

ODHADOVÉ METODY PRO VÝPARNOU ENTALPII

ZDEŇKA KOLSKÁ

*Katedra chemie, Pedagogická fakulta, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, České mládeže 8, 400 96 Ústí nad Labem
kolska@pf.ujep.cz*

Došlo 6.3.03, přepracováno 10.3.04, přijato 1.4.04.

Klíčová slova: výparná entalpie, odhadové metody, příspěvkové metody

Obsah

1. Úvod
2. Odhadové metody pro určení výparných entalpií
 - 2.1. Metody založené na teorému korespondujících stavů
 - 2.2. Teoretické metody
 - 2.3. Empirické korelace
 - 2.4. Příspěvkové metody
 - 2.4.1. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie při jedné teplotě
 - 2.4.2. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie v závislosti na teplotě
3. Závěr

1. Úvod

Výparná entalpie ΔH_V patří k významným termodynamickým veličinám. Její využití je mnohostranné: v chemicko-inženýrských výpočtech se používá při entalpických bilancích technologických procesů, v termochemii při přepočtu standardních slučovací entalpií mezi kapalinou a ideálním plynem a je možné ji použít pro výpočet a extrapolaci tlaku nasycených par. Důležité je i její využití při výpočtech hydratačních, resp. solvatačních veličin, které hrají důležitou roli ve fyzikální chemii roztoků. V některých odhadových metodách (např. při odhadech tepelných kapacit nebo výparných entropií) slouží jako vstupní veličina.

Nejpřesnější stanovení výparné entalpie představují experimentální měření, zejména kalorimetrická. Ta jsou však časově a technicky náročná a vyžadují dostatečné množství měřené látky o vysoké čistotě. Experimentální údaje proto existují pouze pro omezený počet látek.

Potřeba dat výparné entalpie pro řadu důležitých látek vyvolala nutnost jejich výpočtu nebo odhadu. Výpočetní metody jsou významným pomocníkem všude tam, kde jsou k dispozici požadované vstupní fyzikálně chemické

údaje o látce, jejíž výparnou entalpii je třeba zjistit. Porovnání experimentálních a takto získaných údajů ukazuje, že přesnost některých výpočetních postupů je srovnatelná s přesností experimentu. To se týká zejména určení výparné entalpie z teplotní závislosti tlaku nasycených par a stavového chování kapalné a parní fáze v blízkosti normální teploty varu.

Pro látky, pro něž nejsou známy ani údaje o základních fyzikálně chemických veličinách, se nabízí možnost využít odhadových metod.

Tento článek přináší přehled prací věnovaných odhadům výparných entalpií za posledních zhruba 10 let, podobně, jako se např. v tomto časopise autoři Zábranský a spol.¹ věnovali metodám pro odhad tepelných kapacit čistých kapalin.

2. Odhadové metody pro určení výparných entalpií

K odhadu výparných entalpií látek slouží řada postupů, jejichž přehled lze nalézt v literatuře^{2–5}.

Jedna skupina metod je založena na řešení Clapeyronovy rovnice (tyto práce nejsou v článku uváděny a lze se o nich dočíst např. ve výše zmíněných publikacích^{2–4}). Tyto metody mohou být kombinovány i s výpočty ze stavových rovnic (teoretický popis uvádí např. Zabaloy a Vera⁶, konkrétní použití při určení výparné entalpie organických látek můžeme nalézt např. v člancích Basařové a spol.^{7,8}, Souahiho a spol.⁹ a Matyushova a Schmidta¹⁰). Dále se aplikují postupy vycházející z teorému korespondujících stavů, metody teoretické, založené na principech statistické termodynamiky či kvantové chemie a metody empirické (různé empirické korelace či příspěvkové metody). Zřídka se objevují vztahy založené na pravidlu o konstantní entropii. V poslední době řada autorů kombinuje několik výše uvedených přístupů dohromady. V této práci je pozornost věnována empirickým a především příspěvkovým metodám, které jsou vhodné k predikci výparné entalpie zejména organických látek.

2.1. Metody založené na teorému korespondujících stavů

Pro odhad fyzikálně chemických vlastností slabě polárních a mírně geometricky nesymetrických molekul se nejčastěji používá tříparametrový teorém korespondujících stavů (TKS). Pro látky se složitější molekulární strukturou se rozšiřuje na čtyř-, resp. pětiparametrový. Prací založených výhradně na tomto teorému není mnoho. Řada autorů jej kombinuje s jinými odhadovými metodami, jako např. Li a spol.^{11,12}, jejichž práce je uvedena v oddíle 2.4.2. nebo

An a spol.¹³, kteří spojují TKS s principy statistické termodynamiky (viz část 2.2.).

Postup odhadu pomocí teorému je popsán např. v knihách^{2,3} nebo v článku Korstena¹⁴, který se věnuje řešení Clapeyronovy rovnice a vytvoření nového generalizovaného vztahu pro určení výparné entalpie. Vztahy však nebyly ověřovány na žádné látce a tudíž není známo, jakou mají predikční přesnost. Souahi a spol.⁹ použili modifikovanou Redlichovu-Kwongovu stavovou rovnici a TKS s atraktivním členem závislým na teplotě. Nová generalizovaná rovnice umožňuje odhad dp/dT (derivace tlaku nasycených par podle teploty) pro širokou škálu sloučenin a určení výparné entalpie a výparné entalpie. Ta byla odhadnuta pro rozsah redukovaných teplot $T_r = 0,5–0,99$ pro 41 uhlovodíků s odchylkou 2,6 % a výparná entalpie pro $T_r = 0,29–0,99$ pro cca 13 uhlovodíků s odchylkou 2,0 %.

