

# TERMODYNAMIKA 2005



**VYSOKÁ ŠKOLA  
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
V PRAZE**



**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ CHEMIE**

a

**ODBORNÁ SKUPINA CHEMICKÉ TERMODYNAMIKY  
ČESKÉ SPOLEČNOSTI CHEMICKÉ**

pod záštitou rektora VŠCHT

**16. - 17. 9. 2005**  
**Brejlov**

Vydavatel: Ústav fyzikální chemie  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze  
Praha 2005



ISBN 978-80-86238-49-0

# OBSAH

INFORMACE O KONFERENCI .....	iii
SEKCE 1 EXPERIMENTÁLNÍ DATA A TECHNIKY	
<u>Alexandr Babič</u> , Karel Aim, <i>Ústav chemických procesů AV ČR</i> Experimentální stanovení fázových rovnováh kapalina-pára v systémech oxid uhličitý + alifatický alkohol.....	1
<u>Karel Řehák</u> , Petr Voňka, Jana Dreiseitlová, <i>Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha</i> Měření vzájemné rozpustnosti látek objemovou metodou .....	4
Karel Řehák a <u>Jiří Janovský</u> , <i>Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha</i> Syntéza a čištění iontových kapalin pro fyzikálně-chemická měření .....	8
<u>Dana Fenclová</u> , Vladimír Dohnal, Pavel Vrbka, <i>Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha</i> Teplotní závislost limitních aktivitních koeficientů pentanolů ve vodě .....	12
<u>Alena Randová</u> , Štěpán Hovorka, <i>Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha</i> Bobtnání Nafionu v čistých kapalinách a kapalných směsích .....	13
<u>Mirosław Chorażewski</u> <sup>a</sup> , Paweł Góralski <sup>b</sup> , <sup>a</sup> <i>University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland</i> , <sup>b</sup> <i>University of Łódź, Department of Physical Chemistry, Pomorska 165, 90-236 Łódź, Poland</i> Speed of sounds, heat capacities, densities and second-order excess derivatives for the dibromomethane + heptane system .....	14
Ivona Malijevská, <u>Zuzana Sedláková</u> , <i>Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha</i> Měření prováděná v metastabilní oblasti.....	19
K. Růžička, M. Fulem, <u>M. Straka</u> , <i>Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha</i> Vybrané termodynamické vlastnosti větvených pentanolů.....	21
<u>Pavel Chuchvalec</u> a Josef P. Novák, <i>Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha</i> Kritické veličiny – současný stav, kompilace a ukládání .....	23
<u>P. Vrbka</u> , V. Dohnal <i>Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha</i> Limitní aktivní koeficient 2-chlorofenolu ve vodě .....	26
SEKCE 2 TERMODYNAMICKÉ VÝPOČTY, MODEL Y A PREDIKCE	
<u>Elena Graczo vá</u> , Pavol Steltenpohl, Peter Ivic, Maria Neophytou, <i>Department of Chemical and Biochemical Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, SK</i> , Correlation and prediction of ternary vapour – liquid equilibrium data.....	28
<u>Kolská Zdeňka</u> , <sup>1</sup> Růžička Vlastimil, <sup>1</sup> Zábranský Milan, <i>UJEP Ústí nad Labem, ÚPV, katedra chemie, <sup>1</sup>VŠCHT Praha, Ústav fyzikální chemie</i> Použití chemických „smajlíků“ v odhadových metodách.....	30
Zábranský Milan, <sup>1</sup> <u>Kolská Zdeňka</u> , Růžička Vlastimil, <i>VŠCHT Praha, Ústav fyzikální chemie, <sup>1</sup>UJEP Ústí nad Labem, ÚPV, katedra chemie</i> Vyhodnocení výsledků odhadových metod pro určení izobarické tepelné kapacity čistých organických látek metodami matematické statistiky .....	32
<u>E. Besedová</u> , D. Bobok, <i>Slovak University of Technology Faculty of Chemical Technology, Bratislava, Slovakia</i> Prediction of binary adsorption equilibria of 1,2 dichloroethane-1,2 dichloropropane on activated carbon...	35
<u>Josef Jůza</u> , <i>Ústav makromolekulární chemie AV ČR</i> Stavové rovnice polymerů – vliv počátečního odhadu redukčních parametrů na výsledky jejich výpočtu .....	37

<u>Petr Voňka</u> <sup>a</sup> a Jindřich Leitner <sup>b</sup> , <sup>a</sup> Ústav fyzikální chemie, <sup>b</sup> Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha Příspěvek k problematice výpočtu chemické rovnováhy.....	41
<u>J. Leitner</u> a D. Sedmidubský, Ústav inženýrství pevných látek, Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha Informace o možnostech počítačového programu FactSage instalovaného na VŠCHT Praha.....	43
<u>Vít Meistr</u> , Petr Voňka, Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha Užití jednoduchých stavových rovnic pro popis čistých látek a směsí.....	45
<u>David Sedmidubský</u> , Jindřich Leitner, Ondřej Beneš, Ústav anorganické chemie, Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha Fázové rovnováhy v systému Bi-Sr-Mn-O. ChemEq x FactSage.....	47
<u>J. Leitner</u> , M. Hampl, D. Sedmidubský, Ústav inženýrství pevných látek, Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha Termodynamický popis systému Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	51
<u>Michal Bureš</u> , Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha Termochemické vlastnosti kyseliny peroxysírové.....	55
<b>SEKCE 3 OBECNÉ POZNATKY A TEORIE</b>	
<u>Štěpán Hovorka</u> , Lidmila Bartovská, Kateřina Habrdová, Barbora Volejníková, Alena Randová, Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha Korelace mezi povrchovým napětím a aktivními koeficienty u vodných roztoků organických látek .....	57
<u>Vladimír Dohnal</u> , Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha Towards the generalized thermodynamic description of dissolution of alcohols in water.....	59
<u>Cibulka I.</u> , Hnědkovský L., Hynčica P., Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha Jak poměr mezi hydrofilní a hydrofobní částí molekuly ovlivňuje její standardní parciální molární objem ve vodě .....	62
<u>Karel Friess</u> , Jaroslava Machková, Milan Šípek a Vladimír Hynek, Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha Porovnání sorpce organických látek v polymerech z kapalně a parní fáze .....	67
<u>Lída Bartovská</u> , Štěpán Hovorka, Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha Význam dějů na fázových rozhraních pro popis fyzikálně chemických systémů.....	72
<b>SEKCE 4 STATISTICKÁ TERMOCYNAMIKA</b>	
<u>Ivo Nezbeda</u> , E. Hala Lab. of Thermodynamics, Acad. Sci., Prague, Czech Rep., Institute of Science, J. E. Purkinje University, Usti n. L., Czech Rep., Institute of Theoretical Physics, Charles University, Prague, Czech Rep. Statistical thermodynamics of fluids : State of the art, problems, and prospects .....	75
<u>Martin Lísal</u> , E. Hala Laboratory of Thermodynamics, Institute of Chemical Process Fundamentals, Acad. Sci. CR Effects of Confinement on Reaction Equilibrium: Molecular-Level Simulation Study .....	83
<u>Jiří Kolafa</u> , Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha Nonanalytical equation of state of the hard sphere fluid.....	87
<u>Magda Francová</u> , Jiří Kolafa, Stanislav Labík a Anatol Malijevský, Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha Viriální koeficienty pro tuhé podlouhlé sférocylindry až do B <sub>9</sub> .....	91
<u>Pavel Morávek</u> , Jiří Kolafa, Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha Dodatkový objem ve směsích homonukleárních diatomů .....	93
<u>Jan Picálek</u> , Jiří Kolafa, Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha Molecular Dynamics study of the ionic liquids .....	95

# INFORMACE O KONFERENCI

## ORGANIZAČNÍ VÝBOR

Milan Zábranský,  
Lída Bartovská, Pavel Chuchvalec, Jindřich Leitner,  
Vladimír Dohnal, Jaroslav Matouš a Ivan Cibulka

čestní členové: Vlastimil Růžička, Stanislav Labík

## HLAVNÍ TÉMATA

- Ä Statistická termodynamika tekutin
- Ä Fázové a chemické rovnováhy
- Ä Fázová rozhraní
- Ä Termodynamika materiálů a makromolekulárních látek
- Ä Termodynamika roztoků
- Ä Databázové systémy
- Ä Problematika ochrany prostředí
- Ä Biologické a micelární systémy

## VĚDECKÝ PROGRAM

### ODBORNÉ PŘÍSPĚVKY

Příspěvky byly prezentovány ve formě krátkých přednášek (10 + 5 minut).

### SBORNÍK KONFERENCE

Plné texty přednášek v elektronické formě (Word, PowerPoint nebo LaTeX, popř. ve formátu PDF) jsou prezentovány ve Sborníku konference TERMODYNAMIKA 2005 na CD.

## MÍSTO KONÁNÍ

Konference se konala ve  
*Vzdělávacím a rekreačním středisku*

### MLÝN BREJLOV

u Týnce nad Sázavou. Podrobné informace o místě konání najdete na adrese <http://sweb.cz/jzilinsky/>.



# Experimentální stanovení fázových rovnováh kapalina-pára v systémech oxid uhličitý + alifatický alkohol

Alexandr Babič, Karel Aim  
Ústav chemických procesů AV ČR

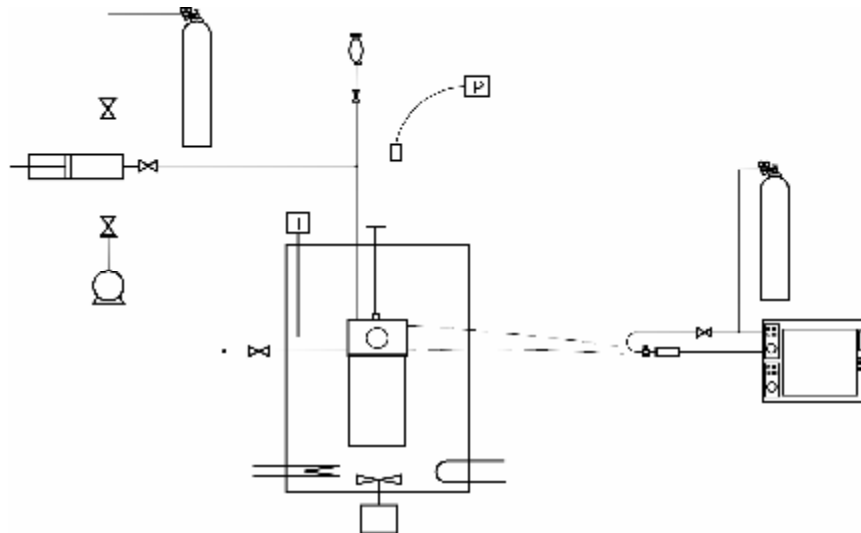
## Cíl práce:

Změření vysokotlakých fázových rovnováh kapalina-pára v systémech  $\text{CO}_2$  s alifatickými alkoholy od  $\text{C}_1$  po  $\text{C}_3$  v rozsahu teplot 30 a  $90^\circ\text{C}$  a v rozmezí tlaků 1 až 10 MPa.

## Význam dat $\text{CO}_2$ + alkohol :

Návrh extrakčních procesů. Ovlivňování vlastností superkritického rozpouštědla  $\text{CO}_2$  přidavkem aditiva, kterým mohou být právě alkoholy.

## Experimentální statická-analytická aparatura pro VLE za vysokých tlaků

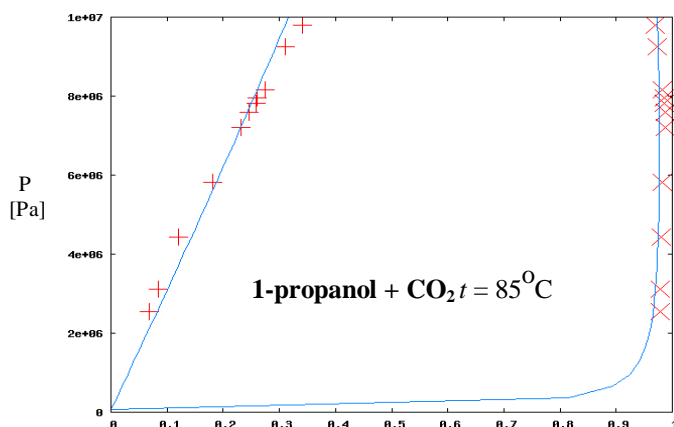
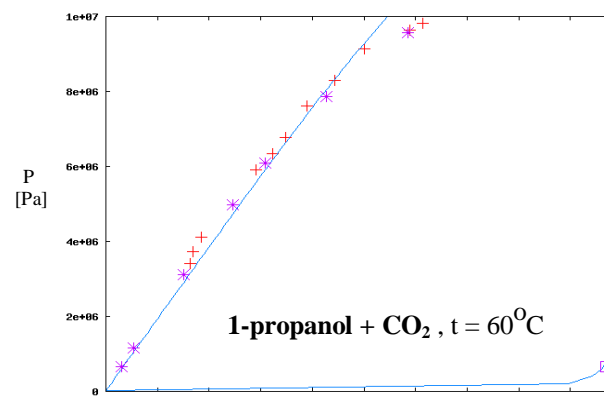
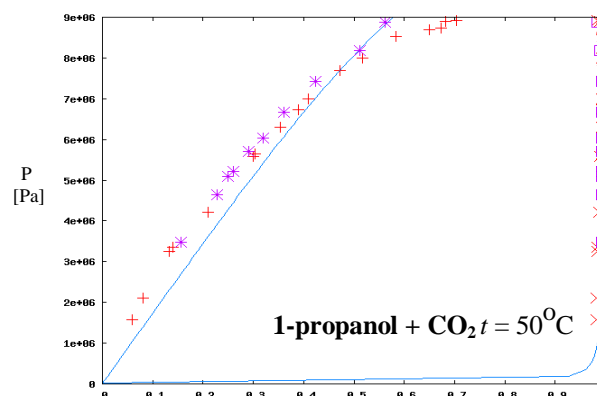
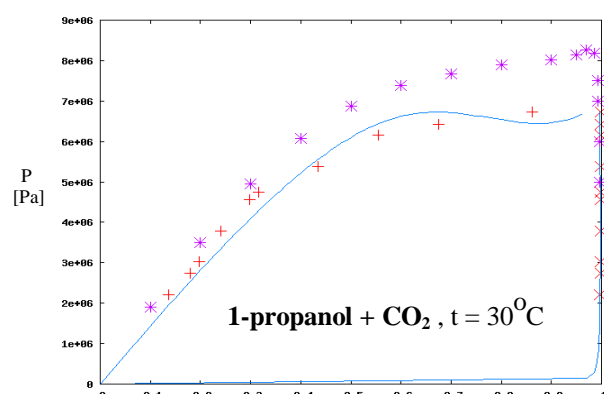
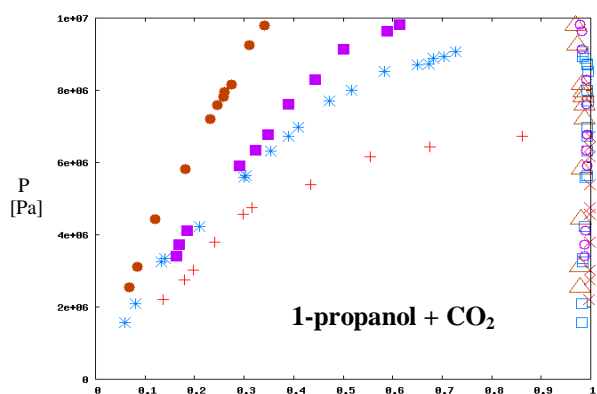
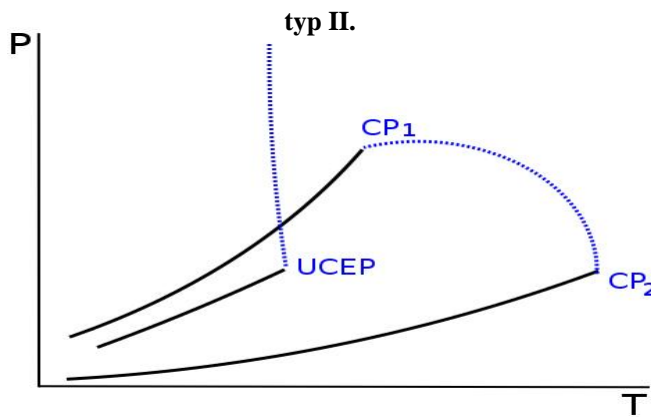
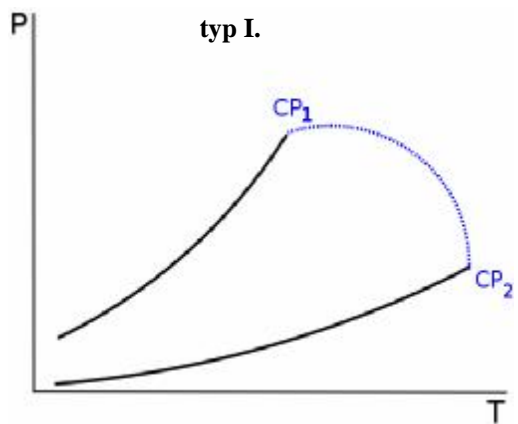


Tlaková nádoba

Tlaková pumpa pro kompresi  $\text{CO}_2$



### Klasifikace P-T fázových diagramů podle Scotta a van Konynenburga



## Korelace experimentálních dat kubickou stavovou rovnicí Soave-Redlich-Kwong s vdW směšovacími pravidly

Stavová rovnice S-R-K:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)}$$

Směšovací pravidla vdW:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij}$$

$$b = \sum \sum x_i x_j b_{ij}$$

$$a_{12} = (1 - k_{12}) (a_1 + a_2)^{0.5}$$

$$b_{12} = \frac{1}{2} (b_1 + b_2)$$

Binární interakční koeficient  $k_{12}$  získaný korelací dat CO<sub>2</sub> + 1-propanol:

$$t = 30^\circ\text{C} \quad k_{12} = 0.108$$

$$t = 50^\circ\text{C} \quad k_{12} = 0.102$$

$$t = 60^\circ\text{C} \quad k_{12} = 0.104$$

$$t = 85^\circ\text{C} \quad k_{12} = 0.159$$

### Literatura:

- [1] R. Yaginuma, M. Kato: Fluid Phase Equilibria 144 (1998) 203-210
- [2] V. Vandana, A. S. Teja: J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 459-461
- [3] K. Suzuki, H. Sue: J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 63-66
- [4] J. T. Reaves, Ch. B. Roberts: J. Chem. Eng. Data 43 (1998) 683-686
- [5] A. Shariati, C. J. Peters: J. Supercrit. Fluids 23 (2002) 195-208
- [6] P. H. Van Konynenburg, R. L. Scott: Philos. Trans. R. Soc. London 298 (1980) 495-540
- [7] V. Vandana, A. S. Teja: J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 459-461



# Měření vzájemné rozpustnosti látek objemovou metodou

Karel Řehák, Petr Voňka, Jana Dreiseitlová

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28, Praha 6

## Souhrn

Byla provedena teoretická analýza přesnosti objemové metody, ze které vyplynulo, že tuto metodu je možno za jistých okolností použít i pro měření poměrně malých rozpustností. Byly odvozeny vztahy pro odhad směrodatných odchylek rovnovážných složení určených objemovou metodou.

V experimentální části práce bylo zkonstruováno zařízení pro měření vzájemných rozpustností kapalin a byla vyvinuta metodika přesnějšího určování objemů kapalných fází. Výhodou nového zařízení a metodiky měření je, že vyžaduje relativně malé množství měřených kapalin (asi 2x20 ml).

## Úvod

V řadě odvětví chemického a farmaceutického průmyslu je snaha nahrazovat některá těkavá rozpouštědla za ekologicky přijatelnější náhrady. Pro tento účel se v současné době zkoumají nové preparáty např. tzv. iontové kapaliny. Pro eventuelní aplikaci nových rozpouštědel v průmyslu je nezbytná znalost jejich chování ve směsi s jinými látkami. Základní informace (např. pro odhadové metody aktivitních koeficientů) se získávají z experimentálních dat binárních systémů rozpouštědlo–rozpuštěná látka.

Pro měření vzájemných rozpustností kapalin byla již počátkem minulého století navržena jednoduchá nedestruktivní metoda, která byla založena na měření objemů rovnovážných kapalných fází. Pro výpočet jedné konody byly třeba dvě sady měření, ve kterých byl odlišný poměr objemů rovnovážných kapalných fází. O této tzv. objemové metodě se literatura uvádí, že není vhodná pro měření malých rozpustností a že tato metoda není příliš přesná. Žádná literatura však konkrétně neuvádí, pro jaké rozpustnosti je metoda použitelná a jakou lze očekávat její přesnost.

Prvním cílem této práce bylo pokusit se údaje o použitelnosti a přesnosti objemové metody vhodným způsobem kvantifikovat. Druhým záměrem této práce bylo představení nového experimentálního zařízení využívajícího princip objemové metody a nové metodiky přesnějšího určování objemů kapalných fází.

## Princip objemové metody

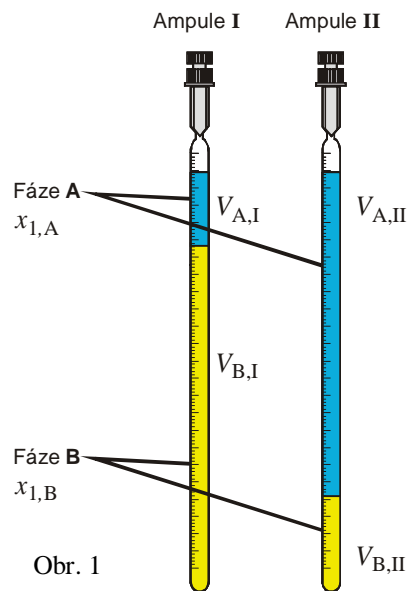
Princípem objemové metody měření LLE je experimentální stanovení objemů rovnovážných kapalných fází u dvousložkového systému minimálně ve dvou experimentech prováděných za stejné teploty. Tyto objemy budou v následujícím textu označovány symboly  $V_{A,I}$ ,  $V_{A,II}$ ,  $V_{B,I}$ ,  $V_{B,II}$ . Z těchto dat je na základě látkové bilance možno vyhodnotit složení konjugovaných fází pro dvousložkový systém složka (1) + složka (2). Zavedené značení je demonstrováno na obr. 1.

## Aparatura

Pro měření LLE objemovou metodou byly použity skleněné ampule vyrobené z trubic přesných byret opatřené objemovou stupnicí s rozlišením  $0,1 \text{ cm}^3$ . Ampule byly uzavírány teflonovými uzávěry zapadajícími do úzkého konického hrdla. Před vlastním měřením objemů byla provedena pečlivá kalibrace každé ampule, která spočívala v určení případné korekce objemové stupnice a ve stanovení mrtvého prostoru u dna ampule.

Vlastní měření LLE v binárním systému bylo prováděno pomocí aparatury, která se skládala z průhledné vodní lázně o objemu 40 l temperované ponorným termostatem Lauda E 300. V lázni byl umístěn stojan čtyř ampulí, který byl konstruován tak, aby umožňoval periodické naklánění ampulí ve vodorovné poloze, fixaci ampulí ve svislé poloze a případnou rotaci ampulí kolem podélné osy. Schématický náčrt aparatury je uveden na obr. 2.

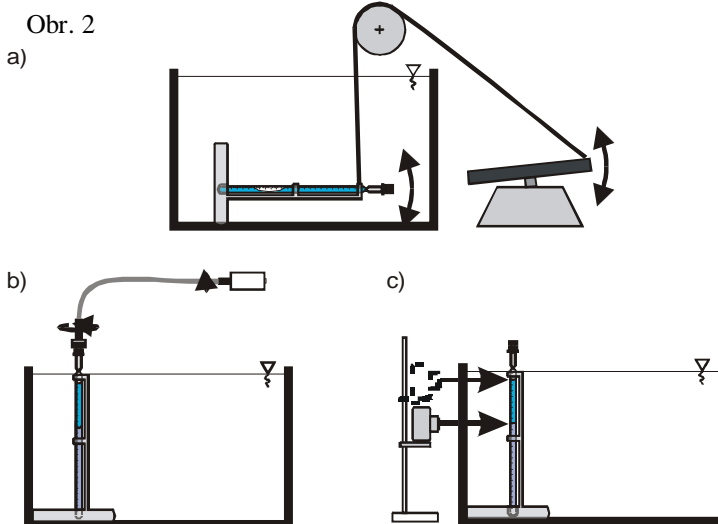
Pro měření LLE v daném binárním systému byly do dvou ampulí vážením čistých komponent připraveny heterogenní systémy s odlišným poměrem objemů kapalných fází. Obvykle byly systémy připraveny tak, že poměry objemů fází při  $20^\circ\text{C}$  byly přibližně 1 : 4 v první a 4 : 1 v druhé ampuli. Ampule pak byly v pomocné lázni s vyšší teplotou než byla teplota měření určitou dobu promíchávány periodickým nakláněním. K promíchávání obsahu přispívala malá vzduchová bublina, která putovala od vrchu ampule ke dnu a naopak. Pak byly ampule uchyceny do speciálního stojanu a umístěny do temperované ( $\pm 0,05 \text{ K}$ ) vodní lázně. Stojan i s ampulemi byl po dobu několika hodin opět periodicky nakláněn a obsah ampulí byl promícháván (viz obr. 2a). Jelikož teplota lázně byla nižší než teplota v pomocné lázni, ve které byly ampule před tím, nedocházelo k rozpouštění jedné komponenty v druhé, ale k procesu opačnému. Po určité době byl stojan s ampulemi postaven do svislé polohy a ampule byly postupně napojeny na flexibilní převod rotační míchačky (viz obr. 2b). Zařízení bylo zkonstruováno tak, že umožňovalo ovládat rotaci ampule podél svislé osy. Takovou rotací bylo docíleno lepší separace fází a odtržení kapiček od stěn ampule. Pak byly ampule ponechány dostatečně dlouhou dobu v klidu, během které došlo k rozvrstvení kapalných fází na dvě kontinuální vrstvy.



