

**FAKULTA PŘÍRODOVĚDNĚ-HUMANITNÍ A PEDAGOGICKÁ**

**Katedra:** chemie  
**Studijní program:** učitelství pro druhý stupeň  
**Studijní obor (kombinace):** chemie – informatika

Termodynamicky konzistentní vazebně-příspěvková metoda pro odhad Henryho konstanty vodných roztoků organických látek v širokém rozmezí teplot

Thermodynamically consistent bond-contribution method for the Henry's law constant of aqueous organics in a wide range of temperature

**Diplomová práce:** 09-FP-KCH- 001

**Autor:**  
Ondřej KOŠEK

**Podpis:**

**Adresa:**  
Sobotice 36  
463 43, Český Dub

**Vedoucí práce:** Doc. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.

**Konzultant:**

**Počet**

stran	grafů	obrázků	tabulek	pramenů	příloh
52	0	5	10	57	0

V Liberci dne: 20.4. 2009





## Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

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

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

V Liberci dne: 20.4. 2009

Ondřej KOŠEK

---

## **Poděkování:**

Děkuji všem, kteří mi pomáhali při zpracování této práce. Dík náleží především vedoucímu práce Doc. Ing. Josefu Šedlbauerovi Ph.D. za rady, podporu a konstruktivní pomoc při tvorbě diplomové práce. Také bych chtěl poděkovat členům katedry chemie, kteří mi umožnili studium na katedře a motivovali mě k další práci v oboru chemie. V neposlední řadě patří dík rodičům a přítelkyni, kteří mě při zpracovávání diplomové práce podporovali.

Termodynamicky konzistentní vazebně-příspěvková metoda pro odhad Henryho konstanty vodných roztoků organických látek v širokém rozmezí teplot

### **Resumé**

Diplomová práce se zabývá vývojem vazebně příspěvkové metody pro odhad Henryho konstanty resp. Gibbsovy hydratační energie v širokém rozmezí teplot. Součástí práce bylo vytvoření databáze vazebných příspěvků pro více jak 1600 látek a doplnění databázi hydratačních veličin o téměř 2500 údajů z literatury. Základem vyvíjené metody je již existující vazebně příspěvková metoda Meylana a Howard, která je rozšířena o odhad derivačních termodynamických veličin. Výsledná metoda vznikla pomocí simultánní korelace experimentálních dat o Gibbsově hydratační energii, hydratační entalpii a hydratační tepelné kapacitě a je tudíž termodynamicky konzistentní.

### **Klíčová slova:**

Hydratační entalpie, hydratační tepelná kapacita, Gibbsova hydratační energie, Henryho konstanta, simultánní korelace, vazebně-příspěvková metoda

Thermodynamically consistent bond-contribution method for the Henry's law constant of aqueous organics in a wide range of temperature

### **Summary:**

Diploma thesis deals with the development of a bond contribution method for estimating Henry's law constant or Gibbs hydration energy in a wide range of temperature. A part of the work was creation of a new database of bond contributions for more than 1600 organic compounds and extension of databases for hydration properties with almost 2500 new entries obtained from the literature. The basis of the work is a bond contribution method of Meylan and Howard, which was extended to include also derivative thermodynamic properties. The final method stems from simultaneous correlation of experimental data for Gibbs hydration energy, hydration enthalpy and hydration heat capacity and is therefore thermodynamically consistent.

### **Key words:**

Hydration Enthalpy, Hydration Heat Capacity, Hydration Gibbs Energy, Henry's Law Constant, simultaneous correlation, bond-contribution method

## OBSAH

1	ÚVOD .....	8
2	TEORIE .....	9
2.1	Henryho konstanta .....	9
2.2	Vztah Henryho konstanty a Gibbsovy hydratační energie .....	12
2.3	Teplotní závislost Gibbsovy hydratační energie .....	14
2.4	Simultánní korelace .....	15
2.5	Odhadové metody .....	16
2.5.1	Skupinově příspěvková metoda .....	16
2.5.2	Vazebně příspěvková metoda .....	17
3	VÝSLEDKY .....	19
3.1	Databáze vazebných příspěvků .....	19
3.2	Databáze Gibbsových hydratačních energií .....	29
	Vztahy pro přepočet Henryho konstanty na Gibbsovu hydratační energii .....	29
3.3	Hydratační tepelná kapacita .....	32
3.3.1	Databáze parciálních molárních tepelných kapacit při nekonečné zředění .....	32
3.3.2	Databáze tepelných kapacit látek ve stavu ideálního plynu .....	34
3.4	Databáze parciálních molárních objemů při nekonečném zředění .....	35
4	ZDROJE DAT - SOUHRN .....	37
5	VÝSLEDKY A DISKUSE .....	38
5.1	Parametry vazebně-příspěvkové metody .....	39
6	ZÁVĚR .....	46
7	POUŽITÁ LITERATURA .....	47

# 1 ÚVOD

V rejstříku Chemical Abstracts Service (CAS) je k roku 2008 evidováno 33 milionů v odborné literatuře popsaných organických a anorganických látek (en.wikipedia.org). Samozřejmě pouze část z nich je průmyslově využívaných (kolem 100 000 látek). I přesto je zarážející, že jen k mizivému množství již známých látek jsou dostupná experimentální data pro základní fyzikálně chemické veličiny.

Tento fakt můžeme ilustrovat na příkladu jednoho z hlavních parametrů používaných při studiu chování látek v životním prostředí: na Henryho konstantě (Henry's Law Constant/Coefficient, HLC), která popisuje rozdělení látky v systému voda – vzduch. HLC je tedy veličina reprezentující schopnost látek vytékat z vodného roztoku do vzduchu nebo naopak rozpouštět se ze vzduchu ve vodě. Znalost HLC je důležitá ke zjištění, kde se bude látka v prostředí kumulovat, ale také k určení chemické reaktivity látky ve vodných systémech.

Dle Brennana et al. (1998) jsou v literatuře publikována data k Henryho konstantě pro cca 800 organických sloučenin. Pro část těchto látek jsou hodnoty změřeny mnohokrát, avšak jejich experimentální odchylka je mnohdy značná. Pro většinu organických sloučenin jsou ovšem data pro HLC změřena jen jednou nebo vůbec. Celkově je kvalita těchto údajů v řadě případů špatná.

V případě, že je potřebná znalost hodnoty jakékoliv fyzikálně chemické veličiny, která z důvodů finančních nebo časových nebyla a ani nebude změřena, nezbyvá nic jiného než tuto hodnotu požadované vlastnosti odhadnout, např. pomocí některé strukturně příspěvkové metody. Pro Henryho konstantu byla takových metod navržena řada, zřejmě nejpoužívanější z nich je vazebně příspěvková metoda Meylana a Howarda (1998). Naprostá většina existujících metod slouží k odhadu HLC při 25°C. Takové „rozmezí teplot“ je pro odhad Henryho konstanty, která na teplotě poměrně značně závisí, nedostatečné. U většiny organických látek hodnota Henryho konstanty po zvýšení teploty o 10°C naroste o 12-255% (Staudinger a Roberts, 2001). Proto je nutné pro dobrý odhad chování látek v životním prostředí a nejen tam vyvinout, případně rozšířit stávající metody pro odhad HLC také o metodu k odhadu teplotní závislosti této veličiny.

Cílem diplomové práce je rozšířit dosud nejúspěšnější strukturně příspěvkovou metodu pro HLC při 25°C (Meylan a Howard, 1998) na termodynamicky konzistentní metodu pro odhad Henryho konstanty v rozmezí teplot 0-200°C pro vodné roztoky široké palety organických látek. Dílčí cíle zahrnují:



- 1) Vytvoření databáze vazebných příspěvků a korekčních faktorů podle metody Meylana a Howarda.
- 2) Literární rešerše a doplnění existujících databází hydratačních veličin organických látek o nově nalezené literární údaje.
- 3) Dílčí korelace dat o jednotlivých hydratačních veličinách při teplotě 25°C vazebně příspěvkovým modelem Meylana a Howarda.
- 4) Simultánní korelace hydratační Gibsovy energie  $\Delta G_{\text{hyd}}$  při různých teplotách, hydratační entalpie  $\Delta H_{\text{hyd}}$  při různých teplotách a hydratační tepelné kapacity  $\Delta C_{p\text{hyd}}$  při 25°C vazebně příspěvkovým modelem a vývoj termodynamicky konzistentní metody pro odhad  $\Delta G_{\text{hyd}}$  resp. HLC v širokém rozmezí teplot.

## 2 TEORIE

### 2.1 Henryho konstanta

Henryho konstanta reprezentuje distribuci látek mezi plynnou (vzduch) a kapalnou (voda) fází. Tato fyzikálně chemická veličina je klíčová k porozumění a predikci chování látek v životním prostředí. Čím je hodnota Henryho konstanty určité chemické látky vyšší, tím více je daná látka těkavá a tím snadněji přechází z vodní do plynné fáze. První kdo studoval závislost rozpustnosti plynu v kapalině na tlaku tohoto plynu nad kapalinou (při konstantní teplotě) byl v roce 1803 William Henry. Empiricky zjistil, že rozpustnost plynu je za konstantní teploty přímo úměrná parciálnímu tlaku tohoto plynu v prostoru nad kapalinou (Brdička et al., 1972).

V literatuře Henryho konstanta vystupuje pod různým označením, v různých formách vyjádření a v důsledku rozdílných formulací s různými jednotkami. Limitně definovaná Henryho konstanta se obvykle značí  $K_H$  a má rozměr tlaku:

$$K_H = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} \quad (Pa) \quad (1)$$

$f_i$  je fugacita rozpuštěné složky (v rovnováze je rovna fugacitě v plynném stavu) (Pa)

$x_i$  je molární zlomek (bez rozměrná veličina)

Kromě označení  $K_H$  se můžeme také velmi často setkat s označeními H a HLC. Toto různé značení zpravidla vychází z jiné definice než limitní. Zkratkou HLC se obvykle značí bezrozměrná forma Henryho konstanty (viz dále).

Henryho konstanta je kvůli odlišným definicím vyjádřena v různých jednotkách. Abychom se vyhnuli zmatku, který může nastat v okamžiku, kdy se setkáme s literaturou, v níž budou data uvedena v jiných jednotkách než v těch, které pro naše účely potřebujeme, je dobré znát nejběžnější způsoby vyjádření Henryho konstanty. Staudinger a Roberts (2001) uvádějí šest nejběžnějších způsobů vyjádření této konstanty, pro která zavedli značení:  $H_{cc}$ ,  $H_{yx}$  pro bezrozměrné formy,  $H_{px}$ ,  $H'_{px}$ ,  $H_{pc}$  a  $H'_{pc}$  pro alternativy, které mají určité jednotky vyplývající z jejich definice.

Henryho konstanta jako bezrozměrná veličina může být definována dvěma možnými způsoby. První způsob představuje podíl koncentrací složky v plynné a kapalně fázi.

$$H_{cc} = \frac{c_g}{c_{aq}} \left[ \frac{\text{mol}_{i,g} / \text{m}^3}{\text{mol}_{i,aq} / \text{m}^3} \right] = (-) \quad (2)$$

$c_g$  je koncentrace složky v plynné fázi ( $\text{mol}_{i,g}/\text{m}^3_g$ )

$c_{aq}$  je koncentrace složky v kapalně fázi ( $\text{mol}_{i,aq}/\text{m}^3_{aq}$ )

Druhým způsobem bezrozměrného vyjádření Henryho konstanty je podíl molárních zlomků složky v plynné a kapalně fázi:

$$H_{yx} = \frac{y_i}{x_i} \left[ \frac{\text{mol}_{i,g} / \text{mol}_{i,g}}{\text{mol}_{i,aq} / \text{mol}_{i,aq}} \right] = (-) \quad (3)$$

$y_i$  je molární zlomek složky v plynné fázi ( $\text{mol}_{i,g}/\text{mol}_g$ )

$x_i$  je molární zlomek složky v kapalně fázi ( $\text{mol}_{i,aq}/\text{mol}_{aq}$ )

Dalším možným způsobem vyjádření je podíl molárních zlomků násobený tlakem:

$$H_{px} = \frac{y_i P_T}{x_i} \left[ \frac{\text{mol}_{i,g} / \text{mol}_{i,g} \text{ Pa}}{\text{mol}_{i,aq} / \text{mol}_{i,aq}} \right] = (\text{Pa}) \quad (4)$$

$y_i$  je molární zlomek složky v plynné fázi ( $\text{mol}_{i,g}/\text{mol}_g$ )

$x_i$  je molární zlomek složky v kapalně fázi ( $\text{mol}_{i,aq}/\text{mol}_{aq}$ )

$p_T$  je celkový tlak nad systémem (Pa)

Další forma vyjádření je stejná jako (4). Jediný rozdíl je v jednotkách tlaku:

$$H'_{px} = \frac{y_i P_T}{x_i} \left[ \frac{\text{mol}_{i,g} / \text{mol}_{i,g}}{\text{mol}_{i,aq} / \text{mol}_{i,aq}} \text{ atm} \right] = (\text{atm}) \quad (5)$$

$y_i$  je molární zlomek složky v plynné fázi ( $\text{mol}_{i,g}/\text{mol}_g$ )

$x_i$  je molární zlomek složky v kapalně fázi ( $\text{mol}_{i,aq}/\text{mol}_{aq}$ )

$p_T$  je celkový tlak nad systémem (atm)

Henryho konstanta, jejíž jednotkou je  $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$  se vyjadřuje takto:

$$H_{pc} = \frac{y_i P_T}{c_{aq}} \left[ \frac{\text{mol}_{i,g} / \text{mol}_g}{\text{mol}_{i,aq} \text{ m}_{aq}^{-3}} \text{ Pa} \right] = \left[ \frac{\text{Pa m}_{aq}^3}{\text{mol}_{i,aq}} \right] \quad (6)$$

$p_T$  je celkový tlak nad systémem (Pa)

$c_{aq}$  je koncentrace složky ve vodě ( $\text{m}_{aq}^3/\text{mol}_{i,aq}$ )

$y_i$  je molární zlomek složky v plynné fázi ( $\text{mol}_{i,g}/\text{mol}_g$ )

Posledním nejčastějším způsobem, se kterým se v literatuře můžeme setkat, je vyjádření Henryho konstanty v  $\text{atm}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ :

$$H'_{pc} = \frac{y_i P_T}{c_{aq}} \left[ \frac{\text{mol}_{i,g} / \text{mol}_g}{\text{mol}_{i,aq} \text{ m}_{aq}^{-3}} \text{ atm} \right] = \left[ \frac{\text{atm m}_{aq}^3}{\text{mol}_{i,aq}} \right] \quad (7)$$

Následující rovnice propojuje přibližnými (limitními) vztahy předchozích šest způsobů vyjádření Henryho konstanty (Staudinger a Roberts, 2001):

$$H_{px} = H_{cc} RT \left( \frac{\rho_{aq}}{M_{aq}} \right) = H_{yx} RT \left( \frac{\rho_g}{M_g} \right) = H'_{px} = H_{pc} \left( \frac{\rho_{aq}}{M_{aq}} \right) = H'_{pc} \left( \frac{\rho_{aq}}{M_{aq}} \right) \quad (8)$$

$R$  je univerzální plynová konstanta ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  je teplota (K)

$\rho_{aq}$  je hustota vody ( $\rho_{aq} \equiv 1000 \text{ kg m}^{-3}$  při běžných podmínkách)

$\rho_g$  je hustota vzduchu (lze ji spočítat ze stavové rovnice ideálního plynu)

$M_{aq}$  je molekulová hmotnost vody ( $M_{aq} = 0,018 \text{ kg mol}^{-1}$ )

$M_g$  je molekulová hmotnost vzduchu ( $M_g = 0,029 \text{ kg mol}^{-1}$ )

## 2.2 Vztah Henryho konstanty a Gibbsovy hydratační energie

V rámci strukturně příspěvkové metody se zvoleným strukturním jednotkám přiřazují určité hodnoty. K tomuto účelu ovšem obvykle nepoužíváme přímo hodnoty Henryho konstanty, ale Gibbsovy hydratační energie, která má přímý vztah k dalším termodynamickým vlastnostem (entalpii, tepelné kapacitě).