Výhodou postupů založených na TKS je možnost určení výparné entalpie pro řadu skupin látek v širokém teplotním rozsahu. Jsou však velmi náročné na množství a zejména přesnost vstupních údajů (je třeba znát kritické veličiny a některé další parametry). Pak chyba predikce může být do 1 % (cit.¹²), resp. 2 % (cit.¹³).

2.2. Teoretické metody

Jde zejména o metody založené na principech statistické termodynamiky^{10,13,15–19} či kvantové chemie^{20–22}. Jejich rychlý rozvoj souvisí především s růstem výkonu počítačů. Proto je zde uvedený výčet prací poměrně rozsáhlý. Někteří autoři se zabývají odhady vlastností při jedné teplotě (298,15 K^{18,21,22} nebo $T_b^{10,13}$), jiní v určitém teplotním rozsahu^{13,15–17,19}. Vzhledem k tomu, že tyto metody poskytují většinou model jen pro jednoduché molekuly, nejsou zatím vhodné pro odhad vlastností širokého spektra látek a často se věnují pouze jedné^{15,16} nebo omezenému počtu sloučenin^{17–19}. Většina^{10,15–17,19–22} jich také není vyvinuta speciálně pro odhad výparné entalpie. Ta je pouze jednou z veličin, na které je model aplikován. Např. Visco a Kofke¹⁵ počítali hustotu, tlak nasycených par a ΔH_v metodou Monte Carlo pouze pro fluorovodík v rozsahu teplot do 400 K. Odhad se ukázal jako velmi nepřesný, průběh křivky $\Delta H_v = f(T)$ neodpovídal závislosti vycházející z Clausiovy-Clapeyronovy rovnice. Lísal a Aim¹⁶ použili statisticko-termodynamický model kombinující řešení Clapeyronovy rovnice s *ab initio* výpočty pro odhad druhého viriálního koeficientu a s výpočty pro rovnováhu kapalina-pára v rozsahu teplot 200–400 K a tlaků 0–6,2 MPa. Z takto odhadnutých vstupních dat provedli predikci výparné entalpie ΔH_v jen pro molekulu chloru s odchylkou < 2 % od trojného bodu 172 K do teploty 300 K.

Někteří autoři prezentují jen teoretické modely, bez uvedení podrobnějších výsledků. Např. Matyushov a Schmid¹⁰ použili statisticko-termodynamický model v kombinaci s řešením stavové rovnice pro určení vlastností kapalin při jejich normální teplotě varu T_b , chybu predikce ΔH_v však neuvádí. Spyriouni a spol.¹⁷ navrhli

vztahy pro výpočet tlaku nasycených par, normální teploty varu T_b , druhého viriálního koeficientu B a ΔH_v pro široký rozsah teplot až do blízkosti T_c pro α -olefiny od 1-buteny po 1-okten. Takto odhadnuté hodnoty byly porovnány s daty převzatými z databáze DIPPR²³ a autoři dokládají uspokojivou shodu. Kokacheva a spol.¹⁸ provedli odhad ΔH_v v závislosti na teplotě pro 15 nasycených, nenasycených a aromatických uhlovodíků pomocí řešení integrálních rovnic s chybou 2–3 % (pro většinu látek však jen při 298,15 K). Chybí zde ale určení, k jakým hodnotám byly odhadnuté veličiny porovnány.

Výjimkou je práce autorů De Pablo a spol.¹⁹, kteří určovali hustotu a výparnou entalpii několika alkanů metodou Monte Carlo. Model byl odzkoušen pro několik uhlovodíků $C_1–C_6$ a binárních směsí obsahujících methan při různých teplotách a porovnán se vstupními daty²⁴ s nepřesností $\Delta H_v \pm 0,1–0,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Jen zřídka se tyto postupy aplikují na větší skupiny látek. An a spol.¹³ provedli statisticko-termodynamický výpočet výparné entalpie kombinovaný s TKS pro 245 látek při různých teplotách a pro 157 látek při T_b s průměrnou chybou 1,8 % a 1,3 % v porovnání s experimentálními daty^{24–26}. Největší odchylky vykazovaly alkoholy a organické kyseliny.

Z metod založených na kvantově-mechanických principech lze zmínit práci autorů Rice a spol.²⁰ k určení hodnot $\Delta H_{\text{sluč}}$, ΔH_v a ΔH_{subl} pro 27 látek obsahujících atomy C, H, O, N. Výparná entalpie byla odhadnuta s průměrnou odchylkou 1,7 kJ.mol^{-1} , maximální odchylka činila 6,1 kJ.mol^{-1} . Širší užití a význam mají práce Constantinou a spol.^{21,22}, kteří provedli odhad vlastností ($\Delta H_{\text{sluč}}^0$, ΔS^0 , ΔH_v^0 při 298,15 K, T_b , T_c , p_c , V_c) látek pomocí tzv. ABC postupu²⁷. Látka je zde považována za hybrid konjugátů, což jsou alternativní formální uspořádání valenčních elektronů. Metoda je navržena pro acyklické (nasycené i nenasycené) uhlovodíky²¹ a acyklické sloučeniny obsahující v molekule atomy S, N a O (cit.²²). Průměrná odchylka pro ΔH_v^0 je 0,39 kJ.mol^{-1} (cit.²¹) a 2,84 kJ.mol^{-1} (cit.²²) v porovnání se vstupními daty^{24,26}. Největší chybu vykazují kyslíkaté látky. Užití tohoto postupu k rychlému odhadu je poněkud omezeno, neboť modelování konjugátů je ne snadné a neobejde se bez příslušného počítačově-programového vybavení.