### Určování objemů kapalných fází

Základem objemové metody je co nejpřesnější měření objemů rovnovážných kapalných fází. Pro přesné určení těchto objemů je v této práci bráno v úvahu i zakřivení mezifázových rozhraní. Mezifázová rozhraní byla nejprve fotografována digitálním fotoaparátem (viz obr. 2c). Obraz každého rozhraní byl v počítači analyzován pomocí grafického editoru. Objemová stupnice ampulí byla dělena po  $0,1 \text{ cm}^3$ . Digitální obraz zobrazený na monitoru byl asi 20x větší než ve skutečnosti, což umožňovalo dodatečné softwarové zjemnění této stupnice až na  $0,005 \text{ cm}^3$ . Toto zvětšení umožňovalo přesnější odečtení potřebné pozice mezifázových rozhraní na objemové stupnici ampule. Grafická analýza rovněž spočívala v tom, že průmět tvaru mezifázového rozhraní byl aproximován elipsou (resp. částí elipsy). Za pomoci odečtených rozměrů elipsy byl pak vyhodnocen objem příslušné části rotačního elipsoidu, který byl použit pro výpočet objemu kapaliny pod zakřiveným rozhraním  $V_{\text{sur,A}}$  a  $V_{\text{sur,B}}$ .

Pro tento účel byly na základě experimentálních zkušeností uvažovány dva kvalitativně různé typy zakřivení mezifázového rozhraní – typ vypouklý (viz obr. 3a) a typ plochý (viz obr. 3b).



V případě vypouklého mezifázového rozhraní (viz obr. 3a) byla pro výpočet objemu  $V_{\text{sur}}$  použita rovnice:

$$V_{\text{sur}} = p r_{\text{in}}^2 h_1 - \frac{p a^2 h_1^2}{3b^2} (3b - h_1), \quad (1)$$

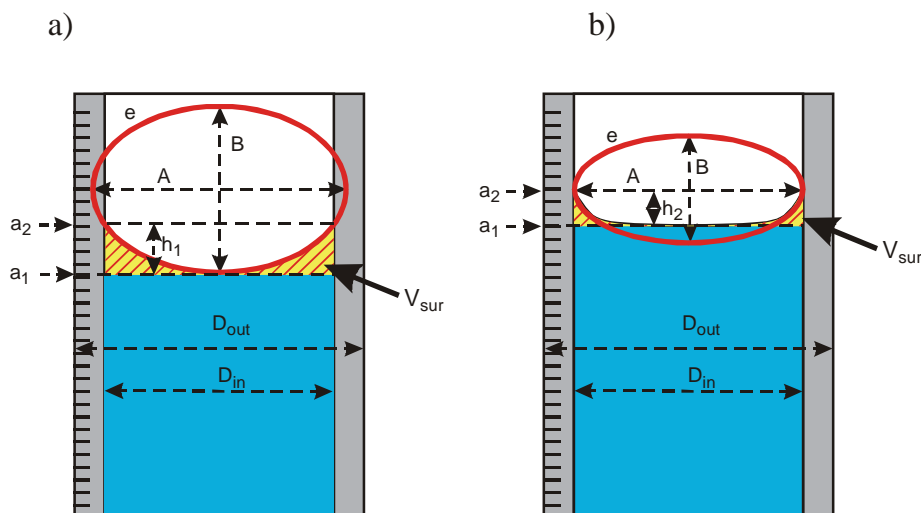
kde  $a = A/2$ ,  $b = B/2$  a  $r_{\text{in}} = D_{\text{in}}/2$ .

Pro případ plochého mezifázového rozhraní (viz obr. 3b) byla elipsa  $e$  kreslena tak, aby platilo  $A = D_{\text{in}}$ . Pak byla pro výpočet  $V_{\text{sur}}$  použita rovnice

$$V_{\text{sur}} = \frac{p r_{\text{in}}^2 h_2^3}{3b^2}, \quad (2)$$

kde  $b = B/2$  a  $r_{\text{in}} = D_{\text{in}}/2$ .

V grafickém editoru byly odečítány rozměry elipsy  $A$  a  $B$ , výška zakřivení  $h_1$ , nebo  $h_2$ . Dále byl z digitálního obrazu odečten vnější průměr ampule  $D_{\text{out}}$ . Tato hodnota byla dána do poměru se skutečným (naměřeným) průměrem ampule, čímž bylo získáno měřítko zvětšení obrazu vůči realitě. To bylo použito pro přepočtení odečítaných parametrů tak, aby počítané hodnoty  $V_{\text{sur}}$  byly v jednotkách  $\text{cm}^3$ . Hodnota vnitřního průměru ampule  $D_{\text{in}}$  potřebná pro výpočet nebyla odečítána z obrazu, ale byla vypočtena na základě kalibrované objemové stupnice.



Obr. 3

### Výpočet složení rovnovážných fází a odhad jejich směrodatných odchylek

Na základě látkové bilance dvou složek rozdělených mezi dvě rovnovážné kapalně fáze (označované A, B) ve dvou měřicích ampulích (označovaných I a II) je možno odvodit rovnice pro výpočet rovnovážných složení. V této práci byly potřebné vztahy upraveny do formy, která je výhodná pro následné studium. Pro molární zlomky složky 1 ve fázi A a B platí

$$x_{1,A} = z_{1,I} + (z_{1,II} - z_{1,I}) \frac{V_{B,I}}{V_{B,I} - a V_{B,II}}, \quad (3)$$

$$x_{1,B} = z_{1,II} + (z_{1,I} - z_{1,II}) \frac{V_{A,II}}{V_{A,II} - \frac{1}{a} V_{A,I}}, \quad (4)$$

kde  $z_{1,I}$  a  $z_{1,II}$  jsou globální molární zlomky složky 1 v první, resp. druhé ampuli

$$z_{1,I} = \frac{n_{1,I}}{n_{1,I} + n_{2,I}} \quad (5)$$

$$z_{1,II} = \frac{n_{1,II}}{n_{1,II} + n_{2,II}} \quad (6)$$

a  $a$  značí poměr celkových látkových množství v první a druhé ampuli

$$a = \frac{n_I}{n_{II}} = \frac{n_{1,I} + n_{2,I}}{n_{1,II} + n_{2,II}} = \frac{n_{A,I} + n_{B,I}}{n_{A,II} + n_{B,II}}. \quad (7)$$

Pro zprůhlednění matematických vztahů je výhodné uvažovat, že všechny směrodatné odchylky měřených objemů mají stejnou hodnotu, kterou označíme  $S(V)$ . Hodnota  $S(V) = 0,01 \text{ cm}^3$  byla odhadnuta pomocí zákona o šíření chyb.

Pro směrodatné odchylky složení rovnovážných fází byly odvozeny vztahy

$$S(x_{1,A}) = |z_{1,II} - z_{1,I}| S(V) a \frac{\sqrt{V_{B,I}^2 + V_{B,II}^2}}{(V_{B,I} - a V_{B,II})^2}, \quad (8)$$

$$S(x_{1,B}) = |z_{1,I} - z_{1,II}| S(V) a \frac{\sqrt{V_{A,I}^2 + V_{A,II}^2}}{(a V_{A,II} - V_{A,I})^2}, \quad (9)$$

kteřé byly podrobeny další matematické analýze. Z chybové analýzy vyplynulo, že metoda může poskytovat dobré výsledky při měření rozpustnosti látek s velkou molární hmotností v kapalinách s malou molární hmotností (např. při měření rozpustnosti organický látek ve vodě).

Pro odhad směrodatných odchylek  $S(x_{1,A})$  a  $S(x_{1,B})$  ještě před experimentem je možno použít rovnice (8) a (9) v upraveném tvaru

$$S(x_{1,A}) = (x_{1,B} - x_{1,A}) \frac{V_{m,A}}{V_{m,B}} \frac{S(V) \sqrt{V_{B,I}^2 + V_{B,II}^2}}{|V_{B,I} V_{A,II} - V_{B,II} V_{A,I}|}, \quad (10)$$

$$S(x_{1,B}) = (x_{1,B} - x_{1,A}) \frac{V_{m,B}}{V_{m,A}} \frac{S(V) \sqrt{V_{A,I}^2 + V_{A,II}^2}}{|V_{B,I} V_{A,II} - V_{B,II} V_{A,I}|}, \quad (11)$$

do kterých za molární objemy fází  $V_{m,A}$ ,  $V_{m,B}$  je možno dosadit z Amagatova zákona

$$V_{m,A} = x_{1,A} \frac{M_1}{r_1} + (1 - x_{1,A}) \frac{M_2}{r_2}, \quad (12)$$

$$V_{m,B} = x_{1,B} \frac{M_1}{r_1} + (1 - x_{1,B}) \frac{M_2}{r_2}, \quad (13)$$

kde  $r_i$  jsou hustoty obou komponent a  $M_i$  jejich molární hmotnosti. Pro použití rovnic je dále třeba předem odhadnout složení konjugovaných fází hodnoty  $x_{1,A}$  a  $x_{1,B}$  a definovat objemy  $V_{A,I}$ ,  $V_{B,I}$ ,  $V_{A,II}$  a  $V_{B,II}$  (jejich velikosti záleží na daném experimentálním zařízení).

Příklad odhadu směrodatných odchylek  $S(x_{1,A})$  a  $S(x_{1,B})$  je demonstrován v Tabulce 1.

V tabulce 1 je na příkladu systému dimethylfthalát + voda demonstrováno, jak lze docílit zpřesnění výsledků pomocí měřicích ampulí, které mají různý celkový objem (viz poslední sloupec tabulky).

Tabulka 1

Modelové výpočty odhadu směrodatných odchylek a nejistot výsledků vzájemné rozpustnosti při měření objemovou metodou

Složka (1)	Methylcyclohexan	1-Butanol	Dimethyftalát	Dimethyftalát
Složka (2)	N,N-DMF	Voda	Voda	Voda
$M_1 / \text{g mol}^{-1}$	98.18	74.12	194.19	194.19
$M_2 / \text{g mol}^{-1}$	73.09	18.02	18.02	18.02
T / K	303.15	303.15	303.15	303.15
$r_1 / \text{g cm}^{-3}$	0.765	0.8019	1.18690	1.18690
$r_2 / \text{g cm}^{-3}$	0.944	0.9980	0.99820	0.99820
$x_{1,A}$	0.180 <sup>a</sup>	0.0182 <sup>b</sup>	0.00042 <sup>c</sup>	0.00042 <sup>c</sup>
$x_{1,B}$	0.881 <sup>a</sup>	0.4837 <sup>b</sup>	0.84530 <sup>c</sup>	0.84530 <sup>c</sup>
$x_{2,A}$	0.820	0.9818	0.99958	0.99958
$x_{2,B}$	0.119	0.5163	0.15470	0.15470
$V_{A,I} / \text{cm}^3$	17	17	17	170
$V_{B,I} / \text{cm}^3$	3	3	3	3
$V_{A,II} / \text{cm}^3$	3	3	3	3
$V_{B,II} / \text{cm}^3$	17	17	17	17
$\alpha$	1.27	1.99	3.35	32.88
$\sigma(x_{1,A})$	$3.06 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$6.69 \times 10^{-5}$	$6.50 \times 10^{-6}$
$\sigma(x_{1,B})$	$6.10 \times 10^{-4}$	$7.99 \times 10^{-4}$	$4.06 \times 10^{-3}$	$3.88 \times 10^{-3}$
Očekávané nejistoty výsledků vzájemné rozpustnosti				
absolutní a relativní hodnoty pro (1) v (2)	$6.12 \times 10^{-4}$ (0.3 %)	$2.06 \times 10^{-4}$ (1.1 %)	$1.34 \times 10^{-4}$ (31.7 %)	$1.30 \times 10^{-5}$ (3.1 %)
absolutní a relativní hodnoty pro (2) v (1)	$1.22 \times 10^{-3}$ (1.0 %)	$1.60 \times 10^{-3}$ (0.3 %)	$8.12 \times 10^{-3}$ (5.3 %)	$7.77 \times 10^{-3}$ (5.0 %)

### Závěr

Cílem práce bylo provedení důkladného rozboru přesnosti měření vzájemné rozpustnosti kapalin objemovou metodou a následné ověření teoretických závěrů pomocí nově zkonstruovaného experimentálního zařízení.

Z chybové analýzy vyplynulo, že metoda může poskytovat dobré výsledky při měření rozpustnosti látek s velkou molární hmotností v kapalinách s malou molární hmotností (např. při měření rozpustnosti organických látek ve vodě). V práci bylo prokázáno, že v uvedeném případě je metoda použitelná i pro poměrně malé koncentrace. Pro opačnou variantu, tj. pro určování rozpustnosti látky s malou molární hmotností, přesnost metody není zcela ideální zejména při malých koncentracích. Jedná-li se však o vodné systémy, je pro stanovení rozpustnosti vody možno použít osvědčenou Karl-Fisherovu titraci.

Výhoda této metody může spočívat i v tom, že je možno poměrně snadno získat odhady vzájemné rozpustnosti kapalin. Kromě toho, manipulace s měřenými látkami je minimální. Jedná se jen o navážení látek do dvou ampulí a po provedených měřeních o likvidaci odpadu. Není potřeba připravovat žádnou analytickou metodu, kalibrační roztoky, apod. Z uvedených hledisek by objemová metoda mohla najít uplatnění při studiu rozpustností iontových kapalin ve vodě.

### Poděkování

Práce vznikla za finanční podpory grantu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR č. CB-MSM 604 613 7307.

# Syntéza a čištění iontových kapalin pro fyzikálně-chemická měření

Karel Řehák a Jiří Janovský

Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

## Úvod

Iontové kapaliny jsou poměrně nové materiály. Jedná se o organické soli, které mají mnoho výhodných vlastností

- Zanedbatelná tenze par
- Nízký bod tání (0–100 °C)
- Vysoká termostabilita (až do 450 °C)
- Obvykle nízká toxicita
- Nehořlavost
- Unikátní solvatační vlastnosti

## Internetové adresy výzkumných týmů a výrobců iontových kapalin

Výrobci a dodavatelé

[www.crt.cbi.uni-erlangen.de](http://www.crt.cbi.uni-erlangen.de)  
[www.ionic-liquids.uni-rostock.de](http://www.ionic-liquids.uni-rostock.de)  
[www.uni-oldenburg.de/tchemie/gmehling.htm](http://www.uni-oldenburg.de/tchemie/gmehling.htm)  
[www.chemie.uni-rostock.de/atu/tc/](http://www.chemie.uni-rostock.de/atu/tc/)  
[www.ch.qub.ac.uk/staff/seddon/krs.html](http://www.ch.qub.ac.uk/staff/seddon/krs.html)  
[www.bt.tudelft.nl](http://www.bt.tudelft.nl)  
[www.nd.edu/~chegdept/Brennecke.html](http://www.nd.edu/~chegdept/Brennecke.html)

[www.solvent-innovation.de](http://www.solvent-innovation.de)  
[www.ionliquids-merck.de](http://www.ionliquids-merck.de)  
[www.acros.be](http://www.acros.be)  
[www.covalentassociates.com](http://www.covalentassociates.com)  
[www.sacheminc.com](http://www.sacheminc.com)  
[www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)  
[www.tciamerica.com](http://www.tciamerica.com)

[www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka](http://www.sigmaaldrich.com/Brands/Fluka) [Riedel](http://www.Riedel.com) [Home/Organic](http://www.Home/Organic) [Synthetic/Ionic\\_Liquids.html](http://www.Synthetic/Ionic_Liquids.html)

Rozpustnost iontových kapalin a další výpočty: [www.cosmologic.de](http://www.cosmologic.de)

## Přehled cen u vybraných produktů

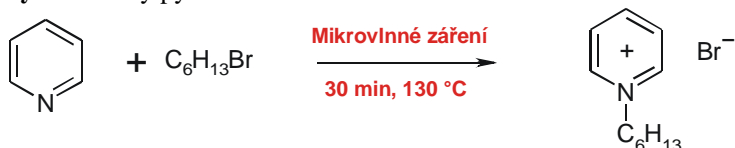
Firma	Látka	Čistota	Balení (g)	Cena (EUR)	EUR / g	Cena (Kč)	Kč / g
Fluka	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	čistý	5	98	19.6	3 241	648
			50	267	5.3	8 811	176
			250	847	3.4	27 941	112
	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	čistý	5	63	12.6	2 076	415
			50	174	3.5	5 745	115
			250	619	2.5	20 420	82
	1-Butyl-4-methylpyridinium chloride	čistý	5	25	5.1	835	167
			25	69	2.8	2 287	91
	Tetrabutylphosphonium p-toluenesulfonate	čistý	5	54	10.9	1 792	358
			25	215	8.6	7 082	283
	Tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate	čistý	5	44	8.8	1 452	290
			25	185	7.4	6 108	244
Sigma-Aldrich	1-Butyl-3-methylimidazolium acetate	>95%	100	207	2.1	6 831	68
			1 000	571	0.6	18 853	19
	1-Butyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfate	>95%	5	23	4.5	743	149
			50	136	2.7	4 475	89
	1-Hexyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	>95%	5	61	12.3	2 026	405
			25	246	9.8	8 111	324
	1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	>97%	5	105	21.0	3 468	694
			50	291	5.8	9 606	192
1-Hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	>97%	5	141	28.2	4 646	929	
		50	390	7.8	12 873	257	
Merck	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	pro syntézu	500	128	0.3	4 224	8

			1 000	211	0.2	6 950	7
	high pure		25	125	5.0	4 112	164
			100	220	2.2	7 260	73
			500	690	1.4	22 770	46
			1 000	981	1.0	32 360	32
	Tetra-n-butylphosphonium bromide	pro syntézu	100	24	0.2	776	8
	N-Butylpyridinium tetrafluoroborate	pro syntézu	25	49	1.9	1 601	64
			100	119	1.2	3 924	39
	1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium chloride	pro syntézu	25	52	2.1	1 723	69
			100	121	1.2	3 980	40
	Methyltrioctylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	pro syntézu	25	61	2.4	2 006	80
			100	140	1.4	4 620	46
	Guanidinium trifluoromethylsulfonate	pro syntézu	25	89	3.6	2 944	118
			100	216	2.2	7 115	71
	S-Ethyl-tetramethylisothiuronium trifluoromethylsulfonate	pro syntézu	25	103	4.1	3 383	135
			100	341	3.4	11 246	112
Acros	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate	čistý	30	61	2.0	1 997	67
	1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate	čistý	25	95	3.8	3 125	125
	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	čistý	5	133	26.5	4 376	875
	1-Butylpyridinium trifluoromethylsulfonate	čistý	10	134	13.4	4 422	442
	Tetramethylphosphonium bromide	98%	1	51	51.2	1 690	1 690
	1-Butyl-3-methylimidazolium (L)-lactate	99%	5	133	26.5	4 376	875
TCl America	1-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate	p.a.	5	61	12.2	2 006	401
	1-Butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate	p.a.	5	97	19.5	3 213	643
	(Methoxymethyl)triphenylphosphonium chloride	high pure	25	24	1.0	790	32
			500	241	0.5	7 965	16
	1-Butylpyridinium chloride	p.a.	10	63	6.3	2 069	207
			25	125	5.0	4 115	165
	Cyclopropyldiphenylsulfonium tetrafluoroborate	p.a.	1	101	100.7	3 323	3 323
Sachem Inc.	Terrasail TM	čistý	1 000	187	0.2	6 155	6
	Marisail TM	čistý	1 000	192	0.2	6 349	6
	Catasail TM	čistý	1 000	198	0.2	6 534	7
Covalent Associates	1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	solvent grade	1 000	212	0.2	7 009	7
	1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide	solvent grade	1 000	234	0.2	7 722	8
	1-Butyl-3-methylimidazolium tris(trifluoromethylsulfonyl)methide	solvent grade	1 000	263	0.3	8 672	9
	1-Propyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	solvent grade	1 000	250	0.3	8 263	8
	1-Butyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	solvent grade	1 000	258	0.3	8 514	9
Solvent Innovation	(2-hydroxyethyl)trimethylammonium dimethylphosphate	95%	50	68	1.4	2 251	45
			100	96	1.0	3 168	32
			500	133	0.3	4 379	9
			1 000	182	0.2	6 019	6
			1 000	297	0.3	9 794	10
	1-Ethyl-3-methylimidazolium tosylate		50	73	1.5	2 396	48
			100	103	1.0	3 383	34
			500	161	0.3	5 306	11
			1 000	220	0.2	7 260	7
			5 000	312	0.1	10 309	2

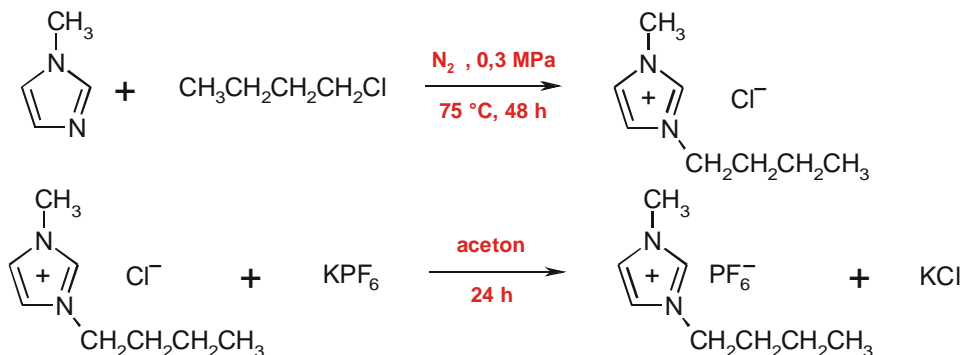
1-Methyl-3-octylpyridinium tetrafluoroborate	99%	50	89	1.8	2 927	59
		100	125	1.2	4 109	41
		500	289	0.6	9 524	19
		1 000	340	0.3	11 220	11
		5 000	420	0.1	13 867	3
Triethylsulfonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	98%	50	75	1.5	2 459	49
		100	111	1.1	3 656	37
		500	261	0.5	8 606	17
		1 000	310	0.3	10 230	10
		5 000	419	0.1	13 811	3
Butylmethylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	98%	50	115	2.3	3 779	76
		100	202	2.0	6 669	67
		500	388	0.8	12 817	26
		1 000	516	0.5	17 028	17
		5 000	825	0.2	27 209	5

### Příklad syntézy iontových kapalin

#### Syntéza hexylpyridinium bromidu



#### Syntéza 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorofosfátu



### Nejběžnější nečistoty iontových kapalin

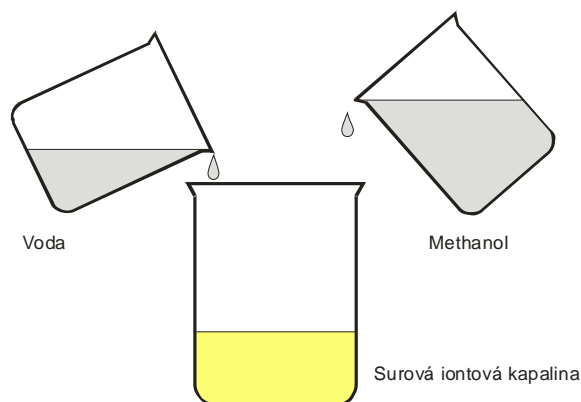
- Organické halogenidy
- Organické soli
- Halogenidové ionty
- Ionty alkalických kovů
- Kyseliny
- Voda

### Důvody obtížného čištění

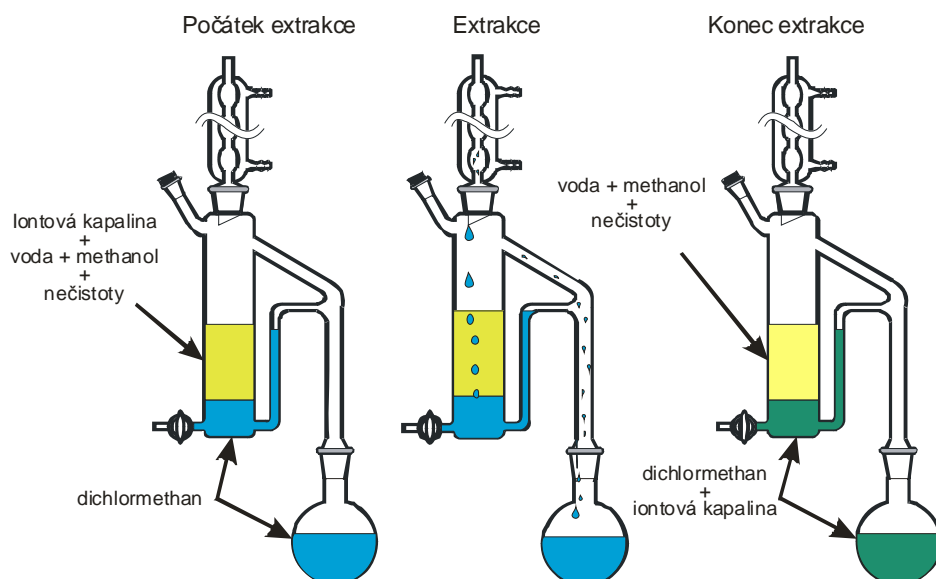
- Nízká (zanedbatelná) tenze par
  - nelze rektifikovat
- Nízký bod tuhnutí 0–100 °C
  - obtížně lze rekrystalizovat
- Většina iontových kapalin je silně polární
  - dobrá rozpustnost ve vodě (není výhodné promývat vodou)
  - silně váží polární nečistoty

## Čištění iontových kapalin extrakcí

1. Surová iontová kapalina se smísí se směsným rozpouštědlem. Směsná rozpouštědla: voda + methanol (nebo ethanol, propanol, aceton, dioxan, acetonitril), 1 + 3 objemové díly. S iontovou kapalinou dle rozpustnosti cca 30%–70% roztok.



