FAKULTA
PŘÍRODOVĚDNĚ-HUMANITNÍ
A PEDAGOGICKÁ TUL

Bakalářská práce

Aplikace strukturně příspěvkových metod na termodynamické vlastnosti vodných roztoků polyfunkčních organických látek

Studijní program: B1701 Fyzika
Studijní obory: Fyzika se zaměřením na vzdělávání
Chemie se zaměřením na vzdělávání

Autor práce: **Pavel Jakubů**
Vedoucí práce: prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
Katedra chemie

Liberec 2022

FAKULTA
PŘÍRODOVĚDNĚ-HUMANITNÍ
A PEDAGOGICKÁ TUL

Zadání bakalářské práce

Aplikace strukturně příspěvkových metod na termodynamické vlastnosti vodných roztoků polyfunkčních organických látek

Jméno a příjmení:	**Pavel Jakubů**
Osobní číslo:	P18000486
Studijní program:	B1701 Fyzika
Studijní obory:	Fyzika se zaměřením na vzdělávání Chemie se zaměřením na vzdělávání
Zadávající katedra:	Katedra chemie
Akademický rok:	2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Cílem bakalářské práce je kvantifikovat chyby v odhadu standardních termodynamických veličin vodných roztoků polyfunkčních organických látek s použitím v současnosti nejrozšířenějších predikčních metod.
2. Srovnání zahrne jak metody konstituované pro referenční podmínky (25 °C; 0,1 MPa), tak modely umožňující odhad za vysokých teplot a tlaků.
3. Součástí práce budou i testy systematické chyby použitých metod pro odhad vlastností uhlovodíkových skeletů o různém počtu strukturních jednotek.
4. V práci budou využity existující databáze standardních termodynamických vlastností.

Rozsah grafických prací:	dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy:	40 stran
Forma zpracování práce:	tištěná/elektronická
Jazyk práce:	Čeština

Seznam odborné literatury:

1. Cabani S., P. Gianni, V. Mollica, and L. Lepori. Group contributions to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution&, *J. Sol. Chem.* **10**, 563-595 (1981).
2. Meylan, W. M., and P. H. Howard. Bond contribution method for estimating Henry's law constants, *Environ. Toxicol. & Chem*. **10**, 1283-1293 (1991).
3. Majer V., Šedlbauer J., Wood R.H.: Calculation of Standard Thermodynamic Properties of Aqueous Electrolytes and Nonelectrolytes, *in* Steam, Water and Hydrothermal Solutions: The Physical Chemistry of Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures, Elsevier, 99-147 (2004).
4. Brockbank S. A., Giles N. F.; Rowley R. L. et al. Predicting Temperature-Dependent Aqueous Henry's Law Constants Using Group Contribution Method. *Journal of Chemical and Engineering Data* **59**(4), 1052-1061 (2014).
5. Gani, R. Group contribution-based property estimation methods: advances and perspectives, *Current Opinion in Chemical Engineering* **23**, 184-196 (2019). DOI: 10.1016/j.coche.2019.04.007

Vedoucí práce:	prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D. Katedra chemie
Datum zadání práce:	9. října 2020
Předpokládaný termín odevzdání:	17. května 2021

L.S.

prof. RNDr. Jan Picek, CSc.
děkan

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 26. října 2020

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

3. prosince 2022 Pavel Jakubů

Poděkování

Rád bych touto cestou vyjádřil poděkování prof. Ing. Josefu Šedlbauerovi, Ph.D., za jeho ochotu, vstřícnost, cenné rady a trpělivost při vedení mé bakalářské práce.

Poděkování poté náleží i mé rodině, neboť ne vždy jsem se mohl věnovat jí a zároveň mé práci.

Poděkování za vstřícnost a trpělivost si dále zaslouží i Mgr. Jiří Šaufl, ředitel Základní školy a mateřské školy Jihlava, Nad Plovárnou 5, kde pracuji.

Anotace

Odhady fyzikálních nebo termodynamických vlastností organických sloučenin jsou často založeny na přístupu skupinového příspěvku nebo jiného kvantitativního vztahu mezi strukturou a vlastnostmi. Polární funkční skupiny vnášejí do intramolekulárního rozložení elektronů poruchu, která vede k porušení předpokladu skupinové aditivity, známého jako strukturní nebo proximitní efekt. Je navrhována metoda pro kvantitativní vyhodnocení těchto efektů z experimentálních dat a jsou uvedeny výsledky pro příspěvky polárních funkčních skupin a jejich strukturní/proximitní efekty vypočtené pro několik standardních termodynamických vlastností hydratace za okolních podmínek a za vysokých teplot a tlaků. Jsou uvedena doporučení pro další vývoj metod určování příspěvků skupin ve vodných roztocích organických látek.

Klíčová slova

metoda skupinového příspěvku, hydratační vlastnosti, polární funkční skupiny, polyfunkční, proximitní efekty, strukturní efekty, Henryho konstanta, vodný roztok

Annotation

Estimates of physical or thermodynamic properties of organic compounds are often based on a group contribution approach or other quantitative structure-property relationship. Polar functional groups introduce a perturbation to intramolecular distribution of electrons, resulting in violation of group additivity assumption known as structural or proximity effects. We propose a method for quantitative evaluation of these effects from experimental data and present the results for polar functional group contributions and their structural/proximity effects calculated for several standard thermodynamic properties of hydration at ambient conditions and at high temperatures and pressures. Recommendations are provided for further developments of group contribution methods in aqueous solutions of organics.

Key words

group contribution method, hydration properties, polar functional groups, polyfunctional, proximity effects, structural effects, Henry's law constant, aqueous

Obsah

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 9

SEZNAM OBRÁZKŮ/GRAFŮ 12

SEZNAM TABULEK 12

1 ÚVOD 12

2 TEORETICKÁ ČÁST 14

2.1 Druhy příspěvkových odhadových metod 15
2.2 Přehled příspěvkových metod 17
2.2.1 Obecnější pohled 17
2.2.2 S ohledem k této práci 18
2.3 Přehled standardních termodynamických veličin 19
2.3.1 Gibbsova energie a z ní odvozené veličiny 19
2.3.2 Volba hydratačních veličin 20

3 POSTUP VÝPOČTU 21

4 VÝSLEDKY A DISKUSE 23

4.1 Experimentální databáze a popis experimentálních dat 23
4.2 Ověření použitých metod 28
4.3 Korekce vyššího řádu na polární a polyfunkční roztoky 30

5 ZÁVĚRY 33

6 GRAFY A JEJICH POPISKY 36

Seznam grafů

Graf 1 – Gibbsova energie pro různé látky 36
Graf 2 – Enthalpie pro různé látky 37
Graf 3 – Gibbsova energie pro různé látky v závislosti na teplotě 38
Graf 4 – Molární objem a molární tepelná kapacita – karboxylová skupina 40
Graf 5 – Molární objem a molární tepelná kapacita – hydroxylová skupina 41
Graf 6 – Molární objem a molární tepelná kapacita – amino skupina 42
Graf 7 – Enthalpie a Gibbsova energie – hydroxylová skupina 43
Graf 8 – Gibbsova energie – chloridová skupina 44
Graf 9 – Gibbsova energie v závislosti na teplotě – chloridová skupina 45
Graf 10 – Molární objem a tepelná kapacita v závislosti na teplotě – různé skupiny 46
Graf 11 – Molární objem a tepelná kapacita v závislosti na teplotě – hydroxylová skupina 48

Seznam obrázků

Obrázek 1 – butan 15
Obrázek 2 – butanol 16
Obrázek 3 – 2-butanol 16
Obrázek 4 – diethylether 16

Seznam tabulek

Tabulka 1 – Ukázka části databáze V^0 23
Tabulka 2 – Počet experimentálních dat a hodnota krajní chyby pro každou databázi 24
Tabulka 3 – Ukázka části databáze funkčních skupin 24
Tabulka 4 – Hodnoty uhlovodíkových funkčních příspěvků 26

Seznam použitých zkratek a symbolů

$[Y^0]^{T0}]^{T,p}_{Tr,pr}$	rozdíl mezi standardní veličinou Y^0 ve stavu (T, p) a referenčním stavu (T_r, p_r)
AQ	vodná fáze
c_p	molární tepelná kapacita
G	Gibbsova energie
H	enthalpie
i	složka i ve směsi nebo roztoku
K_H	Henryho konstanta
m	molalita
N	počet, např. počet různých funkčních skupin ve sloučenině
n	počet, např. počet výskytů dané skupiny ve sloučenině
p	tlak
p_r	referenční tlak
p_{sat}	saturační tlak
S	entropie
T	teplota
T_r	referenční teplota
V_m	molární objem
X, příp. Y	termodynamická veličina
$X^\bullet$	termodynamická veličina – čistá látka (použito pouze při nebezpečí záměny)
X_f^0	slučovací termodynamická veličina – standardní veličina – standardní stav „nekonečného zředění“
X_h^0	hydratační termodynamická veličina – standardní veličina – standardní stav „nekonečného zředění“

X^{ig}	termodynamická veličina – standardní stav čisté složky v ideálním plynném stavu za teploty systému a standardního tlaku
X_s^0	rozpouštěcí termodynamická veličina – standardní veličina – standardní stav „nekonečného zředění“
$X_{vap/sub}$	termodynamická veličina vypařování/sublimace – standardní sublimace – standardní stav čisté látky
Y^{exp}	termodynamická veličina – experimentálně získaná hodnota
Y_{SS}	standardní člen termodynamické veličiny
$\Delta_{dif}Y$	rozdíl mezi experimentální a předpovězenou hodnotou termodynamické veličiny Y
δY	člen termodynamické veličiny vyjadřující součet korekcí druhého řádu
κ	krajní chyba

zkratky

CI metoda	atom connectivity index
Comp	sloučenina (compound)
COSMO-RS	COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents
EoS	stavová rovnice (Equation of State)
EPA	Environmental Protection Agency
GC^+-metoda	metoda vycházející z GC-metody
GC-metoda	příspěvková metoda (Group Contribution-)
GC-PPC-SAFT	Group Contribution-Polar Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory
IECR	Indistrial Engeneering Chemistry Research (odborný časopis)
MG-metoda	GC-metoda autorů Marerr a Gani

PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
QSPR	metoda, která dává do souvislosti strukturu látky s její vybranou vlastností (Qualitative Structure Property Relation)
REACH	Regulation for Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals
TSCA	Toxic Substances Control Act
SVUČ	Studentská vědecká a umělecká činnost

matematické symboly

Δ… operátor rozdílu; ∂… operátor parciální derivace; ∂^2… operátor druhé parciální derivace; Σ… sumace; $\int_x^y$…integrál v mezích x až y; d… operátor diferenciálu; ln… přirozený logaritmus

1 ÚVOD

Základním předpokladem pro strukturně příspěvkové metody je, že molekula může být redukována na součet svých strukturních jednotek, které jsou na sobě nezávislé. Fyzikální vlastnost pro jakoukoli molekulu se poté získá jako kombinace příspěvků vlastností příslušných „stavebních bloků“. Toto znázornění je zvláště užitečné, když se velké množství molekul skládá z omezené sady strukturních jednotek (často nazývaných funkčních skupin), jako je tomu v případě organických sloučenin.

Toto znázornění je však zároveň i zcela nezbytné, neboť řada sloučenin nedisponuje experimentálně získanými daty nebo by jejich získání bylo časově a/nebo finančně náročné. Vezměme za příklad pesticidy. Uvádí se, že se dnes používají na 95% zemědělské půdy a že jejich používání garantuje přibližně 2/3 možné sklizně. Tytéž pesticidy ovšem sebou přinášejí řadu problémů zahrnujících úbytek druhové rozmanitosti rostlin a živočichů a dále kontaminace všeho druhu (Sedláčková, 2005). Minimálně z hlediska ochrany životního prostředí je proto důležité znát, jakým způsobem se daná látka distribuuje v systému „voda-vzduch“, což je rovno znalosti Henryho konstanty, která je jednou z (možných) odhadovaných veličin. Mimochodem, dle Brennana et al. (1998) jsou v literatuře publikována data k Henryho konstantě pro méně než 600 organických sloučenin z celkového množství 70 000 běžně používaných chemikálií. Novější práce Brockbank et al. (2014) taktéž zmiňuje odhad znalosti experimentálních hodnot pro méně než 1 % - ovšem s tím rozdílem, že jde již o 1 % z cca 84 000 sloučenin zahrnutých do TSCA (zákon o kontrole toxických látek ve Spojených státech) a o 1 % dokonce z přibližně 100 000 sloučenin zahrnutých do REACH (zákon o registraci, hodnocení a povolování chemických látek v Evropské unii). Předpisy v oblasti životního prostředí tak do značné míry spoléhají na predikční metody.

Jednoduchá a silná myšlenka skupinové aditivity přitahovala od svého počátku 20. let 20. století velkou pozornost a poskytuje základ pro mnohé odhadové metody fyzikálních a termodynamických veličin pro čisté látky (Poling, Prausnitz, O’Connell, 2001) a směsi (Prausnitz, Lichtenhaler, de Azevedo, 1986). Přes jejich úspěch mají strukturně příspěvkové metody zásadní nedostatek vyplývající ze základní myšlenky vzájemné nezávislosti strukturních prvků. To může vést k nerozlišování mezi izomery, zanedbávání sterického efektu velkých molekulárních segmentů a ignorování interakce polárních funkčních skupin s jinými skupinami v těsné blízkosti. K překonání těchto strukturních a proximitních problémů byly navrženy v zásadě tři přístupy:

1) Přidání strukturních korekcí k základní strukturně příspěvkové metodě nebo použití skupinových aditivních schémat vyššího řádu. To znamená zvýšení počtu vybraných strukturních jednotek, které se stávají většími a složitějšími, nebo zavedení korekcí pro interakce mezi funkčními skupinami v konkrétních pozicích.

2) Použití geometrických nebo jiných vypočítaných či experimentálních deskriptorů namísto tradičnějších funkčních skupin pro popis molekulární struktury. Požadovaná vlastnost je získána jako lineární kombinace těchto deskriptorů.

3) Oprava výsledků základní strukturně (nebo vazebně) příspěvkové metody pomocí kvantově mechanických výpočtů zaměřených na distribuci elektronů ve sledované molekule. I když by bylo možné použít přímo první principy k vyhodnocení dané vlastnosti a zcela zahodit předpoklad skupinové aditivity, je tento postup kvůli problémům s výpočtem stále omezen pouze na malé molekuly.

Hlavní překážkou pro první zmíněný přístup je omezené množství experimentálních dat o různých strukturách dostupných pro vývoj modelů, což vede k opravám, které silně závisí na jednom nebo několika datových bodech a jsou předmětem velké nejistoty. Nakonec může být v určitých případech celá molekula považována za jednu funkční skupinu. Poslední dva přístupy často vedou k přesnějším výsledkům s menšími parametry získanými z experimentálních dat, ale jejich aplikace je poměrně obtížná: proto mezi koncovými uživateli stále dominují metody skupinového příspěvku prvního typu.

I když je v principu zřejmé kvalitativní vysvětlení strukturních a proximitních efektů, mnohem méně je známo o skutečných odchylkách od aproximace skupinového příspěvku vyvolané určitými strukturálními uspořádáními. Srovnání je snadno dostupné pouze pro izomery s jinak identickými funkčními skupinami, jako jsou orto-, meta-, para-, dihydroxybenzeny, 2-pentanol a 3-pentanol atd. (Další omezení spočívá v tom, že musí být k dispozici údaje pro stejnou vlastnost, navíc naměřené při přibližně stejných podmínkách pro každý izomer). Bylo by však mnohem zajímavější porovnat příspěvek hydroxylové funkční skupiny na různých pozicích v různých sloučeninách. Takové informace by poskytly kvantitativní posouzení odchylek odhadových příspěvkových metod pro danou funkční skupinu v různých molekulárních strukturách a mohly by sloužit jako ukazatel možných vylepšení modelu.

Kromě intramolekulárních strukturních a proximitních účinků závisí relativní nedostatečnost metody skupinového příspěvku také na prostředí obklopujícím molekulu,

kterým může být vakuum (tj. ideální plyn), čistá tekutina nebo nějaká směs tekutin. V praktických aplikacích je velký zájem položen na vodné roztoky, zejména při asymetrickém standardním stavu nekonečného ředění. Termodynamické vlastnosti vodných roztoků látek v tomto standardním stavu jsou požadovány pro modelování různých fyzikálně-chemických transformací, jako je rozpustnost, chemická reaktivita a fázové dělení, pro návrh procesu a čištění vodných odpadních vod a vodních systémů. Cílené experimentální úsilí, konkrétně v posledním desetiletí, podstatně zvýšilo množství dostupných údajů o vodných roztocích organických látek v širokém rozmezí teplot a tlaků, což umožnilo podrobně se podívat také na rozdíly zavedené nastavením funkčních skupin.

Hlavním cílem této práce bylo kvantitativně vyhodnotit účinek polárních funkčních skupin v různých strukturních uspořádáních pro odhad standardních termodynamických vlastností vodných organických látek pomocí příspěvkových metod.