Metody s chybou predikovaných hodnot ΔH_v do 1 % (cit.^{19,21}) či do 2 % (cit.^{13,16,22}) jsou zpracovány většinou jen pro omezený počet jednoduchých látek. Výhodou je určení veličin v teplotním intervalu^{13,15–17,19}. Pro odhad ΔH_v lze použít metodu de Pablo a spol.¹⁹ (pro nižší uhlovodíky), či postup autorů An a spol.¹³, kteří k výpočtu parametrů použili spolehlivá vstupní kalorimetrická data²⁵.

2.3. Empirické korelace

Přehled mnoha empirických korelací nalezneme např. v publikacích Polinga a spol.⁵ či Majera a spol.^{2,5}. Některé z těchto vztahů aplikoval např. Yaws a spol.²⁸, kteří užili pro určení ΔH_v Watsonovu rovnici²⁹. Kde chyběla experi-

mentální data, byla výparná entalpie určena Riedelovým vztahem. Celková chyba stanovení ΔH_V zde není publikována, je uvedena pouze pro ethan (0,6 %).

Do této skupiny lze zahrnout metody založené na informacích o chemické struktuře, tedy i metody příspěvkové, kterým je v tomto článku věnován samostatný oddíl 2.4. Někteří autoři se empirickými postupy snaží zjistit vliv větvení, polohy násobné vazby, či různých substituentů na hodnotu a změnu výparné entalpie v homologické řadě. Tuto problematiku studovali např. Benson³⁰ a Koutek a spol.³¹. Patří sem i práce užívající vztahy, které vyjadřují závislost výparné entalpie na charakteristických látkových parametrech X , v jednoduchém tvaru: $\Delta H_V = A \cdot X^C + B$, kde A , B a C (často $C = 1$ nebo $1/2$) jsou parametry rovnice a X je nejčastěji počet atomů uhlíku n_C v molekule, normální teplota varu T_b nebo molární hmotnost M . Např. Fisher³² těmito jednoduchými vztahy odhadoval normální teplotu varu T_b , hustotu d , molární objem V_m a výparnou entalpii ΔH_V při teplotách 298,15 K a T_b alkanů a alkyl-esterů mastných kyselin. Podobně Screttas³³ použil jednoduché rovnice pro korelaci výparné entalpie s n_C , se standardní slučovací entalpií a s hodnotou T_b , a to pro velké množství skupin organických látek. Phillips³⁴ odhadoval hodnoty ΔH_V při různých teplotách složitějšími rovnicemi v závislosti na třech veličinách: počtu skupin v molekule, příslušné teplotě a hodnotě M . Výparnou entalpii určil pro řadu esterů s rozsahem molární hmotnosti 74–939 g.mol⁻¹ v intervalu teplot 273–523 K s poměrně vysokou odchylkou kolem 5 %.

Dva různé vztahy použitelné pro velké množství látek navrhl Vetter³⁵. Parametry rovnic byly určeny z experimentálních údajů^{24,25,36}. Pro 30 nepolárních sloučenin byla ΔH_V odhadnuta s chybou 0,75 % (první vztah), resp. 0,74 % (druhý), pro 62 polárních látek 1,89 % (oba vztahy), pro 9 alkoholů 1,07 %, resp. 2,09 % a pro 7 esterů 1,21 %, resp. 1,25 %. Na tuto práci navazují Gopinathan a Saraf³⁷ při návrhu pětiparametrového vztahu pro určení ΔH_V při T_b pro čisté uhlovodíky a ropné frakce. Kromě hodnot M a T_b používají ještě jako vstupní parametr měrnou hustotu. Odhad byl proveden pro 49 uhlovodíků a porovnáním s experimentálními údaji^{24,25} byla zjištěna odchylka 1,16 %. Tříparametrový vztah zahrnující kritickou teplotu T_c publikoval Xiang³⁸ pro výpočet ΔH_V v rozsahu teplot $T_{\text{trb}} - T_c$. Parametry 30 čistých látek nastavil z kalorimetrických dat, zejména z publikace Majera a Svobody²⁵ a výparnou entalpii určil s průměrnou chybou do 1 % a maximální chybou 5,9 %.

Mezi empirické korelace patří i některé moderní postupy, jako např. metoda Homera a spol.³⁹ založená na umělé neuronové síti, pro odhad viskozity, hustoty, T_b , Pitzerova acentrického faktoru a výparné entalpie v rozsahu redukovaných teplot $T_r = 0,45$ – $0,7$. K vývoji modelu byla užita data 200 uhlovodíků (se standardní odchylkou 0,2 %) a pro testování predikčních schopností skupina 81 uhlovodíků (s odchylkou 0,8 %) vůči tabelovaným údajům²³. Marano a Holder⁴⁰ použili mřížkovou teorii spoje- nou s empirickou korelací výparné entalpie v závislosti

na počtu atomů uhlíků pro odhad několika fyzikálně chemických vlastností, včetně ΔH_V při teplotách 25 °C a T_b pro n -parafíny a n -olefiny s odchylkami 0,1 % a 0,2 % (pro 25 °C), a 0,7 % a 0,6 % (při T_b).