Z kritéria rovnováhy vyplývá, že chemické potenciály dané látky ve vodném roztoku a v koexistující plynné fázi musí být shodné:

$$\mu_i^{ag} = \mu_i^g \quad (9)$$

přičemž chemický potenciál složky v plynné fázi je definován:

$$\mu_i^g = \mu_i^{ig} + RT \ln \left( \frac{f_i}{p^\circ} \right) \quad (10)$$

a chemický potenciál složky ve vodném roztoku je definován:

$$\mu_i^{aq} = \mu_i^\circ + RT \ln(x_i \gamma_i^{[x]}) \quad (11)$$

$\mu_i^\circ$  je standardní chemický potenciál ve vodném roztoku

$\mu_i^{ig}$  je standardní chemický potenciál ve stavu ideálního plynu

$x_i$  je molární zlomek v roztoku

$\gamma_i$  je (asymetrický) aktivitní koeficient

Protože přechod ze stavu ideálního plynu do vodného roztoku se nazývá hydratace, příslušný rozdíl standardních chemických potenciálů se označuje jako hydratační Gibbsova energie:

$$\Delta G_{hyd} = \mu_i^\circ - \mu_i^{ig} \quad (12)$$

Spojením vztahů (10-11) získáme:

$$\Delta G_{hyd} = \mu_i^\circ - \mu_i^{ig} = RT \ln \left( \frac{f_i}{[p^\circ x_i \gamma_i^{[x]}]} \right) \quad (13)$$

Ze vztahu (1) si vyjádříme fugacitu složky  $f_i$ , po dosazení do vztahu (13) získáme:

$$\Delta G_{hyd} = RT \ln \frac{K_H}{p^\circ} \quad (14)$$

Asymetrický aktivní koeficient  $\gamma_i^{[x]} \cong 1$  tedy lze zanedbat tehdy, jedná-li se o nízké koncentrace nedisociovaných látek.

Výhodou použití Gibbsovy hydratační energie ve srovnání s Henryho konstantou je zejména bezprostřední souvislost této veličiny s běžnými termodynamickými relacemi a experimentálními veličinami a dále možnost využití teoretických konceptů, které mohou napomoci při vývoji strukturně příspěvkové metody.

Ze spojených formulací 1. a 2. věty termodynamické pro Gibbsovu energii dostáváme vztah

$$dG = -SdT + Vdp \quad (15)$$

Gibbsova energie je definována

$$G = H - TS \quad (16)$$

první derivací vztahu (15) podle teploty získáváme pro entropii

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

po spojení rovnic (16) a vztahu (17) dostáváme pro entalpii

$$H = -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

derivací vztahu (18) podle teploty dostáváme pro tepelnou kapacitu

$$Cp = -T \left( \frac{\partial^2(G/T)}{\partial T^2} \right)_p \quad (19)$$

první derivací vztahu (15) podle tlaku dostáváme pro objem

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (20)$$

Z výše uvedených rovnic jednoznačně vyplývá provázanost Gibbsovy energie s dalšími důležitými fyzikálně chemickými veličinami. Tyto vztahy můžeme použít k vyjádření různých termodynamických veličin (molárních, parciálních molárních, zdánlivých molárních, hydratačních, slučovacích apod.), z toho důvodu nejsou v jednotlivých vztazích uváděny příslušné indexy.

## 2.3 Teplotní závislost Gibbsovy hydratační energie

Teplotní závislost Gibbsovy hydratační energie vyplývá z definičního vztahu (16):

$$\Delta G_{hyd} = \Delta H_{hyd} - T\Delta S_{hyd} \quad (21)$$

po vyjádření hydratační entalpie:

$$\Delta H_{hyd}[T] = \Delta H_{hyd}[T_r] + \int_{T_r}^T \Delta C_{p,hyd} dT \quad (22)$$

a po vyjádření hydratační entropie:

$$\Delta S_{hyd}[T] = \Delta S_{hyd}[T_r] + \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{p,hyd}}{T} dT \quad (23)$$

Z předpokladu  $\Delta C_{p,hyd}=0$  plyne že  $\Delta H_{hyd}=\text{konst.}$  a  $\Delta S_{hyd}=\text{konst.}$  a vztah (21) nabývá podoby:

$$\Delta G_{hyd}[T] = \Delta H_{hyd}[T_r] - T\Delta S_{hyd}[T_r] \quad (24)$$

Z předpokladu  $C_{p,hyd}=\text{konst.}$  plyne pro rovnici (21):

$$\Delta G_{hyd}[T] = \Delta H_{hyd}[T_r] + \Delta C_{p,hyd}[T_r](T - T_r) - T(\Delta S_{hyd}[T_r] + \Delta C_{p,hyd}[T_r] \ln \frac{T}{T_r}) \quad (25)$$

$\Delta G_{hyd}$  je Gibbsova hydratační energie [J·mol<sup>-1</sup>]

$\Delta H_{hyd}$  je hydratační entalpie [J·mol<sup>-1</sup>]

$C_{p,hyd}$  je hydratační tepelná kapacita [J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>]

$T_r$  je referenční teplota [298,15 K]

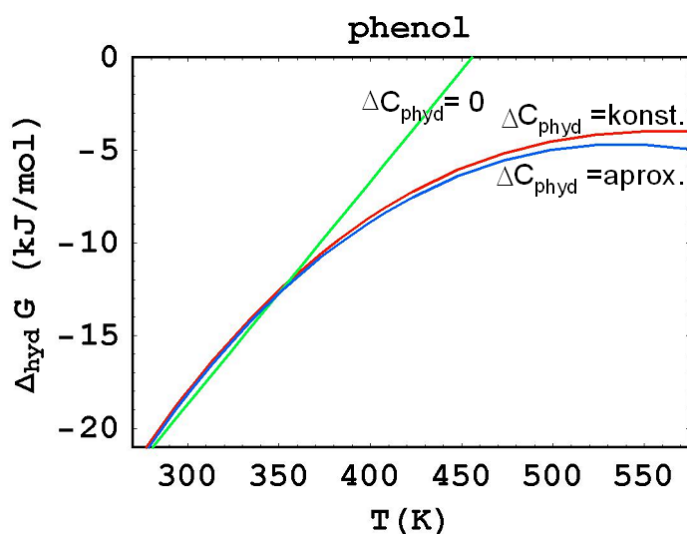
$T$  je teplota, při níž zjišťujeme hodnotu  $K_H$  [K]

V rovnicích 24 a 25 lze dále využít vztahu (viz rovnici 16):

$$\Delta S_{hyd}[T_r] = \frac{\Delta H_{hyd}[T_r] - \Delta G_{hyd}[T_r]}{T_r} \quad (26)$$

Jedinými parametry vztahu (24) jsou tedy po dosazení z rovnice (26) Gibbsova energie a entalpie při referenční teplotě  $T_r$ , u vztahu (25) k nim přibývá hodnota hydratační tepelné kapacity při teplotě  $T_r$ .

**Obr. 1:** Grafický průběh vlivu teploty na Gibbsovu hydratační energii podle vztahů (24) a (25). Variace průběhu závislosti pro fenol při aproximacích  $\Delta C_{\text{phyd}} = 0$ ;  $\Delta C_{\text{phyd}} = \text{konst.}$ ;  $\Delta C_{\text{phyd}} = \text{aprox.}$



$\Delta C_{\text{phyd}} = \text{aprox.}$  – stavovou rovnici vyhlazený průběh experimentálních dat

## 2.4 Simultánní korelace

Z rovnic (24) a (25) a jejich grafické reprezentace v obr. 1 je zřejmé, že k popisu alespoň přibližné teplotní závislosti Henryho konstanty musíme mít k dispozici hodnotu hydratační Gibbsovy energie a entalpie při referenční teplotě. Přesnějšího popisu dosáhneme zařazením další veličiny, hydratační tepelné kapacity (rovnice 25). Každou z těchto veličin můžeme určit nezávisle, ať už experimentálně nebo pomocí nějaké odhadové metody. Problémem takového přístupu je možná nekonzistence jednotlivých veličin (hodnoty  $\Delta G_{\text{hyd}}[T]$  vypočtené z rovnic (24) nebo (25) nemusí být v souladu s experimentálními daty). Nejlepšího možného souladu, a také případného doplnění scházejících údajů o  $\Delta H_{\text{hyd}}[T_r]$  a  $\Delta C_{\text{p,hyd}}[T_r]$ , lze dosáhnout simultánní korelací dat o všech termodynamických veličinách zároveň. Optimalizační funkce pro simultánní korelaci má tvar:

$$F = \sum_{i=1}^O \left( \frac{\Delta G_{\text{hyd}}^{\text{exp}} - \Delta G_{\text{hyd}}^{\text{calc}}}{\sigma \Delta G_{\text{hyd}}} \right)_i^2 + \sum_{j=1}^P \left( \frac{\Delta H_{\text{hyd}}^{\text{exp}} - \Delta H_{\text{hyd}}^{\text{calc}}}{\sigma \Delta H_{\text{hyd}}} \right)_j^2 + \sum_{k=1}^Q \left( \frac{\Delta C_{\text{p,hyd}}^{\text{exp}} - \Delta C_{\text{p,hyd}}^{\text{calc}}}{\sigma \Delta C_{\text{p,hyd}}} \right)_k^2$$

$\sigma$  - experimentální nebo odhadnutá chyba příslušného údaje

Jak plyne např. z obr. 1, do této korelace lze využít experimentálních dat o hydratační Gibbsově energii v rozmezí teplot cca 0-200°C, dat o hydratační entalpii v rozmezí teplot cca 0-50°C a dat o hydratační tepelné kapacitě při teplotě ~25°C. Výsledné parametry  $\Delta G_{\text{hyd}}[T_r]$ ,

$\Delta H_{\text{hyd}}[T_r]$  a  $\Delta C_{p,\text{hyd}}[T_r]$  určené váženou simultánní optimalizací pak budou navzájem termodynamicky konzistentní.

## 2.5 Odhadové metody

Pro získávání odhadů Henryho konstanty lze vycházet ze dvou základních přístupů. První z nich je v anglicky psané literatuře označován jako PAR (Property-Activity Relationships). Tento přístup využívá pro odhad Henryho konstanty příbuzných veličin příslušné chemické látky (např. rozpustnost, tlak nasycených par, atd.). U přístupů PAR je tedy zapotřebí znalost vstupních experimentálních údajů, ze kterých se následně spočítají hodnoty Henryho konstanty. Druhý přístup je označován jako SAR (Structure-Activity Relationships) a vychází z „molekulárních popisných faktorů“ (např. strukturní skupiny, atomy, vazby mezi atomy, atd.), které se používají pro vývoj modelů pro odhadování Henryho konstanty. Mezi těmito postupy jsou nejvíce používanými příspěvkové metody. Ty umožňují vypočítat vlastnost látky většinou pouze ze znalosti její struktury, někdy je požadován i další vstupní údaj (např. normální teplota varu pokud jde o čisté látky). Díky vzájemnému vztahu makroskopické vlastnosti a molekulární struktury může být makroskopická vlastnost vypočtena jako součet strukturních jednotek. Za strukturní jednotky jsou nejčastěji považovány atomy, skupiny atomů nebo chemické vazby. Strukturním jednotkám jsou přiřazeny hodnoty příspěvků pro určitou fyzikálně chemickou vlastnost (Růžička et al., 1996).

Prvním důvodem pro použití odhadových příspěvkových metod je fakt, že lze tyto metody aplikovat na látky, pro které dosud nejsou známy hodnoty Henryho konstanty resp. Gibbsovy hydratační energie, a tak snadno rozšířit množství látek, ke kterým budou tyto údaje k dispozici. Druhým dobrým důvodem pro jejich použití je skutečnost, že měření Henryho konstanty pro každou potenciálně zajímavou organickou látku není z praktických ani finančních důvodů proveditelné a to z důvodů obrovského množství organických látek.