Tato bakalářská práce vychází a navazuje na můj stejnojmenný příspěvek do Studentské vědecké a umělecké činnosti (SVUČ) z roku 2006. Některé ze získaných výsledků byly poté použity v článku „Application of group additivity approach to polar and polyfunctional aqueous solutes" (Šedlbauer a Jakubů, 2008) publikovaném v časopisu INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH (IECR).

Práce na SVUČ znamenala především zvládnutí výpočetního matematického software Mathematica. Tj. práci s databázemi – volbu vhodných souborů sloučenin, průběžnou kontrolu segmentace sloučenin na jednotlivé funkční skupiny, doplňování nových experimentálních dat z relevantních článků a samozřejmě vlastní grafické vyhodnocení získaných výsledků (více viz kapitola 4.1).

S ohledem na značný časový odstup mezi prací SVUČ a bakalářskou prací bylo třeba provést rešerši novější literatury. Rozšířena byla i teoretická část, zejména o obecnější pohled na příspěvkové metody a o přehled termodynamických veličin.

2 TEORETICKÁ ČÁST

V této kapitole se věnujeme stručnému popisu veličin a pojmů, které jsou dále v bakalářské práci užívány. Začínáme rozdělením strukturně příspěvkových metod, následuje jejich krátký přehled, a to i se zaměřením na jejich současný potenciál. Dále jsou představeny veličiny, které jsou s jejich pomocí odhadovány – Gibbsova energie G (související s již zmíněnou Henryho konstantou K_H), molární objem V_m, entalpie H a izobarická tepelná

kapacita c_p, včetně zdůvodnění volby hydratačních veličin jako nejvhodnější reprezentace chování látek ve formě vodných roztoků.

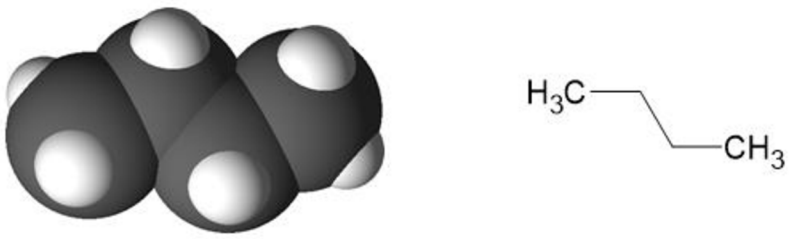
Poté následuje popis postupu pro extrakci příspěvků skupiny pro danou funkční skupinu z experimentálních dat. V praktické části je tato navrhovaná metoda ověřována na datech pro vodné roztoky uhlovodíků a aplikována na experimentální výsledky polárních a polyfunkčních sloučenin, a to jak za referenčních podmínek, tak za vysokých teplot a tlaků.

2.1 Druhy příspěvkových odhadových metod

Rozlišujeme tři základní typy příspěvkových odhadových metod: metody nultého, prvního a druhého řádu.

Metody nultého řádu jsou založené na aditivitě atomů, atomy jsou tedy strukturními jednotkami. Makroskopická vlastnost jakékoliv molekuly tak závisí pouze na počtu atomů každého typu, nikoliv už na jejich vzájemném uspořádání. Pokud bychom si vzali za příklad butan C_4H_{10}, pak uvažujeme pouze 2 druhy atomů, a to uhlík a vodík a hodnotu libovolné termodynamické veličiny X butanu bychom určili následovně:

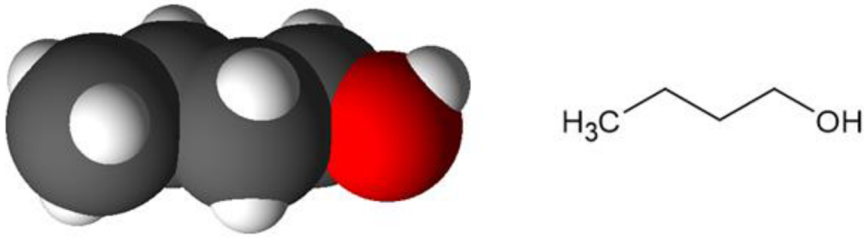
$$X(C_4H_{10}) = 4 \times X(C) + 10 \times X(H)$$



Obrázek 1 – butan

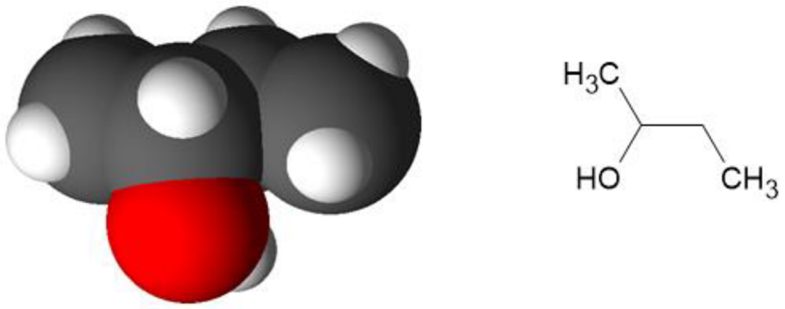
Metody prvního řádu jsou založené na aditivitě skupin, to znamená, že funkční příspěvek připisujeme celému shluku atomů, přičemž stále nebereme v potaz, na jaký atom se daná skupina váže. Příkladem budiž tentokráte primární butanol C_4H_9OH. Hodnotu veličiny X pro 1–butanol spočítáme v tomto případě takto:

$$X(C_4H_9OH) = 1 \times X(CH_3) + 2 \times X(CH_2) + 1 \times X(OH)$$



Obrázek 2 – butanol

Totožný sumární vzorec $C_4H_{10}O$ má přirozeně i 2–butanol C_4H_9OH a diethylether $(C_2H_5)_2O$. Zatímco prvně jmenovanou sloučeninu metoda 1. řádu není schopna odlišit, v případě druhé již poskytne, díky jiným „použitým“ funkčním skupinám, odpovídající výsledek.



Obrázek 3 – 2-butanol

Obrázek 4 – diethylether

Metody druhého řádu, stále založené na aditivitě skupin atomů, již zavádějí „opravu“ zohledňující místo, na které se daná skupina váže. Každý atom uvažují jakoby dvakrát, jednou jako centrální atom, podruhé jako ligand jiného centrálního atomu.

Zde je třeba podotknout, že nejčastěji je položen důraz na rozdíl mezi skupinou vázanou na uhlík alifatického řetězce a skupinou vázanou na uhlík aromatického řetězce, příp. na vliv interakce dvou blízkých polárních skupin, v takovém případě (kdy nebereme v potaz všechna možná různá rozlišení navázání) hovoříme o metodě pseudodruhého řádu.

2.2 Přehled příspěvkových metod

2.2.1 Obecnější pohled

Vývoj univerzálního modelu stavové rovnice (Equation of State, EoS), který by byl schopen spolehlivě předpovědět celý soubor vlastností pro velké množství sloučenin a jejich směsí v celém termodynamickém fázovém prostoru, představuje náročný problém moderní termodynamiky, který dosud nebyl vyřešen (Lubarsky et al., 2015).

Příspěvkové metody (GC-metody) lze klasifikovat jako zvláštní případ QSPR metod (Qualitative Structure Property Relation), které dávají s mnohem menším počtem parametrů téměř podobné výsledky. Gani (2019) ve své práci uvádí jako hlavní výhody GC-metod jednoduchost a snadnou použitelnost s potenciálně širokým rozsahem použití. Vlastnost je odhadována prostřednictvím příspěvků (parametrů) z tabulky parametrů v nenáročném, zpravidla lineárním matematickém modelu. Pokud je udržitelnost moderní společnosti postavena mimo jiné na stále lepších a všestrannějších výrobcích, které nejen generují zisk, ale jsou i ohleduplné k životnímu prostředí a zároveň přispívají ke společenskému rozvoji, pak GC-metody mají co nabídnout.

GC-metody mají samozřejmě i svá omezení, na druhou stranu díky neustálému vývoji se mnohá z nich podařilo významně omezit nebo dokonce potlačit. V principu nastává problém kdykoliv, kdy není k dispozici úplný popis sloučeniny, tj. schází některé příspěvky. Potíží je i přesnost odhadů u velkých multifunkčních molekul, totéž platí i pro izomery cis a trans. Asi nejvíce poté selhávají GC-metody u lipidových systémů, obecně jsou tyto metody výsadou především organických systémů.

„Vylepšené“ GC-metody, v literatuře označované jako GC^{+}-metody, se vypořádávají s problémem chybějících příspěvků tak, že kombinují „tradiční“ GC-metodu (označovanou jako hostitelský model) s aditivní metodou nižší úrovně (označovanou jako dodavatelský model). Příkladem může být GC-metoda Marrera a Ganiho (v literatuře známo jako MG metoda) kombinovaná s metodou indexu atomové konektivity (v literatuře známo jako CI metoda). Podobně mohou pomoci výpočetně náročné metody (stále nižší úrovně), jimiž jsou např. PC-SAFT (Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory) a COSMO-RS (COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents).

Pokud jde o posledně zmíněné přístupy, již v práci (Lymperiadis et al., 2008) se PC-SAFT a COSMO-RS uvádějí jako zástupci 4. třídy běžně používaného rozdělení

GC-metod, jejichž společným znakem je přímý popis parametrů EoS v rámci GC formalismu.

Třebaže jde o přístupy novější, též mají za sebou dlouhou cestu. Jaber et al. (2018) ve své práci připomínají Wertheimovu teorii perturbací (z níž SAFT vychází) z 80. let, dále řadu rozšíření a modifikací SAFTu z let 90., včetně rozdělení metod GC-SAFT dle způsobu zavedení skupin na homosegmentované a heterosegmentované. Příkladem budiž např. GC-PPC-SAFT (Group Contribution-Polar Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory), jež byl přímo porovnán s obdobným, na kritických bodech založených, přístupem (Lubarsky et al., 2015).

2.2.2 S ohledem k této práci

V případě vodných roztoků látek se koncept skupinového příspěvku nejčastěji používá pro jedinou vlastnost praktického zájmu, obvykle Henryho konstantu K_H při referenčních podmínkách T_r = 298,15 K a p_r = 0,1 MPa. Dearden a Schüürmann (2003) přezkoumali více než 40 takových metod, testovali 12 z nich a dospěli k závěru, že celkově nejlepší je metoda vazebných příspěvků Meylan (1999) (na metodu vazebných příspěvků lze pohlížet jako na metodu skupinových příspěvků, kde jsou funkčními skupinami přímo samotné atomy doplněné o korekce v závislosti, na jaký typ atomu je funkční skupina navázána). Je třeba zmínit další populární nebo inovativní metody pro Henryho konstantu nebo související vlastnosti: původní metody vazebných a skupinových příspěvků od Hine a Mookerjee (1975) aktualizované Meylanem a Howardem (1991), metodu Cabani et al. (1981) predikční schémata založená na takzvaných solvatochromických parametrech (Abraham et al., 1994 a Sherman et al., 1996) a topologických deskriptorech (Nirmalakhandan a Speece, 1988 a Nirmalakhandan et al., 1997), kvantových korekcích na metodu skupinové aditivity Linem a Sandlerem (2002) a rozsáhlé pokračující úsilí Plyasunova et al., vedoucí k pečlivému přezkoumání experimentálních dat o roztocích různých látek a vývoji příspěvkových metod primárního i sekundárního řádu (Plyasunov a Shock, 2000; Plyasunov a Shock, 2001; Plyasunov et al., 2004; Plyasunov et al., 2006). Některé metody se soustředí na přesný popis určitého typu rozpuštěné látky s významem pro životní prostředí, jako jsou kongenery PCB. Takový přístup molekulárního hologramu aplikovaný např. Wang et al. (2003) poté může sloužit jako příklad.

K dispozici jsou omezené metody odhadu pro Henryho konstantu při zvýšených teplotách a tlacích. V poměrně úzkém rozsahu podmínek (až 320-350 K a při saturačním tlaku) by postup mohl být založen na schématu skupinového příspěvku pro K_H i pro jeho

první teplotní derivaci ΔH_h°, standardní molární entalpii hydratace, obojí za referenčních podmínek T_r a p_r. Rozšíření predikcí na alespoň 373 K je možné zahrnutím druhé teplotní derivace K_H, standardní molární tepelné kapacity hydratace $\Delta C_{p,h}^\circ$, do rovnice. Dříve zmíněné metody Cabani et al. (1981) a Plyasunov et al. zahrnují tyto derivační vlastnosti, další příklad tohoto přístupu nedávno představil Kühne et al.(2005). Při vysokých teplotách (přes 373 K) a/nebo zvýšených tlacích jsou modelovací nástroje pro standardní termodynamické vlastnosti ještě méně rozvinuté, což je pochopitelné s ohledem na obtíže při práci s organickými molekulami, jejichž stupeň hydrofobicity se s teplotou silně mění. Praktická potřeba takových předpovědí pochází zejména z geochemického modelování, průzkumu ropy, chemie energetického cyklu a technologií využívajících hydrotermální reakce, ale data a předpovědi o vysokých teplotách také poskytují důležitý test pro termodynamické teorie a simulační pseudo experimenty. Přehled vysokoteplotních modelů pro standardní termodynamické vlastnosti lze nalézt v Majer et al. (2004). Metody uplatňující koncept skupinového příspěvku za zvýšených podmínek představili Amend a Helgeson (1997) na základě stavové rovnice Helgeson-Kirkham-Flowers (1988) a Yezdimer et al. (2000) a Šedlbauer et al. (2002) pomocí termodynamického modelu Šedlbauer-O'Connell-Wood (2000).

2.3 Přehled standardních termodynamických veličin

2.3.1 Gibbsova energie a z ní odvozené veličiny

Stručný, a přitom výstižný popis odhadovaných termodynamických veličin nabízí ve své doktorské práci p. Slavík (2006).

Znalost Gibbsovy energie v širokém rozmezí teplot a tlaků je nezbytná pro výpočty veličin charakterizujících fázové a chemické rovnováhy. Protože Gibbsovu energii jako takovou nelze přímo měřit, je nutné shromáždit údaje umožňující její výpočet. Kromě dat, která umožňují přímo výpočet Gibbsovy energie (v případě roztoků např. Henryho konstanta, rozpustnost a tenze, některé rovnovážné konstanty, atd.) mají své nezastupitelné místo experimentálně měřitelné veličiny související s derivacemi Gibbsovy energie podle teploty nebo tlaku. Následující rovnice popisují vztahy mezi Gibbsovou energií a veličinami z ní odvozenými (entalpie, objem, tepelná kapacita). Vzhledem k obecné platnosti těchto rovnic nejsou použity žádné indexy, neboť vztahy můžeme aplikovat na různě definované termodynamické veličiny (molární, parciální molární, zdánlivé molární, hydratační, slučovací apod.).

První derivací Gibbsovy energie podle teploty za konstantního tlaku získáme výraz pro entalpii:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = \frac{-H}{T^2} = -T^2\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = H \qquad (1)$$

konstantnost tlaku vyjadřuje dolní index p za závorkou. Obdobně vyjadřuje konstantnost teploty dolní index T za závorkou v následujících vzorcích. První derivací podle tlaku obdržíme výraz pro objem:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \qquad (2)$$

Derivací entalpie podle teploty získáme výraz pro tepelnou kapacitu:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -T.\left(\frac{\partial^2(G/T)}{\partial T^2}\right)_p = C_p \qquad (3)$$

a derivace entalpie podle tlaku poskytne výraz

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T.\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \qquad (4)$$

2.3.2 Volba hydratačních veličin

Pravděpodobně nejdůležitější vlastností používanou v praktických aplikacích je standardní chemický potenciál rozpuštěné látky (standardní parciální molární Gibbsova energie slučování), ΔG_f°. Standardní chemické potenciály lze snadno převést na rovnovážné konstanty chemických reakcí zahrnujících vodné roztoky sloučenin a v kombinaci s tlakem par a dalšími údaji o čisté pevné látce nebo kapalině na limitní koeficienty aktivity, rozpustnosti, Henryho konstanty a další rozdělovací koeficienty páry a kapaliny nebo vzduchu a vody. Standardní parciální molární vlastnosti se ve skutečnosti skládají z vlastností čistého roztoku (např. Gibbsova energie slučování čisté rozpuštěné látky, $\Delta G_f^\bullet$) a ze změny vlastnosti odpovídající přenosu molekuly rozpuštěné látky z čistého stavu do vodného roztoku (např. Gibbsova energie rozpouštění, ΔG°_s)

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f + \Delta G_s^\circ . \qquad (5)$$

Použití metody skupinového příspěvku na tento součet by bylo nevýhodné z důvodu smíchání dvou veličin, pro které není předpoklad skupinového příspěvku přesně stejný. Navíc v případě čistých sloučenin je obvykle k dispozici dostatek experimentálních údajů a/nebo sofistikovaných odhadových metod. Vlastnosti rozpouštění lze úspěšně použít

pro vývoj schématu skupinového příspěvku, pokud se zabýváme omezenější třídou látek podobné povahy a požadujeme předpovědi za jediných podmínek (obvykle 298 K a 0,1 MPa). Pro širokou škálu podmínek a vlastností však není koncept rozpouštění vhodný, protože proces rozpouštění může začínat s rozpuštěnou látkou v pevném, kapalném nebo plynném stavu, který se liší změnou vlastností při odpařování, sublimaci nebo tání. Pro pohodlné znázornění standardních termodynamických vlastností musíme v rovnici (5) zvolit jeden společný stav čistého roztoku. Tento stav látky by měl být přístupný všem rozpuštěným látkám a jeho vlastnosti by měly být dobře známy. Přirozenou volbou pro tento účel je ideální plyn, přičemž rovnici (5) transformujeme na

$$\Delta G_f^\circ = \Delta G_f^{ig} + \Delta G_h^\circ \qquad (6)$$

kde ΔG_f^{ig} je Gibbsova energie tvorby čistého roztoku ve standardním stavu ideálního plynu a ΔG_h° je standardní molární Gibbsova energie hydratace, která je skutečně přijímána jako nejvhodnější míra interakce rozpuštěných látek s vodným prostředím (Ben-Naim, 1987). Proces hydratace se skládá ze tří kroků: i) převedení hmotného bodu ze standardního stavu ideálního plynu do vodného roztoku, ii) vytvoření dutiny v roztoku, která napodobuje objem a geometrii molekuly rozpuštěné látky, iii) umožnění interakce molekuly rozpuštěné látky s okolní vodou. Zatímco první člen je univerzální a závisí pouze na termofyzikálních vlastnostech čistého rozpouštědla (Pierotti, 1976), právě druhý, a především třetí člen jsou citlivé na strukturní a proximitní efekty.