2. Extrakce iontové kapaliny v destilačním extrakčním přístroji. Extrakční rozpouštědla (nemísitelné s roztokem surové iontové kapaliny): Dichlormethan, ethylacetát, toluen, tetrahydrofuran. Dávkování cca 3 obj. díly rozpouštědla na 1 díl iontové kapaliny. Extrakce 2–72 hod.



3. Destilace za normálního tlaku pro oddestilování rozpouštědel.
4. Vakuové odpařování (25–200 °C, 50–100 hod.)

## Kontrola čistoty iontových kapalin

- Titrační metody
  - VODA: Karl-Fischerova titrace s coulometrickou detekcí
  - HALOGENIDY: Volhardova metoda, srovnávací metoda s Nesslerovými válci
- Iontově selektivní elektrody
  - HALOGENIDY
  - ALKALICKÉ KOVY
- Plynová chromatografie
  - TĚKAVÉ LÁTKY: Headspace GC
  - POLOTĚKAVÉ LÁTKY: GC ve split režimu
- Kapalinová chromatografie
  - AROMATICKÉ LÁTKY: Reversed Phase HPLC s UV detektorem

Práce vznikla za finanční podpory grantu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR č. CB-MSM 604 613 7307



# Teplotní závislost limitních aktivních koeficientů pentanolů ve vodě

Dana Fenclová, Vladimír Dohnal, Pavel Vrbka  
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, [fenclovd@vscht.cz](mailto:fenclovd@vscht.cz)

## Cíl práce:

Tato práce je součástí dlouhodobého projektu naší laboratoře, v jehož rámci se snažíme získat spolehlivou teplotní závislost limitních aktivních koeficientů pro systémy alkanolů ve vodě v teplotním intervalu od normální teploty tání do normální teploty varu vody 273 - 373 K. V rámci tohoto projektu jsme již zpracovali systémy všech C1 až C4 alkanolů ve vodě. I když pentanolů existuje celkem osm, součástí této práce není 2,2-dimethyl-1-pentanol (neo-pentanol), který má bod tání 52°C a není zatím pro praktické využití zajímavý.

## Postup vedoucí ke spolehlivé teplotní závislosti limitních aktivních koeficientů:

- protože cílem je teplotní závislost limitních aktivních koeficientů, je třeba nejprve shromáždit nejen všechny v literatuře dostupné údaje o limitních aktivních koeficientech ale i kalorimetricky stanovené parciální molární dodatkové enthalpie a parciální molární dodatkové tepelné kapacity v nekonečném zředění.
- Přehled literárních limitních aktivních koeficientů odhalí, jak kvalitní a při jakých teplotách jsou tyto údaje k dispozici. Následuje rozhodnutí kolik a za jakých podmínek je třeba provést nových experimentů
- Ke stanovení nových limitních aktivních koeficientů je třeba podle systému a teploty zvolit vhodnou experimentální metodu. V případě alkanolů ve vodě se nám osvědčily: head space analysis, inert gas stripping, non-steady state gas-liquid chromatography, Rayleighova destilační metoda a metoda rovnovážného cirkulačního přístroje.
- Je-li požadovaný teplotní interval rovnoměrně pokryt dostatečným počtem experimentálních bodů – data se korelují jedním ze dvou korelačních vztahů, kde konstanty jsou určeny simultánní korelací:

$$\ln g_1^\infty = A + \frac{B}{t} + \frac{C}{t} \exp(Dt) \quad t \equiv \frac{T}{298,15}$$
$$\ln g_1^\infty = A + B/t + C \cdot \ln t$$

První vztah zahrnující nelineární průběh závislosti  $\bar{C}_{P1}^{E,\infty}(T)$  je využíván v případě dostatečného počtu experimentálních údajů o parciálních molárních dodatkových enthalpiích a parciálních molárních dodatkových tepelných kapacitách v nekonečném zředění. Druhý vztah s konstantním průběhem  $\bar{C}_{P1}^{E,\infty}(T)$  je vhodný pro systémy s velmi malým počtem experimentálních bodů, kdy např. existuje  $\bar{H}_1^{E,\infty}$  i  $\bar{C}_{P1}^{E,\infty}(T)$  jen při jedné teplotě.

## Výsledky:

Na podkladě literárních termodynamických dat a v rámci této práce stanovených limitních aktivních koeficientů byla určena spolehlivá teplotní závislost limitních aktivních koeficientů na teplotě pro 4 pentanoly ve vodě: 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-methyl-1-butanol. U dalších tří pro spolehlivé stanovení teplotní závislosti chybí ještě několik limitních aktivních koeficientů, aby data rovnoměrně pokrývala celý zkoumaný teplotní interval (viz. Tabulka 1). Přesto je již nyní možno konstatovat (viz. Snímek 11 – prezentace Brejlov 2005), že hydrofobní charakter uhlovodíkové skupiny se nejvíce projevuje u 1-pentanolu, kde uhlovodíková část není větvena ani narušena hydrofilní hydroxylovou skupinou. Posuneme-li hydrofilní hydroxylovou skupinu do polohy 2 nebo 3, vliv hydrofobního uhlovodíkového řetězce se omezí dost podstatně a dochází ke snížení limitních aktivních koeficientů. Jestliže se uhlovodíkový řetězec rozvětví, ale OH skupina zůstává v poloze 1, dojde ke snížení vlivu hydrofobního řetězce. Oba jevy tj. posun OH skupiny i rozvětvení se projevují u terc-pentanolu, což vede (podobně jako u tert-butanolu) k výraznému snížení hydrofobního vlivu uhlovodíkového řetězce.

## Závěr:

- Systémy pentanolů stejně jako již dříve zkoumaných alkanolů C1 – C4 ve vodě vykazují maximum na teplotní závislosti limitních aktivních koeficientů.
- Závislosti limitních aktivních koeficientů 4 pentanolů byly vystiženy korelačními vztahy, které poskytují spolehlivé údaje limitních aktivních koeficientů příslušných pentanolů od normální teploty tuhnutí až po normální teplotu varu vody.

Tabulka 1

Alkanol(1)	Počet $g_1^\infty$		Počet $\bar{H}_1^{E,\infty}$	Počet $\bar{C}_{P1}^{E,\infty}$
	Tato práce	Lit.	Lit.	Lit.
1-Pentanol	12	19	15	10
2-Pentanol	14	6	2	1
3-Pentanol	12	1	2	2
2-Methyl-1-butanol	17	1	1	1
2-Methyl-2-butanol	6	1	1	1
3-Methyl-1-butanol	6	0	0	1
3-Methyl-2-butanol	6	0	0	1

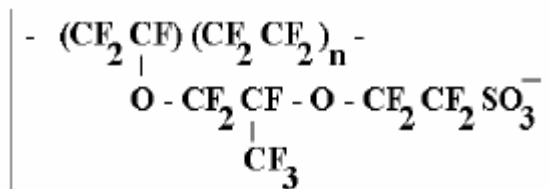
Tato práce byla podporována z grantu MSM 604 613 7307 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

# Bobtnání Nafionu v čistých kapalinách a kapalných směsích

Alena Randová, Štěpán Hovorka  
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

V rámci studia dějů na fázových rozhraních jsme sledovali bobtnání Nafionové membrány ve vodných a nevodných kapalinách a směsích kapalin za normálního tlaku při teplotě 25°C.

**Nafion** je kopolymer tetrafluoroethylenu a perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-okten-sulfonové kyseliny. Je chemicky vysoce rezistentní, ale přítomnost exponované sulfoskupiny dává molekule neobvyklé vlastnosti. Sulfoskupina má vysokou afinitu k molekulám vody a vytváří hydráty vázající až 13 molekul vody.



Nafion se používá nejčastěji v sušičkách plynů a v přímomethanolových palivových článkách.

## Popis experimentu:

Čtvereček membrány o rozměrech cca 5x5mm se upevňuje na špendlík v teflonové cele. Teflonová cela s membránou se umístí do cely termostatu (ten je nastaven na 25°C). Cela termostatu je přikryta fotografickou deskou - při měření se směsí látek bez přikrytí cely dochází ke změně složení kapaliny vlivem nestejného odpařování. Nad celou je lupa, nad lupou fotoaparát. Fotoaparát je připojen k počítači, snímky se ukládají přímo do počítače. Systém je osvětlován studeným světlem (bez osvětlení pracuje špatně fotoaparát, při svícení obyčejnou žárovkou nebo zářivkou se systémem po čase zahřívá, fotografická deska se rosí a také dochází ke změně složení kapaliny).

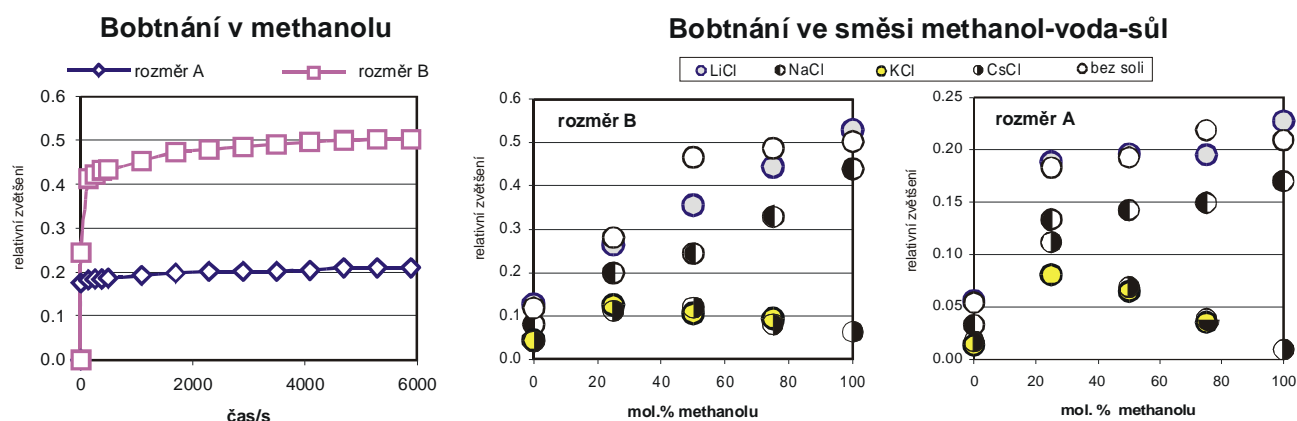
V programu QPM je nastaven a spuštěn časovač. Fotoaparát pak v pravidelných intervalech snímá celu s membránou. Interval měření je 30 sekund. Před nástřikem kapaliny se snímá několikrát suchá membrána. Po několika minutách po nástřiku se rozměry začnou měnit s určitou pravidelností a s postupem času jsou změny pozvolnější. V programu QPM je změřena délka všech čtyř stran čtverečku membrány. Pak je registrován každý 20. snímek - tj. stav systému vždy po 10 minutách. Když se rozměry tří po sobě jdoucích měření v časech  $t_1, t_2, t_3$  ( $t_{i+1} = t_i + 10$  minut) nezmění víc, než je chyba měření, je měření ukončeno. Za čas odpovídají rovnováze je považován čas  $t_2$ .

## Úpravy pro vodu:

Snímky po nástřiku organických látek nejsou nijak upraveny, pro vodné roztoky třeba upravit - voda v podstatě funguje jako lupa, tzn. zkrlesuje výsledky. Postup úpravy: po ustavení rovnováhy se odsaje kapalina mikropipetou a membrána se nasnímá - rozdíl se odečte od rozměrů u snímku s kapalinou.

## Výsledky experimentů:

V závěru jsou uvedeny výsledky měření bobtnání Nafionu v čistém methanolu a dále ve směsi methanol-voda-chloridy alkalických kovů. Při těchto měřeních byl sledován vliv kationtu na bobtnání.



Tato práce vznikla za finanční podpory výzkumného záměr MŠMT 604 613 7307.

# Speed of sounds, heat capacities, densities and second-order excess derivatives for the dibromomethane + heptane system

Mirosław Chorażewski<sup>a</sup>, Paweł Góralski<sup>b</sup>

<sup>a</sup>University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland

<sup>b</sup>University of Łódź, Department of Physical Chemistry, Pomorska 165, 90-236 Łódź, Poland

*a,w*-dibromoalkanes: Br(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>Br

- are interest from theoretical view point, correlating the structures of molecules with the thermodynamic properties of their mixtures is necessary to have systematic information on the behaviour of substances with different specific groups, thus a knowledge of the behavior of these mixtures constitutes a good test of the limitations of the group contribution theories (e.g. DISQUAC);
- and from industry and technology point of view, haloalkanes represent a class of technically important compounds, as a intermediates or as final products.
- flexible dipolar (symmetrical) molecules [1]
- rotational isomerism – the molecule can change its conformation by internal rotation around the axis of carbon-carbon bonding
- nonassociated liquids with important electrostatic intermolecular interactions due to their non-zero permanent dipole moments and/or quadrupole moments
- proximity effect (intramolecular effect) – is the change in the behavior of a group, and hence its interaction parameters with other groups, as a result of the presence of other groups on the same molecule

## Aim of the work:

Thermodynamic description of mixtures *a,w*-dibromoalkanes (C1 –C6) with inert solvents (*n*-heptan).

## Experiment:

System: dibromomethane + *n*-heptane

{polar (but not H-bonded) + long alkyl chain linear alkane}

Measurements:  $r = f(T)$   $u = f(T)$   $C_p = f(T)$

Temperature range:  $T = 293 - 313$  K

All quantities have been measured under atmospheric pressure

The substances were purified prior to use by fractional distillation, and the middle fraction (approximately 5%) was collected in every case. The purity of dibromomethane checked by gas-liquid chromatography (GLC) were >99.5% by mass, and that of *n*-heptane was >99.8%. Prior to the measurements, all liquids were dried with molecular sieves (type 3A, (1 to 2) mm beads from Lancaster) and degassed by ultrasound.

## Apparatus and Method :

### Density

The densities at atmospheric pressure, have been measured by a vibrating tube densimeter, model Unilab MG-2, with a precision of  $5 \times 10^{-2} \text{ kgm}^{-3}$  [2].

### Heat Capacity

The heat capacities were measured by means of a high sensitivity differential scanning calorimeter (Micro DSC III, Setaram, France) based on the Calvet's principle. The measurements were performed using the 'continuous method with reference' (with uncertainty  $\pm 0.15\%$  [5]).

The procedure of calorimetric measurements: Measuring cell: - closed 'batch' type with total volume of ca. 1 cm<sup>3</sup>.

Reference cell: - solid steel block.

Calculations: the heat capacities were calculated according to the formula:

$$C_{p(\text{sample})} = C_{p(\text{ref})} \frac{HF_2 - HF_0}{HF_1 - HF_0} \cdot \frac{m_{\text{ref}}}{m_{\text{sample}}}$$

where HF<sub>0</sub>, HF<sub>1</sub> and HF<sub>2</sub> are the appropriate heat flow signals, as presented in Fig. 1.

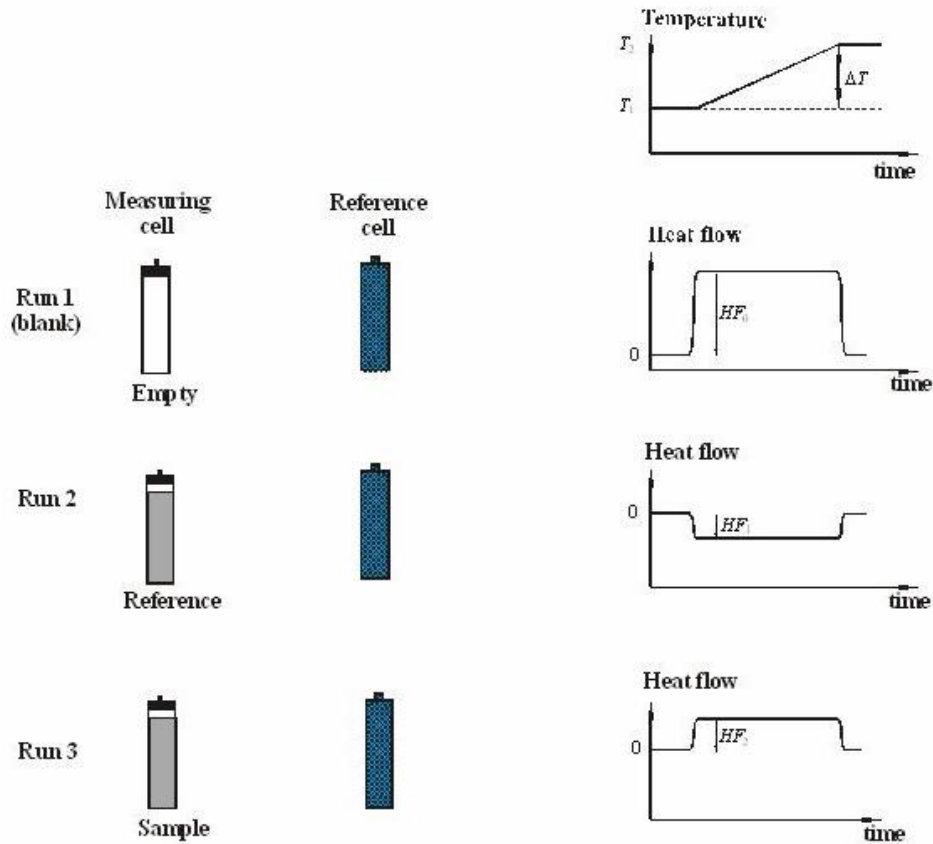
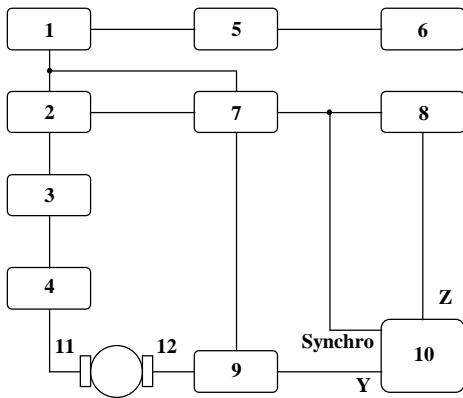


Fig. 1 Scheme of heat capacity measurement using the „continuous method with reference”

**Speed of sound**

The phase speed of the ultrasound at 4 MHz was measured (with precision 0.1 m/s [6]) with a pulse-echo-overlap apparatus designed and constructed in our laboratory [3,4]:

- ∅ electronic part
- ∅ ultrasonic cell



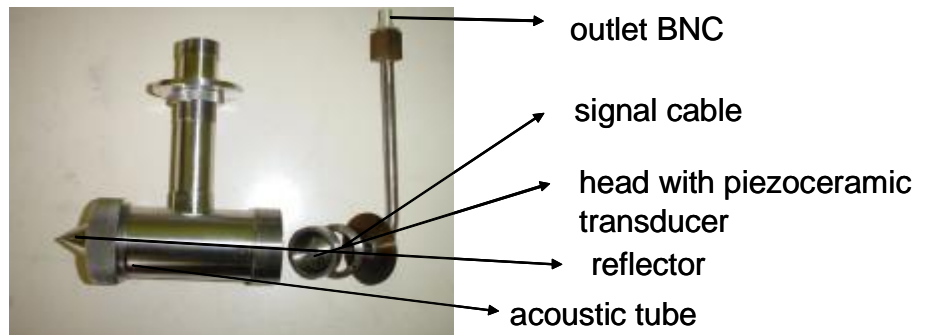
A functional diagram of the acoustic setup is given in Fig. 2

Fig.2.

Block diagram of the set for ultrasound velocity measurements in liquids by the PEO method: 1-pulse generator, 2 and 5-frequency dividers, 3-pulse shaper, 4-signal generator (POF 10), 6-counter frequency meter (KZ 2026), 7-synchronizer, 8-delay circuit, 9-voltage controlled amplifier, 10-oscilloscope (Iwatsu SS-7611), 11 and 12-transmitting and receiving transducers

A single transmitting-receiving piezoelectric transducer and an acoustic reflector were applied.

Fig.3. The acoustic part of the measuring vessel (partially disassembled)



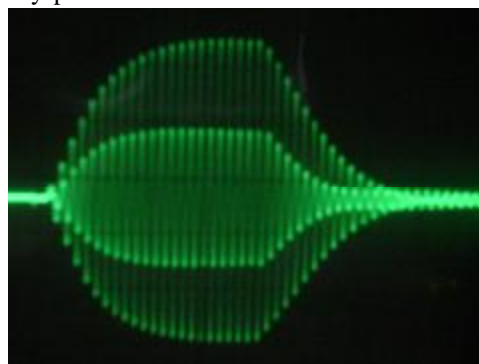
The signal traveling through the sample comes back to the transducer after reflection from the reflector; here it is again partially reflected producing echoes of higher order. In this way it is possible to observe signals traveling the acoustic path (i.e. the transducer-reflector-transducer distance) once, twice etc. Any pair of the echoes can be chosen for the measurements. By adjusting the frequency of the pulse generator, one gets on the oscilloscope screen a stationary picture of two overlapping echoes that fulfill the condition:

$$f = n (2 t)^{-1}; \quad (n = 1, 2, 3, \dots),$$

where  $t$  is the time the signal travels through the acoustic path of length  $l$  and  $f$  is the frequency of the pulse generator. Thus the speed of sound:

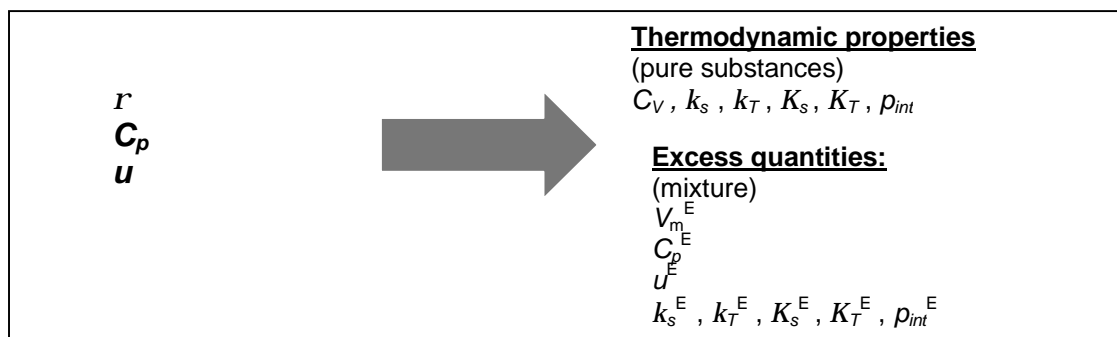
$$c = 2 l f n^{-1}.$$

Fig.4. A photograph of the superimposed first and second echoes arriving at the transducer (photogram of the oscilloscope screen)



**Table 1** Speed of sound for  $n$ -heptane

	$T / \text{K}$	$u / (\text{m s}^{-1})$	
		our work	literature data
$n$ -heptane (POCh, cz.d.a. min. $\geq 99\%$ )	293,15	1152,34	1152,3; 1151,8; 1151,69; 1157,6;
	298,15	1130,70	1130,6; 1129,9; 1129,92; 1130,18; 1130,2; 1131; 1130,6 <sup>1</sup> ;
	303,15	1109,18	1109,1; 1108,0; 1108,37; 1112;
	308,15	1087,76	1087,8; 1086,2; 1086,97; 1095
	313,15	1066,46	1066,7; 1064,8; 1065,72;

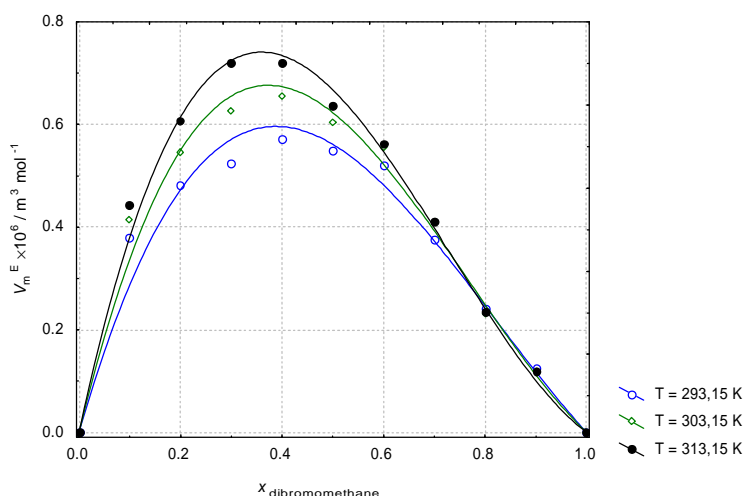


For each mixture, the excess quantities were fitted to a Redlich-Kister equation

$$Y^E = x_1(1-x_1) \sum_i A_i(1-2x_1)^i$$

where  $Y^E$  is the excess quantity of the property  $Y$ ,  $A_i$  are the adjustable coefficients and  $x_i$  is the mole fraction of dibromomethane