### 2.5.1 Skupinově příspěvková metoda

Tato technika je pro odhad Henryho konstanty velice rozšířenou a používanou metodou. Jejím základním principem je to, že organickou sloučeninu rozdělíme na malé segmenty, které jsou označovány jako funkční skupiny nebo fragmenty. Příslušná souhrnná makroskopická vlastnost se v nejjednodušším případě získá sečtením všech příspěvků jednotlivých segmentů. Pro stanovení hodnot segmentových příspěvků je zapotřebí dostatečně reprezentativní soubor experimentálně zjištěných dat klíčových sloučenin. Po stanovení hodnotových příspěvků různých funkčních

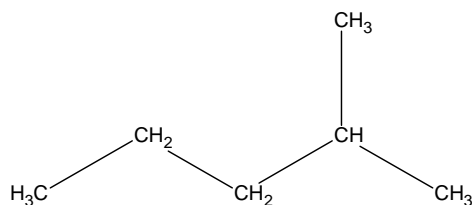


skupin se tyto příspěvky použijí k určení příslušné vlastnosti libovolné chemické sloučeniny, která obsahuje tyto funkční skupiny nebo jejich část. Jakmile známe hodnoty příspěvků jednotlivých segmentů, které jsme získali pomocí experimentálně zjištěných údajů, nepotřebujeme pro stanovování příslušných vlastností různých organických sloučenin žádná další experimentální data.

Rozlišujeme tři základní typy skupinově příspěvkové metody: metoda nultého, prvního a druhého řádu. V případě skupinově příspěvkové metody používané na katedře chemie se jedná o metodu prvního řádu, doplněnou o vybrané korekce druhého řádu.

Metoda prvního řádu je založená na aditivitě skupin, což je přepisování hodnoty celé skupině, přičemž se nerozlišuje, na jaký atom se daná skupina váže. Například v 2-methylpentanu jsou celkem tři methylové skupiny CH<sub>3</sub>. Dvě z nich jsou vázány na uhlíkový atom mající jeden atom vodíku a zbývající methylová skupina je vázána na uhlíkový atom mající dva atomy vodíku. Metoda prvního řádu však nerozlišuje, na jaký atom se daná skupina váže. Každá methylová skupina CH<sub>3</sub> má tedy stejný hodnotový příspěvek. Dle metody prvního řádu by tedy příslušná vlastnost X vypadala takto:

2-methylpentan:



**Tab. 1:** Vyjádření vlastnosti X pomocí skupinově příspěvkové metody.

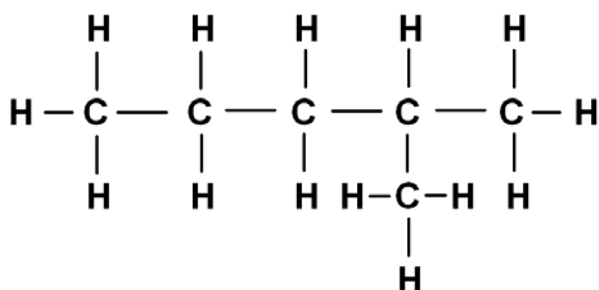
typ skupiny atomů	počet skupin	příspěvek
CH <sub>3</sub>	3	X <sub>1</sub>
CH <sub>2</sub>	2	X <sub>2</sub>
CH	1	X <sub>3</sub>
$X(2\text{-methylpentan}) = 3X_1 + 2X_2 + X_3$		

X = příslušná vlastnost

### 2.5.2 Vazebně příspěvková metoda

Vazebně příspěvková metoda je založená na aditivitě vazeb. Chemickou látku rozdělíme na strukturní příspěvky, které v této metodě reprezentují jednotlivé vazby. U každé látky se sečte počet vazeb jednoho typu a vynásobí se příslušnou hodnotou

vazebného příspěvku. Výsledná hodnota je součtem všech vazebných příspěvků dané látky. V případě větší složitosti molekul nebo existence většího počtu funkčních skupin se do výpočtu zavádějí tzv. korekční faktory. Tyto faktory mají za úkol snížit chyby odhadové metody. Jako první příklad nám opět poslouží 2-methylpentan:

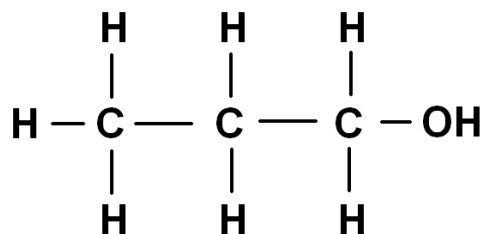


**Tab. 2:** Vyjádření vlastnosti X pomocí vazebně příspěvkové metody.

typ vazby	počet vazeb	příspěvek
C – H	14	$X_1$
C – C	5	$X_2$
korekční faktor pro alifatický uhlovodík	1	$X_3$
$X(2\text{-methylpentan}) = 14X_1 + 5X_2 + X_3$		

X = příslušná vlastnost

Jako druhý příklad, který bude demonstrovat princip vazebně příspěvkové metody, si uvedeme 1-propanol:



**Tab. 3:** Vyjádření vlastnosti X pomocí vazebně příspěvkové metody.

typ vazby	počet vazeb	příspěvek
C – H	7	$X_1$
C – C	2	$X_2$
C – O	1	$X_3$
O – H	1	$X_4$
korekční faktor pro alifatický alkohol	1	$X_5$
$X(1\text{-propanol}) = 7X_1 + 2X_2 + X_3 + X_4 + X_5$		

X = příslušná vlastnost

Hine a Mookerjee (1975) byli první, kteří navrhli použití přístupu SAR pro odhad Henryho konstanty ( $K_H$ ). Ve své práci publikovali dvě metody: vazebně příspěvkovou metodu a skupinově příspěvkovou metodu. Analýzou experimentálních dat více než 200 sloučenin stanovili 34 vazebných a 49 skupinových příspěvků. Výsledkem byla velice dobrá shoda obou metod, jak vazebně příspěvkové, tak i skupinové příspěvkové metody. Porovnáním obou metod došli k závěru, že skupinová příspěvková metoda je přesnější než vazebně příspěvková. Standardní odchylka (SD) skupinové příspěvkové metody činila 0.12 pro 212 látek a pro vazebně příspěvkovou metodu nabyla hodnoty  $SD = 0.42$  pro 263 sloučenin. Na druhé straně, vazebně příspěvkovou metodu lze na rozdíl od strukturně příspěvkové použít pro odhad Henryho konstanty většího množství sloučenin. Další rozšíření skupinové příspěvkové metody provedli Cabani et al (1981). Meylan a Howard (1998) zjistili, že skupinově příspěvková metoda se stává velice nepřesnou pro sloučeniny, jejichž struktury jsou složitější. Z tohoto důvodu Meylan a Howard (1998) vylepšili vazebně příspěvkovou metodu, původně vyvinutou Hinem a Mookerjeem (1975) tím, že přepočítali a rozšířili hodnoty vazebných příspěvků z 34 na 86 hodnot. Jejich pozměněnou vazebně příspěvkovou metodou byly získány přesnější odhady a dodnes, i přes značné úsilí na tomto poli, zůstává jejich metoda zřejmě nejpresnějším a nejspolehlivějším nástrojem pro odhad Henryho konstanty při teplotě 25°C.

Tyto výše uvedené odhadové metody je možné použít pro odhad různých fyzikálně chemických veličin, nejen Henryho konstanty. V této práci jsme použili vazebně příspěvkovou metodu také pro získání modelu hydratačních tepelných kapacit a hydratačních entalpií. Tím jsme docílili možnosti odhadovat Henryho konstantu resp. Gibbsovu hydratační energii v širokém rozmezí teplot podle vztahů (24) a (25).

## 3 VÝSLEDKY

### 3.1 Databáze vazebných příspěvků

Před použitím vazebně příspěvkové metody bylo nutné rozklíčovat strukturu látek, zařazených do databází hydratačních veličin použitých do simultánní korelace. Pro vytvoření této přiřazující databáze látky vs. jejich vazebné příspěvky jsme použili již existující soubor látek zapsaných ve formě skupinových příspěvků, který již byl na katedře chemie dříve zpracován. Skupinové příspěvky u všech látek jsme přepsali na příspěvky vazebné a doplnili

je o případné korekční faktory. Z důvodu přehlednosti a usnadněného vyhledávání jsme nově vytvořenou databázi doplnili také o registrační čísla CAS a znakový řetězec popisující strukturu látky (strukturní popisovač SMILES).

Pro přiřazení vazebných příspěvků jsme použili vazebně příspěvkovou metodu Meylana a Howarda (1998). Ta byla v roce 2000 zpracována do programové aplikace HenryWin v3.10, která slouží k odhadu Henryho konstanty vodných roztoků organických látek při teplotě 25°C. Tato aplikace je zahrnuta ve skupině programů EPI Suite, vyvinuté americkou agenturou EPA (Environmental Protection Agency) pro popis distribuce látek v životním prostředí. V tomto balíčku můžeme najít programy pro výpočet různých fyzikálně chemických vlastností látek, celkem se jedná o 14 programů sloužících k výpočtu fyzikálně chemických veličin pro odhad chování látek v životním prostředí.

Námi používaná aplikace HenryWin v3.10 počítá Henryho konstantu, a to jak vazebně, tak skupinově příspěvkovou metodou. Výstupem programu je velikost Henryho konstanty a sumarizace vazebných resp. skupinových příspěvků látky, pro kterou je Henryho konstanta počítána. Z toho důvodu bylo nejjednodušší převzít vazebné příspěvky a právě z tohoto programu.

Vstupními údaji programu HenryWin v3.10 jsou číslo CAS nebo strukturní popisovač SMILES. Při přepracovávání databáze skupinových příspěvků na novou databázi jsme zvolili jako vstupní údaj registrační číslo dané látky. Pro vyhledávání čísel CAS jsme použili největší volně přístupnou internetovou databázi látek NIST WebBook Chemie. V této internetové databázi je možné hledat látky podle různých vstupních zadání, např. sumární vzorec, číslo CAS, název, atd. My jsme hledali látky podle jejich názvu. V případě, kdy látku nebylo možné podle jejího názvu najít, jsme použili její sumární vzorec. Nalezená čísla CAS jsme vkládali do aplikace HenryWin v3.10 a pro každou látku jsme z programu získali soupis vazebných příspěvků a korekčních faktorů a strukturní popisovač SMILES. Získané údaje tj. číslo CAS, strukturní popisovač SMILES a soupis vazebných příspěvků a korekčních faktorů jsme zapsali do nové databáze.

Formát vkládaných dat:

[“anglický název látky”] = {počet částic, “číslo CAS”, “řetězec SMILES”, soupis vazebných příspěvků a korekčních faktorů dané látky a počtu jejich opakování}

konkrétní příklad:

[“PROPANE,AQ”] = {1., “74-98-6”, ”CCC”, {“C-H”,8}, {“C-C”, 3}, {“Linear or branched alkane”, 1}}

## NIST WebBook Chemie

Je volně dostupná online databáze chemických látek, kterou jsme používali k získávání čísel CAS a tepelných kapacit ideálního plynu.

Vstup: název látky, sumární vzorec

Výstup: CAS registrační číslo látky

**Obr. 2:** Vyhledávání CAS čísel v NIST WebBook Chemie. Vyhledávaná látka - propan

**NIST**  
National Institute of Standards and Technology

---

### Propane

- Vzorec: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>
- Molekulová hmotnost: 44.0956
- IUPAC Internacionál Chemický Identifikátor:
  - InChI=1S/C3H8/c1-3-2/h3H2,1-2H3
  - [Stáhnout identifikátor jako soubor.](#)
- IUPAC InChIKey: ATUOYWHBWRKTHZ-UHFFFAOYSA-N
- CAS registrační číslo: 74-98-6
- Zobrazení struktury:

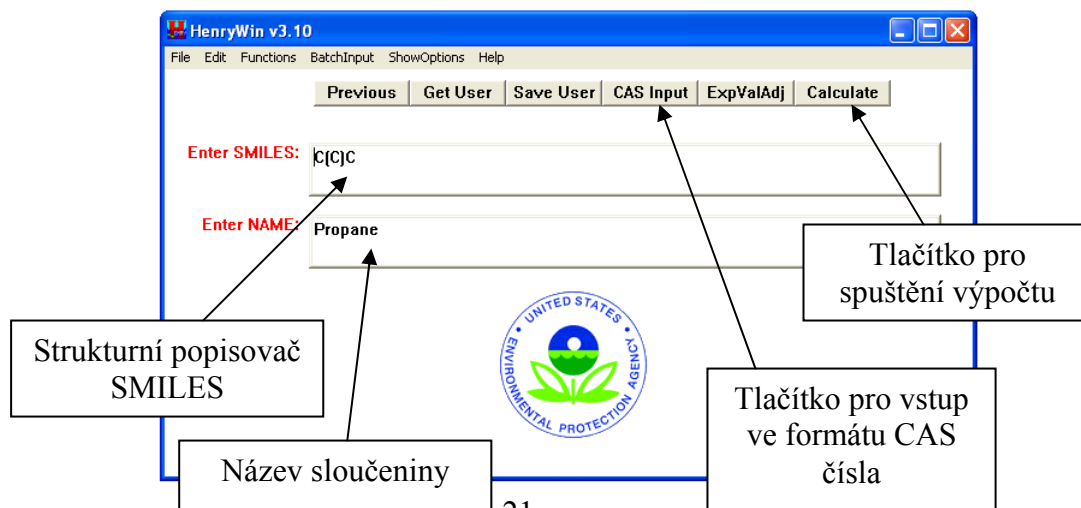
## HenryWin v3.10

HenryWin v3.10 je aplikace vyvinutá agenturou EPA na základě odhadové metody Meylana a Howarda (1998).