Ve výše zmíněných člancích^{32,33,35,37,38} jsou uvedeny jednoduché vztahy pro rychlý odhad ΔH_V . Většina rovnic nevyžaduje žádné další vstupní údaje^{32,33}, nebo jen hodnoty M (cit.^{32–35,37}), T_b (cit.^{32–35,37}), některé však i hodnoty T_c ³⁸ a případně další veličiny^{28,39}. Pokud jsou jejich parametry vypočteny z přesných vstupních dat^{24,25}, pak poskytují výsledky s nízkou chybou odhadu do 1 % (cit.^{35,37,38}), resp. do 2 % (cit.³⁵) a mohou být použity ke spolehlivé rychlé predikci výparných entalpií, buď jen pro omezené skupiny látek^{32,34,37,40} nebo pro jejich široké spektrum^{33,35}.

2.4. Příspěvkové metody

Příspěvkové metody patří také mezi empirické postupy. Vzhledem k velkému množství prací publikovaných na toto téma v posledních letech byly zařazeny do samostatného oddílu. Umožňují vypočítat vlastnosti látky většinou jen na základě znalosti její struktury, jako součet příspěvků strukturních jednotek, z nichž se látka skládá. Za strukturní jednotky mohou být uvažovány atomy, skupiny atomů či chemické vazby. V literatuře se nachází různé členění těchto metod. Někteří autoři² je dělí na vazebně příspěvkové a skupinově příspěvkové, jiní rozlišují metody 0. – 2. řádu⁴, podle toho, jak velkou část molekuly příspěvky popisují.

Řada příspěvkových metod umožňuje odhad výparných entalpií pouze při jedné teplotě 298,15 K (cit.^{41–49}), jiné navrhuji vhodný vztah pro její teplotní závislost^{50–60}. Ty pak většinou vyžadují znalost i dalších vstupních údajů, např. teploty T_c nebo T_b .

2.4.1. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie při jedné teplotě

Tyto metody jsou založeny na aditivitě příspěvků obsažených v molekule. U uhlovodíků se často jedná o aditivitu pouze methylenových skupin (někdy také atomů uhlíku v řetězci n_C). Chickos a spol. vyšli z dvouparametrové rovnice^{41,42} pro korelaci ΔH_V v závislosti na n_C při 25 °C a vyvinuli složitější vztah zahrnující aditivitu i jiných strukturních příspěvků^{43,44}. Navrhli⁴¹ dva vztahy pro závislost ΔH_V na n_C pro n -alkany s počtem atomů uhlíku 5–30 (mimo 29) a testovali je se standardní odchylkou 2,2 kJ.mol⁻¹, resp. 2,8 kJ.mol⁻¹ v porovnání s vlastními chromatografickými daty. V další práci⁴² výparnou entalpii korelovali nejen s n_C , ale i s počtem kvartérních atomů uhlíku n_Q s odchylkou 1,8 kJ.mol⁻¹ pro 16 uhlovodíků. Jiná studie⁴³ uvádí dva vztahy pro deriváty uhlovodíků s jednou nebo více funkčními skupinami, kde kromě hodnot n_C a n_Q jsou zahrnuty i další parametry zohledňující vliv vodíkové vazby, vzdáleného větvení v acyklických molekulách, substituce v poloze *ortho* v 5- a 6-členných kruzích, polaritu funkční skupiny a interakce

v cyklických derivátech. Vztahy byly testovány s chybami 3,4 % a 5,0 % vzhledem ke kalorimetrickým²⁵ i nepřímě určeným vstupním hodnotám⁶¹. Stejní autoři⁴⁴ použili skupinově aditivní postup pro odhad entropií a entalpií fázových přechodů. Pro výparnou entalpii navrhli různé vztahy pro uhlovodíky, pro jednoduché deriváty, pro sloučeniny obsahující atomy Si, Ge a Sn a pro polysubstituované uhlovodíky. Do nich zahrnuli, kromě příspěvků prvního řádu, i příspěvky vyjadřující vliv různých substituentů či větvení. Pro určení těchto příspěvků použili data 138 uhlovodíků, 433 monofunkčních derivátů a 175 polyfunkčních sloučenin. Výparnou entalpii lze touto metodou určit s odchylkou do 5 %. Odlišné od jiných příspěvkových metod je použití i neceločíselných násobků výskytu příspěvků v molekule. Práce však postrádá podrobnější vysvětlení, kdy se příspěvek podílí necelou částí a jak se tato část určuje.

Starší metody, jejichž přehled, popis i použití, uvádí např. publikace^{2–4}, používají jednoduché příspěvky převážně prvního řádu⁴. V novějších pracích je autoři používají spíše výjimečně^{45,46}. Chen⁴⁵ uvedl skupinově příspěvkovou metodu 1. řádu založenou na kvazi-chemické (mřížkové) teorii pro odhad ΔH_v při 25 °C. Navrhl 77 jednoduchých příspěvků pro 288 látek (uhlovodíků a 1-substituovaných derivátů) s průměrnou chybou odhadu 1,1 % (největší chyby vykazovaly ternární aminy – 4,0 %, sekundární aminy 3,3 % a primární aminy 2,2 %). Postup byl dále odzkoušen pro 39 multisubstituovaných látek s odchylkou 3,6 %. Solovev a spol.⁴⁶ navrhli aditivní přístup, který užívá dvou jednoduchých typů příspěvků: atom-vazba (I) a tzv. „augmented atoms“ (II), zahrnující atomy s jejich nejbližšími sousedy. Metoda byla testována pro stanovení normální teploty varu, teploty tání T_t , kritické teploty T_c , kritického tlaku p_c , povrchového tlaku, molárního objemu V_m , molární refrakce R_m a ΔH_v při 298,15 K 62 alkanů $C_2 - C_9$. Výparná entalpie byla odhadnuta s odchylkami: 0,4 % (I) a 0,6 % (II).