Fig.5. Excess molar volumes for dibromomethane +  $n$ -heptane. (—) Calculated from Redlich-Kister equation



adiabatic compressibility :  $\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2}$   $K_{S,m} = V_m \kappa_S = \frac{V_m^2}{M_m u^2}$

isothermal compressibility  $\kappa_T = \kappa_S + \frac{TV_m \alpha_p^2}{C_{p,m}}$   $K_{T,m} = \kappa_T \cdot V_m$

Excess quantities:  $V_m^E = V_m - V_m^{id}$   $V_m = \frac{x_1 M_1 + (1-x_1) M_2}{\rho}$

$C_{p,m}^E = C_{p,m} - C_{p,m}^{id}$   $C_{p,m}^{id} = x_1 \cdot C_{p,m,1}^* + (1-x_1) \cdot C_{p,m,2}^*$

$\kappa_S^E = \kappa_S - \kappa_S^{id}$   $K_{S,m}^E = K_{S,m} - V_m^{id} \kappa_S^{id}$   $\kappa_S^{id} = \kappa_T^{id} - \frac{TV_m^{id} (\alpha_p^{id})^2}{C_{p,m}^{id}}$   $\kappa_T^{id} = \phi_1 \kappa_{T,1}^* + (1-\phi_1) \kappa_{T,2}^*$

$\phi_1 = \frac{x_1 V_{m,1}^*}{V_m^{id}}$

$K_{T,m}^E = K_{T,m} - K_{T,m}^{id}$   $K_{T,m}^{id} = \kappa_T^{id} V_m^{id}$   $\kappa_T^{id} = \phi_1 \kappa_{T,1}^* + (1-\phi_1) \kappa_{T,2}^*$   $\kappa_{T,i}^* = \kappa_S^* + \frac{TV_m^* (\alpha_p^*)^2}{C_{p,m}^*}$

$u^E = u - u^{id}$   $u^{id} = \left[ (\phi_1)^2 \left( \frac{C_{p,m,1}^*}{C_{V,m,1}^*} \right) \left( \frac{C_{V,m}^{id}}{C_{p,m}^{id}} \right) \left( \frac{1}{w_1 (u_1^*)^2} \right) + (\phi_2)^2 \left( \frac{C_{p,m,2}^*}{C_{V,m,2}^*} \right) \left( \frac{C_{V,m}^{id}}{C_{p,m}^{id}} \right) \left( \frac{1}{w_2 (u_2^*)^2} \right) \right]^{-1/2}$   $\phi_i = \frac{w_i \rho^{id}}{\rho_i^*}$   $C_{V,m}^{id} = C_{p,m}^{id} \frac{\kappa_S^{id}}{\kappa_T^{id}}$

$\rho^{id} = \phi_1 \rho_1^* + (1-\phi_1) \rho_2^*$

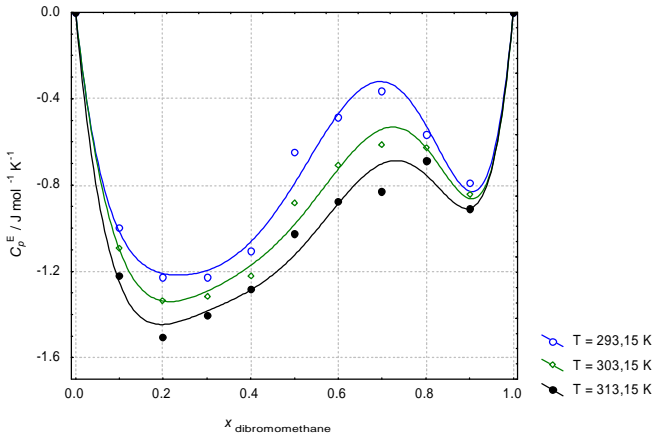


Fig.7. Excess isentropic compressibilities for dibromomethane + *n*-heptane. (—) Calculated from Redlich-Kister equation

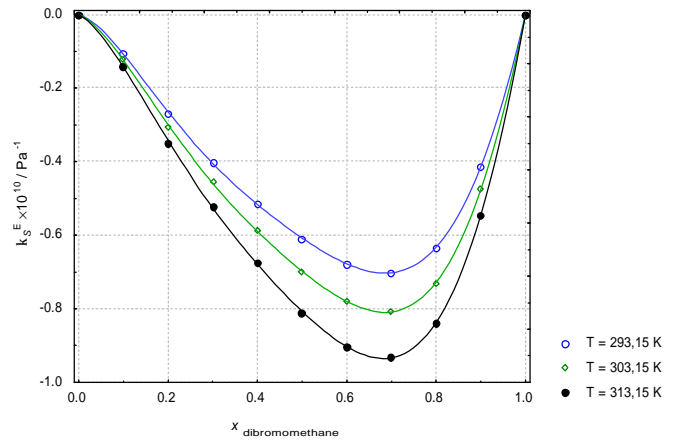


Fig.6. Excess isobaric molar heat capacities for dibromomethane + *n*-heptane. (—) Calculated from Redlich-Kister equation

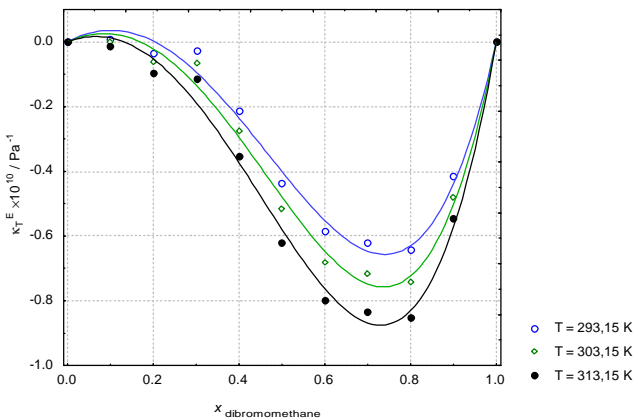


Fig.8. Excess isothermal compressibilities for dibromomethane + *n*-heptane. (—) Calculated from Redlich-Kister equation

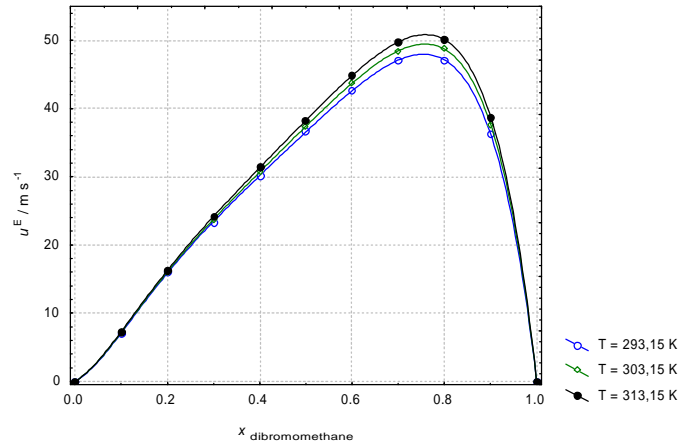


Fig.9. Excess ultrasonic speeds for dibromomethane + *n*-heptane. (—) Calculated from Redlich-Kister equation

## Summary:

$$V_m^E > 0$$

Is the result of the predominance of the positive contributions, destruction of :

- ∅ dispersive interactions,
- ∅ dipolar order of the pure liquid (breaking of dipole – dipole interactions of dibromomethane)
- ∅ orientational order of the long alkyl chain linear alkane (*n*-heptane)

In addition, order destruction is favoured as temperature increases obtaining higher  $V^E$  with an increase of temperature.

$$C_{p,m}^E < 0 \quad \text{and the fitted curves have a W-shape concentration dependence, and decrease with increasing temperature.}$$

$$k_s^E < 0 \quad \text{Negative values mean that the mixture is less compressible than the corresponding ideal mixture, and suggest that } V^E \text{ values increase with pressure.}$$

$$k_T^E < 0 \quad \text{The behaviour is similar for } u^E \text{ but with opposite sign.}$$

and

$$u^E > 0 \quad \text{indicating that the „excess free volume” created in the mixture is not available to the compression.}$$

Acknowledgements: The author is indebted to Prof. Ivan Wichterle for financial support.

## References:

- [1] G. Khanarian and A.E. Tonelli, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5031-5036
- [2] F. Spieweck, H. Bettin, *Methoden zur Bestimmung der Dichte von Festkörpern und Flüssigkeiten*, PTB-Bericht, Braunschweig, 1991.
- [3] E. Zorebski, M. Zorebski, S. Ernst, A Pulse-Echo-Overlap System for Ultrasound Velocity Measurements in Liquids. Testing and Discussion of the Errors. Ultrasonic World Congress Proceedings, Berlin Humboldt - Universitat, Part 1; (1995) 547-550
- [4] Žak A.; Dzida M.; Zorebski M.; Ernst S., A High Pressure Device for Measurements of the Speed of Sound in Liquids, *Rev. Sci. Instrum.* 2000, 71, 1756-1765
- [5] P.Góralski, M.Tkaczyk, M.Chorążewski, Heat Capacities of  $\alpha,\omega$ -Dichloroalkanes at Temperatures from 284.15 K to 353.15 K and a Group Additivity Analysis *J. Chem. Eng. Data* 2003, 48, 492-496
- [6] W.Marczak, Speed of Ultrasound, Density, and Adiabatic Compressibility for 4-Methylpyridine + Heavy Water in the Temperature Range 293K to 313K, *J. Chem. Eng. Data* 1999, 44, 936-940
- [7] Douheret G.; Davis M. I.; Reis J. C. R.; Blandamer M. J., Isentropic Compressibilities – Experimental Origin and the Quest for their Rigorous Estimation in Thermodynamically Ideal Liquid Mixtures, *Chem. Phys. Phys. Chem.* 2001, 2, 148-161

## Our laboratory and main research:

[www.ich.us.edu.pl/zchf](http://www.ich.us.edu.pl/zchf)

Thermodynamic and acoustics methods description of liquids (amines, alcohols, diols, halogenoalkanes):

- ∅ Volumetric (density)
- ∅ Calorimetric (heat capacity)
- ∅ Acoustic (speed of ultrasound under atmospheric and high pressure up to 120 MPa; ultrasonic absorption – ultrasonic relaxation)
- ∅ Viscometric

## Electrochemistry:

- ∅ Molten salts
- ∅ heavy metals concentrations in the surface waters of Spitsbergen
- ∅ Integrity of ultra micro-stimulation electrodes
- ∅ film electrodes

# Měření prováděná v metastabilní oblasti

Ivona Malijejská, Zuzana Sedláková  
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

*To, že směšování dvou nebo více látek může vést k překvapivým výsledkům vědí lidé již od doby bronzové.*

Ke krystalizaci běžně dochází při teplotě nižší než je teplota rovnovážná. Rozdíl mezi těmito teplotami se nazývá podchlazení. Podchlazení může být značné; pro platinu činí maximální podchlazení 330°. Chceme-li měřit rovnovážné teploty tuhnutí, je podchlazení nepříjemným fenoménem, k jehož překonání je v mnoha případech zapotřebí si pohrát s kinetikou chlazení. Na druhé straně umožňuje podchlazení spolu se snížením bodu tuhnutí u směsí, jejichž složky se nemísí v pevné fázi život při nízkých teplotách.

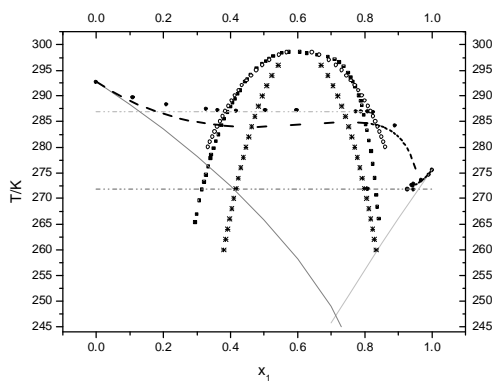
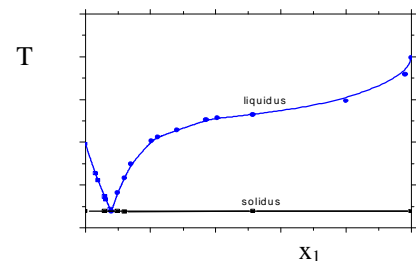
Pokud totiž dojde k tvorbě ledu v buněčné tekutině, vzroste koncentrace ve zbylé vodě rozpuštěných látek. Změna koncentrace látek v buňkách nad normální hladinu je většinou smrtelná. Obrany je u zvířat dosaženo jednak snížením bodu tuhnutí koligativně tj. rozpuštěním glycerinu, cukrů... nebo nemrznoucích proteinů jednak existencí podchlazení. Např. hemolymfa brouků tuhne při  $-9,9^{\circ}\text{C}$ , ale může být podchlazena až na  $-21,5^{\circ}\text{C}$ .

Kromě života při nízkých teplotách umožňuje podchlazení i různá fyzikálně-chemická měření v oblastech, v nichž bychom jinak měřit nemohli.

Systémy s velmi malými změnami teploty se složením na křivce liquidu dávají tušit možnost existence heterogenní kapalné směsi pod křivkou liquidu. Bez podchlazení by u námi měřeného systému kyselina octová - cyklohexan<sup>1</sup> (obrázek vpravo) nebylo možné potvrdit existenci metastabilní oblasti dvofázové kapaliny s horní kritickou teplotou nalézající se pod teplotou liquidu.

K metastabilní nemísitelnosti dochází, je-li kritická teplota rozpouštěcí  $T_k < T_{\text{liquidu}}$ . Stabilní fázi jsou krystaly, ale kinetika fázové separace je rychlejší než kinetika krystalizace (krystalizační proces je zpomalován nezbytným přeorganizováním atomů).

U dalšího námi měřeného systému formamid - acetofenon byla při měření rovnováhy kapalina - pevná fáze zjištěna oblast nemísitelnosti v kapalné fázi. Změřili jsme proto i rovnováhu kapalina - kapalina, přičemž se nám podařilo získat velké množství bodů binodály v metastabilní oblasti, několik bodů dokonce i pod teplotou solidu. Vlastnosti podchlazené kapaliny jsou spojitým pokračováním z oblasti stability; nebyla tentokrát ani nikdy dříve detekována žádná singularita na binodále ani v měřených vlastnostech, ani jejich derivacích.



Za pevné teploty a tlaku je cesta do rovnováhy vždy spojena s poklesem Gibbsovy energie až do doby, kdy je dosaženo rovnováhy a Gibbsova energie dosáhne minima.

Neexistují-li pro systém žádné nižší dosažitelné hodnoty  $G$  (globální minimum) je rovnováha stabilní. Může-li se perturbací systém dostat z lokálního minima  $G$  a vyvíjet se do nižšího minima, byl systém v metastabilní rovnováze.

Snižuje-li se teplota kapalné směsi, pak při teplotě liquidu by tato kapalina byla v rovnováze s pevnou fází. Dalším snižováním teploty se kapalina stává nestabilní vůči dostatečně velkým krystalům pevné fáze tzn., že chemický potenciál kapaliny  $\mu^l$  bude vyšší než chemický potenciál pevné látky  $\mu^s$ . Rozdíl mezi oběma potenciály  $\Delta\mu = \mu^l - \mu^s$  je thermodynamická hnací síla fázového přechodu (v tomto případě krystalizace). U systému formamid - acetofenon byla nejnižší naměřená teplota binodály  $28,54^{\circ}$  pod teplotou liquidu. Thermodynamická hnací

síla fázového přechodu je v tomto případě  $\Delta\mu = \Delta H_{\text{tání}} \Delta T / T_{\text{tání}}$  ( $\Delta T = T_{\text{tání}} - T$ ), považujeme-li aktivity i  $\Delta H_{\text{tání}}$  za teplotně nezávislé. Dosazením potom získáme  $\Delta\mu = -16651.28,54/292.69 = -1624 \text{ J/mol}$ , což je námi získaná maximální hnací síla, při nižší teplotě již docházelo ke krystalizaci.

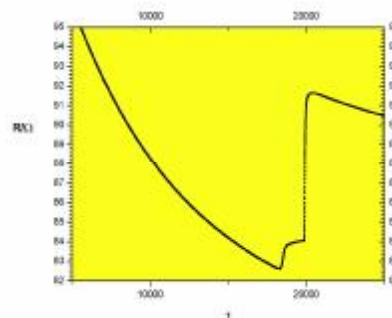
Fázové diagramy jsou diagramy rovnovážné. V praxi nemusí být vždy dosaženo rovnováhy, ale stavů „zamrzlých“, jestliže nedostatek tepelné energie neumožní další transformaci. Proto při měření hraje roli jak termodynamika, tak kinetika. V závislosti na strategii chlazení podchlazená kapalina buď krystaluje nebo tvoří sklo. Se snižováním teploty roste viskozita a klesá difuzivita. Nedostatek času k nukleaci krystalické pevné fáze povede ke vzniku skla. Pro většinu látek, která tvoří skla, je kritická rychlost chlazení: je-li velmi malá, materiál bude spíše krystalovat. V této větě je veškerá naděje i zoufalství experimentátora. Systém kyselina trichloroctová - kyselina octová před námi měřili dva autoři<sup>2,3</sup>. Oba shodně zjistili, že se jedná o jednoduchý eutektický systém (slovo „eutektický“ je odvozeno z řeckého „snadno tavitelný“). Je však běžně známo, že dvojice kyselin má tendenci tvořit adiční sloučeniny, která je tím větší, čím větší jsou rozdíly v kyselosti obou složek. U systémů kyselina octová i kyselina propionová s kyselinou trifluoroctovou byly tyto adiční sloučeniny zaznamenány. Proč tedy nebyla nalezena sloučenina u systému kyselina



trichloroctová – kyselina octová? V obou předchozích článcích se vyskytovaly poznámky o rychlém nárůstu viskozity směsi se snižující se teplotou. Ukázalo se, že při opravdu pomalém chlazení je možné získat důkaz o existenci sloučeniny i u tohoto systému. V obou předchozích případech docházelo v oblasti sloučeniny k vitrifikaci.

Vitifikace není jediný možný výsledek podchlazení. Různé způsoby chlazení mohou vést k neuspořádané fázi (sklo) nebo fázi uspořádané (krystalické). První proces je spojitý, druhý je nespojitý (je doprovázen objemovými a tepelnými změnami). Rychlost všech přeměn roste s rostoucí teplotou. Při snižování teploty probíhají přeměny mnohem pomaleji a fáze stabilní při vysoké teplotě často změnám odolávají. V některých případech jsme se stabilitou za daných podmínek metastabilní fáze jednoznačně spokojeni: určitě bychom nebyli rádi, kdyby se nám diamanty po čase měnily na grafit. Z hlediska experimentátora jde však o problém nelehký. Poněkud obrácená situace nastala u posledního systému, o němž se chci zmínit, systému kyselina propionová – formamid. Zde i při velmi pozvolném chlazení vznikala díky podchlazení většinou až modifikace stabilní při této - nižší - teplotě. Snížit podchlazení však není jednoduchá operace. Tak např.<sup>4</sup> led se začíná tvořit v mracích teprve, když teplota poklesne pod  $-15^{\circ}\text{C}$ , ale podchlazení v mracích může dosáhnout až  $-40^{\circ}\text{C}$ . Účinnými kondenzačními jádry pro led jsou křemičité částice a zvláště kaolinit o velikosti 0,1-4 $\mu\text{m}$ . Sněžení může vyvolat i jodid stříbrný, který má, stejně jako led, hexagonální symetrii. Obecně pomáhají urychlit krystalizaci kondenzační kaménky, vhození zárodečného krystalku nebo místní podchlazení.

Při měření rovnováhy kapalina – pevná fáze u systému kyselina propionová– formamid jsme získaly velice zajímavou křivku chladnutí, kterou vidíte na obrázku vpravo. Při měření se zaznamenává závislost teploty měřeného systému (na ose Y, měřená odporovým teploměrem) na čase při snižování teploty v thermostat. Na rozdíl od běžné křivky chladnutí jsme v tomto případě zaznamenali dva skoky v teplotě. Navíc má po prvním skoku křivka kladnou derivaci. První skok vzniká při počínající krystalizaci pevného formamidu. Skokem v teplotě se ale systém dostává do oblasti, v níž je pevný formamid metastabilní, ale stabilní je jeho adiční sloučenina s kyselinou. Dochází k reakci formamidu s kyselinou propionovou. Vyšší reakční teplo ve srovnání s teplem tuhnutí vysvětluje neobvyklý sklon křivky. Druhý skok přísluší krystalizaci pevné sloučeniny.



U tohoto systému nedochází při vyšším podchlazení k takovému zvýšení teploty, kdy se systém dostává do stabilní oblasti krystalizace sloučeniny a zaznamená se jen teplota vypadávání krystalů formamidu.

Snad by bylo možné uzavřít tuto přednášku tím, že podchlazení umožňuje experimentátorům nahlédnout do metastabilních oblastí, ale zároveň kvůli stejnému podchlazení je získávání rovnovážných křivek mnohem náročnější.

#### Literatura

1. Malijejská I.: Fluid Phase Equilib. 211 (2003) 257-264.
2. Kendall J.: J. Am. Chem. Soc. 36 (1914) 1722-1734.
3. Bochovkina I. M.: Ž. Obšč. Chim. 26 (1956) 2953-2955.
4. Debenedetti P. G.: Metastable Liquids, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 1996.

#### Acknowledgement

Tato práce byla podporována grantem číslo CB-MSM 604 613 7307 ministerstva školství, mládeže a sportu České republiky.

# Vybrané termodynamické vlastnosti větvených pentanolů

K. Růžička, M. Fulem, M. Straka  
Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha

## Souhrn

Fyzikálně-chemické vlastnosti alkoholů jsou ovlivňovány vodíkovými vazbami. Odhadové metody nelze na tuto skupinu látek spolehlivě využívat. V tomto příspěvku jsou shrnuta data naměřená v naší laboratoři a jsou prezentovány doporučené hodnoty vybraných termodynamických veličin.

Klíčová slova: tlak nasycených par; tepelné kapacity; doporučená data;

## Úvod

Některé fyzikálně-chemické vlastnosti alkoholů vykazují (zejména v kapalně fázi) neobvyklé rysy, se kterými se u jiných skupin látek nesetkáváme. Tak například závislost tepelné kapacity za konstantního tlaku na teplotě vykazuje u řady alkoholů dva inflexní body a poté je v poměrně širokém rozmezí teplot prakticky konstantní [6]; nedávno bylo dokonce na této závislosti objeveno u 3-methyl-3-pentanolu a 3-ethyl-3-pentanolu maximum [1].

Vzhledem v termodynamické vazbě mezi tepelnou kapacitou za konstantního tlaku a entalpií je zřejmé, že netradiční bude rovněž závislost výparných entalpií na teplotě. Zatímco u běžných organických látek postačuje k dostatečně přesnému popisu závislosti  $\Delta H_{\text{výp}}$  na  $T$  rovnice

$$\Delta H_{\text{výp}} = A \exp(-aT_r)(1-T_r)^b \quad (1)$$

ve zjednodušeném dvouparametrovém tvaru ( $a = b$ ), u alkoholů je nutno použít na srovnatelně dlouhý teplotní interval dvou sad parametrů  $A, a, b$ , tedy celkem šesti parametrů.

Tlak nasycených par je rovněž poměrně složitou funkcí teploty a např. Antoineovu rovnici, běžně používanou pro korelaci dat v rozmezí od cca 10 do 150 kPa, lze u alkoholů použít pouze v mnohem užším rozsahu.

Zmíněné rysy není v současné době prakticky žádná odhadová metoda popsat. Proto bylo přikročeno k naměření nových dat s cílem poskytnout jednak doporučené hodnoty naměřených veličin, jednak poskytnout podklady pro další vývoj odhadových metod.

## Experimentální část

Všechny látky byly před měřením čištěny destilací a sušeny na molekulových sítích [2]. Před měřením tlaku nasycených par statickou metodou a tepelných kapacit byly látky odplyněny a vysušeny pomocí turbomolekulární vývěvy a polopropustných membrán [4].

Čistota, stanovená plynovou chromatografií, byla u neopentanolu 99,78 %, u zbývajících látek lepší než 99,93 %.

Tlak nasycených par byl stanoven jednak ebulliometricky (v rozsahu od cca 20 kPa do 100 kPa) [2], jednak statickou metodou (pro tlaky menší než 1,3 kPa).

Tepelné kapacity v tuhé a kapalně fázi byly měřeny pomocí adiabatického kalorimetru [3] v teplotním rozsahu od 5 K do 300 K. V některých případech se nepodařilo dosáhnout krystalizace a měření byla prováděna se vzorky ve skelném stavu. Příklad naměřených dat je uveden na obr. 1.

## Výsledky a diskuse

Výsledky získané v naší laboratoři byly zpracovány metodou simultánní korelace tenzí a termálních veličin [5]. Pro aplikaci této metody jsou zapotřebí i údaje o dalších vlastnostech, které byly získány z literatury. Výparné entalpie byly změřeny kalorimetricky [8], tepelné kapacity ideálního plynu byly odhadnuty modifikovanou Bensonovou metodou [9], druhé viriální koeficienty byly odhadnuty podle Tsonopoula [7].