Vstup: CAS registrační číslo látky nebo strukturní popisovač SMILES

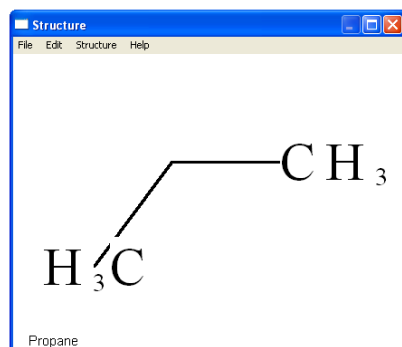
Výstup: velikost Henryho konstanty vazebně a skupinově příspěvkovou metodou, soupis vazebných příspěvků a korekčních faktorů dané látky

**Obr. 3:** Okno aplikace HenryWin v3.10 pro vyhledávání a výpočet Henryho konstanty vodných roztoků organických látek při 25°C

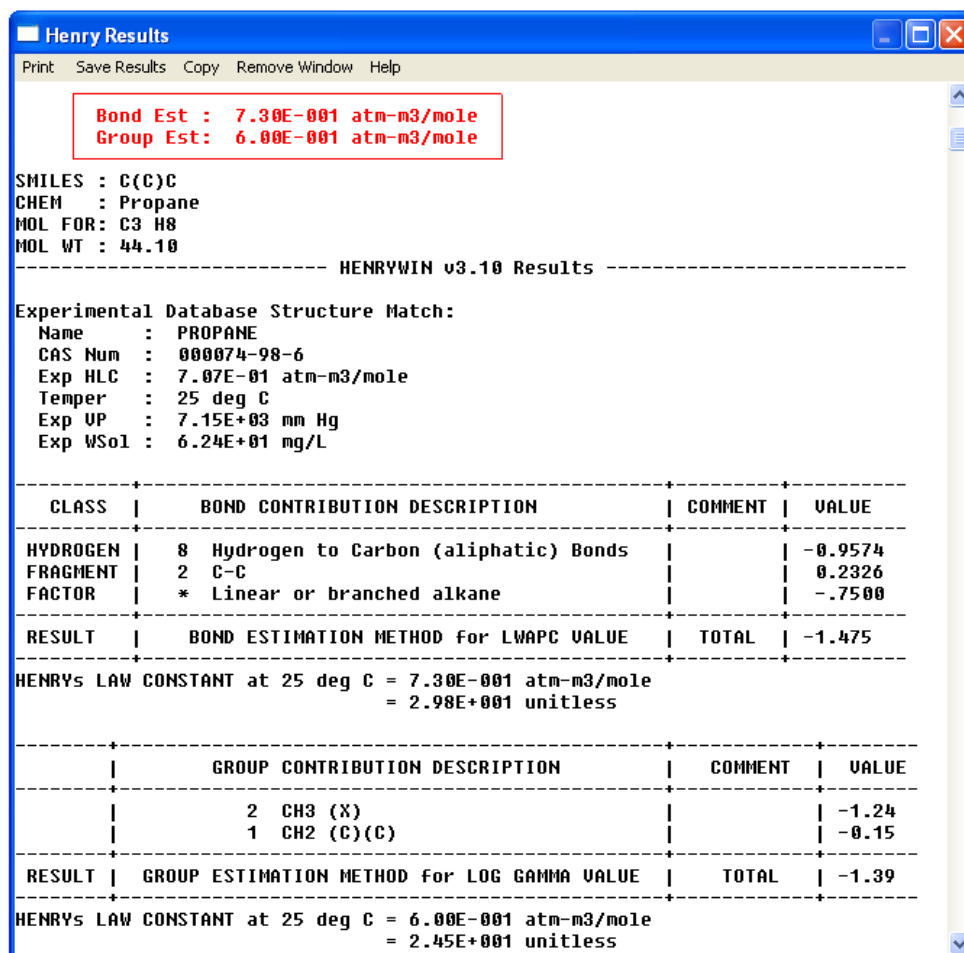


## Výstupní okna HenryWin v3.10

Obr. 4: Okno aplikace HenryWin v3.10 zobrazující strukturu propanu.



Obr. 5: Okno aplikace HenryWin v3.10 zobrazující vypočtené údaje pro propan.



Henry Results

Print Save Results Copy Remove Window Help

Bond Est : 7.30E-001 atm-m3/mole  
Group Est : 6.00E-001 atm-m3/mole

SMILES : C(C)C  
CHEM : Propane  
MOL FOR: C3 H8  
MOL WT : 44.10

----- HENRYWIN v3.10 Results -----

Experimental Database Structure Match:

Name : PROPANE  
CAS Num : 000074-98-6  
Exp HLC : 7.07E-01 atm-m3/mole  
Temper : 25 deg C  
Exp UP : 7.15E+03 mm Hg  
Exp WSo1 : 6.24E+01 mg/L

CLASS	BOND CONTRIBUTION DESCRIPTION	COMMENT	VALUE
HYDROGEN	8 Hydrogen to Carbon (aliphatic) Bonds		-0.9574
FRAGMENT	2 C-C		0.2326
FACTOR	* Linear or branched alkane		-.7500
RESULT	BOND ESTIMATION METHOD for LWAPC VALUE	TOTAL	-1.475

HENRYs LAW CONSTANT at 25 deg C = 7.30E-001 atm-m3/mole  
= 2.98E+001 unitless

GROUP CONTRIBUTION DESCRIPTION	COMMENT	VALUE	
2 CH3 (X)		-1.24	
1 CH2 (C)(C)		-0.15	
RESULT	GROUP ESTIMATION METHOD for LOG GAMMA VALUE	TOTAL	-1.39

HENRYs LAW CONSTANT at 25 deg C = 6.00E-001 atm-m3/mole  
= 2.45E+001 unitless

### Příklady látek v databázích strukturních příspěvků:

Látky jsou v databázi uvedeny pod anglickými názvy v hranatých závorkách. Ve složených závorkách jsou uvedeny následující údaje:

#### **Databáze skupinových příspěvků:**

1. počet částic, ze kterých je látka složena
2. skupinové příspěvky a počty jejich opakování v molekule

#### **Databáze vazebných příspěvků:**

1. počet částic, ze kterých je látka složena
2. registrační číslo CAS
3. strukturní popisovač SMILES
4. vazebné příspěvky a počty jejich opakování v molekule, případné korekční faktory

V následujících příkladech jsou vybrány tři látky a to ze skupiny alkanů, alkoholů a karboxylových kyselin. Je zde vidět nárůst množství uložených dat v důsledku použití vazebně příspěvkové metody a doplňování databáze o čísla CAS a strukturní popisovače SMILES. Např. methan ( $\text{CH}_4$ ) se skládá z jedné skupiny  $\text{CH}_4$ , která je složena ze čtyř vazeb C-H, dále je v tomto případě nutné uvést korekční faktor pro lineární a větvený alkan.

#### Databáze skupinových příspěvků (původní)

1. ["METHANE,AQ"]={1.,{"CH4",1}};
2. ["ETHANE,AQ"]={1.,{"CH3",2},{"CH2",1}};
3. ["1-PROPANOL,AQ"]={1.,{"CH3",1},{"CH2",2},{"OH",1}};
4. ["PROPANOIC ACID,AQ"]={1.,{"CH2",1},{"CH3",1},{"COOH",1}};

#### Databáze vazebných příspěvků (nově vytvořená)

1. ["METHANE,AQ"]={1.,"74-82-8","C",{"C-H",4},{"Linear or branched alkane",1}};
2. ["ETHANE,AQ"]={1.,"74-84-0","CC",{"C-H",6},{"C-C",1},{"Linear or branched alkane",1}};
3. ["1-PROPANOL,AQ"]={1.,"71-23-8","OCCC",{"C-H",7},{"O-H",1},{"C-C",2}, {"C-O",1},{"Non-cyclic alkyl or olefinic alcohol",1}};
4. ["PROPANOIC ACID,AQ"]={1.,"79-09-4","O=C(O)CC",{"C-H",5},{"O-H",1}, {"C-C",1},{"C-CO",1},{"CO-O",1}};

### Další příklady databáze vazebných příspěvků

["HEXANOIC-ACID,AQ"]={"142-62-1","O=C(O)CCCC",{"C-H",11},{"O-H",1},{"C-C",4},{"C-CO",1},{"CO-O",1}};

["2-PROPANOL,AQ"]={"67-63-0","OC(C)C",{"C-H",7},{"O-H",1},{"C-C",2},{"C-O",1},{"Non-cyclic alkyl or olefinic alcohol",1}};

["2-NITROANILINE,AQ"]={"88-74-4","N(=O)(=O)c(c(N)ccc1)c1",{"Car-H",4},{"N-H",2},{"Car-Car",6},{"Car-NO2",1},{"Car-N",1},{"ortho -NO2 to N<",1}};

Celkem byla do databáze vazebných příspěvků výše uvedeným způsobem vnesena struktura 1602 organických látek z celkového počtu cca 1800 látek, které se vyskytují v dostupných databázích hydratačních veličin.

### Seznam použitých vazebných příspěvků:

Pro přepis souboru látek vytvořených katedrou chemie do formátu vazebně příspěvkové metody jsme požili 86 vazebných příspěvků a 41 korekčních faktorů. V tabulkách uvedených níže jsou všechny použité vazebné příspěvky a korekční faktory se stručným popisem jejich významu.

**Tab. 4:** Vazebné příspěvky a jejich význam

číslo	vazebný příspěvek	význam vazebného příspěvku
1.	C-H	vazba uhlík ( $sp^3$ ) vodík
2.	C-C	vazba uhlík ( $sp^3$ ) uhlík ( $sp^3$ )
3.	C-Car	vazba uhlík ( $sp^3$ ) uhlík ( $sp^2$ )
4.	C-Cd	vazba uhlík ( $sp^3$ ) uhlík ( $sp^2$ )
5.	C-CO	vazba uhlík ( $sp^3$ ) karbonyl (C=O)
6.	C-N	vazba uhlík ( $sp^3$ ) dusík
7.	C-O	vazba uhlík ( $sp^3$ ) kyslík
8.	C-Ct	vazba uhlík ( $sp^3$ ) uhlík (sp)
9.	C-S	vazba uhlík ( $sp^3$ ) síra
10.	C-CL	vazba uhlík ( $sp^3$ ) chlor



11.	C-Br	vazba uhlík ( $sp^3$ ) brom
12.	C-F	vazba uhlík ( $sp^3$ ) fluor
13.	C-I	vazba uhlík ( $sp^3$ ) jód
14.	C-NO <sub>2</sub>	vazba uhlík ( $sp^3$ ) nitroskupina (O=N=O)
15.	C-CN	vazba uhlík ( $sp^3$ ) kyano skupina (C≡N)
16.	C-P	vazba uhlík ( $sp^3$ ) fosfor
17.	C=S	dvojná vazba uhlík ( $sp^3$ ) síra
18.	C-ONO <sub>2</sub>	vazba uhlík ( $sp^3$ ) nitrilová skupina
19.	C=N	dvojná vazba uhlík ( $sp^3$ ) dusík
20.	CO-S	vazba karbonyl (C=O) síra
21.	CO=S	dvojná vazba karbonyl (C=O) síra
22.	CO-O	vazba karbonyl (C=O) kyslík
23.	CO-N	vazba karbonyl (C=O) dusík
24.	CO-CO	vazba karbonyl (C=O) karbonyl (C=O)
25.	CO-H	vazba karbonyl (C=O) vodík
26.	Cd-H	vazba uhlík ( $sp^2$ ) vodík
27.	Cd-Cd	vazba uhlík ( $sp^2$ ) uhlík ( $sp^2$ )
28.	Cd-CO	vazba uhlík ( $sp^2$ ) karbonyl
29.	Cd-Cl	vazba uhlík ( $sp^2$ ) chlor
30.	Cd-CN	vazba uhlík ( $sp^2$ ) kyano skupina (C≡N)
31.	Cd-O	vazba uhlík ( $sp^2$ ) kyslík
32.	Cd-F	vazba uhlík ( $sp^2$ ) fluor
33.	Cd=Cd	vazba uhlík ( $sp^2$ ) uhlík ( $sp^2$ )
34.	Cd-Ct	vazba uhlík ( $sp^2$ ) uhlík (sp)
35.	Cd-NO <sub>2</sub>	vazba uhlík ( $sp^2$ ) nitro skupina (O=N=O)
36.	Cd-N	vazba uhlík ( $sp^2$ ) dusík
37.	Cd-S	vazba uhlík ( $sp^2$ ) síra
38.	Cd-Br	vazba uhlík ( $sp^2$ ) brom
39.	Cd-I	vazba uhlík ( $sp^2$ ) jód
40.	Ct-H	vazba uhlík (sp) vodík
41.	Ct#Ct	trojná vazba uhlík (sp) uhlík (sp)
42.	Ct-Ct	vazba uhlík (sp) uhlík (sp)
43.	Ct-O	vazba uhlík (sp) kyslík

44.	Ct-CO	vazba uhlík (sp) karbonyl (C=O)
45.	Ct-CN	vazba uhlík (sp) kyano skupina (C≡N)
46.	Ct-NO <sub>2</sub>	vazba uhlík (sp) nitro skupina (O=N=O)
47.	Ct-N	vazba uhlík (sp) dusík
48.	Car-H	vazba aromatický uhlík vodík
49.	Car-Car	vazba aromatický uhlík aromatický uhlík
50.	Car-Cl	vazba aromatický uhlík chlor
51.	Car-Br	vazba aromatický uhlík brom
52.	Car-NO <sub>2</sub>	vazba aromatický uhlík nitroskupina (O=N=O)
53.	Car-OH	vazba aromatický uhlík alkoholová skupina
54.	Car-O	vazba aromatický uhlík kyslík
55.	Car-CO	vazba aromatický uhlík karbonyl (C=O)
56.	Car-Nar	vazba aromatický uhlík aromatický dusík
57.	Car-S	vazba aromatický uhlík síra
58.	Car-Sar	vazba aromatický uhlík aromatická síra
59.	Car-Oar	vazba aromatický uhlík aromatický kyslík
60.	Car-N	vazba aromatický uhlík dusík
61.	Car-I	vazba aromatický uhlík jód
62.	Car-F	vazba aromatický uhlík fluor
63.	Car-Ct	vazba aromatický uhlík uhlík (sp)
64.	Car-Cd	vazba aromatický uhlík uhlík (sp <sup>2</sup> )
65.	Car-CN	vazba aromatický uhlík kyano skupina (C≡N)
66.	O-H	vazba kyslík vodík
67.	S-H	vazba síra vodík
68.	N-H	vazba dusík vodík
69.	N-N	vazba dusík dusík
70.	N-O	vazba dusík kyslík
71.	N=N	dvojná vazba dusík dusík
72.	O-O	vazba kyslík kyslík
73.	O-P	vazba kyslík fosfor
74.	O=P	dvojná vazba kyslík fosfor
75.	S-P	vazba síra fosfor
76.	O-N	vazba kyslík dusík

77.	N-S	vazba dusík síra
78.	N-CN	vazba dusík kyano skupina (C≡N)
79.	S-CL	vazba síra chlor
80.	O-ONO <sub>2</sub>	vazba kyslík nitrilová skupina
81.	O-S	vazba kyslík síra
82.	O=S (S <sup>+6</sup> )	dvojná vazba kyslík síra (S <sup>+6</sup> )
83.	O=S (S <sup>+4</sup> )	dvojná vazba kyslík síra (S <sup>+4</sup> )
84.	Nar-Nar	vazba aromatický dusík aromatický dusík
85.	S=P	dvojná vazba síra fosfor
86.	S-S	vazba síra síra