Většina novějších prací používá složitější příspěvky^{43,44,47–49}, do nichž promítá faktory ovlivňující hodnotu výparné entalpie. Stávají se tak značně komplikovanými a jsou jakýmsi předělem mezi klasickými strukturními metodami a kvantově-chemickými postupy. Patří sem např. Smithova⁴⁷ empirická metoda založená na skupinově aditivním schématu, v němž příspěvky zohledňují vliv dílčích nábojů na vazebných atomech, elektronegativity atomů, polarity vazeb. Po odhadu ΔH_v při teplotě 25 °C pro 36 alkanů, 21 alkoholů, 34 halogenderivátů, esterů, thiolů, thioetherů a aminů $C_4 - C_8$ byla experimentální data^{25,26} reprodukována s průměrnou odchylkou 0,3 kJ.mol⁻¹ a maximální 0,81 kJ.mol⁻¹ (pro methanol 2,2 kJ.mol⁻¹).

Některé metody^{44,46,48,49} jsou navrženy i pro odhad jiných termodynamických veličin. Čistě strukturní příspěvky, kterými „zvětšují“ okolí zvoleného centrálního atomu, ve svých pracích vytvářejí Constantinou a Gani⁴⁸ a Marro a Gani⁴⁹. Jedná se o postup použitelný pro širokou škálu látek s možností vystihnout i rozdíly mezi izomery. Nejprve metoda⁴⁸ využívá k odhadu vlastností tzv. dvouúrov-

ňové regrese a je již uvedena v knize Polinga a spol.³ Ve druhé práci⁴⁹ autoři odhadují veličiny T_b , T_c , p_c , $\Delta H_{\text{sluč}}^0$, ΔH_v^0 , $\Delta G_{\text{sluč}}^0$, T_t , $\Delta H_{\text{tání}}^0$ ve třech úrovních. V prvním kroku jsou jednoduché a monofunkční sloučeniny rozloženy na primární příspěvky, tzv. příspěvky prvního řádu (first-order groups). Vzhledem k definici metod 0. – 2. řádu⁴ se však jedná o příspěvky 1. i 2. řádu, proto je nazýváme „příspěvky 1. úrovně odhadu“. Ty zachycují pouze částečně vliv nejbližšího okolí a neumožňují rozlišit rozdíly mezi izomery. V druhé úrovni jsou polyfunkční, polární nebo nepolární sloučeniny střední velikosti ($C_3 - C_6$), aromatické látky a cykloalkany s jedním kruhem a více substituenty popsány příspěvky 2. úrovně (second-order groups) zahrnujícími širší okolí centrálního atomu. Umožňují lepší popis vlivu sousedních atomů a skupin a rozdílů mezi izomery. Ve třetí úrovni jsou pak popsány komplexní vysokomolekulární a polyfunkční sloučeniny ($C_7 - C_{60}$) pomocí příspěvků (third-order groups), které zahrnují ještě širší okolí. Látka je pak složena ze tří typů příspěvků: první, druhé a třetí úrovně. Autoři vytvořili 182 příspěvků 1. úrovně (pro odhad ΔH_v^0 jich bylo určeno 100), 122 příspěvků 2. úrovně (pro ΔH_v^0 určeno 47) a 66 příspěvků 3. úrovně (nebyly pro odhad ΔH_v^0 použity). Standardní výparná entalpie byla určena pro 437 látek s chybami: 2,7 % (po odhadu pomocí příspěvků 1. úrovně) a 2,3 % (po odhadu s příspěvky 1. a 2. úrovně). K výpočtu parametrů byla použita jednak kalorimetrická data²⁵, starší experimentální údaje²⁶ a data určená nepřímými metodami⁶¹, což může ovlivnit výsledky odhadů. Metoda je vhodná pro odhad výparných entalpií různých organických látek, zatímco výše uvedené modely jsou určeny pouze pro nižší uhlovodíky^{45–47} nebo pro monosubstituované sloučeniny⁴⁵.

2.4.2. Příspěvkové metody pro určení výparné entalpie v závislosti na teplotě

Metody umožňující odhad výparných entalpií pouze při jedné teplotě, vycházejí z aditivity příspěvků $\Delta H_v = \sum x_i \cdot P_i$, kde x_i je počet příspěvků stejného typu i a P_i jeho hodnota. Modely, jež určují výparnou entalpii v závislosti na teplotě, uvažují aditivitu parametrů zvoleného teplotního vztahu. Přehled a jejich porovnání můžeme najít např. v článcích Svobody a spol.^{50,51}, příp. Xiang³⁶. Většina rovnic vyžaduje znalost hodnot kritických teplot T_c látek.

V několika pracích^{52–56} byl k predikci výparné entalpie v závislosti na teplotě použit dvouparametrový Thiesenův nebo modifikovaný Thiesenův vztah s parametry A a α v kombinaci se skupinovými příspěvky 1. řádu. Pro návrh příspěvkové metody pak platí aditivita parametrů: $A = \sum x_i \cdot A_i$ a $\alpha = \sum x_i \cdot \alpha_i$, kde x_i je počet příspěvků stejného typu i a A_i , resp. α_i označuje hodnotu příspěvku pro daný parametr teplotního vztahu. Autoři se věnovali odhadu výparné entalpie pro uhlovodíky⁵², organické látky obsahující síru a dusík⁵³ a halogenderiváty⁵⁴, většinou v rozsahu teplot $T_{\text{trb}} - T_b$. Vzhledem k tomu, že hodnoty parametrů autoři určili z přesných kalorimetrických dat²⁵ izolovaně pro danou skupinu látek, získávali nízké hodno-