3 POSTUP VÝPOČTU

Za předpokladu aditivity funkčních skupin je každá termodynamická funkce hydratace vodné organické molekuly určena jako součet strukturních příspěvků. Základní rovnice má tvar

$$Y_h^\circ = Y_{SS} + \sum_{i=1}^{N} n_i Y_{h,i}^\circ + \delta Y_h^\circ \qquad (7)$$

kde N je celkový počet funkčních skupin přítomných v dané sloučenině, n_i je počet výskytů každé konkrétní funkční skupiny a $Y^0_{h,i}$ znamená vlastnost Y i-té skupiny. Y_{SS} zohledňuje vlastní příspěvek k vlastnosti Y, který se rovná příspěvku hmotného bodu a lze jej vyhodnotit pouze pomocí termodynamických veličin čistého rozpouštědla (Ben-Naim, 1987 a Pierotti, 1976). Pokud je každá funkční skupina nezávislá na svých sousedech, definují první dva členy metodu jednoduchého příspěvku skupin prvního řádu. Typickými funkčními skupinami prvního řádu jsou např. skupiny CH_3 a CH_2

v uhlovodíkovém skeletu. Strukturní a proximitní efekty, které nejsou v tomto přístupu zohledněny, jsou skryty v posledním členu δY^0_h, který zahrnuje součet korekcí druhého řádu (obecně vyššího řádu) k aproximaci jednoduché skupinové aditivity.

Lze předpokládat, že aditivita skupin je nejlépe dodržována v homologických řadách, jako jsou alifatické uhlovodíky, takže předpoklad $\delta Y^0_h = 0$ pro takové molekuly nevede k žádné podstatné chybě v odhadu vlastností Y°_h. Uvažujme některé uhlovodíky substituované jednou nebo více polárními funkčními skupinami, např. 1-butanol, 2-butanol a 1,4-butandiol. Příspěvek vlastnosti pro hydroxylovou funkční skupinu, $Y^0_{h,OH}$, se vyhodnotí z experimentálních údajů takto:

$$Y^\circ_{h,OH}+\delta Y^\circ_{h,1}=Y^{\circ,exp}_h - Y_{SS} - Y^\circ_{h,CH3} - 3 \cdot Y^\circ_{h,CH2} \text{ pro 1-butanol,}$$

$$Y^\circ_{h,OH}+\delta Y^\circ_{h,2}=Y^{\circ,exp}_h - Y_{SS} - 2 \cdot Y^\circ_{h,CH3} - Y^\circ_{h,CH2} - Y^\circ_{h,CH} \text{ pro 2-butanol,}$$

$$Y^\circ_{h,OH}+\delta Y^\circ_{h,3} = \left(Y^{\circ,exp}_h - Y_{SS} - 4 \cdot Y^\circ_{h,CH2}\right)/2 \text{ pro 1,4-butandiol.}$$

Hodnoty $Y^0_{h,1}$, $Y^0_{h,2}$ a $Y^0_{h,3}$ představují korekce vyššího řádu vyvolané v molekule zavedením hydroxylové funkční skupiny/skupin do určité polohy. Nejsme schopni vyhodnotit "skutečnou" hodnotu příspěvku skupiny $Y^0_{h,OH}$, proto se běžně postuluje $Y^0_{h,1} = 0$ tak, že skupina prvního řádu se získává z primárně substituovaných uhlovodíků, jako je 1-butanol. K této hodnotě pak lze vztáhnout korekce vyššího řádu $Y^0_{h,2}$, $Y^0_{h,3}$ atd. Obecně platí, že pokud známe vlastnosti všech funkčních skupin prvního řádu v molekule s výjimkou jedné, lze ji vyhodnotit z experimentálních dat pomocí vzorce

$$Y^\circ_{h,N}+\delta Y^\circ_{h,N} = \left(Y^{\circ,exp}_h - Y_{SS} - \sum_{i=1}^{N-1} n_i \cdot Y^\circ_{h,i}\right)/n_N \qquad (8)$$

V rovnici (8) předpokládáme, že všechny strukturní a proximitní korekce lze připsat této N-té funkční skupině, jako je tomu v našich příkladech alkoholů.

Pouze experimentální údaje o poměrně jednoduchých molekulách lze použít s rovnicí (8) pro extrakci přiměřeně dobře definovaných korekcí vyššího řádu. Tím se počet funkčních skupin, jejichž vlastnosti je třeba předem znát, omezuje na základní uhlovodíkové skupiny (skupiny CH_3, CH_2, CH a C v alifatických uhlovodících, $CH_{2,cyklo}$ a CH_{cyclo} v alifatických cyklech a CH_{ar}, C_{ar} v aromatických jádrech). V některých případech používáme také a priori vyhodnocený příspěvek funkčních skupin OH a OH_{phi}, získaný metodou pro primární alkoholy, resp. fenoly (index "phi" označuje funkční skupinu, která je přímo vázána na aromatické jádro). Výpočty provedené v této studii při referenčních podmínkách

$T_r = 298{,}15$ K a $p_r = 0{,}1$ MPa využívaly pro tyto funkční skupiny (kromě OHphi) strukturně příspěvkovou metodu podle Plyasunov a Shock (2000) a Čenského et al. (2007) (pouze pro OHphi). Při vysokých teplotách a tlacích jsou termodynamické veličiny funkčních skupin popsány Šedlbauerovou- 'Connellovou-Woodovou stavovou rovnicí (Šedlbauer et al., 2000), která vychází z dřívějších výsledků O'Connella et al. (1996). Vhodné parametry funkčních skupin tohoto modelu uvedli Šedlbauer et al. (2002) (všechny skupiny kromě OHphi) a Censky et al. (2007) (OHphi). Podrobnosti o těchto metodách jsou uvedeny v citovaných odkazech a nebudou zde opakovány.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Experimentální databáze a popis experimentálních dat

Experimentální data termodynamických veličin pro standardní podmínky (298 K a 0.1 MPa) byly čerpány z příslušných databází G^0, Cp^0, V^0 a H^0 (Šedlbauer, Yezdimer et al.). Jde vlastně o datové kompilace sestavené z hodnot uvedených v řadě fyzikálně chemických časopisů.

Jak tyto databáze vypadají, dokumentuje tabulka č. 1 představující výřez z databáze V^0. V tabulce č. 2 je poté uveden pro každou z databází celkový počet obsažených dat a jejich krajní chyba.

Tabulka 1 – Ukázka části databáze V^0

ve složených závorkách jsou postupně uvedeny a čárkou odděleny tyto údaje: teplota T [K], tlak p [MPa], molalita m [mol/l], hydratační objem V^0 [cm^3/mol], jeho krajní chyba $\kappa(V^0)$ [cm^3/mol], název sloučeniny, klíč pro referenci

…,

{298.15, 0.1013, 0.0, 38.25, 0.1, "METHANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},

{298.15, 0.1013, 0.0, 55.12, 0.1, "ETHANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},

{298.15, 0.1013, 0.0, 70.63, 0.1, "1-PROPANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},

{298.15, 0.1013, 0.0, 86.48, 0.1, "1-BUTANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},

{298.15, 0.1013, 0.0, 86.53, 0.1, "2-BUTANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},

{298.15, 0.1013, 0.0, 86.75, 0.1, "2-METHYLPROPANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},

{298.15, 0.1013, 0.0, 87.73, 0.1, "1,1-DIMETHYLETHANOL,AQ", "CJ+GL(76)"},…

Tabulka 2 – Počet experimentálních dat a hodnota krajní chyby pro každou databázi

Databáze	G^0	H^0	Cp^0	V^0
Σ	5 049	797	1 966	4 358
κ	0.3 kJ	0.5 kJ	5 J/K/mol	0.2 cm^3/mol

K segmentaci organických sloučenin na jednotlivé strukturní jednotky jsem použil obdobně sestavenou databázi funkčních skupin (Šedlbauer et al.), ukázka z této databáze viz tabulka č. 3.

Tabulka 3 – Ukázka části databáze funkčních skupin

…;

Comp["BUTANOL,AQ"]=Comp["1-BUTANOL,AQ"];

Comp["2-BUTANOL,AQ"]={1.,{"CH3",2},{"CH2",1},{"CH",1},{"OH",1}};

Comp["2-METHYL-1-PROPANOL,AQ"]={1.,{"CH3",2},{"CH2",1},{"CH",1},{"OH",1}};

Comp["2-METHYL-2-PROPANOL,AQ"]={1.,{"CH3",3},{"C",1},{"OH",1}};

Comp["1-PENTANOL,AQ"]={1.,{"CH3",1},{"CH2",4},{"OH",1}};

Comp["2-PENTANOL,AQ"]={1.,{"CH3",2},{"CH2",2},{"CH",1},{"OH",1}};

Comp["3-PENTANOL,AQ"]={1.,{"CH3",2},{"CH2",2},{"CH",1},{"OH",1}};…

V této databázi je samozřejmě mnoho dalších funkčních skupin, pro potřeby polyfunkčních organických látek jsem se omezil na následující funkční skupiny:

- CH_3, CH_2, CH pro nasycené alifatické uhlovodíky
- CH_2cyclo, CHcyclo pro cyklické nasycené uhlovodíky
- CHar, Car pro aromatické sloučeniny

- CH_2phi, CH_3phi pro substituenty přímo navázáné na aromatické jádro
- C2 pro nenasycené uhlovodíky s dvojnou vazbou, označení C2 v sobě zahrnuje oba uhlíky, mezi nimiž je dvojná vazba
- Hpi pro vodíkový atom vázaný na C2 uhlík

Původním záměrem bylo vyhodnotit příspěvek těchto vybraných polárních substituentů: hydroxylové skupiny OH a OHphi, amino skupiny NH_2 a NH_2phi a halogenové Cl a Clphi skupiny u alifatických i aromatických uhlovodíků, dále pak ketonové skupiny CO a karboxylové skupiny COOH. Ne každý výběr byl ovšem vhodný k dalšímu zpracování vzhledem k nízkému počtu dat (viz celkové počty údajů v jednotlivých databázích), proto nakonec do fáze finálního zpracování postoupily jen tyto soubory:

- V^0: OH, NH_2, COOH
- G^0: OH, Cl, Clphi
- Cp^0: OH, COOH
- H^0: OH

Pokud jde o symboliku použitou při označování těchto skupin stejně tak jako o odpovídající hodnotové příspěvky při 298 K a 0.1 MPa, jež jsou uvedeny v tabulce č. 4, zde jsem se opíral o práce (Plyasunov a Shock, 2000; 2001).

Tabulka 4 – Hodnoty uhlovodíkových funkčních příspěvků

Vypočteno dle modelu Šedlbauer et. al. (2002), při vybraných teplotách podél saturační křivky vody.

T/K	$V°$[cm^3/mol]	$\Delta C^{\circ}_{p,hyd}$[J/K/mol]	ΔH°_{hyd}[kJ/mol]	ΔG°_{hyd}[kJ/mol]
	skupina: CH_3 (alifatické řetězce)			
298	26.6	139	-7.54[a]	3.63 [a]
373	28.6	104	1.01	5.39
473	35.3	131	12.24	5.29
573	59.5	336	30.89	2.60
	skupina: CH_2 (alifatické řetězce)			
298	16.0	67	-3.76 [a]	0.72 [a]
373	17.7	46	0.08	1.37
473	21.4	42	4.52	1.19
573	28.7	30	8.02	0.30
	skupina: CH (alifatické řetězce)			
298	5.8	-3	-0.90 [a]	-1.79 [a]
373	7.7	-5	-1.39	-1.96
473	10.1	-32	-2.73	-1.99
573	9.1	-182	-11.16	-1.15
	skupina: C (alifatické řetězce)			
298	-5.8	-71	2.60 [a]	-4.50[a]
373	0.1	-49	-1.56	-5.76
473	11.4	-226	-13.20	-5.83
573	22.8	-737	-57.95	-0.61
	skupina: $CH_{2,\,cyclo}$ (alifatické řetězce)			
298	16.0	94	-5.36[a]	0.83 [a]
373	17.8	54	-0.44	1.76
473	21.5	68	5.47	1.68
573	32.4	138	14.20	0.30

T/K	$V°$[cm^3/mol]	$\Delta C^{\circ}_{p,hyd}$[J/K/mol]	ΔH°_{hyd}[kJ/mol]	ΔG°_{hyd}[kJ/mol]
	skupina: CH_{cyclo} (alifatické řetězce)			
298	10.0	16	-2.40[a]	-1.03[a]
373	10.5	66	2.15	-1.14
473	16.8	-82	2.29	-2.34
573	26.3	-353	-18.36	-1.16
	skupina: CH_{ar} (aromatické cykly)			
298	13.7	53	-5.00[a]	-0.65 [a]
373	15.0	43	-1.60	0.03
473	18.3	42	2.64	-0.03
573	26.6	62	7.05	-0.84
	skupina: C_{ar} (aromatické cykly)			
298	2.3	-36	-0.67 [a]	-3.85[a]
373	4.4	-29	-3.23	-4.34
473	6.2	-62	-7.04	-4.23
573	0.5	-280	-20.51	-2.59
	skupina: Y_{ss} (standardní stav dle rovnice 8) [b]			
298	1.1	0	-2.29	7.95
373	1.5	3	-2.23	10.52
473	3.5	19	-1.37	13.87
573	15.2	167	4.16	16.80

[a] dle metody Plyasunov a Shock (2000). [b] ze stavové rovnice pro vodu dle Wagner a Pruss (2004).

Naše databáze experimentálních výsledků standardních termodynamických hydratačních veličin obsahuje téměř 13 000 datových bodů získaných z původních literárních zdrojů. V některých případech bylo nutné přepočítat publikované výsledky, zejména pro ΔG_h°, která je v literatuře uváděna v různých formátech konstanty Henryho zákona, jako limitní koeficient aktivity, rovnovážná konstanta, nebo ji lze získat z údajů o rozpustnosti a tlaku par. Standardní molární entalpie hydratace se obvykle určuje z entalpie rozpouštění a vypařování/sublimace čisté rozpuštěné látky.

$$\Delta H_h^\circ = \Delta H_s^\circ - \Delta H_{vap/sub} \qquad (9)$$

Standardní molární tepelná kapacita získaná z experimentů se převede na standardní molární tepelnou kapacitu hydratace s tepelnou kapacitou čistého roztoku ve standardním stavu ideálního plynu.

$$\Delta C_{p,h}^\circ = C_p^\circ - C_p^{ig} \qquad (10)$$

C_p^{ig} získáme z rozsáhlé kompilace Frenkela et al. (1994) nebo ji odhadneme pomocí strukturně příspěvkové metody podle Jobacka (2007). Standardní molární objem hydratace je totožný s experimentálně dostupným standardním molárním objemem (vyplývá z tlakové derivace rovnice (6), kde ΔG_f^{ig} je při konstantním tlaku).

Výsledky jsou v této studii prezentovány především v grafické podobě. Z důvodu názornosti jsme nemohli do obrázků zahrnout všechny dostupné výsledky. Pro vyhodnocení byly použity vybrané reprezentativní soubory dat, které pokrývají hlavní a spolehlivé literární zdroje. Číselné hodnoty hydratačních vlastností pro uhlovodíkové funkční skupiny vypočtené metodami Plyasunov a Shock (2000) a Šedlbauer et al. (2002) jsou uvedeny v tabulce č. 4 při vybraných teplotách podél saturační křivky vody. Tabulka může sloužit jako praktická pomůcka pro zjednodušené odhady strukturních a/nebo proximitních vlivů pro rozpuštěné látky, které nebyly zahrnuty do našich testů.