**Tab. 5:** Korekční faktory a jejich význam

číslo	korekční faktor	význam korekčního faktoru
1.	Linear or branched alkane	lineární nebo rozvětvený alkan
2.	-C(=O)-C-OH group	hydroxymetyl vázaný na karbonyl
3.	Additional aliphatic alcohol -OH(s)	každá alkoholová skupina vícesytných alkoholů
4.	Non-cyclic alkyl or olefinic alcohol	necyklický alkyl nebo alkohol s dvojnou vazbou
5.	Two or more N-CO bonds	dvě a více vazeb N-CO (C=O)
6.	-N-CO-N- (urea)	skupina atomů v pořadí -N-CO-N-
7.	-C(=O)-C-O- group	skupina atomů v pořadí -C(=O)-C-O-
8.	Cyclic mono-ether	cyklický ether
9.	Additional aromatic nitrogen(s)	více jak jeden dusík v aromatickém cyklu
10.	A chloroalkane with only one chlorine	chlorovaný alkan s jedním vázaným chlorem
11.	Adjacent aliphatic ether function(s)	více jak jedna etherická skupina v řetězci
12.	O=S (sulfoxide-type)	vazba O=S (v sulfoxidu)
13.	O=S (sulfone-type)	vazba O=S (v sulfonu)
14.	A fluoroalkane with only one fluorine	fluorovaný alkan s jedním vázaným fluorem
15.	-N-C-N- group	skupina atomů v pořadí -N-C-N-
16.	-C(=O)-C-N group	skupina atomů v pořadí -C(=O)-C-N

17.	Epoxide	epoxidová skupina
18.	Car-Car Ring-to-Ring (biphenyl-type)	vazba mezi dvěma aromatickými jádry (typu bifenyl)
19.	-N-CO-N-CO-	skupina atomů v pořadí -N-CO-N-CO-
20.	Mono-olefin	alken s jednou dvojnou vazbou
21.	Cyclic alkane	cyklický alkan
22.	Totally fluorinated fluoroalkane	úplně fluorovaný fluoroalkan
23.	ortho -C(=O) to -OH	alkoholová skupiny v ortho poloze s karbonylem
24.	ortho -NO <sub>2</sub> to -OH	alkoholová skupina v ortho poloze s nitroskupinou
25.	Car(CL)(Nar)(Car) group	skupina atomů v pořadí Car(CL)(Nar)(Car)
26.	ortho -NO <sub>2</sub> to N<	nitro skupina v ortho poloze s aminem (primární, sekundární, terciální)
27.	Totally chlorinated chloroalkane	úplně chlorovaný chloroalkan
28.	1,3-Dinitro-2-Amino aromatic	skupiny nitro a amino v polohách 1,3-dinitro-2-amino na aromatickém cyklu
29.	-S-C-N- group	skupina atomů -S-C-N-
30.	Di-N-substituted N (to aromatic)	terciální amin s navázaným aromatickým cyklem
31.	-N-C-O- group	skupina atomů v pořadí -N-C-O-
32.	Car(Nar)(Nar)(-N<) group	skupina atomů v pořadí Car(Nar)(Nar)(-N<)
33.	S ortho-position to Nar	síra vázaná na heterocyklus v ortho pozici k aromatickému dusíku
34.	-O- carbon ortho-position to Nar	etherická skupina vázaná na heterocyklus v ortho pozici k aromatickému dusíku
35.	-SO <sub>2</sub> -N- group	skupina atomů v pořadí -SO <sub>2</sub> -N-
36.	-N-CO-S- Thiocarbamate	amin, karbonyl a síra v pořadí -N-CO-S- v řetězci
37.	-N-CO-N-O- (urea)	skupina atomů v pořadí -N-CO-N-O-
38.	-O-C-C#N group	skupina atomů v pořadí -O-C-C#N
39.	Totally halogenated halofluoroalkane	úplně halogenovaný halogenalkan s atomy fluoru

40.	Cyclic mono-olefin	cyklický alken s jednou dvojnou vazbou
41.	-O-SO-O- group	skupina atomů v pořadí -O-SO-O-

### 3.2 Databáze Gibbsových hydratačních energií

Databáze Gibbsových hydratačních energií byla již na katedře chemie k dispozici. Tento soubor údajů bylo však nutné doplnit o nejnovější údaje dostupné v literatuře. V časopisech jsou ovšem obvykle uváděny hodnoty distribučního koeficientu mezi vodní a plynnou fází (Henryho konstanta), které je nutné přepočítat na Gibbsovu hydratační energii.

Pro přepočet hodnot Henryho konstanty uvedených v literatuře na Gibbsovu hydratační energii bylo nutné použít několik vztahů a to díky různým jednotkám HLC. Nejčastěji používané jednotky jsou kPa, M.atm<sup>-1</sup>, Pa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, kPa.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, atm.m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> nebo bezrozměrná hodnota Henryho konstanty.

Tyto jednotky vycházejí z různých metod experimentálního měření Henryho konstanty, která je používána v různých odvětvích a souvislostech, např. atmosférickými, chemickými a environmentálními inženýry nebo geochemiky. Každá skupina odborníků vyvinula vlastní terminologii a přístupy, které jsou specifické pro danou oblast. Henryho konstanta je v literaturách různých oborů různě interpretována, má různé jednotky a jiná značení. V mnoha zpracovávaných článcích však bylo použito více typů vyjádření Henryho konstanty, a tak bylo možné tyto výsledky spolu porovnávat a hledat nejpřesnější přepočet Henryho konstanty na Gibbsovu hydratační energii.

#### Vztahy pro přepočet Henryho konstanty na Gibbsovu hydratační energii

Níže uvedené vztahy platí pro volbu standardního stavu jednotkové molality ( $m_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) extrapolované na nekonečné zředění a pro binární vodné systémy. Tento standardní stav je používán v existujících databázích a liší se přepočtovým faktorem od „přirozeného“ standardního stavu jednotkového molárního zlomku, ve kterém jsou uvedeny všechny předchozí vztahy, zejména rovnice (14). Pro jednoduchost nerozlišujeme různé standardní stavy např. indexem, je však třeba mít na paměti, že všechny rovnice a údaje uváděné dále korespondují se standardním stavem  $m_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pokud jsou všechny veličiny dosazeny v základních jednotkách SI, platí

$$\Delta G_{hyd} = RT \log \frac{K_H M_{aq}}{p^\circ}$$

(27)

**1) Vztah pro přepočet ( $H_{px}$  [kPa])**

$$\Delta G_{hyd} = RT \log \left( \frac{H_{px} M_{aq}}{p^\circ} \right) \quad (28)$$

R je univerzální plynová konstanta ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T je teplota (K)

 $M_{aq}$  je molekulová hmotnost vody ( $M_{aq} = 0,018 \text{ kg mol}^{-1}$ ) $p_0$  je standardní tlak ( $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ ) $H_{px}$  je Henryho konstanta (kPa)**2) Vztah pro přepočet ( $H_x$  [ $\text{mol dm}^{-3} \text{ atm}^{-1}$ ])**

$$\Delta G_{hyd} = RT \log \left( \frac{\rho_{aq}}{H_x \cdot 1000} \right) \quad (29)$$

R je univerzální plynová konstanta ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T je teplota (K)

 $\rho_{aq}$  je hustota vody ( $\rho_{aq} \equiv 1000 \text{ kg m}^{-3}$  při běžných podmínkách) $H_x$  je Henryho konstanta ( $\text{M atm}^{-1}$ )**3) Vztah pro přepočet ( $H_{pc}$  [ $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ])**

$$\Delta G_{hyd} = RT \log \left( \frac{H_{pc} \rho_{aq}}{p^\circ} \right) \quad (30)$$

R je univerzální plynová konstanta ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T je teplota (K)

 $H_{pc}$  je Henryho konstanta ( $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) $\rho_{aq}$  je hustota vody ( $\rho_{aq} \equiv 1000 \text{ kg m}^{-3}$  při běžných podmínkách) $p_0$  je standardní tlak ( $p_0 = 101325 \text{ Pa}$ )**4) Vztah pro přepočet ( $H_{px}$  [ $\text{kPa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ])**

$$\Delta G_{hyd} = RT \log \left( \frac{H_{pc} \rho_{aq}}{p^\circ} \right) \quad (31)$$

R je univerzální plynová konstanta ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

- T je teplota (K)  
 $H_{pc}$  je Henryho konstanta ( $\text{kPa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )  
 $\rho_{aq}$  je hustota vody ( $\rho_{aq} \equiv 1000 \text{ kg m}^{-3}$  při běžných podmínkách)  
 $p_0$  je standardní tlak ( $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ )

**5) Vztah pro přepočít ( $H'_{pc}$  [ $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ])**

$$\Delta G_{hyd} = RT \log(H'_{pc} \rho_{aq}) \quad (32)$$

- R je univerzální plynová konstanta ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
T je teplota (K)  
 $H'_{pc}$  je Henryho konstanta ( $\text{atm m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )  
 $\rho_{aq}$  je hustota vody ( $\rho_{aq} \equiv 1000 \text{ kg m}^{-3}$  při běžných podmínkách)

**6) Vztah pro přepočít ( $H_{cc}$  bezrozměrná)**

$$\Delta G_{hyd} = RT \log\left(\frac{RTH_{cc}\rho_{aq}}{p^\circ}\right) \quad (33)$$

- R je univerzální plynová konstanta ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  
T je teplota (K)  
 $H_{cc}$  je Henryho konstanta (bezrozměrná)  
 $\rho_{aq}$  je hustota vody ( $\rho_{aq} \equiv 1000 \text{ kg m}^{-3}$  při běžných podmínkách)  
 $p_0$  je standardní tlak ( $p_0 = 101,325 \text{ kPa}$ )

Do databáze Gibbsových hydratačních energií bylo přidáno z 10 článků 229 látek, celkem 375 experimentálních bodů. Rozmezí teplot pro doplněné látky je 273 – 353 K.

**Tab. 6:** Seznam doplněných látek do databáze Gibbsovy hydratační energie

sloučeniny – počet	rozmezí T [K]	rozmezí p [MPa]	počet exp. bodů	reference
135 CHLORODIBENZOTHIOPHENE S	298.15	0.10	135	Puzyn et al., 2006
ANTHRACENE, PYRENE, 9,10-DIHYDROPHENANTHRENE	277.15-323.10	0.10	34	Reza a Trejo, 2004
69 POLYCHLORINATED BIPHENYLS	298.15	0.10	69	Brunner et al., 1990

ACETONE, 2-BUTANONE, 2,3-BUTANEDIONE, ISOBUTYRALDEHYDE	275.00-298.00	0.10	36	Strekowski a Georgie, 2005
GEOSMIN, 2-METHYLISOBORNEOL, NONADIENAL	293.15-312.15	0.10	12	Ozbek a Dietrich, 2005
2-PROPANONE, 2-BUTANONE, 2-PENTANONE, 2-HEXANONE, 2-HEPTANONE	323.00-353.00	0.10	20	Chai et al. 2005
1,8-DICHLOROOCCTANE, 1,8-DIBROMOOCCTANE	273.15-313.15	0.10	18	Sarraute et al. 2006
BENZENE, TOLUENE, ETHYLBENZENE	298.15	0.10	3	Lodge a Danson 2007
BENZENE, NAPHTALENE, PHENENTHRENE, ANTHRACENE	276.80-308.45	0.10	30	Alaee et al. 1996
TRICHLOROETHYLENE	283.15-368.15	0.10	18	Heron et al. 1998

### 3.3 Hydratační tepelná kapacita

V této práci se zabýváme odhadem Henryho konstanty v širokém rozmezí teplot. K výpočtu Henryho konstanty resp. Gibbsovy hydratační energie v širokém rozmezí teplot je nutné použít simultánní korelace několika fyzikálně chemických veličin (viz. vztah 25). Jednou z těchto veličin je hydratační tepelná kapacita  $C_{p,hyd}$  [J.K-1.mol-1]. Hodnota této veličiny vychází ze vztahu:

$$\Delta_{hyd}C_p^0 = C_p^0 - C_p^{ig} \quad (34)$$

- $\Delta_{hyd}C_p$  hydratační tepelná kapacita
- $C_{p,s}^0$  parciální molární tepelná kapacita v nekonečném zředění
- $C_p^{ig}$  tepelná kapacita látky ve stavu ideálního plynu

#### 3.3.1 Databáze parciálních molárních tepelných kapacit při nekonečné zředění

Parciální molární tepelná kapacita při nekonečném zředění, kterou jsme vnášeli do databáze, není přímo měřitelnou veličinou. Získává se extrapolací aparentní (zdánlivé)



tepelné kapacity na nekonečné zředění. Aparentní tepelnou kapacitu získáme pomocí výpočtu z experimentálních údajů o měrné tepelné kapacitě:

$$C_{p,\phi} = \frac{C_p - n_w C_{p,w}}{n} \quad (35)$$

$C_{p,\phi}$	aparentní tepelná kapacita rozpuštěné látky
$C_p$	měrná tepelná kapacita rozpuštěné látky
$C_{p,w}$	měrná tepelná kapacita vody
$n_w$	látkové množství vody
$n$	látkové množství rozpuštěné látky

Stávající databázi parciálních molárních kapacit při nekonečném zředění jsme doplnili o 16 nových referencí, které obsahují 43 látek, což odpovídá 558 experimentálním bodům v rozmezí teplot od 278 K do 393 K a rozmezí tlaku od 0,1 MPa do 0,35 MPa. V několika člancích byly dostupné pouze hodnoty pro aparentní molární kapacitu, které bylo nutné před vložením do databáze extrapolovat na nekonečné zředění.

