [62] CABANI, S., CONTI, G., LEPORI, L. Volumetric Properties of Aqueous-solutions of Organic Compounds. 3. Aliphatic Secondary Alcohols, Cyclic Alcohols, Primary, Secondary, and Tertiary-amines. *J. Phys. Chem.*, 1974, 78, 1030-1034.
- [63] EDWARD, J.T., FARRELL, P.G., SHAHIDI, F. Partial Molar Volumes of Organic Compounds in Water. Part 1. Ethers, Ketones, Esters, and Alcohols. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 1977, 73, 705-714.
- [64] HOPKINS, H.P., DUER, W.C., MILLERO, F.J. Heat Capacity Changes for the Ionization of Aqueous Phenols at 25 C. *J. Sol. Chem.*, 1976, 5, 263-268.
- [65] ORIGLIA-LUSTER, M.L., BALLERAT-BUSSEROLLES, K., MERKLEY, E. D., PRICE, J.L., MCRAE, B.R., WOOLLEY, E.M. Apparent Molar Volumes and Apparent Molar Heat Capacities of Aqueous Phenol and Sodium Phenolate at Temperatures from 278.115 to 393.15 K and at the Pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2003, 35, 331-341.
- [66] NAKAJIMA, T., KOMATSU, T., NAKAGAVA, T. Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of α -Alkanols and Alpha, Omega-alkane Diols in Dilute Aqueous Solutions at 5, 25, and 45°C. I. Apparent Molal Volumes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1975, 48, 783-787.
- [67] WURZBURGER, S., SARTORIO, R., ELLA, V., CASCELLA, C. Volumetric Properties of Aqueous Solutions of Alcohols and Diols at 25°C. *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.*, 1990, 86, 3891-3895.
- [68] MACKAY, D., SHIU, W.Y. A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 1981, 10, 1175-1199.
- [69] BOBRA, A., SHIU, W., MACKAY, D. Quantitative Structure-activity Relationships for the Acute Toxicity of Chlorobenzenes to *Daphnia Magna*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1985, 4, 297-305.
- [70] DEWULF, J., VAN LANGENHOVE, H., EVERAERT, P. Determination of Henry's Law Coefficients by Combination of the Equilibrium Partitioning in Closed Systems and Solid-phase Microextraction Techniques. *Journal of Chromatography A*, 1999, 830, 353-363.
- [71] SHIU, W.Y., MACKAY, D. Henry's Law Constants of Selected Aromatic Hydrocarbons, Alcohols, and Ketones. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 27-30.
- [72] RYU, S., PARK, S. A Rapid Determination Method of the Air/water Partition Coefficient and its Application. *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 161, 295-304.
- [73] HULSCHER, T., VELDE, L., BRUGGEMAN, W. Temperature Dependence of Henry's Law Constants for Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1992, 11, 1595-1603.
- [74] SUNTIO, L.R., SHIU, W., MACKAY, D., SEIBER, J., GLOTFELTY, D. Critical Review of Henry's Law Constants for Pesticides. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 1988, 103, 1-59.
- [75] CALAMARI, D., GALASSI, S., SETTE, F., VIGHI, M. Toxicity of Selected Chlorobenzenes to Aquatic Organisms. *Chemosphere*, 1983, 12, 253-262.
- [76] DEWULF, J., DRIJVERS, D., LANGENHOVE, H. Measurement of Henry's Law Constant as Function of Temperature and Salinity for the Low Temperature Range. *Atmospheric Environment*, 1995, 29, 323-331.