4.2 Ověření použitých metod

Před vyhodnocením korekcí vyššího řádu z experimentálních dat substituovaných sloučenin je třeba prozkoumat očekávanou nejistotu funkčních skupin tvořících uhlovodíkový

skelet. Výsledky pro vodné uhlovodíky jsou prezentovány ve formě $\Delta_{dif}Y_h^0$, což je rozdíl mezi experimentální a předpovězenou hodnotou vlastnosti Y_h^0.

$$\Delta_{\mathrm{dif}}Y_h^\circ = Y_h^{\circ,\mathrm{exp}} - Y_{\mathrm{SS}} - \sum_{i=1}^{N} n_i \cdot Y_{h,i}^\circ \qquad (11)$$

Pokud pro vodné roztoky uhlovodíků platí předpoklad aditivity skupin a funkční skupiny uhlovodíků byly správně vyhodnoceny podle Plyasunov a Shock (2000) (referenční podmínky) nebo Šedlbauera et al. (2002) (vysoké teploty a tlaky), měly by být hodnoty $\Delta_{dif}Y_h^0$ nulové. Jeho nenulová hodnota naznačuje buď experimentální rozptyl dat, nebo porušení jednoho či obou výše uvedených tvrzení. V grafu č. 1 jsou uvedeny výsledky $\Delta_{dif}G_h^\circ$ při standardních podmínkách T_r = 298,15 K, p_r = 0,1 MPa pro homologické řady alifatických a aromatických uhlovodíků (ethan až oktan, benzen až butylbenzen), pro alifatické cykly (cyklopropan až cyklohexan) a vybrané izomerní alkany (2-methylpropan až 2-methylhexan; 2,2-dimethylpropan až 2,2-dimethylpentan). Většina hodnot $\Delta_{dif}G_h^0$ se pohybuje v rozmezí 0,5 kJ/mol s výjimkou cykloalkanů, což není překvapivé, protože sterické překážky jsou nezanedbatelné, zvláště pak v krátkých cyklech. Důležité je, že neexistuje jasný důkaz systematické odchylky od aditivity funkčních skupin pro uhlovodíkové řetězce C_2 až C_8, alespoň v rámci rozptylu dat 0,5 kJ/mol. Podhodnocení této vlastnosti pro krátké řetězce a nadhodnocení pro delší řetězce je naopak zřejmé v případě ΔH_h^0 při standardních podmínkách v grafu č. 2. Pozorovaná chyba předpovědi této veličiny je přibližně 2 kJ/mol pro uhlovodíkové řetězce s maximálně 8 atomy uhlíku. Výsledky pro (alkyl)benzeny věrně kopírují hodnoty alkanů (záporná hodnota $\Delta_{dif}H_h^0$ pro benzen substituovaný krátkými alkyly). Výsledky pro ostatní hydratační vlastnosti vodných uhlovodíků nejsou uvedeny, jejich experimentální data jsou velmi vzácná vzhledem k jejich extrémně nízké rozpustnosti, což komplikuje měření derivačních vlastností.

Při zvýšených teplotách a tlacích jsou údaje bohaté na ΔG_h^0, získané z publikovaných konstant Henryho zákona a ze vzájemné rozpustnosti vody a uhlovodíkových fází (Šedlbauer et al., 2002 a Plyasunov a Shock, 2000). Reprezentativní výsledky za vysokých teplot a při vybraných izobarách jsou uvedeny v grafu č. 3 pro ethan až oktan, (alkyl)cyklohexany a (alkyl)benzeny. Podobně jako u referenčních podmínek nejsou pozorovány žádné systematické odchylky ani s teplotou, ani s délkou řetězce. Rozdíly mezi soubory dat, a tedy i očekávaná nejistota předpovědí je větší, nejméně 1 kJ/mol.

Výše uvedené zkušební výpočty metodami Plyasunov a Shock (2000) a Šedlbauera et al. (2002) poskytují přiměřenou jistotu, že příspěvky polárních funkčních skupin

a vyvolané strukturními/proximitními efekty vypočtené z údajů ΔG_h° o substituovaných uhlovodících nepodléhají jinému zkreslení než rozptylu experimentálních údajů. Systematické odchylky těchto příspěvkových metod pro funkční skupiny uhlovodíkového skeletu je třeba vzít v úvahu v případě ΔH_h°, totéž platí i pro další derivační vlastnosti.

4.3 Korekce vyššího řádu na polární a polyfunkční roztoky

Vzhledem ke zvýšené rozpustnosti polárně substituovaných uhlovodíků se snáze získávají údaje o derivačních vlastnostech hydratace (nejčastěji jsou publikovány experimentální standardní molární objemy při referenčních i zvýšených podmínkách). V grafech č. 4 až 8 jsou zobrazeny hodnoty příspěvků polárních funkčních skupin vypočtené z experimentálních dat podle rovnice (8) při T_r a p_r. Prezentované skupinové příspěvky zahrnují efekty vyššího řádu vyvolané polární skupinou v konkrétní poloze. V některých grafech jsou výsledky pro různé struktury porovnány s "referenční" hodnotou funkční skupiny získanou z primárně substituovaných alkanů: chybové úsečky u této veličiny představují její směrodatnou odchylku. Vypočtené příspěvky skupin ležící mimo interval chybových úseček tedy naznačují vliv vyššího řádu odpovídající dané struktuře. Teplotní vývoj skupinových příspěvků je znázorněn v grafech č. 9 až 11. Při vysokých teplotách byly použity reprezentativní zdroje dat, z nichž byly vybrány výsledky podél některé izobary (obvykle té, která má k dispozici nejvíce dat). Teplotní rozsah je obvykle od 298 K do 523 K vzhledem k vysokoteplotnímu omezení použité metody pro uhlovodíkové funkční skupiny (Šedlbauer et al., 2002). Výjimkou jsou údaje pro krezoly v grafu č. 11, ty jsou rozšířeny na 623 K. Rozsah tlaků je od p_{sat} (hranice nasycení vody) do 30 MPa. Příslušné izobary jsou uvedeny v popiscích grafů.

Příspěvky skupin ke standardnímu molárnímu objemu a standardní molární tepelné kapacitě hydratace jsou uvedeny v grafech č. 4 až 6 pro funkční skupiny COOH, OH a NH_2, vypočtené z α, ω-disubstituovaných roztoků (např. C_2 na grafu 5 je 1,2etandiol, C_3 je 1,3etandiol atd.). V případě V^0, je vliv blízkosti dvou polárních skupin zřejmý u krátkých řetězců (do 3 cm^3/mol pro kyselinu šťavelovou) a stává se zanedbatelným až při vzdálenosti 6–8 uhlíků. Korekce druhého řádu by k zachycení tohoto rozdílu nestačila, i když by zlepšila výsledky alespoň pro 1,2disubstituované roztoky, které vykazují největší odchylku od skupinové aditivity. Zdá se, že výsledky pro diaminy v grafu č. 6 neomezují referenční hodnotu, ale existuje pouze jeden literární zdroj a vypočtené efekty vyššího řádu jsou všechny v rozmezí přibližně 1 cm^3/mol. Neočekávané chování je pozorováno u příspěvků polárních skupin získaných z $\Delta C_{p,h}^\circ$ u disubstituovaných sloučenin: jejich tendence

k dosažení referenční hodnoty není zřejmá ani u dlouhých řetězců (C_7) a vliv blízkosti 1,2-disubstituovaných roztoků nemusí být nejvýraznější. Maximální odchylka od referenční hodnoty je přibližně 30 J/K/mol (kyselina šťavelová), což je podstatně více než typická experimentální nejistota.

Grafy č. 5 a 6 zahrnují také skupinové příspěvky vypočtené z (mono)substituovaných sloučenin s polární skupinou vázanou na primární, sekundární nebo terciární uhlík, na alifatický cyklus nebo na aromatický kruh. Rozptyl výsledků je velký právě u cyklických struktur, ale rozdíly v tomto případě jsou pravděpodobně způsobeny především porušením skupinové aditivity v uhlovodíkovém cyklu. Zajímavé je, že mezi příspěvky polárních skupin ke standardnímu molárnímu objemu alifatických a aromatických sloučenin není významný rozdíl (hodnoty pro OH a OH_{phi} skupiny uváděné Plyasunovem a Shockem (2000) a Cenským et al. (2007) se totiž liší jen o 0,2 cm^3/mol). Standardní molární tepelná kapacita hydratace je opět velmi citlivá na uspořádání molekul, strukturní vlivy dosahují až 90 J/K/mol.

Graf č. 7 rozšiřuje vypočtené příspěvky OH skupiny ke standardní molární entalpii a Gibbsově energii hydratace. Největší rozptyl je pozorován u alifatických cyklů, příspěvky skupin vázaných na alifatické a aromatické uhlovodíky se výrazně liší (o 12 kJ/mol v případě $\Delta H^{\circ}_{h,OH}$ a o 6 kJ/mol v případě $\Delta G^{\circ}_{h,OH}$). Rozdíly mezi ostatními strukturami jsou mnohem nižší. Výsledky v grafu č. 8 odpovídají skupinovému příspěvku $\Delta G^{\circ}_{h,Cl}$ získanému z (poly)chlorovaných benzenů a (poly)chlorovaných alifatických uhlovodíků (poslední graf zahrnuje především deriváty methanu a ethanu, ale také 1-chloroktan). Vlivy blízkosti pro polychlorované benzeny vypadají náhodně rozptýlené v rozmezí 2 kJ/mol, ale při bližším zkoumání se ukazuje, že hlavní rozdíly jsou způsobeny změnami v molekulární rezonanční struktuře orto-, meta- nebo para- izomerů. Hodnoty pro tyto sloučeniny jsou uvedeny ve druhém dílčím grafu a třetí dílčí graf znázorňuje skupinové příspěvky izomerních trichlorbenzenů. 1,2,3-trichlorbenzen (dva orto-páry) poskytuje skupinový příspěvek v podstatě stejný jako orto-dichlorbenzen, 1,3,5-trichlorbenzen (všechny meta-polohy) se blíží meta-dichlorbenzenu a 1,2,4-trichlorbenzen (jeden orto- a jeden meta- pár) je přibližně na úrovni průměru orto- a meta- skupinových příspěvků. Nejdůležitější je skutečnost, že pouze metapozice přináší efekty vyššího řádu, které jsou dostatečně velké na to, aby vyžadovaly korekci. Obvykle se tato potřeba korekcí blízkosti očekává u orto-izomerů, což se nezdá být pravda v případě chlorbenzenů. Efekty vyššího řádu jsou u (poly)chlorovaných alkanů mnohem větší a odrážejí rostoucí hydrofobicitu s rostoucím

počtem atomů chloru ve sloučenině. Mezi skupinovými příspěvky vypočtenými z monochloroalkanů a tetrachloroalkanů je rozdíl až 7-8 kJ/mol, což by vedlo k obrovské chybě ΔG_h° v předpovědích založených na aditivitě prvního řádu pro molekuly s několika substituenty chloru.

Výsledky skupinových příspěvků ΔG_h° v grafu č. 9 jsou rozšířeny na teploty kolem 373 K a při $p_{sat.}$ (Poly)chlorometany vykazují v tomto teplotním rozsahu téměř konstantní rozdíly, totéž platí i pro izomerně substituované benzeny v ostatních grafech. Teplotní vývoj ΔG_h° je popsán z definice Gibbsovy energie

$$\Delta G_h^\circ(T,p) = \Delta G_h^\circ(T_r,p_r) + \left[\Delta H_h^\circ\right]_{T_r,p_r}^{T,p} - \left[T \cdot \Delta S_h^\circ\right]_{T_r,p_r}^{T,p} \quad (12)$$

což po určitých úpravách vede ke společnému vzorci

$$\Delta G_h^\circ(T,P) = \Delta G_h^\circ(T_r,p_r) + (T_r - T) \cdot \Delta S_h^\circ(T_r,p_r) + \int_{T_r}^{T} \Delta C_{p,h}^\circ \, dT - T \cdot \int_{T_r}^{T} \Delta C_{p,h}^\circ \, d\ln T + \int_{p_r}^{p} V^\circ \, dp \quad (13)$$

Je zřejmé, že přesnost předpovědí při teplotách blízkých T_r rozhodujícím způsobem závisí na kvalitě $\Delta G_h^\circ(T_r,p_r)$, při vyšších teplotách také na sklonu $\Delta S_h^\circ(T_r,p_r)$ ($\Delta S_h^\circ(T_r,p_r) = \left(\Delta H_h^\circ(T_r,p_r) - \Delta G_h^\circ(T_r,p_r)\right)/T_r$) a integrály pomocí některých teplotně/tlakově závislých termodynamických modelů nabývají významu až při vysokých teplotách a/nebo při zvýšených tlacích. Pokud jsou hodnoty $\Delta G_h^\circ(T_r,p_r)$ a $\Delta S_h^\circ(T_r,p_r)$ (nebo $\Delta H_h^\circ(T_r,p_r)$) známy s dobrou přesností, výsledky naznačují jen malý význam korekcí vyššího řádu v modelech $\Delta C_{p,h}^\circ$ a V° ve vzorci (13) na kvalitu vypočtené ΔG_h°. Jak je ukázáno níže, tyto korekce vyššího řádu na $\Delta C_{p,h}^\circ$ a V° mohou být velké, ale stále bez zásadnějšího významu, pokud jsou zahrnuty k získání cílové vlastnosti, což se děje nejčastěji u ΔG_h°. Dalším atraktivním rysem grafu č. 9 je odchylka příspěvků polárních skupin získaných z ortho-disubstituovaných benzenů s nestejnými skupinami (chlorofenoly, toluidiny, krezoly). To je v kontrastu s výsledky na dichlorbenzenech v grafu č. 7, kde byl největší vliv vyššího řádu pozorován pro meta- polohu.

Grafy č. 10 a 11 se zaměřují na derivační vlastnosti hydratace, jmenovitě na V° a $\Delta C^{\circ}_{p,h}$. Experimentálně získaná data jsou v tomto případě mimořádně bohatá svým počtem a umožňují zkoumat několik polárních skupin a různých struktur: O v etherech a dieterech; CO v ketonech a diketonech; COOH v karboxylových kyselinách, hydroxykyselinách, diakyselinách a aminokyselinách (v tomto případě jsou zwitteriony považovány za jednu funkční skupinu, nejsou rozděleny na skupiny COOH a NH_2). V grafu č. 11 jsou uvedeny výsledky pro hydroxylovou funkční skupinu v různých strukturních uspořádáních. Obecné závěry z těchto obrázků jsou, že obě derivátové vlastnosti jsou citlivé na efekty vyššího řádu, odchylky obvykle rostou s teplotou a v případě polyfunkčních sloučenin mohou efekty blízkosti dokonce vést k obrácení chování polární funkční skupiny při vysokých teplotách (z hydrofilní na hydrofobní). Konkrétně si lze všimnout velkého izomerního efektu na $\Delta C^{\circ}_{p,h}$ u alaninu, který ukazuje, že není možné považovat skupiny COOH a NH_2 za jednu univerzální zwitterionovou funkční skupinu, jak se předpokládalo např. v metodě skupinového příspěvku podle Yezdimera et al. (2000) (záleží na vzdálenosti mezi oběma částmi zwitterionu). Potvrzuje se také, že efekty vyššího řádu se vyskytují u orto- a para- disubstituovaných benzenů s nestejnými substitučními funkčními skupinami.

5 ZÁVĚRY

Byla představena metoda pro vyhodnocení strukturních a/nebo proximitních vlivů polárních funkčních skupin z experimentálních dat. Pro její použití je nutné určité schéma příspěvků "páteřních" skupin, které umožňuje odhadnout termodynamické vlastnosti všech částí molekuly kromě polární funkční skupiny a příslušných efektů vyššího řádu. K tomuto účelu byla použita metoda skupinového příspěvku podle Plyasunova a Shocka (2000) při teplotě 298,15 K a tlaku 0,1 MPa a Šedlbauera et al. (2002) při zvýšených teplotách a tlacích. Jiný výběr páteřních schémat je jistě možný. Metoda poskytuje kvantitativní posouzení strukturních a/nebo proximitních efektů vyvolaných specifickým strukturním uspořádáním a mohla by být užitečná při dalším vývoji schémat skupinového příspěvku s nezkresleným výběrem strukturních rysů, které je třeba zohlednit na požadované úrovni přesnosti předpovědi. Lze ji také použít pro snadnou kontrolu konzistence experimentálních výsledků získaných na podobných strukturách (tj. ne nutně pro stejné sloučeniny). Některé závěry týkající se zde zkoumaných údajů a doporučení pro další vývoj lze shrnout takto:

- Skupinové příspěvky vypočtené z polyfunkčních roztoků se liší od hodnot získaných z monofunkčních sloučenin. Rozdíl byl zjištěn při okolních podmínkách do 3 cm^3/mol pro V° , 30 J/K/mol pro $\Delta C^\circ_{p,h}$, 7 kJ/mol pro ΔH°_h , 4 kJ/mol pro ΔG°_h disubstituovaných roztoků, přičemž se zvyšuje s větším počtem polárních skupin v molekule a (obvykle) s teplotou. Takový rozdíl vede k chybě ve vypočtené konstantě Henryho zákona až o 150 %.

- Rozdíly závisí na strukturním uspořádání. Obvykle se zmenšují se vzdáleností mezi polárními skupinami (ne v případě $\Delta C^\circ_{p,h}$). Rozdíly jsou větší než experimentální nejistoty, i když jsou substituenty odděleny několika atomy C: korekce druhého řádu k metodě jednoduchého skupinového příspěvku proto nejsou dostatečné pro popis experimentálních dat v mezích nejistot.