**Tab. 7:** Seznam doplněných látek do databáze parciální molární tepelné kapacity při nekonečném zředění

sloučeniny	rozmezí T [K]	rozmezí p [MPa]	počet exp. bodů	reference
N-ACETYLPARAGINAMIDE, N-ACETYLGLUTAMINAMIDE, N-ACETYLTYROSINAMIDE, N-ACETYLLYSINAMIDEMONOHYDROCHLORIDE	288.15-328.15	0.1	16	Liu et al. 2006
METHYLDIETHANOLAMINE, METHYLDIETHANOLAMMONIUM CHLORIDE	283.15-328.15	0.1	8	Hawrylak et al. 2006
SODIUM DECANOATE, OCTYLAMINE HYDROBROMIDE	275.15-318.15	0.1	11	Lisi et al. 1980
SODIUM BENZOATE, SODIUM PHENYLACETATE, SODIUM PHENYLPROPANOATE, SODIUM PHENYLBUTANOATE, SODIUM PHENYLPENTANOATE	298.15	0.1	5	Ostiguy et al.1977
TETRAHYDROFURAN, DIMETHYL SULFOXIDE, 1,4-DIOXANE, 1,2-DIMETHOXYETHANE	278.15-393.15	0.35	96	Swenson et al. 2008
ADONITOL, DULCITOL, GLYCEROL, MESO-ERYTHRITOL, MYO-INOSITOL, D-SORBITOL, XYLITOL	278.15-368.15	0.35	133	Blodgett et al. 2007

N-ACETYL-D-GLUCOSAMINE, N-METHYL-ACETAMIDE	278.15-393.15	0.35	48	Swenson et al. 2006
THREONINE, ISOLEUCINE	278.15-368.15	0.35	38	Ziemer a Woolley 2007a
L-METHIONINE	278.15-353.15	0.35	16	Ziemer a Woolley 2007b
L-ASPARTIC-ACID, L-GLUTAMIC-ACID	278.15-363.15	0.35	36	Ziemer a Woolley 2007c
1-PROPANOIC-ACID, 1-BUTANOIC-ACID	278.15-393.15	0.35	48	McRae et al. 2003
2-AMINOPROPANOIC-ACID	278.15-393.15	0.35	24	Ziemer et al. 2006a
GLYCINE	278.15-393.15	0.35	24	Ziemer et al. 2006b
SERINE	278.15-393.15	0.35	24	Ziemer et al. 2006c
L-PROLINE	278.15-393.15	0.35	24	Sorenson et al. 2003
N-ACETYLGLYCINAMIDE, N-ACETYL-L-ALANINAMIDE, N-ACETYL-L-VALINAMIDE, N-ACETYL-L-PROLINAMIDE, N-ACETYL-L-LEUCINAMIDE, CYCLO-GLYCYLGLYCINE, 1,4-DIMETHYLPIPERAZINE-2,5-DIONE	298.15	0.1	7	Gatta et al. 2006

### 3.3.2 Databáze tepelných kapacit látek ve stavu ideálního plynu

Pro výpočet hydratační tepelné kapacity ze vztahu (34) bylo nutné vytvořit pomocnou databázi tepelných kapacit látek ve stavu ideálního plynu a při teplotě 25°C, která doposud nebyla na katedře chemie k dispozici. Jako podklad pro její vytvoření jsme použili soupis látek z databáze vazebných příspěvků. Data jsme získávali z internetové databáze látek NIST WebBook Chemie, článku Cabani et al. (1981) a z programu vyvinutého Texaskou universitou (Frenkel et al. 1994)

Pro mnoho látek nebyly v dostupné literatuře a v použitých aplikacích údaje. Tato data nejsou dostupná z nejrůznějších důvodů, hlavním důvodem je vysoká složitost a „neběžnost“ řady látek uvedených v databázi.

### 3.4 Databáze parciálních molárních objemů při nekonečném zředění

Tato databáze nemá přímou souvislost s touto prací, avšak při vývoji komplexní teplotně závislé metody pro odhad fyzikálně chemických veličin jsou tyto údaje velice cenné. Částečná souvislost s těchto údajů s touto prací vyplývá ze vztahu pro první derivaci Gibbsovy energie podle tlaku (viz. vztah 15).

Dostupnost údajů o parciálním molárním objemu při nekonečném zředění je relativně dobrá. Údajů o této veličině je v literatuře velké množství, což dokládá i největší množství doplněných údajů právě o parciálním molárním objemu při nekonečném zředění.

Stejně jako parciální molární tepelná kapacita tato veličina není experimentálně měřitelná a k její hodnotě se dostaneme přes aparentní molární objem a jeho extrapolaci na nekonečné zředění.

Celkově jsme do databáze parciálních molárních objemů při nekonečném zředění doplnili 99 látek, což odpovídá 1536 experimentálním údajům v rozmezí teplot 263 K – 598 K a rozmezí tlaku 0,1 MPa – 30,0 MPa.

Část doplňovaných údajů bylo pouze ve formě aparentních molárních objemů, které bylo nutné extrapolovat na nekonečné zředění.

**Tab. 8:** Seznam doplněných látek do databáze parciálního molárního objemu při nekonečném zředění

sloučeniny – počet	rozmezí T [K]	rozmezí p [MPa]	počet exp. bodů	reference
N-ACETYLASPARAGINAMIDE, N-ACETYLGLUTAMINAMIDE, N-ACETYLTYROSINAMIDE, N-ACETYLLYSINAMIDEMONOHYDROCHLORIDE	288.15-328.15	0.10	16	Liu, J. et al. 2006
3-PENTANONE, 2,4-PENTANEDIONE	298.15-573.15	0.70-30.30	57	Cibulka, I. et al. 2007b
1,6-HEXANEDIOL, 2,2-DIMETHYL-1,3-PROPANEDIOL, 2,2-BIS(HYDROXYMETHYL)-1,3-PROPANEDIOL, 1,2,3,4,5-PENTANEPENTAOL	298.15-573.15	0.30-30.20	140	Hnedkovsky, L., Cibulka, I. 2007
1,2-HEXANEDIOL, 1,5-HEXANEDIOL, 2,5-HEXANEDIOL, 1,6-HEXANEDIOL	283.15-308.15	0.10	29	Romero, C. et al. 2007

DL-AMINOBUTANOIC ACID, DL-NORVALINE, $\beta$ -ALANINE, 4-AMINOBUTANOIC-ACID, 5-AMINOPENTANOIC-ACID, 6-AMINOHEXANOIC-ACID, GLYCYLGLYCINE	288.15-308.15	0.10	21	Ramasami, P., Kakkar, R. 2006
2,5-DIOXAHEXANE, 3,5-DIOXAHEPTANE, 3,6-DIOXAOCETANE, 2,5,8-TRIOXANONANE, 3,6-DIOXA-1-HEPTANOL	298.15-573.15	0.20-30.30	150	Cibulka, I. et al. 2007a
METHYLDIETHANOLAMINE, METHYLDIETHANOLAMMONIUM CHLORIDE	283.15-576.35	0.10-20.20	24	Hawrylak, B. et al. 2006
1,3-BUTANEDIOL, 2,3-BUTANEDIOL, 1,4-BUTANEDIOL	298.15-573.15	0.40-30.50	99	Hyncica, P. et al. 2006a
1,2-ETHANEDIOL, 1,2-PROPANEDIOL, 1,3-PROPANEDIOL, 1,2,3-PROPANETRIOL	298.15-573.15	0.40-30.60	136	Hyncica, P. et al. 2006b
SODIUM DECANOATE, OCTYLAMINE HYDROBROMIDE	275.15-308.15	0.10	12	Lisi, R. et al. 1980
PHENYLACETIC-ACID, BENZENE-1,2-DICARBOXYLIC-ACID, BENZENE-1,2,4-TRICARBOXYLIC-ACID, 1,2,3-TRIHYDROXYBENZENE	298.15-373.15	0.10-30.30	51	Striteska, L. et al. 2006
1-BUTANOL, 2-BUTANOL, 2-METHYL-1-PROPANOL, 2-METHYL-2-PROPANOL	298.15-573.15	0.10-30.80	116	Hyncica et al. 2006c
SODIUM BENZOATE, SODIUM PHENYLACETATE, SODIUM PHENYLPROPANOATE, SODIUM PHENYLPROPANOATE, SODIUM PHENYLPROPANOATE, SODIUM PHENYLPROPANOATE	283.15-328.15	0.10	17	Ostiguy et al. 1977
BENZENE, TOLUENE	298.15-573.15	0.40-30.20	58	Hyncica et al. 2003
LACTIC-ACID, SODIUM LACTATE, 3-HYDROXYPROPANOIC-ACID, SODIUM HYDRACRYLATE	373.30-598.60	11.10-15.30	30	Bulemela a Tremaine 2007
METHYLDIETHANOLAMINE, 2-AMINO-2-METHYL-1-PROPANOL	298.15	0.10	2	Zhang et al. 2002
ACETONITRILE	273.15-318.15	0.10	7	Yeow a Leong 2007
GLYCOLURIL	288.15-318.15	0.10	4	Ivanov et al. 2007
NICOTINAMIDE	298.15-318.15	0.10	3	Sinha et al. 2008
PIPERIDINE	283.15-348.15	0.10	14	Afzal et al. 2008
2,2,2-TRIFLUOROETHANOL	298.15	0.10	1	Minamionoki et al. 2007
IMIDAZOLIUM CHLORIDE, 1-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE, 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE	298.15	0.10	3	Gardas et al. 2008
UREA	263.15-348.15	0.10	5	Korolev 2008
CYCLOPENTANOL, CYCLOHEXANOL, CYCLOHEPTANOL, CYCLOOCTANOL, CYCLOHEXYLMETHANOL, 2-CYCLOHEXYLETHANOL,	298.15-573.15	0.40-30.30	224	Cibulka a Hnedkovsky 2009

TETRAHYDROFURAN, DIMETHYL SULFOXIDE, 1,4-DIOXANE, 1,2-DIMETHOXYETHANE	278.15- 368.15	0.35	44	Swenson et al. 2008
ADONITOL, DULCITOL, GLYCEROL, MESO-ERYTHRITOL, MYO-INOSITOL, D-SORBITOL, XYLITOL	278.15- 368.15	0.35	77	Blodgett et al. 2007
N-ACETYL-D-GLUCOSAMINE, N-METHYL-ACETAMIDE	278.15- 368.15	0.35	22	Swenson et al. 2006
THREONINE, ISOLEUCINE	278.15- 368.15	0.35	22	Zierner a Woolley 2007a
L-METHIONINE	278.15- 368.15	0.35	11	Zierner a Woolley 2007b
L-ASPARTIC-ACID, L-GLUTAMIC-ACID	278.15- 368.15	0.35	18	Zierner a Woolley 2007c
1-PROPANOIC-ACID, 1-BUTANOIC-ACID	278.15- 368.15	0.35	22	McRae et al. 2003
2-AMINOPROPANOIC-ACID	278.15- 368.15	0.35	11	Zierner et al. 2006a
GLYCINE	278.15- 368.15	0.35	11	Zierner et al. 2006b
SERINE	278.15- 368.15	0.35	11	Zierner et al. 2006c
L-PROLINE	278.15- 368.15	0.35	11	Sorenson et al. 2003

## 4 ZDROJE DAT - SOUHRN

Zdrojem dat využívaných v této práci byly databáze hydratačních veličin organických látek a příslušných sloučenin vytvořené členy katedry chemie TUL a studenty (charakteristika databází např. v Šedlbauer a Jakubů, 2008). Dále jsme využili program HenryWin z EPA Suite (oficiální software používaný US Environmental Protection Agency pro vyhodnocování mobility a rizik látek v životním prostředí). V tomto softwaru je implementována mj. původní metoda Meylana a Howarda, která nám pomohla při budování vlastní databáze strukturních příspěvků pro látky zahrnuté v našich výpočtech. Databáze hydratačních, resp. parciálních molárních veličin organických látek byly v rámci této práce doplněny a rozšířeny o experimentální údaje z nové nebo nově dohledané literatury. Jedinou veličinou kterou jsme o nové literární údaje nedoplňovali byla hydratační entalpie, protože se nám nepodařilo dohledat žádný nový zdroj, který by už v existující databázi nebyl zanesen.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSE

Pro naši práci jsme použili vazebně příspěvkovou metodu, kterou jsme převzali od Meylana a Howarda (1998). Jejich přístup jsme se pokusili posunout tak, aby umožnil odhady Henryho konstanty nejen při  $T_r = 25^\circ\text{C}$ , ale v teplotním rozmezí cca  $0\text{-}200^\circ\text{C}$ . Práce zahrnovala několik etap, které jsou i s popisem dosažených výsledků komentovány v následujících odstavcích.

- 1) Látkám obsaženým v databázích KCH TUL bylo třeba přiřadit vazebné příspěvky podle metody Meylana a Howarda. Do výsledné databáze látek byly dále zapsány registrační čísla CAS a strukturní popisovače SMILES: tyto údaje slouží k jednoznačné identifikaci jednotlivých látek. Hlavním příspěvkem do databáze látek byl zápis jednotlivých funkčních skupin a korekčních faktorů převzatých z metody Meylana a Howarda. Celkem bylo takto zpracováno více než 1600 organických sloučenin (viz kapitola 3.1).
- 2) Byly doplněny databáze hydratačních veličin organických látek celkem 2469 novými údaji z literatury (viz kapitoly 3.2 – 3.4).
- 3) Ověření metody Meylana a Howarda. V této části práce jsme se zaměřili na korelaci údajů o  $\Delta G_{\text{hyd}}[T_r]$ . Do korelace bylo zahrnuto 2030 údajů o  $\Delta G_{\text{hyd}}[T_r]$  a bylo při ní využito celkem 87 vazebných příspěvků a korekčních faktorů. Byla dosažena průměrná odchylka 1,45 kJ/mol. Dále byla testována ta samá databáze o  $\Delta G_{\text{hyd}}[T_r]$  ovšem s použitím parametrů (vazebných příspěvků a korekčních faktorů) z původní metody Meylana a Howarda. Průměrná odchylka činila 1,67 kJ/mol, což dokazuje relativní spolehlivost původní metody, která byla vyvinuta na základě podstatně nižšího počtu experimentálních údajů než je zařazeno v našich současných databázích.
- 4) Dále byla provedena korelace experimentálních dat o  $\Delta H_{\text{hyd}}[T_r]$ , do které bylo zahrnuto 516 údajů o hydratační entalpii při  $25^\circ\text{C}$ . Použito bylo pouze 46 funkčních příspěvků a korekčních faktorů, a to díky nedostatku dat pro jiné struktury. Průměrná odchylka této korelace činila 2,36 kJ/mol. Velikost průměrné odchylky je ovlivněna tím, že experimentální určení hydratačních entalpií je obvykle zatíženo větší chybou než měření  $\Delta G_{\text{hyd}}$  resp. Henryho konstanty.
- 5) Další část byla věnována simultánní korelaci dvou veličin a to  $\Delta H_{\text{hyd}}[T_r]$  a  $\Delta G_{\text{hyd}}[0\text{-}100^\circ\text{C}]$  rovnicí (24). Bylo korelováno 516 údajů o hydratační entalpii a 3693 údajů o Gibbsově hydratační energii. Průměrná chyba korelace byla 1,38

kJ/mol v případě  $\Delta G_{\text{hyd}}$  a 2,68 kJ/mol v případě  $\Delta H_{\text{hyd}}$ . Díky simultánní korelaci jsme dosáhli stabilizace parametrů (zmenšení jejich statistických chyb). Výsledné parametry příspěvkové metody mají zajištěnu termodynamickou konzistenci mezi daty o  $\Delta H_{\text{hyd}}[T_r]$  a údaji o  $\Delta G_{\text{hyd}}$  (jedná se o vztah integrální a derivované veličiny, jak plyne z rovnice 18).