ty chyb predikce, např. 0,3 % – 0,4 % (cit.⁵²), resp. do 1 % (cit.^{53,54}). Byla-li však tato metoda použita pro látky, které nebyly použity pro návrh příspěvků, odchylky narůstaly v mezích 1,8 % – 2,2 % (cit.⁵²). Stejní autoři⁵⁵ později kombinovali izolovaný přístup se simultánním zpracováním souborů skupin látek, pro 43 uhlovodíků C₅–C₉, a pro téměř 300 derivátů obsahujících atomy halogenů, O, N, S s dosaženými chybami odhadu od 0,5 % pro uhlovodíky, 1,3 % a 1,6 % pro sloučeniny s atomy O, N a S a s maximálními chybami < 2,5 % pro perfluorované sloučeniny. V další práci⁵⁶ pak vytvořili celkem 73 příspěvků, které byly, na rozdíl od předešlých prací, počítány simultánně pro všechny skupiny látek (307 uhlovodíků a jejich derivátů obsahujících atomy halogenu, O a N). Odhad byl proveden s chybami 1,4 % a 1,6 % (pro 298,15 K a T_b) a pro testovací nezávislý vzorek 113 látek 1,9 %. Pro nastavení příspěvků^{55,56} sloužila kriticky zhodnocená kalorimetrická data²⁵ a údaje vypočtené z teplotní závislosti tlaků nasycených par a stavového chování kapalné a parní fáze⁸.

Jiný, tříparametrový vztah Graueho⁵⁷, použili Tu a Liu⁵⁸ pro odhad ΔH_V v rozsahu teplot T_{trb} – T_c. Určili příspěvky 1. řádu pro 39 organických skupin z dat výparných entalpií pro 509 látek, přejatých z knihy Majera a Svobody²⁵ a dále z desítek publikací s experimentálními, většinou kalorimetrickými údaji publikovanými v letech 1985–1992. Predikované hodnoty vykázaly průměrnou odchylku 2,5 %, největší 10,2 % pro kyseliny. Odlišný postup kombinující příspěvkovou metodu a TKS použili Li a spol.^{11,12}. Navrhli dvě nové rovnice pro určení výparné entalpie¹² při různých teplotách. Hodnoty 76 příspěvků, převážně 1. řádu, získali tito autoři korelací přesných kalorimetrických dat²⁵ (pouze s experimentální chybou 0,25 % a 0,50 %) pro 405 čistých látek, rozdělených do 12 skupin (všechny typy uhlovodíků, a sloučeniny obsahující atomy O, S, N a halogenu). První vztah poskytl vyšší přesnost s průměrnou chybou 0,4 % (pro kyslíkaté látky s chybou < 1 %, pro ostatní látky < 0,5 %), druhý pak s průměrnou chybou 1,0 %. Obě rovnice byly podrobeny kontrolním testům pro 13 látek, jež nebyly použity při výpočtu příspěvků, s chybami 0,6 %, resp. 0,9 %. Metoda poskytuje velmi přesné výsledky, což lze přičíst kritickému výběru vstupních dat. Nevýhodou je, že vzhledem k aplikaci TKS vyžaduje větší množství vstupních údajů, než jiné příspěvkové metody.

Pomocí aditivního přístupu založeného na metodě UNIVAP (UNiversal heats of VAPorization) provedli Klüppel a spol.⁵⁹ odhad ΔH_V v širokém teplotním rozsahu až do redukované teploty T_r = 0,95 s chybou 1,3 %. Pro 19 skupin organických látek vytvořili 73 příspěvků převážně 2. řádu, k jejichž nastavení sloužila opět kalorimetrická data²⁵. Tuto metodu rozšířili o další příspěvky, zejména pro aromáty a aminy, Ulbig a spol.⁶⁰, kteří kombinovali vlastní kalorimetricky zjištěné hodnoty v rozsahu teplot 313–358 K s tabelovanými daty²⁵. Použili 125 příspěvků a odhad provedli s relativní odchylkou < 1,3 %.

Pro příspěvkové metody platí, stejně jako pro ostatní odhadové metody, že přesnost odhadu závisí především na

kvalitě vstupních dat použitých pro výpočet příspěvků. Jsou-li jejich hodnoty určeny z přesných kalorimetrických údajů²⁵, vykazuje model nízké chyby predikce^{12,52–56,59,60}, a to i pro poměrně velké skupiny látek.

3. Závěr

V této práci je uvedena většina metod používaných k odhadům výparných entalpií, převážně organických látek, publikovaných v posledním desetiletí.

Široce použitelné, a proto velmi oblíbené, jsou příspěvkové metody. Příspěvky se v nejnovějších pracích volí tak, aby bylo možné určit vlastnosti polyfunkčních sloučenin nebo vystihnout rozdíly mezi izomery. Jejich velkou výhodou proti jiným odhadovým metodám je, že k predikci je nutná pouze znalost molekulové struktury látek a jen výjimečně i jiných údajů.

Postupy založené na teorému korespondujících stavů jsou sice široce použitelné, vyžadují však hodnoty kritických veličin, případně dalších vstupních parametrů. Využitelnost teoretických metod je zatím omezená. Jsou náročnější na vstupní údaje a aplikovatelné většinou jen pro omezený počet jednoduchých látek. Naproti tomu některé empirické vztahy jsou vhodné pro odhad ΔH_V velkého množství sloučenin a jsou výhodné zvláště tehdy, vyžadují-li pouze dosažitelná vstupní data jako jsou normální teplota varu či molární hmotnost.