Simultánní korelace ukázala velmi dobrou termodynamickou konzistenci tenzních dat a kalorimetrických výparných entalpií. U tepelných kapacit byly výsledky o něco horší, což přičítáme odhadnutým tepelným kapacitám ideálního plynu. V tabulce 1 jsou uvedeny parametry Coxovy rovnice

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \exp(A + BT + CT^2), \quad (2)$$

ze kterých je možno vypočítat doporučené hodnoty tlaku nasycených par v rozmezí od trojného bodu do teploty normálního bodu varu.

**Tabulka 1.** Parametry Coxovy rovnice (2).

Látka	$T_{\text{tr.bod}}$	A	B	C	$T_0$	$p_0$
Neopentanol	328.150	3.096091	-1.10531E-03	-5.95277E-07	385.552	101325
2-Pentanol;	128.955	2.964476	-3.98154E-04	-1.35445E-06	392.532	101325
2-Methyl-1-butanol	118.080	2.948772	-4.16692E-04	-1.06597E-06	402.163	101325
2-Methyl-2-butanol;	264.670	3.034601	-8.54263E-04	-9.31347E-07	375.332	101325
3-Methyl-1-butanol;	117.780	2.965191	-6.25829E-04	-5.85146E-07	404.741	101325
3-Methyl-2-butanol;	129.900	2.956262	-2.26036E-04	-2.14010E-06	385.552	101325
3-Pentanol;	203.170	2.990500	-4.34680E-04	-1.63043E-06	388.708	101325



# Kritické veličiny – současný stav, kompilace a ukládání

Pavel Chuchvalec a Josef P. Novák

Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha, Technická 1905, 166 28 Praha 6

## Úvod

Kritické veličiny představují důležité fyzikálně chemické parametry, které slouží k charakterizaci látek a jejichž znalost umožňuje prostřednictvím teoremu korespondujících stavů (TKS) stanovení jiných látkových vlastností.

Indikují potenciální průmyslové využití látky (superkritická extrakce, speciální polymerace, superkritická oxidace). Při použití látek za podmínek nad svými kritickými hodnotami se dané látky označují jako superkritické tekutiny (Supercritical Fluid – SCF). Superkritická tekutina je tedy chemické individuum při teplotě a tlaku nad svými kritickým bodem. Taková tekutina si uchovává rozpouštěcí vlastnosti kapaliny, ale transportními vlastnostmi se blíží parametrům obvyklým pro plyny. Těchto charakteristických vlastností se využívá např. při separaci chemoterapeutických látek z přírodních produktů, superkritické polymeraci a superkritické oxidaci. Superkritická voda byla použita jako prostředí při likvidaci (oxidaci kyslíkem) chemických zbraní. Představuje totiž výborné rozpouštědlo organických látek (a velmi špatné pro anorganické soli). Reakce pak probíhá v homogenní fázi a oxidace organických sloučenin je velmi rychlá, chlór se vysráží ve formě anorganických solí (např. NaCl). Oxidace probíhá za relativně nižších teplot a nevzniká tudíž nebezpečí vzniku dioxinu.

## Stanovení kritických veličin látek

Historicky první kritickou veličinu stanovil roku 1822 Cagniard de la Tour, jednalo se o kritickou teplotu ethanolu. Změřil později i kritickou teplotu vody a diethyletheru. Systematická stanovení kritických veličin však začal provádět až mnohem později van der Waals a následovníci. Většina současných aparatur na stanovení kritického bodu stále vychází z vizuálního pozorování. Existují i postupy ke stanovení kritických veličin na základě měření fyzikálních parametrů (index lomu, permitivita, rychlost zvuku). Větší kompilační projekty sběru experimentálních dat o kritických veličinách jsou dále uvedeny:

Landolt-Börnstein (1923), International Critical Tables (1928)

Po II. světové válce Kobe a Lynn (1953)

Kuchadker (1968) – organické sloučeniny

Mathews (1972) – prvky a anorganické sloučeniny

Ohse a von Tippelskirch (1977) - prvky a žáruvzdorné materiály

Později systematicky Ambrose (1980)

Dechema projekt (Simmrock 1986) – zahrnoval měřená i odhadnutá data

DIPPR projekt 851: 1985 – 2002, cca 7 sloučenin ročně

V projektu byla experimentální stanovení kritických veličin klíčových sloučenin,

u kterých spolehlivá data doposud chyběla (Giles, Nikitin)

Od roku 1986 IUPAC pracovní skupina:

Extrakce dat z primární literatury a ukládání v TRC

Dále se jednalo především o :

Projekt IUPAC 121/10/87 a jeho pokračování 2000-026-1-100

Critical Compilation of Vapour Liquid Critical Properties

(D. Ambrose, J.H. Dymond, D.W. Morton, a C. Tsonopoulos)

V časopise J. Chem. Eng. Data tak postupně publikována všechna známá exp. data a údaje doporučené:

Normální alkany [Ambrose, Tsonopoulos] (24)

Aromatické uhlovodíky [Ambrose, Tsonopoulos] (30)

Alifatické alkoholy [Gude, Teja] (49)

Větvené alkany a cykloalkany [Daubert] (54)

Nenasycené alifatické uhlovodíky [Ambrose, Tsonopoulos] (27)

Ostatní sloučeniny s kyslíkem [Kudchadker, Ambrose, Tsonopoulos] (225)

Sírné sloučeniny, sloučeniny s Si a Sn [Ambrose, Tsonopoulos] (24)

Dusíkaté sloučeniny (v tisku)

Sloučeniny s halogeny (v tisku)

Jinde nezařazené látky a update (v přípravě)

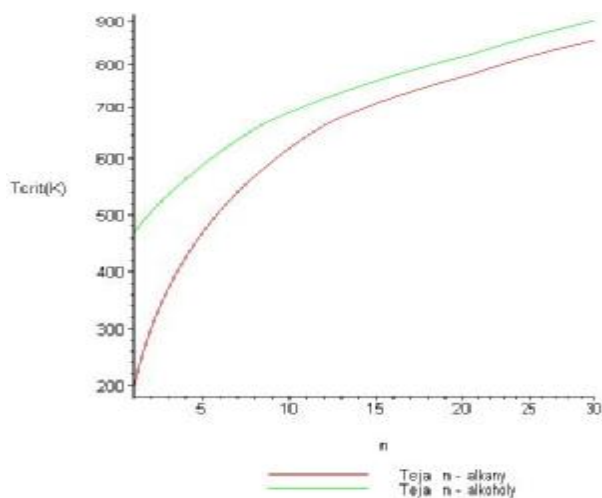
## Kritické veličiny v rámci databázové aktivity na ÚFCH

Algoritmizace metodik odhadu kritických veličin a posouzení spolehlivosti predikovaných údajů vyžadovalo spolehlivá experimentální data – ve spolupráci s tehdejšími TIÚ Neratovice vznikla datová báze pro systém C-DATA<sup>1</sup>. Souběžně s projektem IUPAC byla sbírána nejen přímá experimentální data, ale i informace o metodách odhadu kritických veličin. Pro tento účel byla využita nejznámější datová kompendia<sup>2-7</sup>. Současný stav kompilace: kritická data o 832

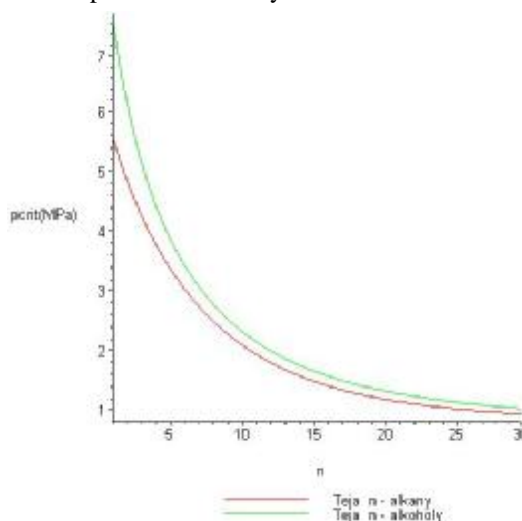
látkách. Pokud experimentální data chybí je nutno se uchýlit k metodám jejich odhadu. Nejznámější postupy vycházejí z příspěvkových metod a z korelací kritických dat v závislosti na velikosti molekuly uvnitř homologických řad.

### Úskalí korelačních metod

Teja a kol. navrhl vztahy pro normální uhlovodíky a pro alkoholy<sup>8</sup>. Podle těchto vztahů mají kritická teplota a kritický tlak v závislosti na počtu uhlíků uvnitř homologické řady alkanů a alkoholů průběh naznačený na obr. 1 a 2

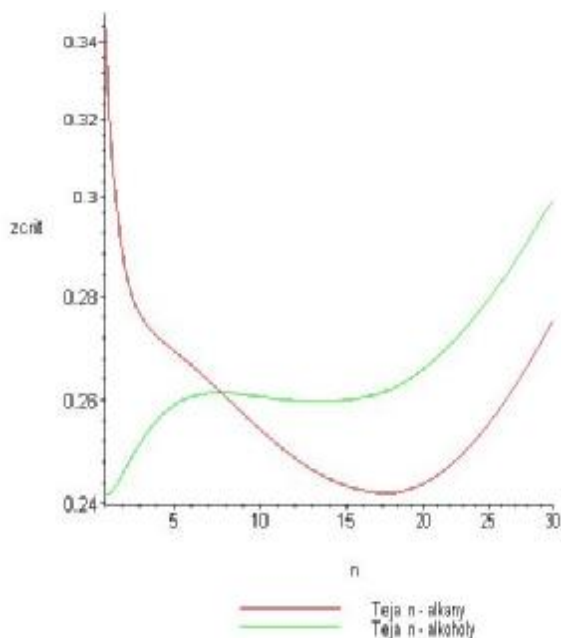


Obr. 1. Závislost kritické teploty na počtu uhlíků pro n – alkanů a n – alkoholy podle Teji<sup>8</sup>

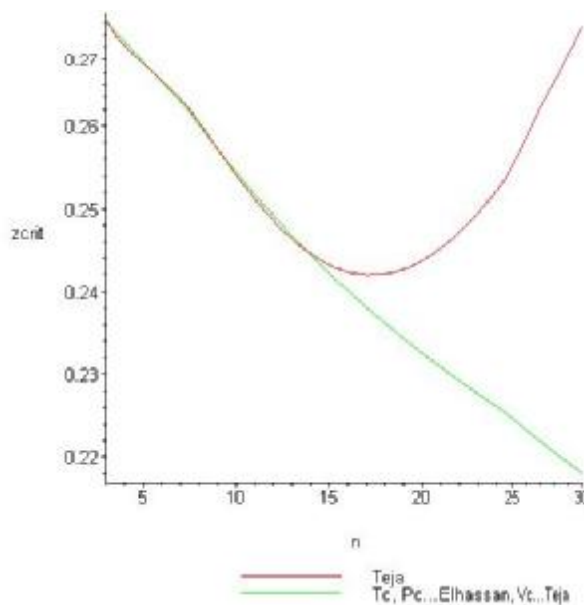


Obr. 2. Závislost kritického tlaku na počtu uhlíků pro n – alkanů a n – alkoholy podle Teji<sup>8</sup>

Vyznačíme-li graficky závislost kritického kompresibilitního faktoru vypočteného z Tejova korelačního vztahu, získáme závislost vyznačenou na obr. 3. Z grafu je patrné, že Tejův postup jakožto predikční metody, selhává pro uhlovodíky s počtem uhlíků vyšším než 18 (z teorie je známo, že hodnota kritického kompresibilitního faktoru by v daném případě měla klesat se zvyšujícím se počtem uhlíkových atomů v molekule).



Obr. 3. Závislost kritického kompresibilitního faktoru vypočteného dle Teji na počtu uhlovodíků u n – alkanů



Obr. 4. Porovnání predikčních schopností metody Teji<sup>8</sup> a kombinovaného postupu

Z tohoto pohledu se jeví pro predikci jako mnohem spolehlivější kombinace metody Elhassana<sup>9</sup> pro výpočet kritické teploty a kritického tlaku se vztahem Teji pro výpočet kritického objemu. Tento námi navržený kombinovaný postup predikuje správně průběh kritického kompresibilitního faktoru i pro uhlovodíky s počtem atomů 20 a více – viz obr. 4

Z uvedeného je patrné, že při použití korelačních metod k predikčním účelům, tj. mimo oblast ve které byla zpracovávána experimentální data, je nutná značná dávka obezřetnosti a kontroly logické správnosti predikovaných údajů.

Autoři tímto vyjadřují poděkování za finanční podporu této práce v rámci grantu MŠMT č. 6046137307

#### **Literatura**

1. Chem. prům. 27,381 (1977)
2. International Critical Tables of Numerical Data; Washburn E.W.,Ed.; McGraw - Hill, New York, 1928; Phys. Chem. Technol. Vol. III.
3. Landolt-Börnstein Physikalisch-Chemische Tabellen, 5 Auflage, I. Band; Roth, W.A., Scheel K., Eds.; Springer : Berlin, 1923; 253 – 266
4. Kobe K.A., Lynn, R.E.: Chem. Rev. 1953, 52, 117 - 236
5. Kudchadker A.P., Alani G.H., Zwolinski B.J.: Chem. Rev. 1968, 68, 659 – 735
6. Mathews J.F.: Chem. Rev. 1972, 72, 71 – 100
7. Simmrock K.H., Janowsky R., Ohnesorge A.: Critical Data of Pure Substances; Dechema Chemistry Data Series; DECHEMA: Frankfurt, Germany 1986; Vol.II, Part I and Part II
8. Teja A.S., Lee R.J., Rosenthal D.J., Anselme M. : Fluid Phase Equilib.1990, 56, 153
9. Elhassan A.E., Barrufet M.A., Eubank P.T.: Fluid Phase Equilib 1992, 78,139
10. Ambrose D., Young C.L.: J. Chem. Eng. Data 1995, 40, 345 – 357
11. Nikitin, E.D.,Pavlov, P.A., Skripov P.V.: J.Chem.Thermodyn. 1993,25, 869 – 880
12. Ohse, R.W., Tippelskirch, H. : High Temp. High Pressures 1977, 9, 367 – 385
13. Lydersen, A.L. : Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contribution, 3, Eng.Exp.Station, University of Wisconsin, Madison 1955
14. Joback K.G., Reid R.C.: Chem.Eng.Commun. 1987, 57, 233
15. Ambrose : D.: Critical Temperatures of Organic Compounds, NPL Report chem. 92, Teddington 1978
16. Ambrose : D.: Critical Pressures and Critical Volumes of Organic Compounds, NPL Report Chem. 98, Teddington 1979
17. Kreglewski A., Zwolinski B.J.: J.Phys.Chem. 1961, 65, 1050

**Limitní aktivitní koeficient 2-chlorofenolu ve vodě**  
 P. Vrbka, V. Dohnal  
 VŠCHT Praha, Ústav fyzikální chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6  
 vrbkap@vscht.cz

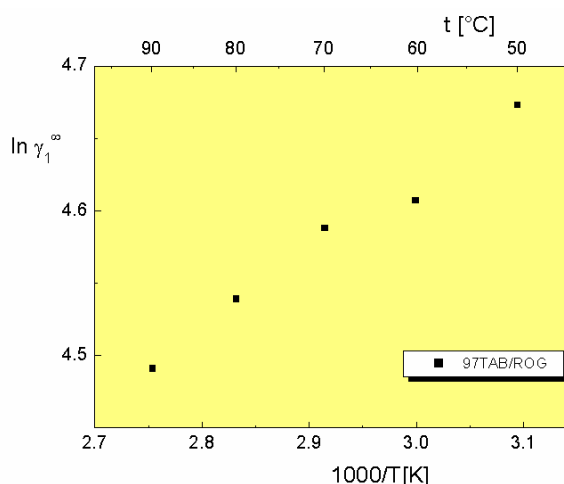
**TERMODYNAMICKÝ POPIS ZŘEDĚNÝCH ROZTOKŮ 2-CHLOROFENOLU VE VODĚ**

- 2-chlorofenol patří mezi tzv. „priority pollutants“ ohrožující životní prostředí
- studium chování tohoto systému prostřednictvím limitního aktivitního koeficientu minoritní složky
- systém byl vybrán ke zkoumání v rámci mezinárodní spolupráce s Dept. Chemische Ökotoxikologie UFZ Leipzig

**CÍL PRÁCE**

- experimentálně stanovit limitní aktivitní koeficient 2-chlorofenolu ve vodě v teplotní závislosti
- porovnáním ověřit dostupná literární data o  $\gamma_1^\infty$  2-chlorofenolu ve vodě
- porovnat nově stanovené hodnoty  $\gamma_1^\infty$  s daty simultánně stanovenými v laboratoři UFZ Leipzig
- event. porovnat experimentální teplotní závislosti  $\gamma_1^\infty$  s kalorimetricky určenými hodnotami parc. molár. dodatkové entalpie
- určit pravděpodobný průběh teplotní závislosti  $\gamma_1^\infty$  2-chlorofenolu ve vodě

**LITERÁRNÍ HODNOTY  $\gamma_1^\infty$**   
 2-Chlorofenol (1) + Voda (2)



**EXPERIMENTÁLNÍ TECHNIKY**

1. Saturační metoda (Inert gas stripping - IGS)

rozsah použití:  $10 \text{ kPa} < \gamma_1^\infty \cdot P_1^S < 10^5 \text{ kPa}$ ,  $\alpha_{12}^\infty > 50$ ,  $P_2^S < 50 \text{ kPa}$

chyba stanovení: 1-2 %

1. Saturační metoda (Inert gas stripping - IGS)

rozsah použití:

limitní aktivitní koeficient rozpuštěné složky 1:  $10 \text{ kPa} < \gamma_1^\infty \cdot P_1^S < 10^5 \text{ kPa}$ , ( $P_1^S$  - tenze par rozpuštěné složky 1)  
 tenze par rozpouštědla (složky 2)  $P_2^S < 50 \text{ kPa}$ , limitní relativní těkavost:  $\alpha_{12}^\infty > 50$ , chyba stanovení: 1-2 %

Stripovací plyn zavedený do zředěného roztoku opouští celou nasycenými parami roztoku, obsah sledované složky v nasyceném plynu sledován v závislosti na čase plynovou chromatografií

$$g_1^\infty = \frac{n_2 RT}{P_1^S D} (d \ln A / dt)$$

$n_2$  - látkové množství složky 2 (rozpuštědla)

$D$  - průtok stripovacího plynu

$d \ln A / dt$  - směrnice závislosti  $\ln$  plochy píku  $A$  (odpovídající složce 1) na čase

2. Modifikovaná Rayleighova destilační metoda (RD)

rozsah použití:  $1 < \alpha_{12}^\infty < 70$ ,  $10 \text{ kPa} < P_2^S < 100 \text{ kPa}$ , chyba stanovení: ~1%

Zředěný roztok podroben jednostupňové destilaci, primárními exp. daty jsou hmotnost roztoku a obsah sledované složky (stanovený plynovou chromatografií) vždy před a po destilaci

$$g_1^\infty = \frac{P_2^S}{P_1^S} \left[ 1 + \frac{\ln(x_1/x_1^0)}{\ln(m/m^0)} \right]$$

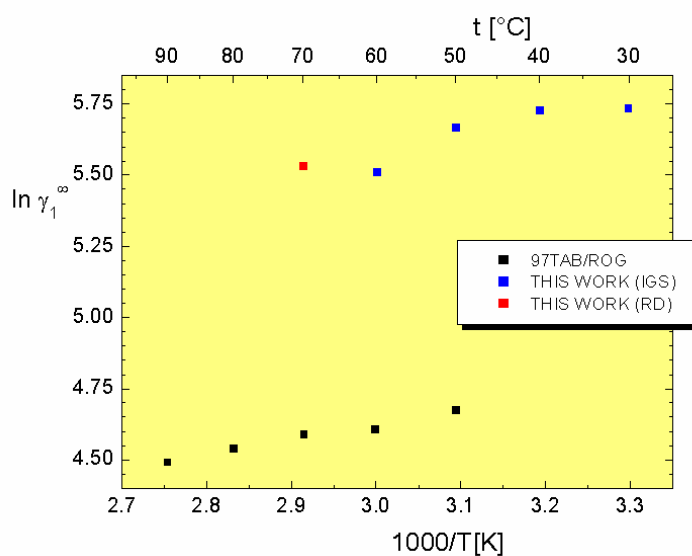
$x_1^0$ ,  $x_1$  - molární zlomek složky 1 ( $x_1 \sim A_1$ ) před a po destilaci

$m^0$ ,  $m$  - hmotnost roztoku před a po destilaci

## NOVÉ EXPERIMENTÁLNÍ HODNOTY $\gamma_1^\infty$ 2-Chlorofenol (1) + Voda (2)

Srovnání nově stanovených hodnot  $\gamma_1^\infty$  s literárními údaji

teplota [°C]	$\gamma_1^\infty$		teplota [°C]	$\gamma_1^\infty$	
	tato práce	97TAB/ROG		tato práce	97TAB/ROG
30			30	309	
40			40	307	
50	289	107	50	289	107
60		100	60	248	100
70		98	70	252	98
80		94	80		94
90		89	90		89



Srovnání hodnot parciální molární dodatkové entalpie vypočtené z experimentální teplotní závislosti  $\gamma_1^\infty$

teplota [°C]	$\overline{H}_1^{E^\infty}$ [kJ/mol]	ref.
30 – 70	5.4	tato práce
50 - 90	4.2	97TAB/ROG

### ZÁVĚR

- dosavadní výsledky překvapivé
  - nutná další měření (v rámci společného projektu současně v Praze a v Lipsku na podzim 2005)
- nutno získat údaje o směšovací entalpii:
  - literatura či vlastní experiment ?

### PODĚKOVÁNÍ

Projekt je podporován MŠMT České republiky, grant č. 604 613 7307  
Programem PPP (DAAD a AV ČR), projekt č. D-CZ 33 /05-06



# Correlation and prediction of ternary vapour – liquid equilibrium data

Elena Gracsová, Pavol Steltenpohl, Peter Ivic, Maria Neophytou

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SK,

phone: 00 421 2 59325263, fax: 00 421 2 52496743, e-mail: [elena.gracsova@stuba.sk](mailto:elena.gracsova@stuba.sk)

*Key words:* vapour– liquid equilibria, correlation, ternary contribution

## ABSTRACT

In this study, for thermodynamic description of ternary vapour–liquid equilibrium data,  $G^E$  model equation (Wilson equation) extended by the universal ternary contribution was chosen. The procedure was applied to the forty-two ternary systems of different chemical characters. Binary parameters of the Wilson equation were obtained independently from the binary equilibrium data of corresponding systems; parameters of the universal ternary contribution were evaluated from the ternary VLE data. (Experimental VLE data of ternary systems and binary subsystems were taken from the VLE Data Collection DECHEMA.). The proposed procedure of ternary VLE correlation is simple and the binary and ternary Wilson model parameters retain their physical meaning. Introduction of ternary contribution into the original Wilson model improves significantly correlation of ternary VLE data compared to the prediction by the Wilson model based on binary equilibrium data only. Due to the use of ternary contribution, the mean deviation of the pressure values decreased by average of about 44.7 % (for the forty-two ternary systems). The correlation results are even better than the direct fitting of the ternary VLE data for 2/3 of all considered ternary systems.

## INTRODUCTION

Thermodynamic description of vapour–liquid and liquid–liquid equilibria (VLE, LLE) requires knowledge of the excess Gibbs energy variation with the mixture liquid–phase composition, i.e. one has to know the values of parameters of corresponding  $G^E$  equations used for calculation of activity coefficients of the mixture components. Already the early attempts to predict multi–component two–phase equilibria showed that the calculation based on binary equilibria only is not able to fit quantitatively the experimental multi–component equilibrium data. In order to improve the consistency of experimental and computed VLE data, also ternary equilibria should be regarded [1]. In praxis, two approaches are used to improve the ternary VLE correlation by considering the experimental ternary equilibrium data. The first one is based on evaluation of binary  $G^E$  model parameters from experimental ternary VLE (e.g. DECHEMA). Such parameters correlate the corresponding three–component region well, however, the description of other two–phase regions is poor. Moreover, these parameters are not able to reproduce neither the vapour–liquid, nor liquid–liquid equilibrium data of the corresponding binary subsystems. Binary  $G^E$  model parameters obtained by direct correlation of experimental ternary data are purely mathematical values, thus could not be used for the prediction of four- or multi–component equilibria. The second approach consists in extension of the excess molar Gibbs energy expressions with ternary contribution parameters. These parameters are evaluated from experimental ternary equilibria using the binary  $G^E$  model parameters obtained from equilibrium data of corresponding binary subsystems.

In the present study, the second approach based on extension of  $G^E$  equation by the universal ternary contribution of *Surový et al.* [3] was adopted and applied on correlation of VLE for forty-two ternary systems presented in Table 1.

## THEORETICAL

Aspiring to improve the ternary LLE description, *Surový et al.* [3, 4] proposed the universal ternary contribution to the excess molar Gibbs energy of a ternary mixture in the following form

$$\Delta_t G^E / RT = (G^E / RT) - (G_b^E / RT) = x_1 x_2 x_3 (E_1 x_1 + E_2 x_2 + E_3 x_3) \quad (1)$$

being  $G^E$  molar excess Gibbs energy of the mixture,  $G_b^E$  molar excess Gibbs energy of the mixture calculated from binary equilibrium data only, and  $\Delta_t G^E$  ternary contribution to the excess molar Gibbs energy.  $E_i$  are parameters of the universal ternary contribution,  $x_i$  represents  $i$ -th component mole fraction in the liquid phase,  $R$  universal gas constant, and  $T$  thermodynamic temperature.