- 6) Dále následovala regrese experimentálních dat o  $\Delta C_{p,\text{hyd}}[T_r]$ , která zahrnuje 384 údajů popsaných 49 vazebnými příspěvků popř. korekčními faktory. Průměrná chyba korelace byla 17,8 J/K/mol, což odráží opět zejména poměrně značné odchylky mezi experimentálními hodnotami z různých zdrojů – publikované hodnoty  $\Delta C_{p,\text{hyd}}[T_r]$  v průměru vykazují experimentální chybu srovnatelnou se zjištěnou chybou vazebně příspěvkového modelu.
- 7) V závěrečné části práce byly simultánní regresí zpracovány všechny tři veličiny najednou:  $\Delta G_{\text{hyd}}[0-200 \text{ °C}]$ ,  $\Delta H_{\text{hyd}}[0-50 \text{ °C}]$ ,  $\Delta C_{p,\text{hyd}}[T_r]$ . Bylo korelováno 384 údajů o hydratační tepelné kapacitě, 625 o hydratační entalpii a 3750 dat o Gibbsově hydratační energii. Průměrná chyba korelace byla 1,37 kJ/mol v případě  $\Delta G_{\text{hyd}}$ , 2,53 kJ/mol v případě  $\Delta H_{\text{hyd}}$  a 17,8 v případě  $\Delta C_{p,\text{hyd}}$ . Parametry termodynamicky konzistentní vazebně příspěvkové metody získané touto finální korelací jsou shrnuty v tabulkách č. 9 a 10. Pokud jsou pro nějakou látku k dispozici parametry vazebných příspěvků všech tří veličin, je možné vazebně příspěvkovým modelem odhadovat Gibbsovu hydratační energii příslušné látky do 200 °C. V případě že pro danou látku schází parametr či parametry pro některý vazebný příspěvek některé z derivačních veličin (vzhledem k nedostatku dat k jejich nastavení), jsou samozřejmě možné odhady pouze v limitovanějším teplotním rozsahu, popř. pouze při 25 °C.

## 5.1 Parametry vazebně-příspěvkové metody

Tyto parametry byly získány simultánní korelací všech tří hydratačních veličin ( $G_{\text{hyd}}$ ,  $H_{\text{hyd}}$  a  $C_{p,\text{hyd}}$ ) a jsou využitelné k výpočtu těchto veličin v širokém rozmezí teplot. Jsou-li pro danou látku dostupné všechny 3 parametry, je možné odhadovat velikost Gibbsovy hydratační energie do teploty 200°C. V případě, kdy jeden nebo více parametrů schází, se možnost výpočtu hydratačních veličin v širokém rozmezí snižuje, popř. až na referenční teplotu 25°C.

**Tab. 9 :** Seznam parametrů pro vazebné příspěvky

<b>vazebný příspěvek</b>	<b>hodnota příspěvku pro <math>\Delta_{\text{hyd}}G</math> [kJ/mol]</b>	<b>hodnota příspěvku pro <math>\Delta_{\text{hyd}}H</math> [kJ/mol]</b>	<b>hodnota příspěvku pro <math>\Delta_{\text{hyd}}C_p</math> [J/kg/K]</b>
C-H	0,227	-1,418	41,4
C-C	-0,023	-1,717	-17,2
C-Car	0,260	-4,353	-30,2
C-Cd	1,236	4,747	281,0
C-CO	-7,834	-13,591	-41,0
C-N	-6,108	-12,234	-41,0
C-O	-4,328	-8,738	-33,6
C-Ct			
C-S	-2,781		6,2
C-CL	-2,815	-10,624	-215,0
C-Br	-3,594	-17,615	76,5
C-F	1,874	-2,310	266,5
C-I	-3,791	-19,355	293,5
C-NO <sub>2</sub>	-13,793	-22,028	
C-CN	-15,997	-28,581	17,4
C-P			
C=S	2,158		
C-ONO <sub>2</sub>			
C=N	3,612		
CO-S	3,744		
CO=S			
CO-O	-0,789	-4,895	0,9
CO-N	-16,422	-6,073	0,4
CO-CO			0,1
CO-H	-8,377	-13,723	5,1
Cd-H	0,814	4,636	400,8
Cd-Cd	4,721	-8,539	813,3



Cd-CO	-16,055		
Cd-CL	0,292		
Cd-CN	-12,739		325,8
Cd-O	3,185		
Cd-F	2,868	1,950	403,7
Cd=Cd	-3,418	-27,252	-1318,6
Cd-Ct			
Cd-NO <sub>2</sub>			
Cd-N	7,165		
Cd-S	12,360		
Cd-Br	2,056		
Cd-I			
Ct-H			
Ct#Ct			
Ct-Ct			
Ct-O			
Ct-CO			
Ct-CN			
Ct-N <sub>2</sub>			
Ct-N			
Car-H	0,680	-4,924	41,1
Car-Car	-1,392	-0,003	3,6
Car-CL	0,221	-3,103	
Car-Br	-1,669	-19,192	
Car-NO <sub>2</sub>	-11,834	-18,818	65,5
Car-OH	0,153	1,020	-14,8
Car-O	-0,835	2,289	-11,3
Car-CO	-3,417	-6,539	34,5
Car-Nar	-7,557	-11,473	-2,4
Car-S	8,081		
Car-Sar			
Car-Oar			

Car-N	-3,430	3,422	-34,0
Car-I			
Car-F	1,476		
Car-Ct			
Car-Cd	-0,475		
Car-CN	-3,153	-21,826	91,2
O-H	-19,716	-27,688	4,1
S-H	-8,834		
N-H	-7,091	-13,107	6,9
N-N		-9,734	
N-O	-12,960		
N=N			
O-O			
O-P	-1,350		
O=P	-10,0675		
S-P			
O-N			
N-S			
N-CN			
S-CL			
O-ONO <sub>2</sub>			
O-S	2,964		
O=S (S <sup>+6</sup> )			
O=S (S <sup>+4</sup> )			-159,4
Nar-Nar			34,1
S=P			
S-S			

**Tab. 10:** Seznam parametrů pro korekční faktory

<b>korekční faktor</b>	<b>hodnota pro <math>\Delta_{\text{hyd}}G</math> [kJ/mol]</b>	<b>hodnota pro <math>\Delta_{\text{hyd}}H</math> [kJ/mol]</b>	<b>hodnota pro <math>\Delta_{\text{hyd}}C_p</math> [J/kg/K]</b>
Linear or branched alkane	6,869	-4,404	11,4
-C(=O)-C-OH group			
Additional aliphatic alcohol -OH(s)	15,991	9,952	22,9
Non-cyclic alkyl or olefinic alcohol	2,769	-4,172	41,8
Two or more N-CO bonds	60,911	-2,507	-5,4
-N-CO-N- (urea)		-2,870	-15,5
-C(=O)-C-O- group	0,889		
Cyclic mono-ether	-6,991	-10,138	9,7
Additional aromatic nitrogen(s)	9,795		-37,8
A chloroalkane with only one chlorine	-0,187	-6,090	210,4
Adjacent aliphatic ether function(s)	0,793	7,549	1,5
O=S (sulfoxide-type)			-164,0
O=S (sulfone-type)			
A fluoroalkane with only one fluorine			
-N-C-N- group			
-C(=O)-C-N group	-13,161		4,3
Epoxide	-3,270		
Car-Car Ring-to-Ring (biphenyl-type)	0,385		-24,7
-N-CO-N-CO-	-37,222		

Mono-olefin	4,702	-4,460	-93,6
Cyclic alkane	2,452	-5,039	
Totally fluorinated fluoroalkane	5,504	-3,518	-686,2
ortho -C(=O) to -OH			
ortho -NO <sub>2</sub> to -OH	18,442		
Car(CL)(Nar)(Car) group	9,749	-1,402	
ortho -NO <sub>2</sub> to N<			
Totally chlorinated chloroalkane	12,977		
1,3-Dinitro-2-Amino aromatic			
-S-C-N- group	2,251		
Di-N-substituted N (to aromatic)	30,134		
-N-C-O- group	-4,205		
Car(Nar)(Nar)(-N<) group	18,541		
S ortho-position to Nar	-4,31895		
-O- carbon ortho-position to Nar	0,620		
-SO <sub>2</sub> -N- group			
-N-CO-S- Thiocarbamate	3,083		
-N-CO-N-O- (urea)	-43,022		
-O-C-C#N group			
Totally halogenated halofluoroalkane	8,774		
Cyclic mono-olefin	-0,750		
-O-SO-O- group			

## Vztahy pro výpočet hodnoty hydratační veličiny pomocí vazebně příspěvkové metody

Hodnota počítané veličiny je získána součtem parametrů jednotlivých vazebných příspěvků. Dále se do vztahu začleňuje koeficient vyplývající ze zvoleného standardního stavu a z vlastností čistého rozpouštědla (tzv. standardní člen) při referenční teplotě. Výsledná hodnota je velikost vybrané veličiny při referenční teplotě.

$$\Delta_{hyd} Y[T_r] = Y_{SS} + \sum_{i=1}^n Y_i \quad (36)$$

$\Delta_{hyd} Y^{[T_r]}$  hydratační veličina při teplotě  $T_r$

$Y_{SS}$  koeficient vyplývající ze stavové rovnice

$\sum_{i=1}^n Y_i$  suma hodnot vazebných příspěvků a korekčních faktorů pro danou veličinu

### Gibbsova hydratační energie

$$\Delta_{hyd} G[T_r] = 7,96 + \sum_{i=1}^n G_i \quad (37)$$

$\Delta_{hyd} G[T_r]$  Gibbsova hydratační energie (kJ/mol) při teplotě  $T_r$

$\sum_{i=1}^n G_i$  suma hodnot vazebných příspěvků a korekčních faktorů pro Gibbsovu hydratační energii

### Hydratační entalpie

$$\Delta_{hyd} H[T_r] = -2,29 + \sum_{i=1}^n H_i \quad (38)$$

$\Delta_{hyd} H[T_r]$  hydratační entalpie (kJ/mol) při teplotě  $T_r$

$\sum_{i=1}^n H_i$  suma hodnot vazebných příspěvků a korekčních faktorů pro hydratační entalpii

### Hydratační tepelná kapacita

$$\Delta_{hyd} C_p[T_r] = 0 + \sum_{i=1}^n C_{p,i} \quad (39)$$

$\Delta_{hyd} C_p[T_r]$  hydratační tepelná kapacita (J/K/mol) při teplotě  $T_r$

$\sum_{i=1}^n C_{p,i}$  suma hodnot vazebných příspěvků a korekčních faktorů pro hydratační tepelnou kapacitu

## 6 ZÁVĚR

V diplomové práci byl proveden přepis databáze vazebných příspěvků a korekčních faktorů pro cca 1600 látek, existující databáze hydratačních veličin byly doplněny cca 2469 údaji získanými z literatury, byla testována původní metoda Meylana a Howarda na datech o  $\Delta G_{\text{hyd}}[T_r]$ , vazebně příspěvkovým modelem byla provedena korelace  $\Delta H_{\text{hyd}}[T_r]$  i  $\Delta C_{p_{\text{hyd}}}[T_r]$  a následně byly provedeny simultánní korelace: pro  $\Delta G_{\text{hyd}}$  za různých teplot a  $\Delta H_{\text{hyd}}$  při teplotě 25°C současně, pro  $\Delta G_{\text{hyd}}$  a  $\Delta H_{\text{hyd}}$  za různých teplot a pro  $\Delta C_{p_{\text{hyd}}}$  při teplotě 25°C současně. Takto vyvinutý vazebně příspěvkový model poskytuje odhad Henryho konstanty do cca 200°C. Jeho spolehlivost je na jedné straně zajištěna rozsáhlým souborem experimentálních dat použitých k jeho vývoji a podmínkou strukturní aditivity, na druhé straně pak zajištěním termodynamické konzistence mezi Gibbsovou hydratační energií (Henryho konstantou) a derivačními termodynamickými veličinami. Před uvedením metody do praxe by bylo vhodné provést detailnější rozbor kvality vstupních dat (v práci byly jako váhy v simultánní korelaci používány odhady experimentálních nejistot které příliš nerozlišují mezi daty z různých zdrojů), kvality predikcí pro různé typy látek (očekávané chyby odhadů pro skupiny látek podle komplexity jejich struktury) a související statistické spolehlivosti regresních parametrů ve vazebně příspěvkovém modelu. Tato analýza je ovšem nad rámec předkládané práce.

## 7 POUŽITÁ LITERATURA

1. **AFZAL, W., VALTZ, A., COQUELET, C., RICHON, D.:** Volumetric properties of (piperidine + water) binary system: Measurements and modeling. *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 2008, s. 47-53.
2. **ALAEI, M., WHITTAL, R., STRACHAN, W.:** The effect of water temperature and composition on Henry's law constant for various pah's. *Chemosphere*, **32**, 1996, s. 1153-1164.
3. **BLODGETT, M., ZIEMER, S., BROWN, B., NIEDERHAUSER, T., WOOLLEY, E.:** Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous adonitol, dulcitol, meso-erythritol, myo-inositol, D-sorbitol, and xylitol at temperatures from (278.15 K to 368.15 K) and at the pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007, s. 627-644.
4. **BRDIČKA, R., KALOUSEK, M., SCHÜTZ, A.:** Úvod do fyzikální chemie. 2. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1972. 493 s. ISBN 04-628-72.
5. **BRENNAN, R., NIRMALAKHANDAN, N., SPEECE, R.:** Comparison of Predicative Methods for Henry's Law Coefficients of Organic Chemicals. *Wat. Res.*, **32**, 1998, s. 1901 – 1911.
6. **BRUNNER, S., HORNUNG, E., SANTL, H., WOLFF, E., PIRINGE, O.:** Henry's Law Constants for Polychlorinated Biphenyls: Experimental Determination and Structure-Property Relationships. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 1990, s. 1751-1754.
7. **BULEMELA, E., TREMAINE, P.:** Standard Partial Molar Volumes of Aqueous 2- and 3-Hydroxypropionic Acid from 100 to 325 °C: Functional Group Additivity in Isomers with Closely Spaced Polar Groups. *J. Solution Chem.*, **36**, 2007, s. 1525-1546.
8. **CABANI, S., GIANNI P., MOLLIKA, V., LEPORI, L.:** Group contributions to the thermodynamic properties of non-ionic organic solutes in dilute aqueous solution. *J. Sol. Chem.*, **10**, 1981, s. 563 – 595.
9. **CIBULKA, I., HNĚDKOVSKÝ, L., MAREK, T.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XVIII.: Selected polyethers(aq) and 3,6-dioxa-1-heptanol(aq) at T=(298 to 573)K and at pressure up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007a, s. 1292-1299.