- Aromatické rozpuštěné látky se substituenty s rozdílnou polaritou v orto- poloze vyžadují korekci na efekty druhého řádu. Para- poloha má menší vliv, její trend je stejný jako u ortho-. U polychlorovaných benzenů (se stejnou polaritou substituentů) je nutná korekce vyššího řádu pro polohu meta-, ale ne pro ortho-.

- Hydrofilní charakter polárních funkčních skupin je u polyfunkčních roztoků potlačen, což v některých případech vede dokonce k obrácené divergenci blízké kritické hodnotě sloučeniny. Toto chování pozorovali např. Cibulka et al. (1997) u polyhydrických alkoholů a Xie et al. (2004) u kyseliny vinné.

- Derivační standardní termodynamické vlastnosti hydratace se zdají být citlivější na vlivy vyššího řádu než ΔG°_h : největší strukturní/blízké odchylky jsou pozorovány u $\Delta C^\circ_{p,h}$.

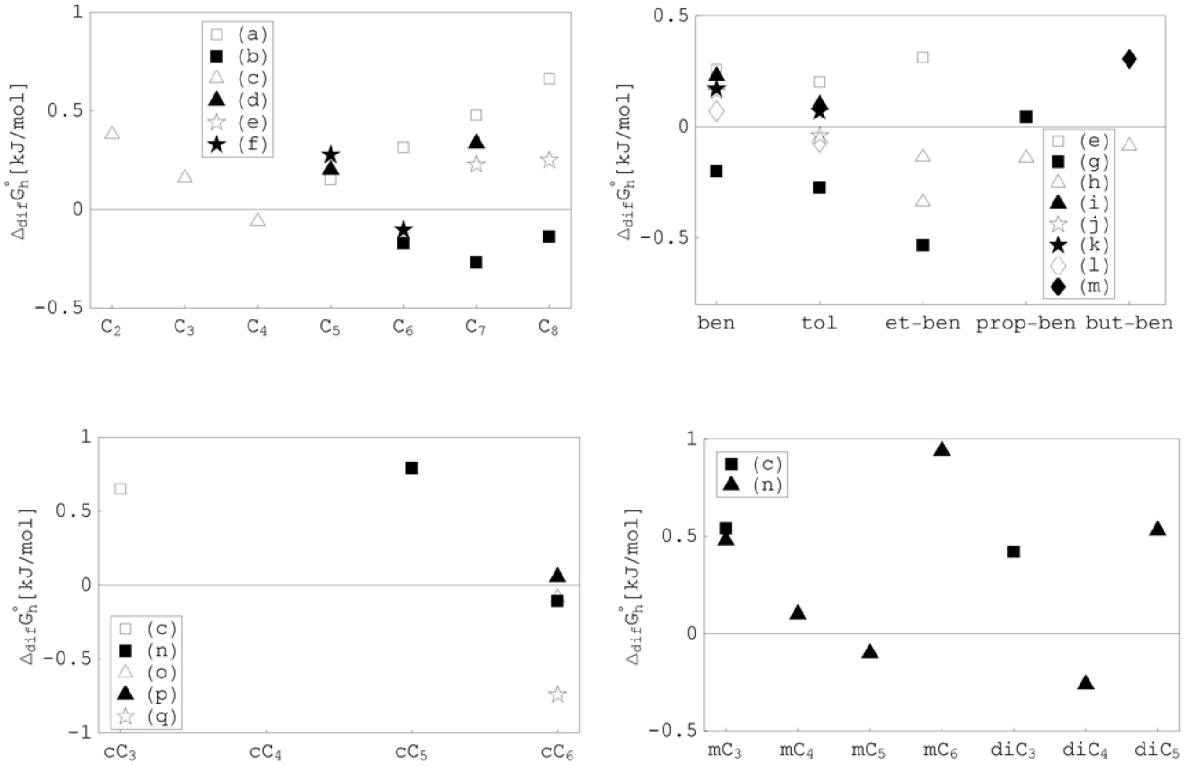
- Přesné předpovědní schéma je nutné pro $\Delta G^\circ_h(T_r, p_r)$ a $\Delta H^\circ_h(T_r, p_r)$. Vlastnosti za referenčních podmínek poskytují přiměřené odhady praktických vlastností (ΔG°_h) alespoň do 370-400 K, protože se používají jako integrační konstanty ve vysokoteplotních modelech.

- Pro vývoj schématu skupinového příspěvku za referenčních podmínek existují přinejmenším dvě slibné strategie: i) Použití jednoduché metody skupinového příspěvku s různými strukturálními korekcemi, které zohledňují nejvýraznější efekty vyššího řádu, jež byly identifikovány výše uvedeným postupem. Takové schéma je poměrně jednoduché na použití, lze jej použít v různých "úrovních" přesnosti

a je rozšiřitelné, když se objeví nová data. ii) Vývoj kvantově mechanického schématu, který zohledňuje geometrii, velikost ligandu a rozložení náboje. Základem takové metody by mohl být například přístup Lina a Sandlera (2002), rozšířený na další hydratační vlastnosti a revidovaný s aktualizovanými databázemi experimentálních výsledků. Tato metoda by byla náročnější na použití, ale mohla by být použita pro vytvoření databáze doporučených hodnot (např. pro sloučeniny ze seznamu prioritních znečišťujících látek EPA).

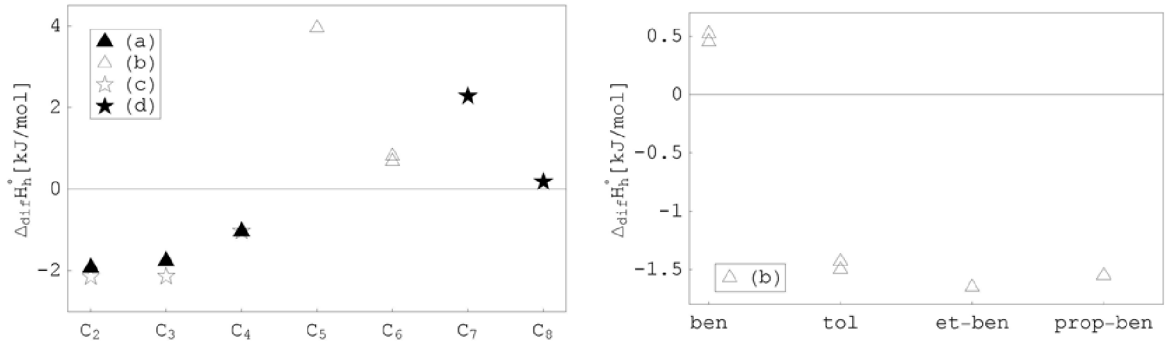
- Metoda prvního řádu se zdá být uspokojivá pro předpovědi vysokých teplot, pokud je hlavním účelem výpočet ΔG_h° . Většina strukturních/prostorových efektů je v takovém případě již obsažena v referenčních vlastnostech $\Delta G_h^\circ(T_r, p_r)$ a $\Delta H_h^\circ(T_r, p_r)$.

6 GRAFY A JEJICH POPISKY



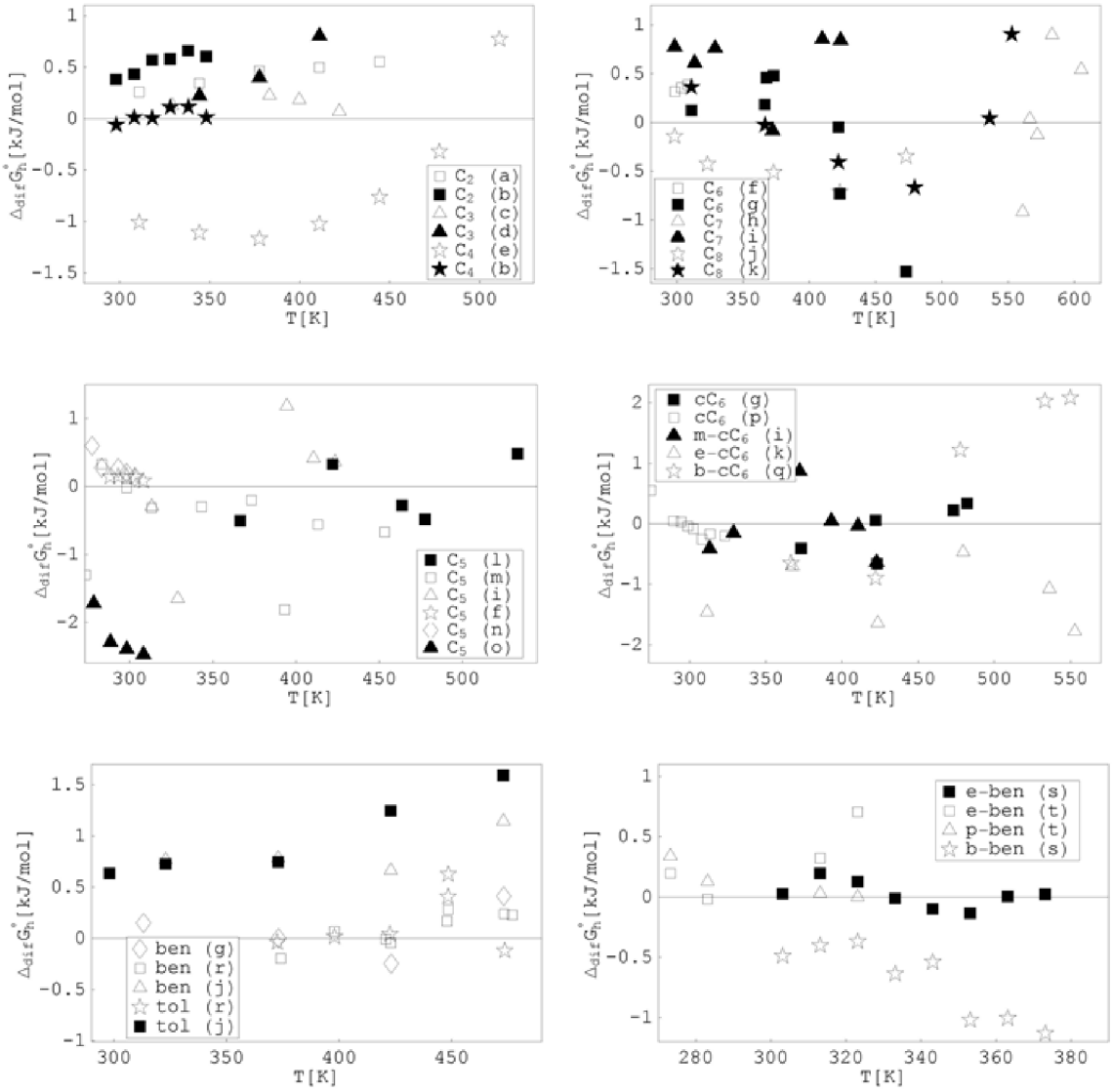
Graf 1 – Gibbsova energie pro různé látky

Rozdíl mezi standardní molární vlastností získanou experimentem a její předpovědí pomocí příspěvkové odhadové metody prvního řádu. Standardní molární hydratační Gibbsova energie pro alifatické uhlovodíky (ethan C_2 až oktan C_8); alkylbenzeny (benzen až butylbenzen); cyklické uhlovodíky (cyklopropan cC_3 až cyklohexan cC_6); a rozvětvené alifatické uhlovodíky (2-methyl propan mC_3 až 2-methyl hexan mC_6, 2,2-dimethyl propan diC_3 až 2,2-dimethyl pentan diC_5). Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa. Experimentální data: (a) Jönsson et al. (1982); (b) Polak a Lu (1973); (c) Wilhelm et al. (1977); (d) Nelson a de Ligny (1968); (e) Ryu a Park (1999); (f) Tewari et al. (1982); (g) Dewulf et al. (1995); (h) Owens et al. (1986); (i) Görgényi et al. (2002); (j) Bakierowska a Trzeszczynski (2003); (k) Dohnal a Hovorka (1999); (l) Peng a Wan (1997); (m) Sutton a Calder (1975); (n) Mackay a Shiu (1981); (o) Dewulf et al. (1999); (p) de Hemptinne et al. (1998); (q) Mc Bain a Lissant (1951).



Graf 2 – Enthalpie pro různé látky

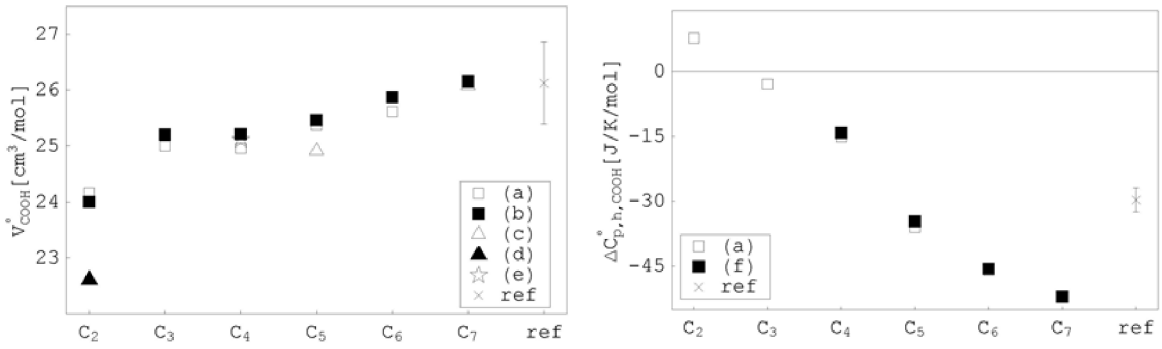
Rozdíl mezi standardní molární vlastností získanou experimentem a její předpovědí pomocí příspěvkové odhadové metody prvního řádu. Standardní molární hydratační enthalpie pro alifatické uhlovodíky (ethan C_2 až oktan C_8); a alkylbenzeny (benzen až propylbenzen). Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa. Experimentální data: (a) Olofsson et al. (1984); (b) Gill et al. (1976); (c) Dec a Gill (1984); (d) Nelson a de Ligny (1968).



Graf 3 – Gibbsova energie pro různé látky v závislosti na teplotě

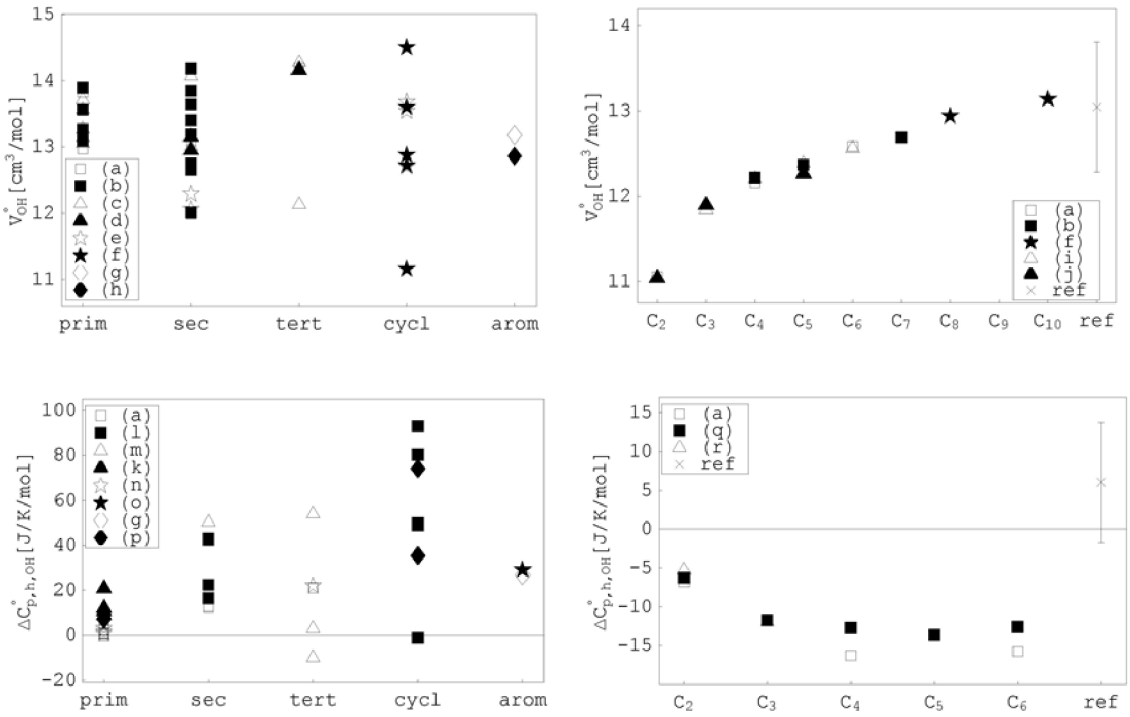
Rozdíl mezi standardní molární vlastností získanou experimentem a její předpovědí pomocí příspěvkové odhadové metody prvního řádu v závislosti na teplotě. Standardní molární hydratační Gibbsova energie pro alifatické uhlovodíky (ethan C_2 až oktan C_8); alkylcyklohexany (cyklohexan cC_6 až butylcyklohexan $b\text{-}cC_6$); a alkylbenzeny (benzen *ben* až butylbenzen *b-ben*). Experimentalní data: (a) Culberson a McKetta (1950) (ethan při 50,7 MPa); (b) Wilhelm et al.(1977) (ethan a butan při p_{sat}); (c) Kobayashi a Katz (1953) (propan při 19,5 MPa); (d) Azarnoosh a McKetta (1958) (propan při 0,5 MPa); (e) Reamer et al. (1952) (butan při 50,7 MPa); (f) Jönsson et al. (1982) (pentan a hexan při p_{sat}); (g) Tsonopoulos a Wilson (1983) (hexan, cyklohexan a benzen při $\approx p_{sat}$); (h) O`Grady (1967)

(heptan při 25,1 MPa); (i) Price (1976) (pentan, heptan a methylcyklohexan při ≈ p_{sat}); (j) Miller a Hawthorne (2000) (oktane a benzen při 6,6 MPa, toluen při 5,1 MPa); (k) Heidman et al. (1985) (oktan a ethylcyklohexan při ≈ p_{sat}); (l) Gillespie a Wilson (1982) (pentan při 14,0 MPa); (m) Jou a Mather (2000) (pentan při ≈ p_{sat}); (n) Nelson a de Ligny (1968) (pentan při p_{sat}); (o) Pierotti a Liabastre (1972) (pentan při p_{sat}); (p) de Hemptinne et al. (1998) (cyklohexan při p_{sat}); (q) Economou et al. (1997) (buthylcyklohexan při ≈ p_{sat}); (r) Anderson a Prausnitz (1986) (benzen a toluen při ≈ p_{sat}); (s) Chen a Wagner (1994) (ethylbenzen a butylbenzen při 0,14 MPa); (t) Sawamura et al. (2001) (propylbenzen při 50,7 MPa).