Ternary contribution (1) could be used in the same form for all  $G^E$  model equations. Moreover, ternary contribution was successfully applied also for prediction of quaternary liquid–liquid equilibria [5–7].

Parameters of the universal ternary contribution,  $E_i$ , were evaluated through minimization of the objective function,  $F$ , by the simplex method. For the sets of ternary isothermal  $P$ – $x$ ,  $y$  data the following form of objective function was used

$$F = \sum_i \sum_n (y_i - y_{\text{calc},i})^2 + \sum_n \left( \frac{P - P_{\text{calc}}}{P} \right)_n^2 \quad n = 1, 2, \dots, N; \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

where  $P$  and  $P_{\text{calc}}$  are measured and calculated total pressures;  $y_i$  and  $y_{\text{calc},i}$  are experimental and calculated mole fractions of  $i$ -th component in the vapour phase.

Assuming ideal behaviour of vapour and real behaviour of liquid phase the total pressure  $P_{\text{calc}}$  and mole fraction  $y_{\text{calc},i}$  were calculated using the relations

$$P_{\text{calc}} = x_1\gamma_1P_1^{\circ} + x_2\gamma_2P_2^{\circ} + x_3\gamma_3P_3^{\circ} \quad (3)$$

$$y_{\text{calc},i} = \frac{x_i\gamma_iP_i^{\circ}}{P_{\text{calc}}} \quad i = 1, 2, 3 \quad (4)$$

being  $g_i$  the activity coefficient and  $P_i^{\circ}$  saturated vapour pressure of component  $i$ . For calculation of activity coefficients of ternary systems the Wilson equation [2] extended by the ternary contribution was used in the following form

$$\ln g_i = 1 - \ln(x_i + x_j\Lambda_{ij} + x_k\Lambda_{ik}) - \frac{x_i}{x_i + x_j\Lambda_{ij} + x_k\Lambda_{ik}} - \frac{x_j\Lambda_{ij}}{x_i\Lambda_{ji} + x_j + x_k\Lambda_{jk}} - \frac{x_k\Lambda_{ik}}{x_i\Lambda_{ki} + x_j\Lambda_{kj} + x_k} + \Delta_t \ln g_i \quad (5)$$

where  $\Lambda_{ij} = \frac{V_j^*}{V_i^*} \exp[-(I_{ij} - I_{ji})/RT]$  and  $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$ ,  $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$ .  $\Lambda_{ij}$  are the model parameters. Ternary

contribution to the activity coefficient of component  $i$ ,  $\Delta_t \ln g_i$ , is expressed by the relation (6) as follows

$$\Delta_t \ln g_i = x_j x_k [E_i x_i (2 - 3x_i) + E_j x_j (1 - 3x_i) + E_k x_k (1 - 3x_i)] \quad (6)$$

where  $i, j, k = 1, 2, 3$ ; and  $i \neq j \neq k$  correspond to individual components.

## RESULTS AND DISCUSSION

In this study, for thermodynamic description of ternary vapour–liquid equilibria Wilson model equation extended by the universal ternary contribution, eqns (5) and (6), was chosen. This procedure was applied on forty-two ternary systems. Experimental VLE data of corresponding ternary systems and binary subsystems were taken from VLE Data Collection DECHEMA [9]. From the same source the independent binary parameters of the Wilson equation were taken and used to predict the vapour–liquid equilibrium data of selected ternary systems. Prediction quality was evaluated on basis of mean deviations of the calculated and measured values, i.e. total pressure and the component mole fractions in the vapour phase.

Ternary VLE data of these systems were used for evaluation of the ternary contribution parameters by an original computing programme (flow sheet of this programme was described in detail elsewhere [8]). Results of ternary VLE correlation using original binary parameters and parameters of ternary contribution show that the use of universal ternary contribution improves significantly the thermodynamic description of the ternary vapour–liquid equilibria even using the original binary parameters of the Wilson model. Mean deviation of the total pressure decreased significantly, by average of about 44.7 % for all forty-two ternary systems chosen. Less important effect was observed when comparing the mean deviation of the component mole fractions.

Correlation of the experimental ternary VLE data using the binary model parameters obtained by fitting the binary VLE data and ternary contribution parameters obtained from the VLE data is equally good as the direct fitting of the ternary VLE data presented by DECHEMA. (Mean deviation of the pressure values is a bit better for the 2/3 of selected ternary systems). Curiously, the use of ternary contribution parameters improves significantly also the direct fitting of ternary VLE as proposed by DECHEMA. This improvement was observed for all ternary systems studied.

## LITERATURE

1. Guffey, Ch. G. and Wehe, A. H., *AIChE J.* 18, 913 (1972).
2. Wilson G.M., *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 127 (1964).
3. Surový, J., Dojčanský, J., and Bafrncová, S., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 47, 2380 (1982).
4. Dojčanský, J., Surový, J., and Bafrncová, S., *Chem. Pap.* 39, 577 (1985).
5. Graczova, E., Surový, J. and Bafrncová, S., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 57, 7 (1992).
6. Graczova, E. and Surový, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* 57, 16 (1992).
7. Graczová, E., *Habilitation*. Bratislava 2001.
8. Graczová, E., Steltenpohl, P., and Bafrncová, S., in Proceedings of 31<sup>th</sup> International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering (Markoš, J. and Štefuca, V., editors), Tatranské Matliare 2004.
9. Gmehling, J. and Onken, U., ... *Vapor–Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. I, Part 1-8, Frankfurt 1977-1983.

*Acknowledgement.* The authors acknowledge to the Slovak Grant Agency VEGA for the financial support in a form of grant VEGA 1/0063/03.

## Použití chemických „smajlíků“ v odhadových metodách

Kolská Zdeňka, <sup>1</sup>Růžička Vlastimil, <sup>1</sup>Zábranský Milan

UJEP Ústí nad Labem, ÚPV, katedra chemie, České mládeže 8, 40096 Ústí nad Labem, tel: +420475283382,  
fax: +420475283381, [kolska@pf.ujep.cz](mailto:kolska@pf.ujep.cz);

<sup>1</sup>VŠCHT Praha, FCHI, Ústav fyzikální chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6, tel: +420220443824, +420220444068,  
fax: +420220445018, [milan.zabransky@vscht.cz](mailto:milan.zabransky@vscht.cz), [vlastimil.ruzicka@vscht.cz](mailto:vlastimil.ruzicka@vscht.cz)

### Úvod:

Pro odhad vlastností látek byly navrženy různé metody. K nejoblíbenějším a široce použitelným patří zejména příspěvkové metody, které jsou oblíbené pro svou jednoduchost a nenáročnost na vstupní údaje. Mezi základní předpoklady úspěchu výpočtu jednotlivých příspěvků patří:

- Nalezení spolehlivých vstupních dat pro určení hodnot příspěvků.
- Správné rozdělení látek, jejichž vlastnosti chceme pomocí příspěvkové metody určit, na skupiny, které daná metoda definuje.

Dělení chemické struktury látek na definované příspěvky můžeme provádět manuálně nebo pomocí počítače. Protože novější metody definují složitější příspěvky z důvodu lepší prezentace látek a z důvodu rozlišení rozdílů vlastností jednotlivých izomerů, je lepší zajistit rozklad látek na tyto příspěvky pomocí počítače. K tomu je nutné stejným způsobem zadat do počítače látky, které budou rozloženy i příspěvky, na něž mají být rozloženy.

Chemické látky obecně můžeme charakterizovat pomocí jejich struktury, textových a numerických polí. Jako vstupní data se nejčastěji vkládají: CAS-RN čísla, názvy látek, strukturální vzorce, molární hmotnosti  $M_w$ , ... Někdy je také možné nalézt další vstupní charakteristické a jednoznačné identifikátory chemických sloučenin. Někteří autoři používají k charakterizaci látek tzv. „smajlíky“ – SMILES formáty<sup>1</sup>.

**SMILES formát** - (Simplified Molecular Input Line Entry System)<sup>2-6</sup> je stručný (zkrácený) zjednodušený systém lineárního vstupního zápisu strukturálních vzorců látek. Příklad je uveden v tabulce 1.

Tab. 1: Příklad SMILES formátů pro některé látky

SMILES	Název látky	SMILES	Název látky
CC	Ethan	[OH3+]	Hydroxoniový iont
O=C=O	Oxid uhličitý	[2H]O[2H]	Těžká voda
C#N	Kyanovodík	[235U]	Uran, izotop 235
CCN(CC)CC	Triethylamin	F/C=C/F	E-difluorethen
CC(=O)O	Octová kyselina	F/C=C\F	Z-difluorethen
C1CCCCC1	Cyclohexan	N[C@@H](C)C(=O)O	L-alanin
c1ccccc1	Benzen	N[C@H](C)C(=O)O	D-alanin

Tento zjednodušený lineární zápis strukturálního vzorce se uvádí většinou bez atomů vodíku. Při použití standardního valenčního modelu se uvažuje normální valenční mocenství organických sloučenin a vypočtou se vazebné elektrony v molekule, díky čemuž pak může program dopočítat nevyjádřené atomy vodíku. Každý atom má v sobě zahrnutý základní vlastnosti, jako např. atomové číslo, atomovou hmotnost, náboj, počet vázaných atomů vodíku. Po vytvoření SMILES formátu pomocí jednotlivých atomů je možné spočítat celkový strukturální vzorec a molární hmotnost látky. SMILES formát může a nemusí zahrnovat i informace o izotopech, či chiralitě.

**SMILES** je skutečný jazyk s jednoduchou slovní zásobou tvořenou atomů a vazeb a jako skutečný jazyk se řídí i několika gramatickými pravidly. „Smajlíky“ jsou jednoznačné, kompaktní, srozumitelné, „čitelné“ počítačem, univerzální. Dokáží popsat jakoukoli chemickou sloučeninu – organickou, anorganickou. Jejich velkou výhodou oproti jiným „formátům“, v nichž se uchovávají informace o struktuře látek, je mnohem menší náročnost na prostor (paměť) na disku, apod. Vždy se jedná o textový soubor, v němž může být uloženo několik desítek i stovek látek zapsaných pomocí SMILES, zatímco např. z grafického programu většinou dostaneme jeden výstupní soubor pro jednu látku o mnohem větší kapacitě.

Pro tvorbu SMILES formátu platí několik pravidel<sup>6,7</sup>. SMILES zápis se skládá ze sady znaků (písmen, číslic a symbolů) neobsahujících mezery. Atomy vodíku mohou být opomenuty nebo zahrnuty. Existuje 5 všeobecných SMILES „gramatických“ pravidel pro kódování látek odpovídající *určení atomů, vazeb, větvení, popisům kruhů u cyklických látek a iontům*. Je jedno, zda látku pomocí SMILES formátu popisujeme zleva doprava nebo zprava doleva nebo od jakéhokoli jiného atomu v molekule. Vždy musíme popisovat atomy tak, jak jdou v molekule za sebou, nesmíme přeskakovat jednotlivé atomy, nesmíme žádný vynechat a nesmíme do zápisu vkládat mezery.

#### 1) Popis atomů:

Atomy prvků jsou uváděny jejich chemickými symboly. Má-li prvek pouze jednopísmenný symbol, uvádí se velkým písmenem, u dvoupísmenných symbolů je druhý znak psán malým písmenem. Každý nehydrogenovaný atom je uveden v hranaté závorce, např. pro zlato: [Au]. Prvky z „organické podskupiny“ B, C, N, O, P, S, F, Cl, Br jsou psány bez hranatých závorek, jestliže se počet navázaných atomů vodíku shoduje s „normálním mocenstvím“ těchto atomů.

2) Popis vazeb v molekule:

Jednoduché, dvojné, trojné a aromatické vazby jsou reprezentovány symboly:

- jednoduché vazby: „-“, např. vazba C-C nebo CC (ethan)
- dvojné vazby: „=“, např. vazba C=C (ethen)
- trojné vazby: „#“, např. vazba C#C (ethyn)
- aromatické vazby: „:“, např. c1:c:c:c:c:c1 nebo c1ccccc1 (benzen)

Symboly pro jednoduché (-) a aromatické vazby (: ) mohou být opomenuty.

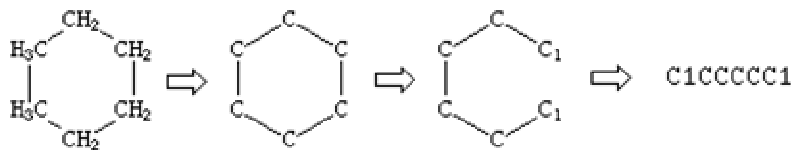
3) Zápis pro větvené řetězce:

Větvení na řetězcích jsou zobrazena kulatými závorkami. Větvení na daném uhlíku je zapisováno pokračujícím zápisem řetězce uvedeným v kulaté závorce za uhlíkem, na němž je větvení (např. 3-methylnonan) má pak zápis: CCC(C)CCCCC nebo CCCCCC(C)CC nebo 2, 2, 5 – trimethylhexan má smiles: CC(C)CCC(C)(C)C.

4) Zápis cyklických struktur:

Cyklické struktury jsou zapisovány tak, jako bychom nejprve kruh otevřeli a pak jej opět zavřeli. Atomy vazby, kterou nejprve otevřeme a pak zpět uzavřeme, pak označíme číslicí následující za symbolem příslušného atomu.

Např. cyklohexan:



5) Zápis iontových sloučenin:

Iontové sloučeniny jsou popisovány jako individuální struktury oddělené symbolem „[“

Pořadí, ve kterém jsou ionty nebo ligandy zmiňovány je opět libovolné. Dokonce jeden iont může být při zápisu vložen do zápisu druhého iontu. Např. NaCl má SMILES: [Na+].[Cl-];

6) Zápis izomerů:

Do SMILES formátů je možné vložit také informace o izotopech, konfiguracích na dvojných vazbách a informace o optických antipodech.

Kromě výše uvedených pravidel ještě platí několik obecných zásad pro zápis atomů vodíku (existují 4 situace, kde je nutné uvést specifikaci vodíků) a pro zápis aromaticity.

**Aplikace SMILES formátů:**

Díky své jednoduchosti a univerzálnosti je velmi široká. Umožňuje „komunikaci“ mezi různými typy software (textové a tabulkové editory, grafické programy, databáze, programy pro výpočty vlastností látek, atd.) jako nástroj je již součástí nových verzí např. programů pro „kreslení“ chemické struktury látek, jako jsou ChemDraw, ChemWindow, ISIS/Draw a CASDraw. Pak je možné nakreslit strukturu látky pomocí těchto programů ChemDraw, ChemWindow, ISIS/Draw nebo CASDraw a exportovat ji ve tvaru SMILES formátu.

Pro větší databáze látek je vhodnější jediný textový soubor se seznamem SMILES formátů všech látek v porovnání s např. velkým počtem informací o struktuře látek, které jsou v počítači uloženy v jiných dostupných formátech, (např. \*.mol, apod.).

Celkový přehled tvorby a definice SMILES formátu lze nalézt na stránkách společnosti Daylight<sup>6,7</sup>.

Kromě čistých SMILES formátů existují ještě tzv. „související jazyky“, které jsou buď zjednodušením SMILES formátů nebo užívají SMILES formátů k zápisu dalších informací o systémech, např. o probíhajících chemických reakcích<sup>6,7</sup>. Ty pak mohou mít široké uplatnění nejen v odhadových metodách, ale i při různých simulacích procesů či návrzích technologických zařízení, apod.

**Literatura:**

1. Marrero, J.; Gani, R. Group-contribution Based Estimation of Pure Component Properties. *Fluid Phase Equilib.* 2001, vol. 183, p. 183-208.
2. Weininger, D.; Weininger, A.; Weininger, J. Smiles. A Modern Chemical Language and Information System. *L. Chem. Des. Autom. News.* 1986, vol. 1, no. 8, p. 2-15.
3. Weininger, D. Smiles, A Chemical Language and Information-System. 1. Introduction to Metodology and Encoding Rules. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1988, vol. 28, p. 31-36.
4. Weininger, D.; Weininger, A.; Weininger, J. Smiles. 2. Algorithm for Generation of Unique Smiles Notation. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 1989, vol. 29, p. 97-101.
5. Weininger, D. Smiles. 3. Depict – Graphical Depiction of Chemical Structures. *J. Chem.. Inf. Comput. Sci.* 1990, vol. 30, no. 3, p. 237-243.
6. <http://www.Daylight.com>, staženo březen 2004.
7. [http://www.daylight.com/smiles/f\\_smiles.html](http://www.daylight.com/smiles/f_smiles.html), staženo březen 2004.

Tato práce byla řešena v rámci výzkumného záměru číslo MSM6046137307.

# Vyhodnocení výsledků odhadových metod pro určení izobarické tepelné kapacity čistých organických látek metodami matematické statistiky

Zábranský Milan, <sup>1</sup>Kolská Zdeňka, Růžička Vlastimil

VŠCHT Praha, FCHI, Ústav fyzikální chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6, tel: +420220444068, fax:

+420220445018, [milan.zabransky@vscht.cz](mailto:milan.zabransky@vscht.cz), [vlastimil.ruzicka@vscht.cz](mailto:vlastimil.ruzicka@vscht.cz);

<sup>1</sup>UJEP Ústí nad Labem, ÚPV, katedra chemie, České mládeže 8, 40096 Ústí nad Labem, tel: +420475283382, fax:

+420475283381, [kolska@pf.ujep.cz](mailto:kolska@pf.ujep.cz)

## Úvod:

Izobarická tepelná kapacita  $C_p^l$  patří mezi důležité termodynamické veličiny, jejichž znalost je potřebná zejména v aplikované termodynamice a chemickém inženýrství. V naší práci jsme porovnávali výsledky odhadů tří příspěvkových metod pro odhad izobarických tepelných kapacit při teplotě 25 °C a při redukovaných teplotách  $T_r = 0,4$  až 0,6.

## Použité příspěvkové metody:

Nejprve byla použita příspěvková metoda *Marrera a Ganiho*<sup>1</sup>. Je založena na odhadu tříúrovňovém. Celková hodnota  $C_p^l$  pro zvolenou teplotu  $T$  je dána součtem příspěvků všech úrovní, které se v látce vyskytují:

$$C_p^l(T) = c_0(T) + \sum_{i=1}^n N_i D_i(T) + v \sum_{j=1}^m M_j E_j(T) + z \sum_{k=1}^o O_k F_k(T).$$

Dále byla použita příspěvková metoda 2. řádu *Růžičky a Zábranského*<sup>2,3</sup>, která je založena na vztahu o teplotní závislosti izobarické tepelné kapacity:

$$C_p^l = A + B \cdot T + D \cdot T^2.$$

Poslední z použitých metod byla příspěvková metoda 1. řádu<sup>5</sup> *Chickose*<sup>4</sup>, umožňující odhad izobarické tepelné kapacity pouze při teplotě 25°C:

$$C_p^l(298 \text{ K}) = \sum_{i=1}^n n_i C_{p_i}^l.$$

## Určení příspěvku a výpočet izobarické tepelné kapacity:

Pro výpočet příspěvků použitých metod prvních dvou použitých metod<sup>1,3</sup> a pro následné vyhodnocení chyby metody byly použity rozsáhlé databáze kriticky zhodnocených experimentálních dat<sup>6,7</sup>. Hodnoty příspěvků Chickosovy metody byly převzaty z publikace<sup>4</sup>.

## Aparát matematické statistiky:

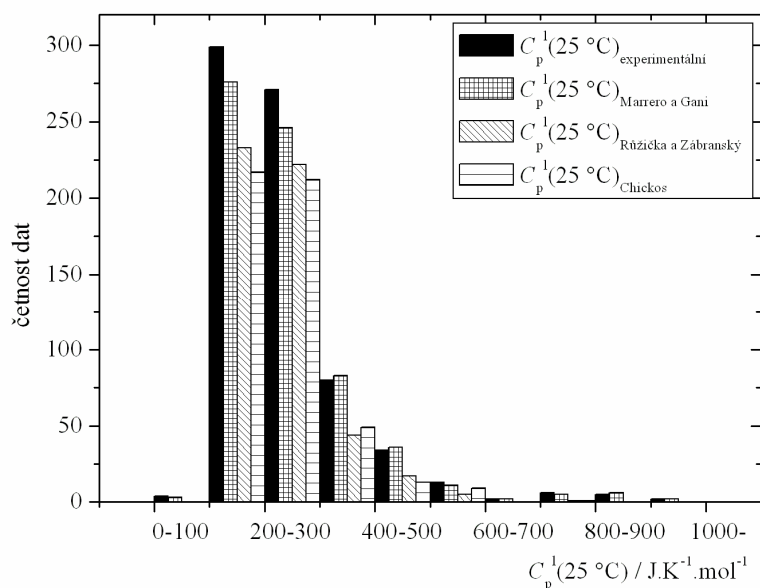
K porovnání všech získaných výsledků jsme použili aparát matematické statistiky<sup>8</sup>. Nejprve jsme testovali, zda se naše datové soubory řídí normálním rozdělením. Poté jsme pro porovnání volili vhodné parametrické či neparametrické metody. Pro statistické porovnání byl použit počítačový statistický program Statgraphics<sup>9</sup>.

## Výsledky a jejich vyhodnocení:

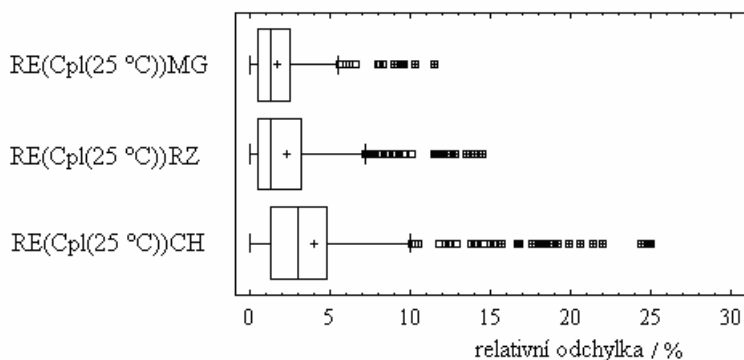
Výsledky statistických porovnání jsou prezentovány hodnotami příslušných charakteristik (hodnoty kvantilů – medián  $x_{0,5}$ , dolní\*\* a horní kvartil  $x_{0,25}$  a  $x_{0,75}$ , .. atd.) (Tabulka 1) a dále graficky. K tomu slouží např. histogramy (Obr. 1) nebo krabicové diagramy (Obr. 2).

\* Medián  $x_{0,50}$  dělí výběr (tedy soubor dat) na dvě části, ve kterých se vyskytuje 50 % prvků (hodnot).

\*\* Dolní kvartil  $x_{0,25}$  je taková hodnota vlastnosti  $X$ , při níž právě ¼ dat z celého souboru dat má hodnotu menší. Horní kvartil  $x_{0,75}$  je taková hodnota vlastnosti  $X$ , při níž právě ¼ dat z celého souboru dat má hodnotu vyšší.



Obr. 1: Histogram pro experimentální data a hodnoty určené jednotlivými použitými metodami pro odhad  $C_p^l(25^\circ\text{C})$



RE(Cp(25 °C))MG = hodnoty relativních odchylek získaných metodou Marrera a Ganiho

RE(Cp(25 °C))ZR = hodnoty relativních odchylek získaných metodou Růžičky a Zábanského

RE(Cp(25 °C))CH = hodnoty relativních odchylek získaných metodou Chickose

Obr. 2: Ukázka porovnání dat souborů hodnot relativních odchylek získaných jednotlivými použitými metodami pro odhad  $C_p^l(25^\circ\text{C})$

Ze všech těchto statistických porovnání jsme získali následující výsledky uvedené v tabulce 1. Zde jsou uvedeny počty odhadnutých hodnot  $N$ , hodnoty průměrných relativních odchylek  $ARE$ , hodnoty mediánů  $x_{0,5}$ , dolních a spodních kvartilů  $x_{0,25}$  a  $x_{0,75}$  relativních odchylek získaných jednotlivými metodami pro odhad izobarických tepelných kapacit při všech testovaných teplotách.

Tab. 1: Výsledky odhadů izobarických tepelných kapacit při teplotách 25 °C,  $T_r = 0,4; 0,5$  a  $0,6$  získané jednotlivými metodami

$C_p^1(25\text{ °C})$	Metoda Marrera a Ganiho <sup>1</sup>	metoda Růžičky a Zábranského <sup>2,3</sup>	metoda Chickose <sup>4</sup>
$N$	670	522	501
$ARE / \%$	1,7	2,3	4,0
$x_{0,5} / \%$	1,3	1,3	3,0
$x_{0,25} / \%$	0,5	0,5	1,3
$x_{0,75} / \%$	2,5	3,2	4,8
$C_p^1(T_r=0,4)$	metoda Marrera a Ganiho <sup>1</sup>	metoda Růžičky a Zábranského <sup>2,3</sup>	
$N$	280	231	
$ARE / \%$	2,6	1,9	
$x_{0,5} / \%$	2,0	1,0	
$x_{0,25} / \%$	0,8	0,4	
$x_{0,75} / \%$	3,8	2,5	
$C_p^1(T_r=0,5)$	metoda Marrera a Ganiho <sup>1</sup>	metoda Růžičky a Zábranského <sup>2,3</sup>	
$N$	378	294	
$ARE / \%$	2,6	1,8	
$x_{0,5} / \%$	1,8	0,9	
$x_{0,25} / \%$	0,7	0,4	
$x_{0,75} / \%$	3,9	2,0	
$C_p^1(T_r=0,6)$	metoda Marrera a Ganiho <sup>1</sup>	metoda Růžičky a Zábranského <sup>2,3</sup>	
$N$	264	208	
$ARE / \%$	2,5	2,4	
$x_{0,5} / \%$	1,9	1,0	
$x_{0,25} / \%$	0,8	0,4	
$x_{0,75} / \%$	3,4	2,9	

#### Závěr:

Ze získaných výsledků vyplývá, že metoda Marrera a Ganiho dokáže popsat více látek v porovnání s ostatními použitými metodami a to při všech testovaných teplotách. Dále, že všechny použité metody jsou vhodné pro odhad izobarické tepelné kapacity při teplotě 25 °C. Odhadnuté hodnoty s nejnižšími odchylkami poskytuje při této teplotě metoda Marrera a Ganiho a statisticky významně nejvyšší odchylky odhadu pak metoda Chickose. Pro ostatní teploty nelze použít metodu Chickose. Výsledky pro ostatní teploty získané metodami Marrera a Ganiho a Růžičky a Zábranského ukazují, že pro všechny teploty poskytuje nižší odchylky druhá z metod.