10. **CIBULKA, I., HNĚDKOVSKÝ, L., MAREK, T.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XVII: 3-Pentanone(aq) and 2,4-pentanedione(aq) at T = (298 to 573) K and at pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007b, s. 1286-1291.
11. **CIBULKA, I., HNĚDKOVSKÝ, L.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XIX. Cyclicalcohols(aq) at temperatures T = 298 K to 573 K and at pressures up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **41**, 2009, s. 489-498
12. **FRENKEL, K., KABO, G., MARSH, K., ROGANOV, G., WILHOIT, R.:** Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State. I. *J. Chemical Kinetics*, **28**, 1994, s. 553 - 554
13. **GARDAS, R., DAGADE, D., TERDALE, S., COUTNHO, J., PATIL, K.:** Acoustic and volumetric properties of aqueous solutions of imidazolium based ionic liquids at 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 2008, s. 695-701.
14. **GATTA, G., USACHEVA, T., BADEA, E., PALECZ, B., ICHIM, D.:** Thermodynamics of solvation of some small peptides in water at T = 298.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006, s. 1054-1061.
15. **HAWRYLAK, B., PALEPU, R., TREMAINE, P.:** Thermodynamics of aqueous methyldiethanolamine (MDEA) and methyldiethanolammonium chloride (MDEAH+Cl-) over a wide range of temperature and pressure : Apparent molar volumes, heat capacities, and isothermal compressibilities. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006, s. 988-1007.
16. **HERON, G., CHRISTENSEN, T., ENFIELD, C.:** Henry's Law Constant for Trichloroethylene between 10 and 95°C. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1998, s. 1433-1437.
17. **HINE, J., MOOKERJEE, P. K.:** The intrinsic hydrophylic character of organic compounds. Correlation in terms of structural contributions. *J. Org. Chem.*, **40**, 1975, s. 292 - 298.
18. **HNĚDKOVSKÝ, L., CIBULKA, I.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XVI.: Selected aliphatic hydroxyderivatives(aq) at T=( 298 to 573) K and at pressure up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007, s. 833-840.
19. **HYNČICA, P., HNĚDKOVSKÝ, L., CIBULKA, I.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XV.: Butanediols(aq) at temperature from (298 K to 573 K) and at pressure up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006a, s. 1085-1091.
20. **HYNČICA, P., HNĚDKOVSKÝ, L., CIBULKA, I.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XIV.: Polyhydric alcohols derived from ethane and propane at temperatures T= 298 K to T = 573 K and at pressure up to 30 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006b, s. 801-809.



21. **HYNČICA, P., HNĚDKOVSKÝ, L., CIBULKA, I.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. XIII. Butanols (aq) at temperatures  $T = 298 \text{ K}$  to  $573 \text{ K}$  and at pressures up to  $30 \text{ MPa}$ . *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006c, s. 418-426.
22. **HYNČICA, P., HNĚDKOVSKÝ, L., CIBULKA, I.:** Partial molar volumes of organic solutes in water. X. Benzene and toluene at temperatures from  $(298 \text{ to } 573) \text{ K}$  and at pressures up to  $30 \text{ MPa}$ . *J. Chem. Thermodynamics*, **35**, 2003, s. 1905-1915.
23. **CHAI, X., FALABELLA, J., TEJA, A.:** A relative headspace method for Henry's constants of volatile organic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, **231**, 2005, s. 239-245.
24. **IVANOV, E., ABROSIMOV, V., IVANOVA, N., LEBEDEVA, E.:** Temperature effect on the volume properties of a bisurea aqueous solutions. *Russian Chemical Bulletin*, **10**, 2007, s. 1996-1999.
25. **JAKUBŮ, P.:** příspěvek do SVUČ, Liberec, 2006.
26. **KOROLEV, V.:** Volume properties and structure of aqueous solutions of urea at  $263\text{-}348\text{K}$ . *J. Structural Chemistry*, **4**, 2008, s. 660-667.
27. **LISI, R., PERRON, G., DESNOYERS, J.:** Volumetric and thermochemical properties of ionic surfactants: sodium decanoate and octylamine hydrobromide in water. *Can. J. Chem.*, **58**, 1980, s. 959.
28. **LIU, J., HAKIN, A., HEDWIG, G.:** Partial molar volumes and heat capacities of the N-acetyl amide derivatives of the amino acids asparagine, glutamine, tyrosine, and lysine monohydrochloride in aqueous solution at temperatures from  $T=288.15 \text{ K}$  to  $T=328.15 \text{ K}$ . *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006, s. 1640-1650.
29. **LODGE, K., DANSON, D.:** The measurement of fugacity and the Henry's law constant for volatile organic compounds containing chromophores. *Fluid Phase Equilibria*, **253**, 2007, s. 74-79.
30. **MCRAE, B., PATTERSON, B., ORIGLIA-LUSTER, M., SORENSON, E., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of proton dissociations from aqueous 1-propanoic and 1-butanoic acids at temperatures  $278.15 \leq (T/\text{K}) \leq 393.15$  and pressure  $0.35 \text{ MPa}$ : apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous solutions of the acids and their sodium salts. *J. Chem. Thermodynamics*, **35**, 2003, s. 301-329.
31. **MEYLAN, W., HOWARD, P.:** Bond contribution method for estimating Henry's law constants, Syracuse Research corporation, New York, 1998.
32. **MINAMIONOKI, T., OGAWA, H., NOMURA, H., MURAKAMI, S.:** Thermodynamic properties of binary mixtures of 2,2,2-trifluoroethanol with water or alkanols at  $T = 298.15 \text{ K}$ . *Thermochimica Acta*, **459**, 2007, s. 80-86.

33. **OSTINGUY, C., AHLUWALIA, J., PERRO, G., DESNOYERS, J.:** Heat capacities, volumes, and expansibilities of sodium phenyl carboxylates in water. *Can. J. Chem.*, **55**, 1977, s. 3368.
34. **PUZYN, T., ROSTKOWSKI, P., SWIECZKOWSKI, A., JEDRUSIAK, A., FALANDYSZ, J.:** Prediction of environmental partition coefficients and the Henry's law constants for 135 congeners of chlorodibenzothiophene. *Chemosphere*, **62**, 2006, s. 1817-1828.
35. **RAMASAMI, P., KAKKAR, R.:** Partial molar volumes and adiabatic compressibilities at infinite dilution of aminocarboxylic acids and glycyglycine in water and aqueous solutions of sodium sulphate at (288.15, 298.15 and 308.15)K. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006, s. 1385-1395.
36. **REZA, J., TREJO, A.:** Temperature dependence of the infinite dilution activity coefficient and Henry's law constant of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere*, **56**, 2004, s. 537-547.
37. **ROMERO, C., PAEZ, M., ARTEAGA, J., ROMERO, M., NEGRETE, F.:** Effect of temperature on the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1,2-hexanediol, 1,5-hexanediol, 1,6-hexanediol, and 2,5-hexanediol. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007, s. 1101-1109.
38. **RŮŽIČKA, V., a kol.:** Odhadové metody pro fyzikálně-chemické vlastnosti tekutin (aplikace v technologii a chemii životního prostředí). Praha: VŠCHT 1996.
39. **SARRAUTE, S., MOKBEL, I., GOMES, M., MAJER, V., DELEPINE, H., JOSE, J.:** Vapour pressures, aqueous solubility, Henry's law constants and air/water partition coefficients of 1,8-dichlorooctane and 1,8-dibromooctane. *Chemosphere*, **64**, 2006, s. 1829-1836.
40. **SEDLÁČKOVÁ, J.:** diplomová práce, Liberec, 2005.
41. **SINHA, B., SARKAR, B., ROY, M.:** Apparent molar volumes and viscosity B-coefficients of nicotinamide in aqueous tetrabutylammonium bromide solutions at T = (298.15, 308.15, and 318.15) K. *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 2008, s. 394-400.
42. **SORENSEN, E., PRICE, J., MCRAE, B., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of the proton dissociations from aqueous L-proline: apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of the protonated cationic, zwitterionic, and deprotonated anionic forms at temperatures from 278.15 K to 393.15 K and at the pressure 0.35 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, **35**, 2003, s. 529-553.

43. **STAUDINGER, J., ROBERTS, P.:** A critical compilation of Henry's law constant temperature dependence relations for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere*, **44**, 2001, s. 561-576.
44. **STREKOWSKI, R., GEORGIE, C.:** Measurement of Henry's Law Constants for Acetone, 2-Butanone, 2,3-Butanedione, and Isobutyraldehyde Using a Horizontal Flow Reactor. *J. Chem. Eng.*, **50**, 2005, s. 804-810.
45. **STRĚTESKÁ, L., HNĚDKOVSKÝ, L., CIBULKA, I.:** Partial Molar Volumes of Phenylacetic Acid and Several Polysubstituted Benzenes at Infinite Dilution in Water at Temperatures  $T = 298$  to  $373\text{K}$  and at Pressures up to  $30\text{MPa}$ . *J. Solution Chem*, **35**, 2006, s. 1029-1036.
46. **SWENSON, D., BLODGETT, M., ZIEMER, S., WOOLLEY, E.:** Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1,4-dioxane, and 1,2-dimethoxyethane at temperatures from  $278.15\text{ K}$  to  $393.15\text{ K}$  and at the pressure  $0.35\text{ MPa}$ . *J. Chem. Thermodynamics*, **40**, 2008, s. 248-259.
47. **SWENSON, D., ZIEMER, S., BLODGETT, M., JONES, J., WOOLLEY, E.:** Apparent molar volumes and apparent molar heat capacities of aqueous N-acetyl-D-glucosamine at temperatures from  $278.15\text{ K}$  to  $368.15\text{ K}$  and of aqueous N-methylacetamide at temperatures from  $278.15\text{ K}$  to  $393.15\text{ K}$  at the pressure  $0.35\text{ MPa}$ . *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006, s. 1523-1531.
48. **ŠEDLBAUER, J., JAKUBŮ, P.:** Application of Group Additivity Approach to Polar and Polyfunctional Aqueous Solutes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2008, s. 5048-5062.
49. **YEOW, Y., LEONG, Y.:** Partial molar volumes of (acetonitrile + water) mixtures over the temperature range ( $273.15$  to  $318.15$ )  $\text{K}$ . *J. Chem. Thermodynamics*, **34**, 2007, s. 1675-1680.
50. **ZHANG, K., HAWRYLAK, B., PALEPU, R., TREMAINE, P.:** Thermodynamics of aqueous amines: excess molar heat capacities, volumes, and expansibilities of {water + methyl-diethanolamine (MDEA)} and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)}. *J. Chem. Thermodynamics*, **34**, 2002, s. 679-710.
51. **ZIEMER, S., NIEDERHAUSER, T., PRICE, J., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of proton dissociations from aqueous alanine at temperatures from ( $278.15$  to  $393.15$ )  $\text{K}$ , molalities from ( $0.0075$  to  $1.0$ )  $\text{mol.kg}^{-1}$ , and at the pressure  $0.35\text{ MPa}$ : Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of alanine, alaninium chloride, and sodium alaninate. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006a, s. 939-951.

52. **ZIEMER, S., NIEDERHAUSER, T., MERKLEY, E., PRICE, J., SORENSON, E., MCRAE, B., PATTERSON, B., ORIGLIA-LUSTER, M., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of proton dissociations from aqueous glycine at temperatures from 278.15 to 393.15 K, molalities from 0 to 1.0 mol.kg<sup>-1</sup>, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of glycine, glycinium chloride, and sodium glycinate. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006b, s. 467-483.
53. **ZIEMER, S., NIEDERHAUSER, T., MERKLEY, E., PRICE, J., SORENSON, E., MCRAE, B., PATTERSON, B., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of proton dissociations from aqueous serine at temperatures from (278.15 to 393.15) K, molalities from (0.01 to 1.0) mol.kg<sup>-1</sup>, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of serine, serinium chloride, and sodium serinate. *J. Chem. Thermodynamics*, **38**, 2006c, s. 634-648.
54. **ZIEMER, S., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of proton dissociations of aqueous threonine and isoleucine at temperatures from (278.15 to 393.15) K, molalities from (0.01 to 1.0) mol.kg<sup>-1</sup>, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of zwitterionic, protonated cationic, and deprotonated anionic forms. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007a, s. 67-87.
55. **ZIEMER, S., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of proton dissociations from aqueous L-methionine at temperatures from (278.15 to 393.15) K, molalities from (0.0125 to 1.0) mol.kg<sup>-1</sup>, and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of L-methionine, methioninium chloride, and sodium methioninate. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007b, s. 493-506.
56. **ZIEMER, S., WOOLLEY, E.:** Thermodynamics of the first and second proton dissociations from aqueous L-aspartic acid and L-glutamic acid at temperatures from (278.15 to 393.15) K and at the pressure 0.35 MPa: Apparent molar heat capacities and apparent molar volumes of zwitterionic, protonated cationic, and deprotonated anionic forms at molalities from (0.002 to 1.0) mol.kg<sup>-1</sup>. *J. Chem. Thermodynamics*, **39**, 2007c, s. 645-666.
57. **ÖZBEK, P., DIETRICH, A.:** Determination of Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Odorous Contaminants and Their application to Human Perception. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2005, s. 3957-3963.