Největší chyby vykazují prakticky všechny metody pro aminy, alkoholy a karboxylové kyseliny, kde jsou odchylky způsobeny především vlivem vodíkové vazby v těchto molekulách, a dále pro látky obsahující různé atomy, např. kyslík a halogen. Nejlépe se predikují hodnoty pro uhlovodíky, a to čím méně větvené, tím přesněji. Aplikace odhadových metod je limitována buď teplotním rozsahem platnosti, nebo omezením použitelnosti na menší skupinu látek.

Kvalita odhadové metody závisí též na kvalitě a rozsahu databáze užitě k nastavení parametrů. Nejpřesnější bývají postupy, jejichž parametry jsou předurčeny pro malý počet chemicky příbuzných látek (nejčastěji uhlovodíků). Chyba odhadu narůstá u metod univerzálních. Jako nejpřesnější se pro nastavení parametrů uvedených vztahů jeví kalorimetrická data. Přehled jednotlivých kompilací je uveden v knize Majera a spol.² Nejnovější je práce Chickose a Acreeho⁶², kde jsou shrnuty hodnoty výparných entalpií při různých teplotách převzaté z originálních zdrojů publikovaných od roku 1880 do roku 2002. Jedná se o data získaná experimentálními postupy, odhady a výpočty z tlaků nasycených par. Nutno však upozornit, že daná práce je pouhým výčtem dat a nikoli jejich kritickým zhodnocením.

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu č. CB MSM 223400008 a interního grantu PF UJEP č.320911030101. Autorka tímto děkuje prof. Ing. V. Růžičkovi, CSc., doc. Ing. M. Zábranskému, CSc. a prof. Ing. A. Malijevskému, CSc. z Ústavu fyzikální chemie VŠCHT v Praze za podnětné připomínky.

Seznam symbolů

ΔH_V	výparná entalpie v J.mol ⁻¹
ΔH_V^0	standardní výparná entalpie v J.mol ⁻¹
$\Delta H_{\text{tání}}^0$	standardní entalpie tání v J.mol ⁻¹
$\Delta H_{\text{sluč}}^0$	standardní slučovací entalpie v J.mol ⁻¹
ΔH_{subl}	entalpie sublimační v J.mol ⁻¹
$\Delta G_{\text{sluč}}^0$	standardní slučovací Gibbssova energie v J.mol ⁻¹
$T; T_b; T_t$	teplota v K; normální teplota varu v K; teplota tání v K
$T_r; T_c$	$T_r = T/T_c$ redukovaná teplota; kritická teplota v K
T_{trb}	teplota trojného bodu v K
V_m	molární objem v m ³ .mol ⁻¹
$p; p_c$	tlak v Pa; kritický tlak v Pa
TKS	teorém korespondujících vztahů
n_C, n_Q	počet atomů uhlíků, počet kvarterních atomů uhlíků
d	hustota v kg.m ⁻³
M	molární hmotnost v kg.mol ⁻¹
R_m	molární refrakce v m ³ .mol ⁻¹
A, B, C, D, E	parametry vztahů
B	2. viriální koeficient
A, α	parametry Thiesenova, resp. modifikovaného Thiesenova vztahu

LITERATURA

- Zábranský M., Růžička V., Malijevský A.: Chem. Listy 97, 3, (2003).
- Majer V., Svoboda V., Pick J.: *Heats of Vaporization of Fluids*. Elsevier, Amsterdam 1989.
- Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.: *The Properties of Gases and Liquids, fifth edition*. McGraw-Hill, New York 2001.
- Růžička V., Šobr J., Novák J., Bureš M., Cibulka I., Růžička K., Matouš J.: *Odhadové metody pro fyzikálně-chemické vlastnosti tekutin. Aplikace v technologii a chemii životního prostředí*. VŠCHT, Praha 1996.
- Majer V., Voňka P., Zábranský M.: Chem. Prům. 28, 561 (1978).
- Zabaloy M. S., Vera J. H.: Can. J. Chem. Eng. 75, 214 (1997).
- Basařová P., Svoboda V.: Fluid Phase Equilib. 68, 13 (1991).
- Basařová P., Svoboda V., Kolská Z.: Fluid Phase Equilib. 89, 253 (1993).
- Souahi F., Sator S., Albane S. A., Kies F. K., Chitour C. E.: Fluid Phase Equilib. 153, 73 (1998).
- Matyushov D. V., Schmid R.: Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 98, 1590 (1994).
- Li P., Ma P., Yi S., Zhao Z., Cong L.: Fluid Phase Equilib. 101, 101 (1994).
- Li P., Liang Y., Ma P., Zhu C.: Fluid Phase Equilib. 137(1-2), 63 (1997).
- An W. F., Li J.Y., Cheng W. W., Gao J. D.: Chem. Eng. J. 59, 101 (1995).
- Korsten H.: Ind. Eng. Chem. Res. 39, 813 (2000).
- Visco D. P., Jr., Kofke D. A.: J. Chem. Phys. 109, 4015 (1998).
- Lisal M., Aim K.: Fluid Phase Equilib. 161, 241 (1999).
- Spyriouni T., Economou I. G., Theodorou D. N.: J. Am. Chem. Soc. 121, 3407 (1999).
- Kokacheva V. G., Talitskikh S. K., Khalatur P. G.: Zh. Fiz. Khim. 68, 1596 (1994).
- De Pablo J. J., Bonnin M., Prausnitz J. M.: Fluid Phase Equilib. 73, 187 (1992).
- Rice B. M., Pai S. V., Hare J.: Combust. Flame 118, 445 (1999).
- Constantinou L., Prickett S. E., Mavrouniotis M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 32, 1734 (1993).
- Constantinou L., Prickett S. E., Mavrouniotis M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 33, 395 (1994).
- DIPPR, *Data Compilation of Pure Compounds Properties*. Design Institute for Physical Properties Data. American Institute of Chemical Engineers, 1987; AIChE, DIPPR, 1994.
- Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*, 3. vydání. McGraw-Hill, New York 1977; Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.: *The Properties of Gases and Liquids*, 4. vydání. McGraw-Hill, New York 1987.
- Majer V., Svoboda V.: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds. A Critical Review and Data Compilation*. IUPAC 1985.
- Cox J. D., Pilcher G.: *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*. Academic Press, New York 1970.
- Mavrouniotis M. L.: Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1943 (1990).
- Yaws C. L., Yang H. C., Cawley W. A.: Hydrocarbon Process., Int. Ed. 69(6), 87 (1990).
- Watson K. M.: Ind. Eng. Chem. 23, 360 (1931).
- Benson S. W.: J. Am. Chem. Soc. 118, 10645 (1996).
- Koutek B., Hoskovec M., Streinz L., Vrkočová P., Růžička K.: J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 6, 1351 (1998).
- Fisher C. H.: J. Am. Oil Chem. Soc. 72, 1101 (1995).
- Screttas C. G., Micha-Screttas M.: J. Org. Chem. 56, 1615 (1991).
- Phillips J. C.: J. Appl. Polym. Sci. 70, 731 (1998).
- Vetere A.: Fluid Phase Equilib. 106, 1 (1995).
- Zwolinski B. J., Wilhoit R. C.: *Handbook of Vapour Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds, No. 101*. Thermodynamics Research Institute, Texas A&M University, College Station 1971.
- Gopinathan N., Saraf D. N.: Fluid Phase Equilib. 179, 277 (2001).
- Xiang H. W.: Fluid Phase Equilib. 137, 53 (1997).