#### Literatura:

- Marrero, J.; Gani, R. Group-contribution Based Estimation of Pure Component Properties. *Fluid Phase Equilib.* 2001, vol. 183, p. 183-208.
- Růžička, V. Jr.; Domalski, E. S. Estimation of the Heat Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature Using Group Additivity. I. Hydrocarbon Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1993, vol. 22, p. 597. II. Compounds of Carbon, Hydrogen, Halogens, Nitrogen, Oxygen, and Sulfur. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1993, vol. 22, p. 619.
- Zábranský, M.; Růžička, V. Estimation of the Heat Capacities of Organic Liquids as a Function of Temperature Using Group Additivity. An Amendment. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2004, vol. 33, p. 1071.
- Chickos, J. S.; Hesse, D. G.; Liebman, J. F. A Group Additivity Approach for the Estimation of Heat-Capacities of Organic Liquids and Solids at 298 K. *Struct.Chem.* 1993, vol. 4, p.261.
- 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.
- Zábranský, M.; Růžička, V.; Majer, V.; Domalski, E. S. Heat Capacity of Liquids. Critical Review and Recommended Values. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* Monograph No. 6, American Chemical Society: Washington, D.C., 1996.
- Zábranský, M.; Růžička, V.; Domalski, E. S. Heat Capacity of Liquids: Critical Review and Recommended Values. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2001, vol. 30, p. 1199.
- Meloun, M.; Militký, J. *Statistické zpracování experimentálních dat.* Ars Magna, Praha 1998.
- Program Statgraphics Plus 4.1.* Statgraphic Plus for Windows. 1999-2000.
- Zábranský, M.; Bureš, M., Růžička, V., Jr. Types of Curves for the Temperature Dependence of the Heat Capacity of Pure Liquids. *Thermochim. Acta* 1993, vol. 215, p. 25.

Tato práce byla řešena v rámci výzkumného záměru číslo MSM6046137307.

# Prediction of binary adsorption equilibria of 1,2 dichloroethane-1,2 dichloropropane on activated carbon

E. Besedová\*, D. Bobok

Faculty of Chemical Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia, e-mail: [eva.besedova@stuba.sk](mailto:eva.besedova@stuba.sk), [daniel.bobok@stuba.sk](mailto:daniel.bobok@stuba.sk)

**Key words:** adsorption equilibrium, 1,2 dichloroethane, 1,2 dichloropropane, activated carbon

The adsorption equilibrium data were measured for a binary mixture of 1,2 DCE – 1,2 DCP at a temperature of 303 K and a pressure of 10.1 kPa on activated carbon Supersorbon HS-4. The binary adsorption equilibrium was predicted using the extended Langmuir model, the modified Sips equation, the ideal adsorbed solution theory (IAST) model and the FASTIAS method. It was concluded that the modified Sips equation gives the best fit of the experiment. The IAST and FASTIAS models can predict the experimental data for our system at the used conditions with a reasonably good accuracy.

## Theoretical

### Single-component adsorption equilibrium

In this contribution the following equations describing the surface adsorption were used for the correlation of a single-component adsorption equilibrium data:

The Langmuir equation of adsorption isotherm based on localized adsorption in a monolayer has the following form:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad (1)$$

Sips formulated a three-parameters equation as a combination of Langmuir and Freundlich equation:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \frac{(bp)^{1/n}}{1+(bp)^{1/n}} \quad (2)$$

O'Brien and Myers [1] derived an equation accepting heterogeneity of adsorption surfaces in the members of central moments of adsorption energy distribution:

$$\theta = \frac{a}{a_m} = \left[ \frac{\eta}{1+\eta} + \frac{\sigma^2 \eta (1-\eta)}{2(1+\eta)^3} \right] \quad (3)$$

where  $\eta$  represents the pressure with dimension of unity:

$$\eta = bP \quad (4)$$

### Multi-component adsorption equilibrium

Numerous models have been proposed for adsorption equilibria.

The Langmuir adsorption isotherm can be easily extended to a multi-component adsorption system by keeping all the assumptions made by this model in the treatment of pure component adsorption equilibria. In extending this model to a two-component system the adsorbed amount of a component  $i$  can be written as:

$$a_i = a_m \frac{b_i p_i}{1 + b_1 p_1 + b_2 p_2} \quad i = 1, 2 \quad (7)$$

For the extended Langmuir model to be thermodynamically correct it is required that the saturation capacities of all components should be the same. However, for physical adsorption of molecules of widely different sizes this assumption is unrealistic.

Similar to the Langmuir isotherm also the Sips equation can be extended for description of adsorption equilibrium of mixtures. For a binary mixture one can use the equation in the form:

$$a_i = a_m \frac{(b_i p_i)^{1/n}}{1 + (b_1 p_1)^{1/n} + (b_2 p_2)^{1/n}} \quad i = 1, 2 \quad (8)$$

Authors of [2] recommend to use the modified Sips model which can be written for a binary adsorption equilibrium as:

$$a_i = a_m \frac{b_i p_i (b_1 p_1 + b_2 p_2)^{(1/n-1)}}{1 + (b_1 p_1 + b_2 p_2)^{1/n}} \quad i = 1, 2 \quad (9)$$

Myers and Prausnitz [3] presented a technique for calculating the adsorption equilibria for components in a gaseous mixture, which is based on the concept analogous to Raoult's law – ideal adsorbed solution theory (IAST). This model is independent of the actual model of physical adsorption. It uses thermodynamic equations from vapour-liquid equilibria with volume replaced by surface area and pressure replaced by two-dimensional spreading pressure. Applying the IAST requires the calculation of an integral equation to obtain the spreading pressure:

$$\frac{p}{RT} A = \int_0^{p_i^0} \frac{a}{P} dP \quad (10)$$

Most of the isotherm equations commonly used for describing the single-component data cannot be solved analytically for the spreading pressure. Therefore, the algorithm for the solution of the IAST equation requires numerical integration at each step of the iteration procedure.

O'Brien and Myers [4] proposed a procedure that allows fast computation of multi-component adsorption equilibria called FASTIAS. This method is based on the ideal adsorbed solution theory and the adsorbed amount of component  $i$  from a binary gas mixture can be calculated using the isotherm equation in the following form:



$$\theta_i = \frac{a_i}{a_m} = \left[ \frac{\eta_i}{1 + \eta_i} + \frac{\sigma_i^2 \eta_i (1 - \eta_i)}{2(1 + \eta_i)^3} \right] \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

where:  $\eta_i = b_i p_i$  (12)

Parameters  $\eta_i$  and  $\sigma_i$  are obtained for each component from experimental data using Eq. (3).

### Experimental

The used matters: 1,2 dichloroethane (DCE) and 1,2 dichloropropane (DCP) as adsorptives and activated carbon Supersorbon HS-4 as an adsorbent.

Equilibrium data of single component adsorption were measured in a glass gravimetric apparatus at temperatures of 20, 40, 60, 80, 100, and 120°C.

The measurements of binary adsorption isotherms were carried out using the volumetric apparatus. The measured volume of the apparatus was of 1.8 dm<sup>3</sup>. Binary equilibrium experiments were performed in a mixture with nitrogen as a carrier gas at a temperature of 303 K and are shown in Table I.

Tab.I. Binary equilibrium data calculated from experimental data at 303 K

Adsorptive pressure $p$ [Pa]	$y_1$	$x_1$
10 066	0.530	0.382
10 133	0.195	0.142
11 733	0.775	0.651

### Results and discussion

Experimental points of adsorption equilibrium of DCE on AC Supersorbon HS-4, and DCP on AC Supersorbon HS-4 were correlated by the equations of Langmuir, Sips and O'Brien Myers with the aim to obtain the basis for a mixture isotherm calculations. The best results were got using the Sips equation. According to the theory of micropore filling the isotherm at 30°C was obtained.

Using equation (7) and (9) the courses of Langmuir and Sips adsorption isotherms for the used binary system were calculated. The adsorptives 1,2 DCE and 1,2 DCP are not very different therefore the average values of  $a_{mi}$  and  $n_i$  parameters were taken into account. The results are depicted together with the results of the IAS theory and FASTIAS method in Fig. 1.

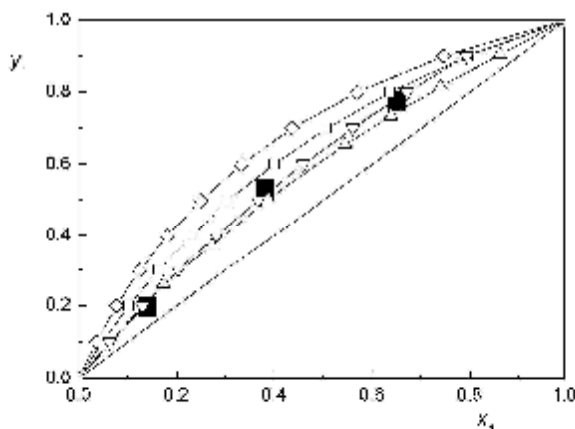


Fig.1. Prediction of binary adsorption equilibrium of 1,2DCE - 1,2DCP on AC Supersorbon HS-4 at 30°C and 10,1 kPa obtained by various methods:

○ experiment, □ the extended Langmuir model, × Sips model, ◆ FASTIAS procedure, △ IAST

### Conclusions

The measured single-component adsorption equilibrium data of 1,2 DCE and 1,2 DCP on AC Supersorbon HS-4 were fitted by the known equations of adsorption isotherm. The Sips equation gives the best results.

From the existence of the characteristic curves one can judge that also the mechanism of volume filling of micropores can be used for the description of adsorption equilibrium of our two adsorption systems. On the basis of this fact the Dubinin-Astakhov equation was applied. Thus, the values of the adsorption isotherm at 30 °C (which was not measured experimentally) were obtained.

By comparing the experimental points of adsorption equilibrium of 1,2DCE –1,2DCP mixture at a temperature of 30 °C and a pressure of 10.1 kPa with calculated values one can come to the following conclusions:

The best description of the measured points was obtained using the modified Sips equation. For prediction of the binary mixture adsorption equilibrium of our adsorption system also the model of ideal adsorbed solution theory and FASTIAS model give the reasonably good results. It was found out that the extended Langmuir equation provides the less accurate results.

*Acknowledgement. The authors acknowledge to the Slovak Grant Agency VEGA for the financial support in a form of grant VEGA 1/0063/03.*

# Stavové rovnice polymerů – vliv počátečního odhadu redukčních parametrů na výsledky jejich výpočtu

Josef Jůza

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6, [juza@imc.cas.cz](mailto:juza@imc.cas.cz)

## Zákon korespondujících stavů a redukované veličiny

Vztah mezi objemem  $V$ , tlakem  $p$  a teplotou  $T$  látky se vyjadřuje stavovou rovnicí. Často je výhodné tyto stavové veličiny ( $Q$ ) převést na jim přímo úměrné bezrozměrné redukované veličiny ( $\tilde{Q}$ ) dělením tzv. redukčními parametry ( $Q^*$ ).

$$\tilde{Q} = Q / Q^* \quad (1)$$

Jako tyto parametry se volí takové veličiny týkající se dané látky, aby stejná redukovaná stavová rovnice platila pro různé látky.

## Použité stavové rovnice

### Prigoginův model kapaliny [1, 2]

Redukovaná Helmholtzova energie připadající na jednu buňku je

$$\tilde{F} = -3\tilde{T} \ln[\tilde{V}^{1/3} - 2^{-1/6}] + \frac{1}{2} [C\tilde{V}^{-4} - D\tilde{V}^{-2}] \quad (2)$$

kde  $C$  a  $D$  odpovídají konstantám Lennard-Jonesovy a Prigogine odvodil  $C=1,01$ ,  $D=2,41$ ; konstanta  $2^{-1/6}$  je činitel úměrnosti mezi vyloučeným objemem a objemem s minimální energií.

Vyjádřením tlaku jako derivace Helmholtzovy energie podle objemu  $p = -(\partial F / \partial v)_T$  vzniká stavová rovnice

$$\tilde{p}\tilde{V} = \frac{\tilde{T}}{1 - 2^{-1/6}\tilde{V}^{-1/3}} + \tilde{V}^{-2} [2C\tilde{V}^{-2} - D] \quad (3)$$

Při nízkém vnějším tlaku lze rovnici zjednodušit na

$$\tilde{T} = -[1 - 2^{-1/6}\tilde{V}^{-1/3}] \cdot \tilde{V}^{-2} [2C\tilde{V}^{-2} - D] \quad (4)$$

Dee a spol. [3] používali pro vyhodnocení PVT dat rovnici

$$\tilde{p}\tilde{V} = \tilde{T} \cdot (1 - \tilde{V}^{-1/3} \cdot \delta)^{-1} - 2 \cdot \tilde{V}^{-2} (A - B\tilde{V}^{-2}) \quad (5)$$

která je záměnou  $\delta$  za  $2^{-1/6} \approx 0,89$ ,  $B$  za  $C$  a  $A$  za  $D/2$  totožná s (3). Hodnotu  $\delta$  používali 0,9532,  $A=1,2045$ ,  $B=1,001$ .

Rovnice (2) nabývá v tomto zápisu tvaru

$$\tilde{F} = -3\tilde{T} \ln[\tilde{V}^{1/3} - d] + \frac{1}{2} [C\tilde{V}^{-4} - D\tilde{V}^{-2}] \quad (6)$$

## Floryho model

Floryho, Orwollův a Vrijův model [4 podle 5, 1, 6, 7] se liší od Prigoginova modelu uvedeného výše tím, že se potenciál mezi částicemi neřídí Lennard-Jonesovou rovnicí, ale je úměrný  $r^{-3}$  a nemá složku odpovídající odpudivým silám. Proto je objem s minimální energií shodný s vyloučeným objemem. Redukovaný volný objem je  $(\tilde{V}^{1/3} - 1)^3$ . Gibbsova energie [6] pak bude

$$G = Nr \epsilon^* \left[ -3\tilde{T} \cdot \ln(\tilde{V}^{1/3} - 1) - \frac{1}{\tilde{V}} + \tilde{p}\tilde{V} \right] \quad (7)$$

a stavová rovnice

$$\tilde{p}\tilde{V} = \tilde{T} (1 - \tilde{V}^{-1/3})^{-1} - 1/\tilde{V} \quad (8)$$

která pro malé tlaky přechází v

$$\tilde{T} = \tilde{V}^{-1} (1 - \tilde{V}^{-1/3}) \quad (9)$$

## Sanchezův a Lacombeův model

Sanchez a Lacombe [8, 9] pracují s redukčními parametry zavedenými jiným způsobem než u předchozích modelů. Entropický člen zahrnuje konektivitu řetězce. Volný objem není v modelu Sancheze a kol. na rozdíl od buňkového modelu vyjádřen volným objemem v buňkách, ale pouze existencí neobsazených míst v mřížce.

Chemický potenciál je vyjádřen rovnicí

$$m = rN_A \epsilon^* \left\{ -\tilde{r} + \tilde{p}\tilde{v} + \tilde{T} \left[ (\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{r}) + \frac{1}{r} \ln(\tilde{r}/w) \right] \right\} \quad (10)$$

a stavová rovnice z podmínky  $\partial \tilde{m} / \partial v = 0$ :

$$\tilde{r}^2 + \tilde{p} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{r}) + \left( 1 - \frac{1}{r} \right) \tilde{r} \right] = 0 \quad (11)$$

Redukční parametry určuje Sanchez z dat tense par (tlak nasycené páry), popřípadě z PVT dat podle rovnice (11) nelineární metodou nejmenších čtverců. Pro případ omezených PVT dat navrhuje Sanchez [10] odhad z experimentálních hodnot hustoty, objemové roztažnosti a stlačitelnosti určených za teže teploty a atmosférického tlaku.

## Způsoby určení redukčních parametrů

Redukční parametry se zpravidla vztahují ke konkrétní stavové rovnici, se kterou mají být užity. Určují se tedy tak, že k dané experimentální závislosti molárního nebo specifického objemu na teplotě a tlaku se hledají takové parametry  $T^*$ ,  $p^*$  a  $v^*$ , aby vyhovovaly dané redukované stavové rovnici. Pro postup určení se uvádějí zejména tyto postupy:

1. Klasická tříparametrová nelineární regrese ze sady PVT dat [3].

2. Flory (cit. dle [7]) - výpočet z předem určených teplot, objemů, roztažností a stlačitelností. Je vhodný k použití při omezených PVT datech [10], zejména pro atmosférický tlak a běžné teploty. Za těchto podmínek lze u většiny stavových rovnic pro polymery zanedbat člen, kde figuruje tlak, a stavovou rovnici lze pak přepsat do podoby

$$\tilde{T} = F_1(\tilde{V}) \quad (12)$$

Poté je možná dvouparametrová lineární regrese z dat  $VT$  pro běžný tlak.

3. Pro teplotní objemové roztažnosti  $\alpha$  a isothermické stlačitelnosti  $\beta$  jsou redukčními parametry převrácené hodnoty redukčních parametrů teploty a tlaku:

$$T^* = \tilde{a}(\tilde{T}) / a(n, T) \quad (13)$$

$$p^* = \tilde{b}(\tilde{T}) / b(n, T) \quad (14)$$

Proto jsou si rovny součiny  $\tilde{a} \tilde{T} = \alpha T$ . Po zderivování stavové rovnice podle redukované teploty můžeme vyjádřit součin  $\alpha T$  jako funkci redukovaného objemu:

$$\alpha T = F_2(\tilde{V}) \quad (15)$$

Tím lze z teplotní závislosti objemu určit redukční parametr objemu. Redukční parametr teploty lze pak zjistit dosazením do stavové rovnice. Pro Floryho model je tato rovnice

$$aT = \frac{1 - \tilde{V}^{-1/3}}{4/3\tilde{V}^{-1/3} - 1} \quad (16)$$

a pro Sanchezův a Lacombeův model rovnicí

$$Ta = \frac{1 + \tilde{p}\tilde{V}^2}{\tilde{T}\tilde{V} \left[ \frac{1}{\tilde{V} - 1} + \frac{1}{r} \right] - 2} \quad (17)$$

Pokud lze stavovou rovnici napsat ve tvaru

$$\tilde{p}\tilde{V} - \tilde{T} / F_1(\tilde{V}) + F_2(\tilde{V}) = 0 \quad (18)$$

kdy  $F_i$  jsou libovolné funkce jedné proměnné  $\tilde{V}$ , lze redukovanou isothermickou stlačitelnost  $\tilde{b}$  vyjádřit z redukovaných objemové roztažnosti  $\tilde{a}$ , teploty a objemu rovnicí [7]:

$$\tilde{b} = \tilde{a}\tilde{V}F_1(\tilde{V}) \quad (19)$$

Je-li známa stlačitelnost, lze zjistit pomocí rovnic (15) a (19) i redukční parametr tlaku.

Tato rovnice pak nabývá pro Floryho model podoby

$$\tilde{b} = \tilde{a}\tilde{V}(1 - \tilde{V}^{-1/3}) \quad (20)$$

což dosazením přibližné rovnice (9) dává rovnicí (18). Pro Prigoginův model získáme rovnicí

$$\tilde{b} = \tilde{a}\tilde{V}(1 - d \cdot \tilde{V}^{-1/3}) \quad (21)$$

a pro Sanchezův a Lacombeův model rovnicí

$$\tilde{b} = -\tilde{a}\tilde{V} / [\tilde{V} \cdot \ln(1 - \tilde{V}^{-1}) + 1 - 1/r] \quad (22)$$

Pro Floryho model je součin  $\tilde{a} \tilde{T}$  vyjádřen rovnicí (16), která poskytuje oproti ostatním modelům výhodu možnosti přímého výpočtu, pro ostatní stavové rovnice se určuje numericky.

Pro předběžné určení redukčních parametrů byl vyjádřen součin  $\alpha T$  z jednotlivých stavových rovnic (16), (17), a redukční parametry určeny z polynomu vyjadřujícího experimentálně zjištěnou závislost objemu na teplotě při daném tlaku a tlaku při dané teplotě.

Takto získaný výsledek byl použit jako výchozí hodnota pro regresi redukčních parametrů metodou nejmenších čtverců na experimentální data s rovnicemi (8) pro Floryho model, (5) pro Prigoginův model včetně modifikace podle Deeho, (11) pro Sanchezův model.

V sledovaných pracích [11] byly redukční parametry získávány minimalizací součtu  $\sum_i (p_i - p(V_i, T_i, p^*, V^*, T^*))^2$ .

Tento postup nebyl použit, místo toho byla vyjádřena příslušná redukovaná stavová rovnice ve tvaru  $f(\tilde{p}, \tilde{V}, \tilde{T})=0$  a byl vůči redukčním parametrům minimalizován součet  $\sum_i (f(p_i, V_i, T_i, p^*, V^*, T^*))^2$ . Uvedený postup není méně přesný, umožňuje snadnější modifikace pro jednotlivé stavové rovnice a mohl být v této práci použit na data získaná pouze při atmosférickém tlaku dosazením  $p=0$  a minimalizací pouze vůči dvěma redukčním parametrům  $V^*$  a  $T^*$ .

## Ovlivnění hlavního výpočtu výchozími redukčními parametry

Vlastní výpočet závisel na výchozích hodnotách redukčních parametrů. Spočíval v minimalizaci výše uvedeného součtu druhých mocnin odchylek s použitím Newtonovy-Raphsonovy metody s tlumením.

Výpočet byl ukončován splněním některé z těchto podmínek:

- Uplynutí nastaveného počtu iteračních kroků bez výsledku (považováno za neúspěšný výpočet, obvykle s chybnou hodnotou výsledku)
- Odchylka zákł. funkce menší než nastavená mez (nenastávalo)
- Krok proměnné menší než nastavená mez (poskytovalo správnou hodnotu výsledku)
- Relativní krok proměnné menší než nastavená mez (poskytovalo správnou hodnotu výsledku)
- Součet čtverců odchylek menší než nastavená mez (nenastávalo)
- Pohyb proměnných nemá vliv na výsledek (tj. iterační krok nezměnil hodnotu funkce a tím ani součet čtverců) – zahrnuje i případ, kdy původně určený krok proměnné znamenal zvětšení součtu čtverců (spojeno s chybnou hodnotou výsledku)
- Došlo k chybě při výpočtu (např. dělení nulou, přetečení atd.)

Tam, kde regrese konverguje, se hodnoty shodují nezávisle na výchozím odhadu i na teplotě a tlaku použitých pro výpočet, ale u ostatních ukončení výpočtu ne.

Použití hodnot určených výpočtem z limitní stavové rovnice pro nulový tlak jako výchozích hodnot redukčních parametrů  $T^*$  a  $V^*$  nikdy nevedlo k úspěšnému výpočtu.

Za účelem zjištění součinitelů objemové teplotní roztažnosti a izotermické stlačitelnosti byla data prokládána polynomem. S teplotní závislostí objemu problém nenastával, výsledky konečného výpočtu nebyly výběrem bodů a způsobem proložení citelně ovlivněny.

U závislosti objemu na tlaku se konvergence dalšího výpočtu ukázala dost závislá na výsledku předběžného výpočtu podle výběru intervalu a stupně polynomu, kde jsou tyto možnosti:

- co nejužší výběr okolí bodu výpočtu – určení součinitelů prostým rozdílem hodnot pro nejbližší body bez prokládání polynomů (problematické, když body s nejbližšími tlaky nemají stejnou teplotu)
- výběr co nejužšího rozmezí teplot, ve kterém se nachází alespoň minimální potřebný počet bodů, a proložení křivky přes celý tlakový rozsah (při existenci skutečně dostatečně izotermické závislosti v okolí zvolené teploty naroste počet bodů skokem na počet, který může výrazně převyšovat minimální potřebný počet).
- výběr omezeného počtu bodů jen tak, aby jimi bylo možno proložit polynom žádoucího stupně, zužováním tlakového rozsahu křivky v co nejužším rozsahu teplot až po dosažení snížení počtu bodů na minimální potřebný počet (spíše úzké teplotní rozmezí širší než v b, ale omezený tlakový rozsah a zpravidla méně bodů než v b)
- výběr výše zmíněného počtu bodů postupným rozšiřováním tlakového i teplotního intervalu kolem výchozího bodu (vede k výběru bodů v poměrně širokém teplotním pásu a menším tlakovém rozsahu)

Popsaným způsobem byly počítány redukční parametry kapalných polybutadienů Krasol LB, maleinovaných Krasol LBH a prepolymeru Krasol LBD (diisokyanát).

Pro nekonvergující výpočty byly alternativně provedeny opravné pokusy s úpravou jednotlivých výchozích hodnot redukčních parametrů opačným směrem, než kterým se posunuly neúspěšným výpočtem.