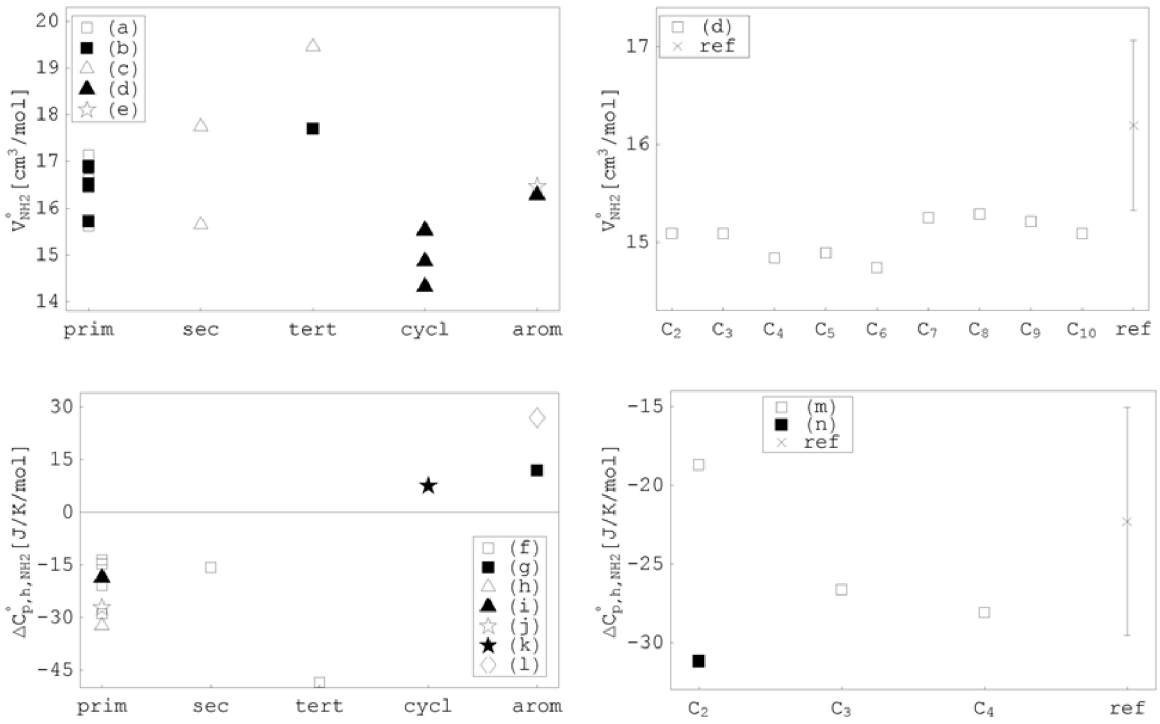
Graf 4 – Molární objem a molární tepelná kapacita – karboxylová skupina

Příspěvek karboxylové skupiny ke standardnímu molárnímu objemu a standardní molární tepelné hydratační kapacitě prop α,ω-diové kyseliny (ethandiová kys. C_2 až heptandiová kys. C_7). Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa, *ref* je průměrná hodnota příspěvku karboxylové skupiny získaná z experimentálních dat alifatických primárních kyselin. Experimentální data: (a) Sijpkes et al. (1989); (b) Stokes (1975); (c) Apelblat a Manzurola (1989); (d) Apelblat a Manzurola (1990); (e) Manzurola a Apelblat (1985); (f) Nichols et al. (1976).



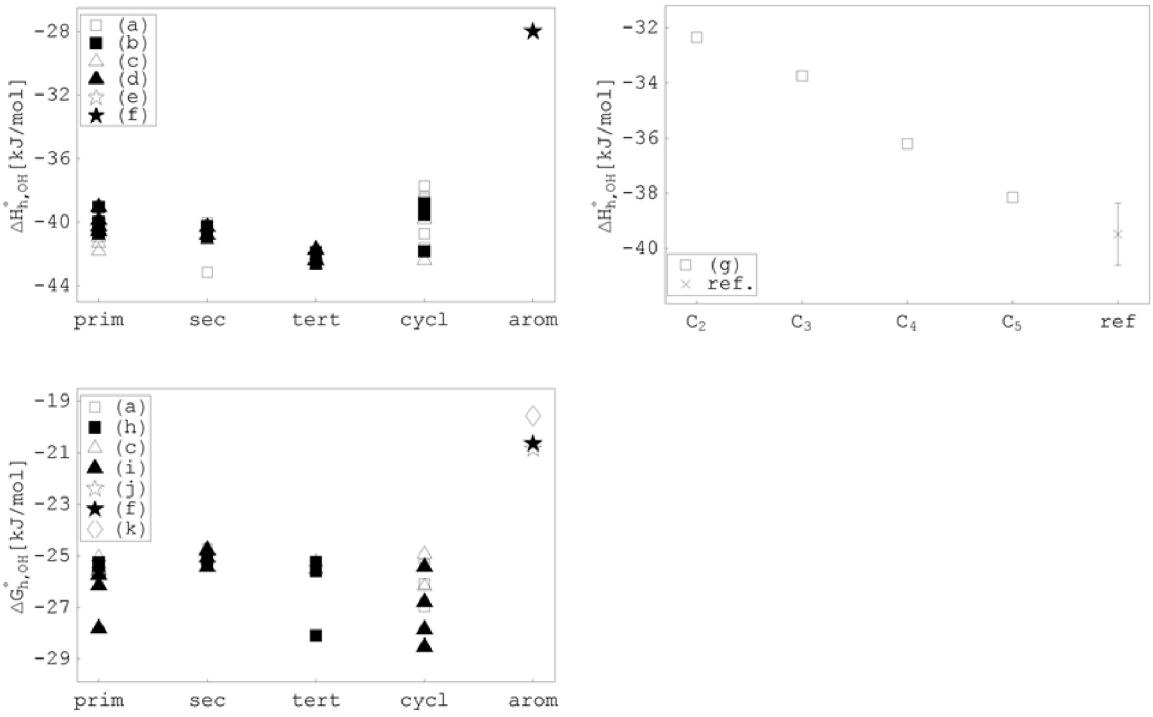
Graf 5 – Molární objem a molární tepelná kapacita – hydroxylová skupina

Příspěvek hydroxylové skupiny ke standardnímu molárnímu objemu a standardní molární tepelné hydratační kapacitě pro primární, sekundární, terciální, cyklické a aromatické alkoholy a α,ω-dioly (ethandiol C_2 až dekandiol C_{10}). Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa, *ref* je průměrná hodnota příspěvku hydroxylové skupiny získaná z experimentálních dat alifatických primárních alkoholů. Experimentální data: (a) Jolicoeur a Lacroix (1976); (b) Hoiland a Vikingstad (1976); (c) Sakurai et al. (1994); (d) Origlia a Woolley (2001); (e) Cabani et al. (1974); (f) Edward et al. (1977); (g) Hopkins et al. (1976); (h) Origlia-Luster et al. (2003); (i) Nakajima et al. (1975); (j) Wurzburger et al. (1990); (k) Conti et al. (1976); (l) Arnett et al. (1969); (m) Makhatadze et al. (1997); (n) Perron a Desnoyers (1981); (o) Perron a Desnoyers (1979); (p) Hovorka et al. (1999); (q) Nichols et al. (1976); (r) DiPaola a Belleau (1977).



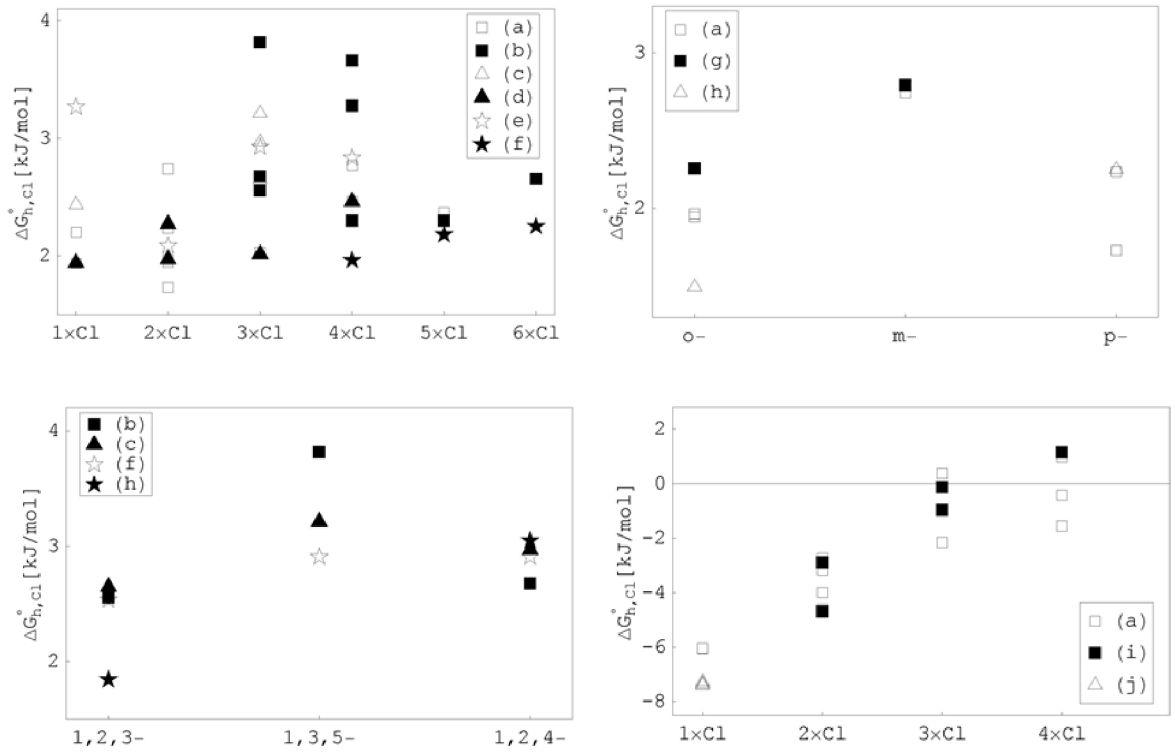
Graf 6 – Molární objem a molární tepelná kapacita – amino skupina

Příspěvek amino skupiny ke standardnímu molárnímu objemu a standardní molární tepelné hydratační kapacitě pro primární, sekundární, terciální, cyklické a aromatické aminy a α,ω-diaminy (ethandiamin C_2 až dekandiamin C_{10}). Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa, *ref* je průměrná hodnota příspěvku amino skupiny získaná z experimentálních dat alifatických primárních aminů. Experimentální data: (a) Cabani et al. (1974); (b) Kaulgud et al. (1982); (c) Kaulgud a Patill (1976); (d) Shahidi et al. (1977); (e) Ruzicka et al. (2000); (f) Konicek a Wadso (1971); (g) Nichols a Wadso (1975); (h) Makhatadze a Privalov (1990); (i) Riedl a Jolicoeur (1984); (j) Cabani et al. (1973); (k) Bergstrom a Olofsson (1975); (l) Bernauer et al. (2006); (m) Nichols et al. (1976); (n) Cabani et al. (1979).



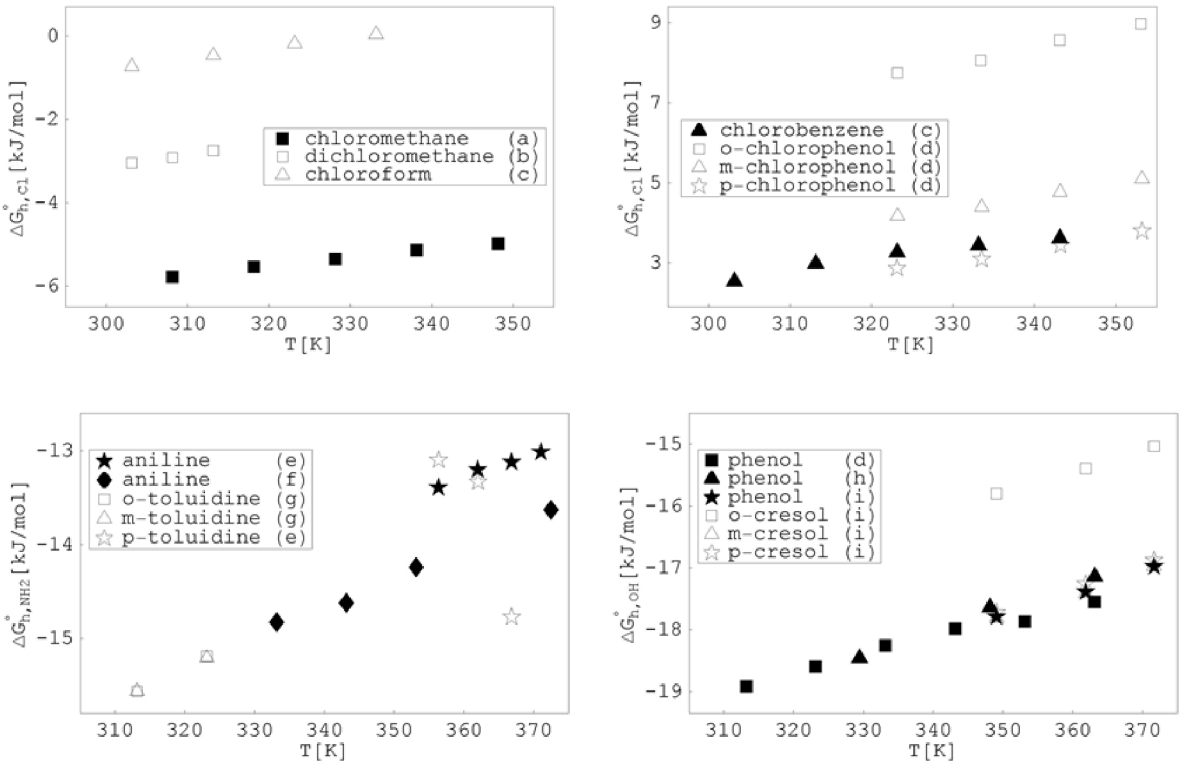
Graf 7 – Enthalpie a Gibbsova energie – hydroxylová skupina

Příspěvek hydroxylové skupiny ke standardní molární hydratační enthalpii a standardní molární hydratační Gibbsově energii pro primární, sekundární, terciální, cyklické a aromatické alkoholy a α,ω-dioly (ethandiol C_2 až pentandiol C_5). Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa, *ref* je průměrná hodnota příspěvku hydroxylové skupiny získaná z experimentálních dat alifatických primárních alkoholů. Experimentální data: (a) Cabani et al. (1975); (b) Arnett et al. (1969); (c) Bocek (1979); (d) Row a Somsen (1981); (e) Gillet (1990); (f) Parsons et al. (1971); (g) Nichols et al. (1976); (h) Merk a Riederer (1997); (i) Stephenson a Stuart (1986); (j) Harrison et al. (2002); (k) Shiu et al. (1994).