39. Homer J., Generalis S. C., Robson J. H.: *Chem. Phys.* **1**, 4075 (1999).
40. Marano J. J., Holder G. D.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 2399 (1997).
41. Chickos J. S., Wilson J. A.: *J. Chem. Eng. Data* **42**, 190 (1997).
42. Chickos J. S., Hesse D. G., Hosseini S., Liebman J. F., Mendenhall G. D., Verevkin S. P., Rakus K., Beckhaus H.-D., Ruechardt C.: *J. Chem. Thermodyn.* **27**, 693 (1995).
43. Chickos J. S., Hesse D. G., Liebman J. F.: *J. Org. Chem.* **54**, 5250 (1989).
44. Chickos J. S., Acree W. E., Jr., Liebman J. F.: *Estimation Phase-Change Enthalpies and Entropies, Computational Thermochemistry. Chapter 4. Prediction and Estimation of Molecular Thermodynamics*. Am. Chem. Soc., Washington 1996.
45. Chen F.: *Chem. Eng. Sci.* **46**, 1063 (1991).
46. Solovev V. P., Varnek A., Wipff G.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **40**, 847 (2000).
47. Smith D. W.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 3087 (1998).
48. Constantinou L., Gani R.: *AIChE J.* **40**, 1697 (1994).
49. Marrero J., Gani R.: *Fluid Phase Equilib.* **183**, 183 (2001).
50. Svoboda V., Basařová P.: *Fluid Phase Equilib.* **93**, 167 (1994).
51. Svoboda V., Smolová H.: *Fluid Phase Equilib.* **97**, 1 (1994).
52. Svoboda V., Dočkalová P.: *Fluid Phase Equilib.* **54**, 293 (1990).
53. Šilarová Z.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1991.
54. Basařová P., Svoboda V.: *Fluid Phase Equilib.* **71**, 225 (1992).
55. Basařová P., Svoboda V.: *Chem. Prům.* **44**, 57 (1994).
56. Basařová P., Svoboda V.: *Fluid Phase Equilib.* **105**, 27 (1995).
57. Graue D. J., Berry V., Sage B. H.: *Hydrocarbon Process.* **45**(6), 191, (1966).
58. Tu C. H., Liu C. P.: *Fluid Phase Equilib.* **121**, 45 (1996).
59. Klüppel M., Schulz S., Ulbig P.: *Fluid Phase Equilib.* **102**, 1 (1994).
60. Ulbig P., Klueppel M., Schulz S.: *Thermochim. Acta* **271**, 9 (1996).
61. Pedley J. B., Rylance J.: *NPL Computer Analyzed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*. University of Sussex, Brighton 1977.
62. Chickos J. S., Acree W. E., Jr.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **32**, 519 (2003); <http://www.umsl.edu/~jscums/JSCPUBS/var2003.pdf>, staženo 3.7.2003

Z. Kolská (*Department of Chemistry, Pedagogical Faculty, J.E. Purkyně University, Ústí nad Labem*):
Estimation Methods for Vaporization Enthalpy

A survey, description and comparison of methods for estimation of vaporization enthalpy, which were published in the last decade, are presented. The article is focused mainly on empirical correlations and structural contribution methods because they are considered as the most suitable for chemical engineering usage due to their simplicity, wide applicability and also acceptable accuracy in most cases. The approaches based on the principle of corresponding states and theoretical methods are also included. Most of the cited works are accompanied by the error of prediction taken from the original source.

Nabídka pracovní příležitosti

Ústav makromolekulární chemie AV ČR

přijme

vědeckého redaktora/redaktorku (VŠ chemického zaměření)
s velmi dobrou znalostí angličtiny

Kontakt: pí. Tůmová, tel. 296 809 385, e-mail: tumova@umch.cz