- [77] SARRAUTE, S., DELEPINE, H., GOMES, M.F.C., MAJER, V. Aqueous Solubility, Henry's Law Constants and Air/water Partition Coefficients of n-Octane and Two Halogenated Octanes. *Chemosphere*, 2004, 57, 1543-1551.
- [78] Tse, G., ORBEY, H., SANDLER, S. Infinite Dilution Activity Coefficients and Henry's Law Coefficients of Some Priority Water Pollutants Determined by a Relative Gas Chromatographic Method. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 2017-2022.
- [79] GÖRGÉNYI, M., DEWULF, J., LANGENHOVE, H. Temperature Dependence of Henry's Law Constant in an Extended Temperature Range. *Chemosphere*, 2002, 48, 757-762.
- [80] TABAI, S., ROGALSKI, M., SOLIMANDO, R., MALANOWSKI, S.K. Activity Coefficients of Chlorophenols in Water at Infinite Dilution. *J. Chem. Eng. Data*, 1997, 42, 1174-1150.
- [81] MOORE, R.C., JONAH, D., COCHRAN, H.D., BIENKOWSKI, P.R. Modelling Infinite Dilution Activity Coefficients of Environmental Pollutants in Water Using Conformal Solution Theory. *Separation Sci. Technol.*, 1995, 30, 1981-1996.
- [82] SCHREINEMAKERS, F.A.H. Dampfdrucke Binarer Und Ternärer Gemische. *Z. Phys. Chem.*, 1900, 35, 459-479.
- [83] DOHNAL, V., FENCLOVÁ, D. Air-water Partitioning and Aqueous Solubility of Phenols. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, 478-483.
- [84] MAJER, V., HNĚDKOVSKÝ, L., ŠEDLBAUER, J., WOOD, R.H. Thermodynamics of Aqueous Acetic and Propionic Acids and Their Anions Over a Wide Range of Temperatures and Pressures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, 2, 2907-2917.
- [85] BULEMELA, E., TREMAINE, P.R. Standard Partial Molar Volumes of Aqueous Glycolic Acid and Tartaric Acid from 25 to 350 °C: Evidence of a Negative Krichevskii Parameter for a Neutral Organic Solute. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 20539-20545.
- [86] XIE, W., TREVANI, L., TREMAINE, P.R. Apparent and Standard Partial Molar Heat Capacities and Volumes of Aqueous Tartaric Acid and its Sodium Salts at Elevated Temperature and Pressure. *J. Chem. Thermodyn.*, 2004, 36, 127-140.
- [87] INGLESE, A., ŠEDLBAUER, J., WOOD, R. H. Apparent Molar Heat Capacities of Aqueous Solutions of Acetic, Propanoic and Succinic Acid, Sodium Acetate and Sodium Propionate at Temperatures from 300 K to 525 K and a Pressure of 28 MPa. *J. Sol. Chem.*, 1996, 25, 849-864.
- [88] JEDELSKÝ, J., HNĚDKOVSKÝ, L., HYNČICA, P., CIBULKA, I. Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. IV. Benzoic and Hydroxybenzoic Acids at Temperatures T=298 K to T=498 K and Pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.*, 2000, 32, 1299-1310.
- [89] CLARKE, R. G., HNĚDKOVSKÝ, L., TREMAINE, P.R., MAJER, V. Amino Acids under Hydrothermal Conditions: Apparent Molar Heat Capacities of Aqueous alpha-Alanine, beta-Alanine, Glycine, and Proline at Temperatures from 298 to 500 K and Pressures up to 30.0 MPa. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104, 11781-11793.
- [90] MAJER, V., ŠEDLBAUER, J., BERGIN, G. Henry's Law Constant and Related Coefficients for Aqueous Hydrocarbons, CO₂ and H₂S Over a Wide Range of Temperature and Pressure, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 272, 65-74.

PROJEKTY, KTERÉ MAJÍ PŘÍMÝ VZTAH K PRÁCI

[A] Šedlbauer, J. (řešitel) Establishing recommended data on thermodynamic properties of hydration for selected organic solutes and gases. IUPAC/IAPWS, 2008-2010.

[B] Šedlbauer, J. (spoluřešitel, společně s prof. Majerem) Prediction of Henry's constants of organic chemicals in water as a function of temperature up to 200°C. American Chemistry Council, 2000-2001.

[C] Šedlbauer, J. (řešitel v ČR) program Barrande. Dvoustranná spolupráce ČR – Francie. MŠMT, 2000-2002 a 2005-2006.

[D] Šedlbauer, J. (řešitel) Modeling thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions at high temperatures and pressures. GA ČR, 2002-2004.

[E] Šedlbauer, J. (řešitel v ČR) Predictive Scheme for Standard Thermodynamic Properties of Aqueous Substituted Benzenes over a Wide Range of Temperatures and Pressures. IAPWS, 2006.

[F] Šedlbauer, J. (garant tématu) Výzkumné centrum Pokročilé sanační technologie a procesy. MŠMT, 2005-2011.

[G] Šedlbauer, J. (spoluřešitel) Non-conventional sorbents in environmental applications. GA ČR, 2008-2010.

ABSTRACT

An overview of approaches for thermodynamic modeling in aqueous solutions of organics is presented, with special focus on quantitative structure-property relationships and their utility for high-temperature estimates of hydration properties. It is shown that proximity effects, resulting from a perturbation to intramolecular distribution of electrons by polar structural groups, often introduce unacceptably large errors in estimation of hydration properties by simple group additivity schemes. Further it is argued that development of a reliable high-temperature group-contribution method has to be based on accurate predictions of hydration properties at reference conditions that serve as integration constants in high-temperature models. Some promising developments in the field are discussed and on-going efforts are commented that aim at accurate, widely applicable and easily accessible tool for calculation of hydration properties of organics in a wide range of temperatures and pressures.