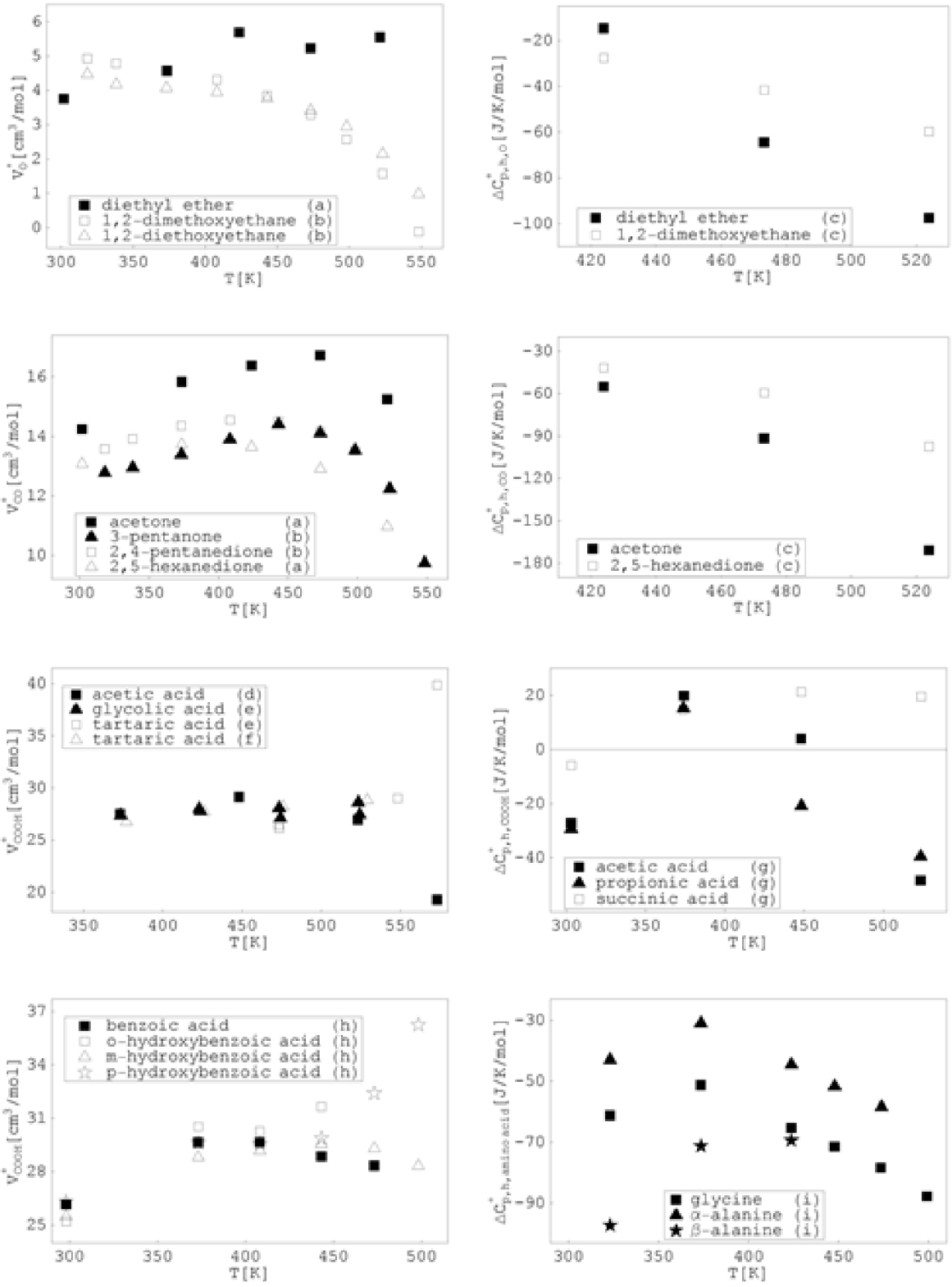
Graf 8 – Gibbsova energie – chloridová skupina

Příspěvek chloridové skupiny ke standardní molární hydratační Gibbsově energii pro chlorované benzeny (monochlorobenzen až hexachlorobenzen); *o*-, *m*-, *p*-dichlorobenzeny; trichlorobenzeny; a chlorovaný methan a ethan. Všechna data odpovídají 298.15 K a 0.1 MPa. Experimentální data: (a) Mackay a Shiu (1981); (b) Bobra et al. (1985); (c) Dewulf et al. (1999); (d) Shiu a Mackay (1997); (e) Ryu a Park (1999); (f) Hulscher et al. (1992); (g) Suntio et al. (1988); (h) Calamari et al. (1983); (i) Dewulf et al. (1995); (j) Sarraute et al. (2004).



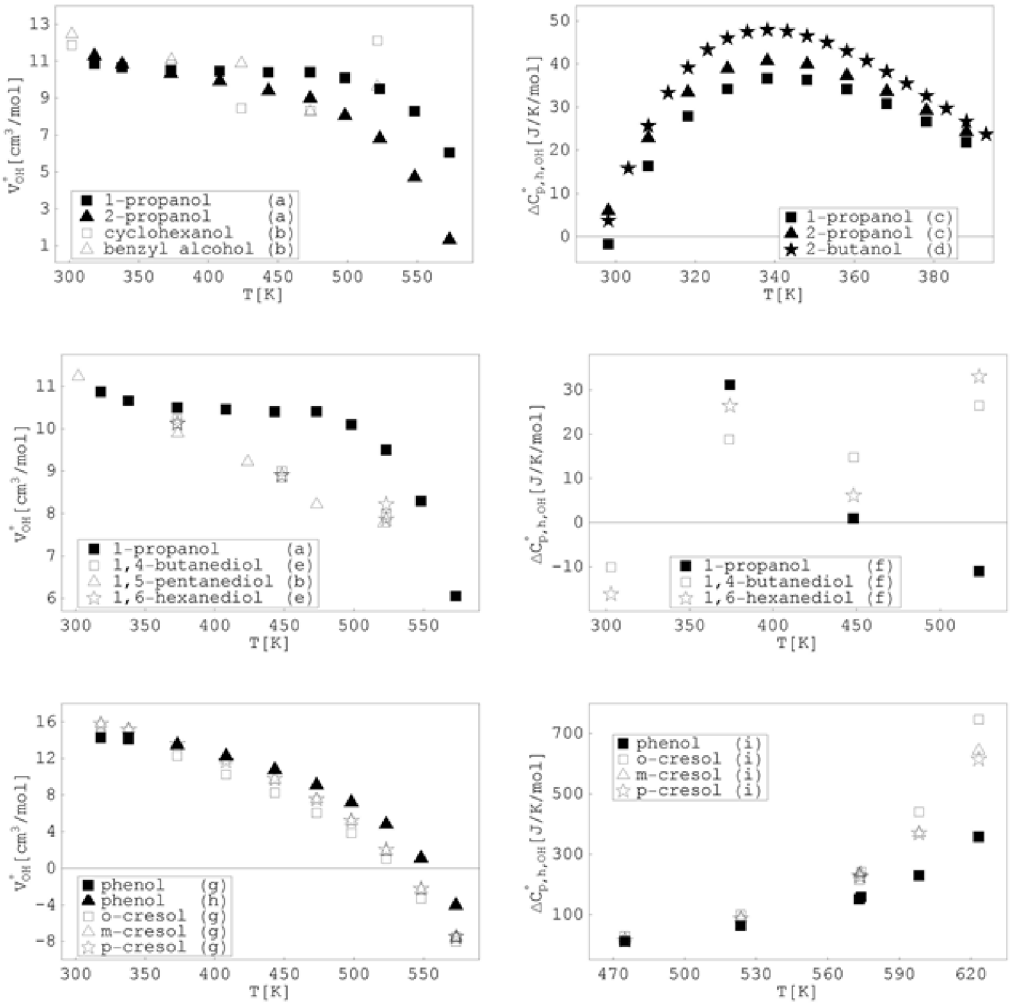
Graf 9 – Gibbsova energie v závislosti na teplotě – chloridová skupina

Příspěvek funkční skupiny ke standardní molární hydratační Gibbsově energii v závislosti na teplotě: chloridová skupina ve chlorovaném methanu; chloridová skupina ve chlorofenolech; amino skupina v aminobenzenech; hydroxylová skupina v fenolech. Experimentální data: (a) Wilhelm et al. (1977) (chloromethan při p_{sat}); (b) Tse et al. (1992) (dichloromethan při p_{sat}); (c) Görgényi et al. (2002) (chloroform a chlorobenzen při p_{sat}); (d) Tabai et al. (1997) (o-, m-, p-chlorofenol a fenol při p_{sat}); (e) Moore et al. (1995) (anilin a p-toluidin při p_{sat}); (f) Bernauer et al. (2006) (anilin při p_{sat}); (g) Censky et al. (2007) (o- a m-toluidin při p_{sat}); (h) Schreinemakers (1900) (fenol při p_{sat}); (i) Dohnal a Fenclova (1995) (fenol, o-, m- a p-kresol při p_{sat}).



Graf 10 – Molární objem a tepelná kapacita v závislosti na teplotě – různé skupiny

Příspěvek funkční skupiny ke standardnímu molárnímu objemu a standardní molární tepelné hydratační kapacitě v závislosti na teplotě: etherová skupina v etherech a dietherech; karbonylová skupina v ketonech a diketonech; karboxylová skupina v karboxylových kyselinách a hydroxykyselinách; amino-kyselinová skupina (kombinace COOH a NH_2 skupin) v amino kyselinách. Experimentální data: (a) Schulte et al. (1999) (diethylether, aceton a 2,5-hexandion při 28 MPa); (b) Cibulka a Hnedkovsky (2007) (1,2-dimethoxyethan, 1,2-diethoxyethan, 3-pentanon a 2,4-pentandion při 30 MPa); (c) Slavik et al. (2007) (diethylether, 1,2-dimethoxyethan, aceton a 2,5-hexandion při 10 MPa); (d) Majer et al. (2000) (kys. octová při 10 MPa); (e) Bulemela a Tremaine (2005) (kys. glykolová a vinná při 11 MPa); (f) Xie et al. (2004) (kys. vinná při ≈ 10 MPa); (g) Inglese et al. (1996) (kys. octová, propionová a jantarová při 28 MPa); (h) Jedelsky et al. (2000) (kys. benzoová, kys. o-, m- a p-hydroxybenzoová při 30 MPa); (i) Clarke et al. (2000) (glycin, α- a β-alanin při 30 MPa).



Graf 11 – Molární objem a tepelná kapacita v závislosti na teplotě – hydroxylová skupina

Příspěvek funkční skupiny ke standardnímu molárnímu objemu a standardní molární tepelné hydratační kapacitě v závislosti na teplotě: hydroxylová skupina v alkoholech, diolech, a fenolech. Experimentální data: (a) Hyncica et al. (2004) (1-propanol a 2-propanol při 30 MPa); (b) Schulte et al. (1999) (cyklohexanol, benzyl alkohol a 1,5-pentandiol při 28 MPa); (c) Origlia a Woolley (2003) (1-propanol a 2-propanol při 0,35 Mpa); (d) Origlia a Woolley (2001) (2-butanol při 0,35 MPa); (e) Criss a Wood (1996) (1,4-butandiol a 1,6-hexandiol při 28 MPa); (f) Inglese a Wood (1996) (1-propanol, 1,4-butandiol a 1,6-hexandiol při 28 MPa); (g) Hnedkovsky et al. (1998) (fenol, o-, m- a p-kresol při p_{sat}); (h) Hynek et al. (1997) (fenol při p_{sat}); (i) Censky et al. (2005) (fenol, o-, m- a p-kresol při 30 MPa).

Seznam použitých zdrojů

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.

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.

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 Equilibria* **1986**, *32*, 63.

Apelblat, A.; Manzurola, E. Apparent Molar Volumes of Organic Acids and Salts in Water at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **1990**, *60*, 157.

Apelblat, A.; Manzurola, E. Solubility of Ascorbic, 2-Furancarboxylic, Glutaric, Pimelic, Salicylic, and o-Phthalic Acid in Water from 279.15 to 342.15 K and Apparent Molar Volumes of Ascorbic, Glutaric, and Pimelic Acids in Water at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 1005.

Arnett, E. M.; Kover, W. B.; Carter, J. V. Heat Capacities of Organic Compounds in Solution. I. Low Molecular Weight Alcohols in Water. *J. Amer. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4028.

Azarnoosh, A.; McKetta, J. J. The Solubility of Propane in Water. *Petrol. Refin.* **1958**, *37 (11)*, 275.

Bakierowska, A.; Trzeszczynski, J. Graphical Method for the Determination of Water/gas Partition Coefficients of Volatile Organic Compounds by a Headspace Gas Chromatography Technique. *Fluid Phase Equilibria* **2003**, *213*, 139.

Ben-Naim A. Solvation Thermodynamics. Plenum Press, New York, **1987**.

Bergstrom, S.; Olofsson, G. Thermodynamic Quantities for Solution and Protonation of 4 C6-Amines in Water over a Wide Temperature-range. *J. Sol. Chem.* **1975**, *4*, 535.

Bernauer, M.; Dohnal, V.; Roux, A. H.; Desgranges, G. R.; Majer, V. Temperature Dependences of Limiting Activity Coefficients and Henry's Law Constants for Nitrobenzene, Aniline, and Cyclohexylamine in Water. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 1678.

Bobra, A.; Shiu, W.; Mackay, D. Quantitative Structure-activity Relationships for the Acute Toxicity of Chlorobenyenes to Daphnia Magna. *Environ. Toxicol. Chem.* **1985**, *4*, 297.

Bocek K. Water and oleyl alcohol as stationary liquid phases in gas-liquid chromatography. *J. Chromatography* **1979**, *162*, 209.

Brennan, R. A., Nirmalakhandan, N., Speece, R. E.: Comparison of Predicative Methods for Henry's Law Coefficients of Organic Chemicals. *Wat. Res.,* 32**, 1998, s.** 1901–1911.

Brocbank, S.A.; Gile, N.F.; Rowley R.L.; Wilding W.V. Predicting Temperature-Dependent Aqueous Henry's Law Constants Using Group Contribution Methods. *Journal of Chemical & Engineering Data* [online]. 2014, 59(4), 1052-1061 [cit. 2022-08-06]. ISSN 0021-9568. Dostupné z: doi:10.1021/je400770a

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.

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.

Cabani, S.; Conti, G.; Martinelli, A.; Matteoli, E. Thermodynamic Properties of Organic Compounds in Aqueous Solutions. Apparent Molal Heat Capacities of Amines and Ethers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1973**, *69*, 2112.

Cabani, S.; Conti, G.; Mollica, V.; Lepori L. Thermodynamic Study of Dilute Aqueous Solutions of Organic Compounds. Part 4. Cyclic and Straight Chain Secondary Alcohols. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1975**, *71*, 1943.

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.

Cabani, S.; Lobo, S. T.; Matteoli, E. Apparent Molal Heat-capacities of Organic Solutes in Water. 5. Aminoalcohols, Aminoethers, Diamines, and Polyethers. *J. Sol. Chem.* **1979**, *8*, 5.

Calamari, D.; Galassi, S.; Sette, F.; Vighi, M. Toxicity of Selected Chlorobenzenes to Aquatic Organisms. *Chemosphere* **1983**, *12*, 253.

Censky M.; Hnedkovsky L.; Majer V. Heat Capacities of Aqueous Polar Aromatic Compounds Over a Wide Range of Conditions. Part I: Phenol, Cresols, Aniline, and Toluidines. *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 205.

Censky M.; Sedlbauer J.; Majer V.; Ruzicka V. Standard Partial Molal Properties of Aqueous Alkylphenols and Alkylanilines Over a Wide Range of Temperatures and Pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 580.

Censky M.; Sedlbauer J.; Majer V.; Ruzicka V. Standard Partial Molal Properties of Aqueous Alkylphenols and Alkylanilines Over a Wide Range of Temperatures and Pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71*, 580.

Chen, H.; Wagner, J. Mutual Solubilities of Alkylbenzene + Water Systems at Temperatures from 303 to 373 K: Ethylbenzene, p-Xylene, 1,3,5-Trymethylbenzene, and Butylbenzene. *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 679.

Cibulka, I.; Hnedkovsky, L. **2007**, private communication.

Cibulka, I.; Hnedkovsky, L.; Hyncica, P. Standard Partial Molar Volumes in Water of Mono- and Polyhydric aliphatic Alcohols in Wide Ranges of Temperature and Pressure. *J. Mol. Liq.* **1997**, *131-132*, 206.

Clarke, R. G.; Hnedkovsky, 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.

Conti, G.; Gianni, P.; Matteoli, E.; Mencheri, M. Capacita termiche molari di alcuni composti-organici e bifunzionali nel liquido puro e in soluzione acquosa a 25°. *La Chimica e l'industria* **1976**, *58*, 225.

Criss, C. M.; Wood, R. H. Apparent Molar Volumes of Aqueous Solutions of Some Organic Solutes at the Pressure 28 MPa and Temperatures to 598 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 723.

Culberson, O. L.; McKetta, J. J., Jr. 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.

de Hemptinne, J. C.; Delépine, H.; Jose, C.; Jose J. Aqueous Solubility of Aqueous Mixtures. *Revue de l'institut français du pétro*le **1998**, *53 (4)*, 409.

Dearden, J.C.; Schüürmann, G. Quantitative Structure-Property Relationships for Predicting Henry's Law Constants from Molecular Structure. *Environ. Toxicol. Chem.* **2003**, *37*, 766.

Dec, S. F.; Gill, S. J. Heats of Solution of Gaseous Hydrocarbons in Water at 25°C. *J. Sol. Chem.* **1984**, *13*, 27.

Dewulf, J.; Drijvers, D.; Langenhove, H. Measurement of Henry's Law Constant as Function of Temperature and Salinity for the Low Temperature Range. *Atmospheric Environ.* **1995**, *29*, 323.

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. *J. Chromatography A* **1999**, *830*, 353.

DiPaola, G.; Belleau, B. Polyol-Water Interactions. Apparent Molal Heat Capacities and Volumes of Aqueous Polyol Solutions. *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 3825.

Dohnal, V.; Fenclova, D. Air-water Partitioning and Aqueous Solubility of Phenols. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 478.

Dohnal, V.; Hovorka, S. Exponential Saturator: A Novel Gas - Liquid Partitioning Technique for Measurement of Large Limiting Activity Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 2036.

Economou, I. G.; Heidman, J. L.; Tsonopoulos, C.; Wilson, G. M. Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water: III. 1-Hexene, 1-Octene, C10-C12 Hydrocarbons. *AIChE J.* **1997**, *43*, 535.

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.

Frenkel, K.; Kabo, G.J.; Marsh, K.N.; Roganov, G.N.; Wilhoit, R.C. Thermodynamics of organic compounds in the gas state. Thermodynamics Research Center, **1994**.

Gani, R. Group contribution-based property estimation methods: advances and perspectives. *Current Opinion in Chemical Engineering* [online]. **2019**, 23, 184-196 [cit. 2022-08-02]. ISSN 22113398. Dostupné z: doi:10.1016/j.coche.2019.04.007

Gill, S. J.; Nichols, N. F.; Wadsö, I. Calorimetric Determination of Enthalpies of Solution of Slightly Soluble Liquids. II. Enthalpy of Solution of Some Hydrocarbons in Water and Their Use in Establishing the Temperature Dependence of Their Solubilities. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, *8*, 445.

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, Gas Processor Association **1982**.

Gillet, A. Thermodynamique de la solvatation d'acides protoniques et des bases conjuguées en milieux hydroorganiques riches en eau a 25°C. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 655.

Görgényi, M.; Dewulf, J.; Langenhove, H. Temperature Dependence of Henry's Law Constant in an Extended Temperature Range. *Chemosphere* **2002**, *48*, 757.

Harrison, M. A. J.; Cape, J. N.; Heal, M. R. Experimentally Determined Henry's Law Coefficients of Phenol, 2-Methylphenol and 2-Nitrophenol in the Temperature Range 281-302 K. *Atmospheric Environ.* **2002**, *36*, 1843.

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.

Hine, J.; Mookerjee, P. K. The Intrinsic Hydrophylic Character of Organic Compounds. Correlation in Terms of Structural Contributions. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 292.

Hnedkovsky, L.; Degrange, S.; Cibulka, I. Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. I. o-, m-, and p-Cresol at Temperatures 298 to 573 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1998**, *30*, 557.

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.

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.

Hovorka, S.; Roux, A. H.; Roux-Desgranges, G.; Dohnal, V. Limiting Partial Molar Excess Heat Capacities and Volumes of Selected Organic Compounds in Water at 25 DegC. *J. Sol. Chem.* **1999**, *28(12)*, 1289.

Hulscher, T.; Velde, L.; Bruggeman, W. Temperature Dependence of Henry's Law Constants for Selected Chlorobenzenes, Polychlorinated Biphenyls and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Tox. Chem.* **1992**, *11*, 1595.

Hyncica, P.; Hnedkovsky, L.; Cibulka, I. Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. XII. Methanol(aq), Ethanol(aq), 1-Propanol(aq), and 2-Propanol(aq) at T=(298 to 573) K and at Pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 1095.

Hynek, V.; Hnedkovsky, L; Cibulka, I. A New Design of a Vibrating-tube Densimeter and Partial Molar Volumes of Phenol(aq) at Temperatures from 298 to 573 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 1237.

Inglese, A.; Sedlbauer, 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.

Inglese, A.; Wood, R. H. Apparent Molar Heat Capacities of Aqueous Solutions of 1-Propanol, Butane-1,4-diol, and Hexane-1,6-diol at Temperatures from 300 K to 525 K and a Pressure of 28 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **1996**, *28*, 1059.

Jaber, M., Babe W.; Sauer E.; Gross J.; Lugo R.; De Hemptinne J.C. An improved group contribution method for PC-SAFT applied to branched alkanes: Data analysis and parameterization. *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2018, 473, 183-191 [cit. 2022-08-06]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/j.fluid.2018.06.014

Jedelsky, J.; Hnedkovsky, L.; Hyncica, 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.

Joback, K.G.; Reid R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications* [online]. **2007**, 57(1-6), 233-243 [cit. 2022-08-05]. ISSN 0098-6445. Dostupné z: doi:10.1080/00986448708960487

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.

Jönsson, J. A.; Vejrosta, J.; Novak, J. Air/water Partition Coefficients for Normal Alkanes (n-Pentane to n-Nonane). *Fluid Phase Equil.* **1982**, *9*, 279.

Jou, F.-Y.; Mather A. E. Vapor-Liquid-Liquid Locus of the System Pentane + Water. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 728.

Kaulgud, M. V.; Bhagde, V. S.; Shrivastava, A. Effect of Temperature on the Limiting Excess Volumes of Amines in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 313.

Kaulgud, M. V.; Patill, K. J. Volumetric and Isentropic Compressibility Behavior of Aqueous Amine Solutions .2. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 138.

Kobayashi, R.; Katz, D. L. Vapor-Liquid Equilibria for Binary Hydrocarbon-Water Systems. *Ind. Eng. Chem.* **1953**, *45*, 440.

Konicek, J.; Wadso, I. Thermochemical Properties of Some Carboxylic Acids, Amines and N-substituted Amides in Aqueous Solution. *Acta Chemica Scandinavica* **1971**, *25*, 1541.

Kühne, R.; Ebert, R.; Schüürmann, G. Prediction of the Temperature Dependency of Henry's Law Constant from Chemical Structure. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6705.

Lin, S.T.; Sandler, S.I. Henry's Law Constant of Organic Compounds in Water from a Group Contribution Model wit Multipole Corrections. *Chem. Eng. Sci.* **2002**, *57*, 2727.

Lubarsky H.; Polishuk I.; Nguyenhuynh D. The group contribution method (GC) versus the critical point-based approach (CP): Predicting thermodynamic properties of weakly- and non-associated oxygenated compounds by GC-PPC-SAFT and CP-PC-SAFT. *The Journal of Supercritical Fluids* [online]. **2016**, 110, 11-21 [cit. 2022-08-02]. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2015.12.007

Lymperiadis, A.; Adjiman C.S.; Jackson G.; Galindo A. A generalisation of the SAFT- group contribution method for groups comprising multiple spherical segments. *Fluid Phase Equilibria* [online]. **2008**, 274(1-2), 85-104 [cit. 2022-08-02]. ISSN 03783812. Dostupné z: doi:10.1016/j.fluid.2008.08.005

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.

Majer, V.; Hnedkovsky, L.; Sedlbauer, 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.

Majer, V.; Sedlbauer, 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). Elsevier, Oxford, pp. 99, **2004**.

Makhatadze, G. I.; Lopez, M. M.; Privalov, P. L. Heat Capacities of Functional Groups. *Biophys. Chem.* **1997**, *64*, 93.

Makhatadze, G. I.; Privalov, P. L. Heat Capacity of Proteins. I. Partial Molar Heat Capacity of Individual Amino Acid Residues in Aqueous Solution: Hydration Effect. *J. Mol. Biol.* **1990**, *213*, 375.

Manzurola, E.; Apelblat, A. Apparent Molar Volumes of Citric, Tartaric, Malic, Succinic, Maleic, and Acetic Acids in Water at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1985**, *17*, 579.

McBain, J. W.; Lissant, K. J. The Solubilization of Four Typical Hydrocarbons in Aqueous Solution by Three Typical Detergents. *J. Phys. Chem.* **1951**, *55*, 655.

Merk, S.; Riederer, M. Sorption of Volatile C1 to C6 Alkanols in Plant Cuticles. *J. Exper. Botany* **1997**, *48*, 1095.

Meylan, W.M. HENRYWIN v. 3.05, Syracuse Research Corp., Syracuse, N.Y., **1999**.

Meylan, W.M.; Howard P.H. Bond Contribution Method for Estimating Henry's Law Constants. *Environ. Toxicol. Chem.* **1991**, *10*, 1283.

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.

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.

Nakajima, T.; Komatsu, T.; Nakagava, T. Apparent Molal Volumes and Adiabatic Compressibilities of a-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.

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. *Recueil (Recl. Trav. Chim. Pays-Bas)* **1968**, *87*, 528.

Nichols, N.; Skold, R.; Spink, C.; Wadso, I. Thermochemistry of Solutions of Biochemical Model Compounds 6. a-w-Dicarboxylic Acids, -diamines, and -diols in Aqueous Solution. *J. Chem. Thermodyn.* **1976**, *8*, 993.

Nichols, N.; Wadso, I. Thermochemistry of Solutions of Biochemical Model Compounds. 3. Some Benzene Derivatives in Aqueous Solution. *J. Chem. Thermodyn.* **1975**, *7*, 329.

Nirmalakhandan, N.; Brennan, R.A.; Speece, R.E. Predicting Henry's Law Constant and the Effect of Temperature on Henry's Law Constant. *Wat. Res.* **1997**, *31*, 1471.

Nirmalakhandan, N.; Speece, R.E. QSAR Model for Predicting Henry's Constant. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1349.

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.

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.

Olofsson, G.; Oshodi, A. A.; Qvarnstrom, E.; Wadsö, I. Calorimetric Measurements on Slightly Soluble Gases in Water. Enthalpies of Solution of Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Methane, Ethane, Propane, n-Butane, and Oxygen at 288.15, 298.15, and 308.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 1041.

Origlia, M. L.; Woolley, 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.

Origlia, M. L.; Woolley, E. M. Apparent Molar Volumes and Apparent Molar Heat Capacities of Dilute Aqueous Solutions of Ethanol, 1-Propanol, and 2-Propanol at Temperatures from 278.15 K to 393.15 K and at the Pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35*, 1101.

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.

Owens, J. W.; Wasik S. P.; DeVoe H. Aqueous Solubilities and Enthalpies of Solution of n-alkylbenzenes. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 47.

Parsons, G. H.; Rochester, C. H.; Wood, C. E. C. Effect of 4-Substitution on the Thermodynamics of Hydration of Phenol and the Phenoxide Anion. *J. Chem. Soc. B* **1971**, 533.

Peng, J.; Wan, A. Measurement of Henry's Constants of High-Volatility Organic Compounds Using a Headspace Autosampler. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31*, 2998.

Perron, G.; Desnoyers, J. E. Heat Capacities and Volumes of Dilute Aqueous Solutions of 1,3-Dioxane and Trioxane. *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 2599.

Perron, G.; Desnoyers, J. E. Volumes and heat capacities of benzene derivatives in water at 25°C: group additivity of the standard partial molal quantities. *Fluid Phase Equilibria* **1979**, *2*, 239.

Pierotti, R. A.; Liabastre, A. A. Structure and Properties of Water Solutions. U.S. Nat. Tech. Inform. Ser., PB Rep. No. 21263, 113 pp **1972**.

Pierotti, R.A. A Scaled Particle Theory of Aqueous and Nonaqueous Solutions. *Chem. Rev.* **1976**, *76***,** 717**.**

Plyasunov, A. V.; Shock, E. L. Standard State Gibbs Energies of Hydration of Hydrocarbons at Elevated Temperatures as Evaluated from Experimental Phase Equilibria Studies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 2811.

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**.**

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.

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.

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.

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.

Polak, J.; Lu, B.C.-Y. Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25°C. *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 4018.

Poling, B.E.; Prausnitz, J.M.; O'Connell, J.P. The Properties of Gases and Liquids, Fifth edition, McGraw-Hill, **2001**.

Prausnitz, J.M.; Lichtenhaler, R.N.; de Azevedo, E.G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, Second Edition, Prentice-Hall Inc., **1986**.

Price, L. C. Aqueous Solubility of Petroleum as Applied to its Origin and Primary Migration. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **1976**, *60*, 213.

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.

Riedl, B.; Jolicoeur, C. Volume and Heat Capacity Changes upon Ionization of Water, Acetic Acid, n-Propylamine, and 4-Methylimidazole in Water and 8 M Urea: Consequences of Ionization on Properties of Proteins. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3348.

Row, A. C.; Somsen, G. The Solvation of Some Alcohols in Binary Solvents: Enthalpies of Solution and Enthalpies of Transfer. *J. Chem. Thermodyn.* **1981**, *13*, 67.

Ruzicka, K.; Hnedkovsky, L.; Cibulka, I. Partial Molar Volumes of Organic Solutes in Water. III. Aniline at Temperatures T=298 K to T=573 K and Pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **2000**, *32*, 1221.

Ryu, S.; Park, S. A Rapid Determination Method of the Air/water Partition Coefficient and its Application. *Fluid Phase Equilibria* **1999**, *161*, 295.

Sakurai, M.; Nakamura, K.; Nitta, K. Volumetric Properties of Dilute Aqueous Alcohol Solutions at Different Temperatures. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1580.

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.

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.

Schreinemakers, F. A. H. Dampfdrucke Binarer Und Ternarer Gemische. *Z. Phys. Chem.* **1900**, *35*, 459.

Schulte, M. D.; Shock, E. L.; Obsil, M.; Majer, V. Volumes of Aqueous Alcohols, Ethers, and Ketones to T=523 K and p=28 MPa. *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, *31*, 1195.

Sedláčková, J.; *Distribuce pesticidů v abiotických složkách životního prostředí*. diplomová práce (Mgr.) 2005

Sedlbauer, J.; Bergin, G.; Majer, V. Group Contribution Method for the Henry's Law Constant of Aqueous Hydrocarbons, *AIChE J.* **2002**, *48*, 2936.

Sedlbauer, 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.

Sedlbauer, J.; Jakubu, P. Application of Group Additivity Approach to Polar and Polyfunctional Aqueous Solutes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008** *47* (15), 5048-5062. Dostupné z doi: 10.1021/ie071249t

Sedlbauer, J.; Yezdimer E.M.; Wood R.H. Partial molar volumes at infinite dilution in aqueous solutions of NaCl, LiCl, NaBr, and CsBr at temperatures from 550 K to 725 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* [online]. 1998, 30(1), 3-12 [cit. 2022-08-02]. ISSN 00219614. Dostupné z: doi:10.1006/jcht.1997.0262

Shahidi, F.; Farrell, P. G.; Edward, J. T. Partial Molar Volumes of Organic Compounds in Water. 2. Amines and Amides. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1977**, *73*, 715.

Sherman, S.R.; Trampe, D.B.; Bush, D.M.; Schiller, M.; Eckert, C.A.; Dallas, A.J.; Li, J.; Carr, P.W. Compilation and Correlation of Limiting Activity Coefficients of Nonelectrolytes in Water. *Ind. Chem. Eng. Res.* **1996**, *35*, 1044.

Shiu, W. Y.; Ma, K. C.; Varhanickova, D.; Mackay, D. Chlorophenols and Alkylphenols: A Review and Correlation of Environmentally Relevant Properties and Fate in an Evaluative Environment. *Chemosphere* **1994**, *29*, 1155.

Shiu, W. Y.; Mackay, D. Henry's Law Constants of Selected Aromatic Hydrocarbons, Alcohols, and Ketones. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 27.

Sijpkes, A. H.; Van Rossum, P.; Raad, J. S.; Somsen, G. Heat Capacities and Volumes of Some Polybasic Carboxylic Acids in Water at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, *21*, 1061.

Slavik, M.; Sedlbauer, J.; Ballerat-Busserolles, K.; Majer, V. Heat Capacities of Aqueous Solutions of Acetone; 2,5-Hexanedione; Diethyl ether; 1,2-Dimethoxyethane; Benzyl Alcohol; and Cyclohexanol at Temperatures to 523 K. *J. Sol. Chem.* **2007**, *36*, 107.

Slavík, Martin. *Modelování standardních termodynamických vlastností vodných roztoků kyslíkatých organických sloučenin za vysokých teplot a tlaků*. doktorská práce (PhD.) Technická Univerzita v Liberci, 2006. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/handle/15240/142730

Stephenson, R.; Stuart, J. Mutual Binary Solubilities: Water - alcohols and Water - esters. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 56.

Stokes, R. H. Apparent Molar Volumes of Aqueous Ammonia, Ammonium-chloride, Aniline and Anilinium Chloride at 25°C and Volume Changes on Ionization. *Aust. J. Chem.* **1975**, *28*, 2109.

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.

Sutton, C.; Calder, J. A. Solubility of Alkylbenzenes in Distilled Water and Seawater at 25.0°C. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 320.

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.

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.

Tewari, Y. B.; Miller, M. M.; Wasik, S. P.; Martire, D. E. Aqueous Solubility and Octanol/Water Partition Coefficient of Organic Compounds at 25.0°C. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 451.

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.

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.

Wagner, W.; Pruss, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2004**, *31*, 387.

Wang, X.; Tang, S.; Liu, S.; Cui, S.; Wang, L. Molecular Hologram Derived Quantitative Structure-Property Relationships to Predict Physico-Chemical Properties of Polychlorinated Biphenyls. *Chemosphere* **2003**, *51*, 617.

Wilhelm, E.; Battino, R.; Wilcock, R. J. Low-pressure Solubility of Gases in Liquid Water. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 219.

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.

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.

Yezdimer, E.M.; Sedlbauer, 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.