Pro proložení závislosti objemu na teplotě při výběru bodů způsobem c jsou rozdíly podle stupně polynomu vyjadřujícího závislost objemu na tlaku a minimálního počtu bodů shrnuty v tabulce, kde  $k$  je stupeň polynomu  $V = \sum V_i p^i$ ,  $n$  je minimální požadovaný počet bodů:

$k$	$n$	Konvergující výpočty
1	4	LB, LHB1b, LBH2, LBH3: pro malé tlaky jen Prigogine pro jednu teplotu. LB, LBH2, LBH3: Pro velké tlaky všechny rovnice BM (buňkového modelu), ale ne vždy; právě Prigogine méně často a někdy s úletem do extrémních hodnot. Při nižších teplotách konverguje spíše Flory a Prigogine, při vyšších spíše Dee. LHB1b: pro velké tlaky někdy i vše při volbě krátkého segmentu (každý nevodíkový atom), ale většinou jen BM. Při volbě segment=mer jen BM. LBD: pro malé tlaky BM kromě Floryho, pro velké tlaky střídavě, u Floryho někdy s ukončením chybou. Opravné pokusy přinášejí pouze pro Krasol LBD konvergenci pro další buňkové modely pro nízké tlaky a častější konvergenci pro Sanchezovu stavovou rovnici pro vysoké tlaky.
1	7	Obdobně jako s menším přebytkem bodů
2	6	Pro malé tlaky kromě Floryho stavové rovnice, většinou jen Dee. Pro větší tlaky konverguje Sanchez-Lacombe jen pro nižší teploty, ostatní kromě Prigoginovy rovnice pro vyšší teploty. Opravné výpočty zvyšují pro nízké tlaky úspěšnost pro Floryho a Prigoginův model.
2	8	Pro malé tlaky jen Prigogine. Pro velké tlaky pro nižší teploty Sanchez-Lacombe a Prigogine, při vyšších teplotách Flory, nejvyšších Dee.

Slovně lze shrnout tak, že lineární proložení tlakové závislosti objemu je vhodnější pro buňkové modely, zejména Floryho, zatímco kvadratické pro Sanchezovu a Lacombeovu stavovou rovnici.

Vliv způsobu omezení výběru bodů interpolaci tlakové závislosti objemu byl vyzkoušen pro lineární proložení. Ovlivňuje úspěšnost výpočtu takto:

Pro nízké tlaky (do 1 MPa):

- Výpočet podle Prigoginovy stavové rovnice konverguje pro výběry b a c (užší teplotní rozsahy) častěji než pro d.
- Výpočet podle Deeovy stavové rovnice konverguje častěji pro výběry c a d (tedy omezenější tlakové rozsahy) než pro b (plný tlakový rozsah).

Pro střední tlaky (jednotky MPa):

- Výpočet podle Prigoginovy stavové rovnice konverguje méně často pro výběr b (nejúžší teplotní rozsah a plný tlakový rozsah) než pro ostatní výběry.

Pro vyšší tlaky (tj. k 50 MPa):

- Pro výběr b (nejúžší teplotní rozsah a plný tlakový rozsah) konverguje častěji než pro ostatní výběry výpočet podle Sanchezovy-Lacombeovy stavové rovnice a méně často podle Floryho a Prigoginovy stavové rovnice.

## Shrnutí závěrů

Ukázalo se, že pro dané látky je lineární proložení tlakové závislosti objemu vhodnější pro buňkové modely, zejména při použití Floryho stavové rovnice, zatímco kvadratické pro Sanchezovu a Lacombeovu stavovou rovnici.

Výběr bodů pro interpolaci ovlivňuje pro nízké tlaky úspěšnost výpočtu podle Prigoginovy stavové rovnice, kdy výpočet konverguje častěji pro odhady tlakové závislosti objemu z co nejužšího teplotního rozsahu, a podle Deeovy rovnice, kdy konverguje častěji, je-li omezen tlakový rozsah vybraných bodů. Pro vyšší tlaky znamená nejužší výběr teplotního rozmezí častější konvergenci podle Sanchezovy-Lacombeovy stavové rovnice, a naopak méně častou konvergenci výpočtů podle Floryho a Prigoginovy stavové rovnice.

Vyšší úspěšnost výpočtu je pro nejvyšší tlaky z proměřeného rozsahu PVT dat. Pro tyto tlaky pak pro teploty ze spodní poloviny rozsahu probíhá výpočet lépe pro Sanchezovu a Lacombeovu rovnici a Prigoginovu rovnici, vyšší teploty jsou vhodné pro rovnici podle Dee.

## Literatura

- [1] Prigogine I.: *The Molecular Theory of Solutions*; North-Holland Publ., Amsterdam 1957
- [2] Prigogine I.: *J.Chim.Phys.* 47,33 (1950)
- [3] Dee G.T., Ougizawa T., Walsh D.J.: *Polymer* 33, 3462 (1992)
- [4] Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij. A.: *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 3515 (1964)
- [5] Siow K.S., Patterson D.: *Macromolecules* 4, 26 (1971)
- [6] Dee G.T., Sauer B.B.: *J.Colloid Interface Sci.* 152, 85 (1992)
- [7] Patterson D., Rastogi A.K.: *J.Phys.Chem.* 74, 1067 (1970)
- [8] Sanchez I.C., Lacombe R.H.: *Macromolecules* 11(6), 1145 (1978)
- [9] Sanchez I.C., Lacombe R.H.: *J.Phys.Chem.* 80(21), 2352 (1976)
- [10] Sanchez I.C., Lacombe R.H.: *J.Polym.Sci., Polym Lett.Ed.* 15,71 (1977)
- [11] Dee G.T., Walsh D.J.: *Macromolecules* 21, 811-5 (1988)

## Equations of State for Polymers – Influence of Initial Estimate of Reduction Parameters on Calculation Results

Josef Jůza, Institute of Macromolecular Chemistry, Academy Sciences of the Czech Republic, Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6

## Summary

When reduction parameters for equations of state of polymers were determined from experimental PVT data by the least-squares method using initial reduction parameters values obtained from isothermal compressibility and cubic expansion coefficients, it turned out that computation convergence depends on the experimental point range and on the method of fitting of isothermal dependence of volume on pressure to determine the isothermal compressibility, from which the initial value of pressure reduction parameter is determined.

The linear fit of volume dependence on pressure was found to be more suitable for cell models of polymer liquid, in particular for the Flory equation of state, whereas the quadratic fit for the Sanchez and Lacombe equation of state.

The pressure and temperature range selection for interpolation affects the calculation success of calculation according to Prigogine equation of state and to that of Dee for low pressures. In the former case the computations converge better for estimates of volume-pressure dependence from the narrowest temperature range; in the latter case computation converges better when the pressure extent of points is limited. For higher pressures, the narrowest selection of temperature range leads to better convergence when using the Sanchez-Lacombe equation of state, but to worse convergence of computations with Flory and Prigogine equation of state.

## Příspěvek k problematice výpočtu chemické rovnováhy

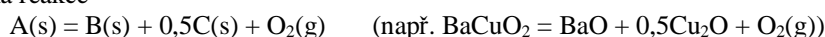
Petr Voňka<sup>a</sup> a Jindřich Leitner<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ústav fyzikální chemie, <sup>b</sup>Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, 16628 Praha 6

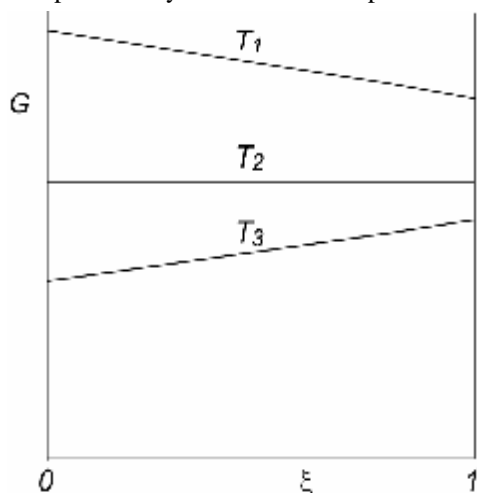
Při výpočtu chemické rovnováhy heterogenního systému nás zajímají takové hodnoty teploty  $T$ , tlaku  $P$  a vektoru vstupního složení  $z$ , při kterých dochází ke změně fázového složení. Mohou nastat dva případy:

- Látkové množství každé fáze je v bodě změny fázového složení spojitou funkcí proměnných  $T$ ,  $P$  a  $z$ .
- Látkové množství některé fáze není v tomto bodě spojitou funkcí proměnných  $T$ ,  $P$  a  $z$ .

První případ je velmi běžný a nastává např. když s rostoucí teplotou postupně některá z fází vymizí a jiná při jiné teplotě začne vznikat. Jako příklad pro druhý případ uvažujme uzavřený systém za konstantní teploty a tlaku, ve kterém probíhá chemická reakce



kde pevné látky tvoří samostatné pevné fáze, na počátku je 1 mol látky A, v atmosféře je jistý parciální tlak kyslíku  $P_{O_2}$  a bez újmy na obecnosti předpokládáme  $n^0$  molů  $O_2$ . Z rovnic látkové bilance vyplývá, že Gibbsova energie systému  $G$

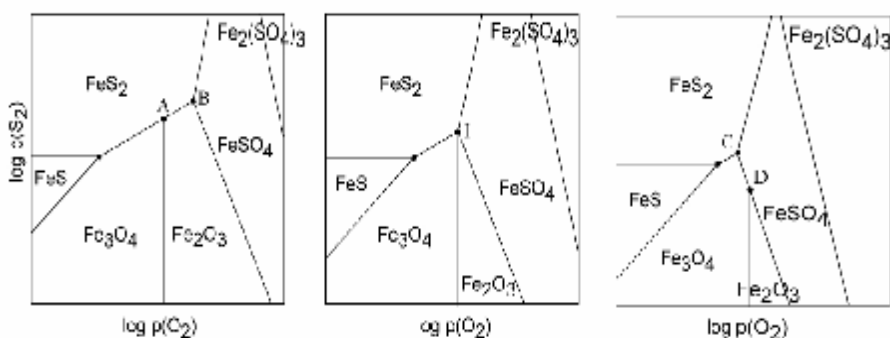


$$G = (1 - \xi)G_{m,A} + \xi G_{m,B} + (\xi/2) G_{m,C} + (n^0 + \xi/2)G_{m,O_2} = \text{konstanta} + \xi\Delta_r G$$

je lineární funkcí rozsahu reakce  $\xi$ . Symbolem  $\Delta_r G$  značíme reakční Gibbsovu energii, která je v tomto případě funkcí pouze teploty a parciálního tlaku kyslíku. Dolní index  $m$  značí molární veličinu. Z obrázku je zřejmé, že při teplotě  $T_1$  se rovnováha realizuje v bodě  $\xi = 1$  (bod minima Gibbsovy energie), a tedy v rovnováze je kromě kyslíku přítomen 1 mol látky B(s) a 0,5 molu látky C(s). Naopak při teplotě  $T_3$  se rovnováha realizuje v bodě  $\xi = 0$ , a tedy v rovnováze je přítomen 1 mol látky A(s). Teplota  $T_2$ , resp. body křivky  $\Delta_r G(T, P_{O_2}) = 0$ , kde se v rovnováze nacházejí všechny tři pevné fáze, jsou oněmi body nespojitosti, ve kterých se „skokem“ mění látková množství některých fází.

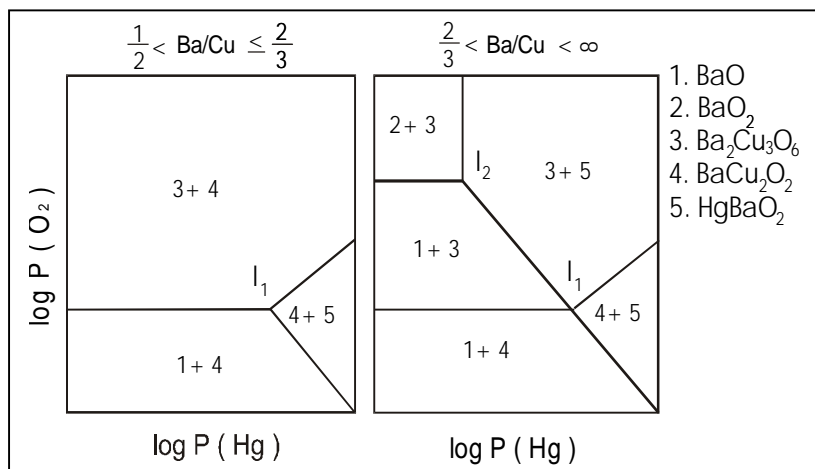
Nejčastější způsob, jak se u složitějších systémů s tímto jevem vyrovnat, spočívá v provádění výpočtů pro několik hodnot každé reakční proměnné (teplota, tlak, komponenty vektoru vstupního složení). V minulém příkladu by to znamenalo provést výpočty pro sadu dvojic (teplota, parciální tlak kyslíku), abychom numericky odhadli křivku nespojitých bodů. To vede obecně k vytvoření husté vícedimensionální sítě výsledků se všemi problémy, které přináší vyhodnocení velkého množství dat.

V případě potenciálových diagramů<sup>1</sup> lze problém popsany v minulém odstavci relativně jednoduše řešit. Na obrázku je pro tři teploty (600 K, 787 K a 900 K) uveden tříprvkový potenciálový diagram Fe – O – S, kde Fe je konzervativní prvek, tj. je přítomen v každé samostatné pevné fázi, ale není přítomen (lze ho zanedbat) v plynné fázi. Zbylé dva prvky O a S jsou tzv. „free“ prvky a generují plynnou fázi. Na osy vynášíme logaritmy parciálních tlaků dvou nezávislých plyných složek (např.  $O_2$  a  $S_2$ ), tj. až na aditivní a multiplikační konstantu hodnoty chemických potenciálů obou plyných složek (odtud název

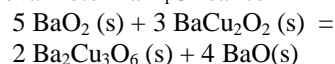


potenciálové diagramy). Body A, B, C a D značí izotermní invariantní body, v nichž (v případě tří prvků) jsou v rovnováze tři pevné fáze. Bod I je invariantní bod, který vznikne splynutím bodů A a B a s rostoucí teplotou bifurkuje do bodů C a D. V invariantním bodě jsou v našem případě v rovnováze čtyři pevné fáze. Definovali jsme topologii potenciálového diagramu následujícím způsobem: Řekneme, že dva potenciálové diagramy mají stejnou topologii, jestliže mají stejný počet izotermních invariantních bodů o stejném fázovém složení a stejném stupni (stupeň = počet koexistujících úseček vycházejících z izotermního invariantního bodu; pro tříprvkový systém je stupeň vždy roven třem). Ve své práci jsme dokázali, že topologie potenciálového diagramu tříprvkového systému se může změnit jen v invariantním bodě, a že existují čtyři druhy invariantních bodů. Na obrázku je invariantní bod typu 2+2, tj. v něm dva izotermní invariantní body splývají, dva jiné (mají jiné fázové složení) vznikají a nová fáze nevzniká. Topologie nezáleží na volbě nezávislé dvojice plyných složek.

Složitější je situace u víceprvkových potenciálových diagramů. Na obrázku je uveden potenciálový diagram



Hg – Ba – Cu – O, kde Ba a Cu jsou konzervativní prvky. Diagram je uveden při takové teplotě, při které je reakční Gibbsova izoterma  $\Delta_r G$  reakce



záporná. V tomto případě topologie diagramu závisí též na vstupním poměru baria a mědi. Jak je z uvedených obrázků zřejmé, při poměru Ba/Cu = 2/3 nastává výrazná změna topologie potenciálového diagramu, neboť jednal přibyl další izotermní invariantní bod, přibyla látka č. 2 a zvýšil se stupeň izotermního invariantního bodu  $I_1$  (je počátečním bodem čtyřech koexistujících úseček).

V obecném případě u uzavřeného izotermně – izobarického systému lze využít tzv. poslední Kuhnovy – Tuckerovy podmínky<sup>2</sup>, která má tvar

$$n_{tot} = 0 \Leftrightarrow \left( \frac{\partial L}{\partial n_{tot}} \right)_{T,P,\mathbf{x}} \geq 0 \quad \text{pro všechna } \mathbf{x}$$

kde symbolem  $n_{tot}$  značíme celkové látkové množství uvažované fáze a  $L$  je tzv. Lagrangian. Vztah má jednoduchou fyzikálně – chemickou interpretaci. Fáze není v rovnováze přítomna, jestliže by její vznik (ať už by měla jakékoliv složení) byl doprovázen růstem Gibbsovy energie systému. Označme

$$a = \min_{\mathbf{x}} \left( \frac{\partial L}{\partial n_{tot}} \right)_{T,P,\mathbf{r}}$$

látka	vstup	equilib.	$\alpha$
O <sub>2</sub>	20,46	~ 0	
H <sub>2</sub>	0	5,857	
H <sub>2</sub> O	1,775	0,4168	
CO	0	81,0	
CO <sub>2</sub>	0	6,989	
CH <sub>4</sub>	2,255	0,0058	
N <sub>2</sub>	187,1	187,1	
Fe	3,527	42,83	
FeO	0	0	2,04
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	13,1	0	9,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	10,6
C	85,59	0	0,27
CaO	0,6063	0,7562	
CaCO <sub>3</sub>	0,1499	0	1,65

Pro nepřítomnou fázi je bezrozměrný koeficient  $\alpha$  kladný. Protože známe jeho závislost na teplotě, tlaku, vstupních termochemických hodnotách atd., můžeme aplikací statistického zákona o šíření chyb odhadnout interval spolehlivosti koeficientu  $\alpha$  v závislosti na směrodatné odchylce jednotlivých vstupních proměnných (náhodných veličin). Jako příklad uveďme Blast furnace problem<sup>3</sup> (výroba železa ve vysoké peci) při teplotě 1048 K a tlaku 101 kPa. Systém obsahuje látky v plynné fázi (kyslík až dusík) a samostatné pevné fáze. Druhý resp. třetí sloupec obsahuje vstupní resp. rovnovážné látkové množství každé látky. V posledním sloupci je u nezařazených fází uvedena hodnota koeficientu  $\alpha$ . Nejmenší hodnotu má tento koeficient pro uhlík. Rozborem se lze přesvědčit, že již „malé“ změny reakčních podmínek mohou způsobit přítomnost pevného uhlíku v rovnovážném systému. Tomu také odpovídají vypočtené hodnoty. Uhlík je v rovnovážném stavu přítomen při teplotě 1030 K (ostatní reakční podmínky se nemění) nebo tlaku 140 kPa nebo při vstupním látkovém množství kyslíku 19,46 mol atp.

Literatura:

1. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D.: J.of Phase Equilibria and Diffusion, 26/4, 336 (2005)
2. Voňka P., Leitner J.: CALPHAD, 19/1, 305 (1995)
3. Madeley W.D., Toguri J.M.: Ind.Eng.Chem.Fundam., 12(2), 261 (1973)

**Poděkování:** Tato práce vznikla za finanční podpory grantů MŠMT 6046137307 a 6046137302

# Informace o možnostech počítačového programu FactSage instalovaného na VŠCHT Praha

J. Leitner a D. Sedmidubský

Ústav inženýrství pevných látek, Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha

## Databáze (FACT):

- q Čisté látky (>4500): (FS53base.cdb, anorg. + org.)
- q Oxidy: čisté látky (247) + roztoky (FToxid.\*\*\*)
- q Soli: čisté látky (190) + roztoky (FTsalt.\*\*\*)
- q Hall-Héroult proces: čisté látky (42) + roztoky Al- Mg-Na-Li-Ca-F-O (FThall.\*\*\*)
- q Vodné roztoky – Helgeson: čisté látky (185) + rozpuštěné species (>1400) (FThegl.\*\*\*)
- q Další systémy – sulfidy, zředěné kovové taveniny, vodné roztoky - Pitzer, ... (FTmisc.\*\*\*)
- q Binární systémy prvků z databáze SGTE (115) (bins.\*\*\*)

## Výpočetní moduly:

- q Reaction
- q Predominance area diagrams
- q Pourbaix's (E-pH) diagrams
- q Phase diagrams
- q Equilibrium calculations
- q Thermodynamic data optimization

## Práce s datovými soubory:

- q View data (prohlížení databází)
- q Compound (vytváření uživatelských databází – čisté látky)
- q Solution (vytváření uživatelských databází – roztoky)
- q Mixture (podpora modulu Equilib – vstupní údaje)

## Práce s výsledkovými soubory:

- q Results (podpora grafického výstupu modulu Equilib)
- q View figure
- q Figure (editace obrázků)

## Dokumentace:

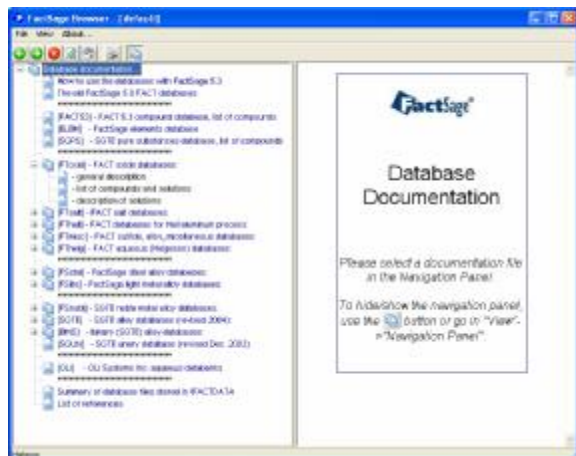
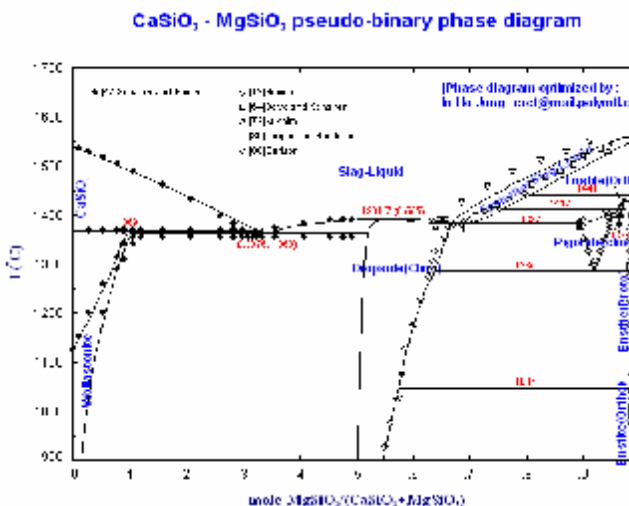
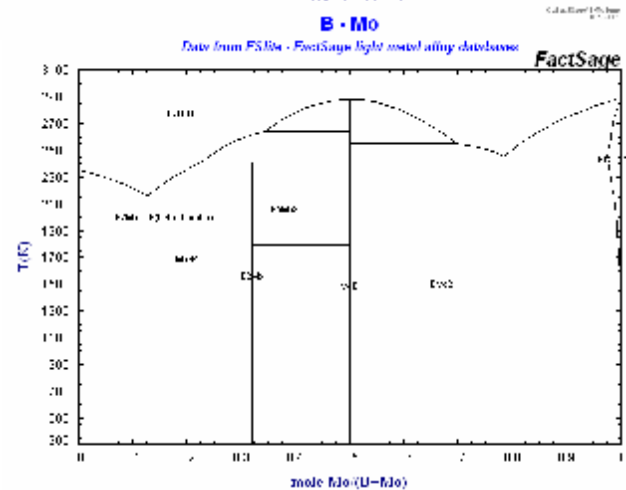
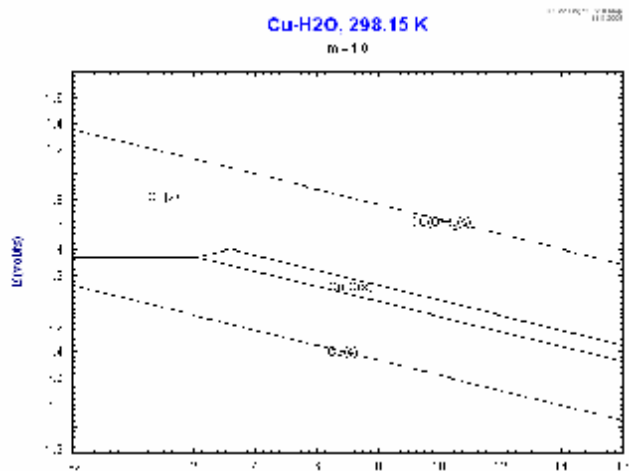
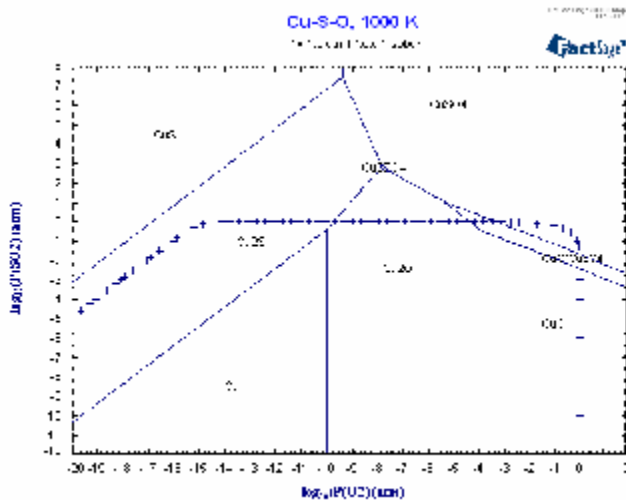
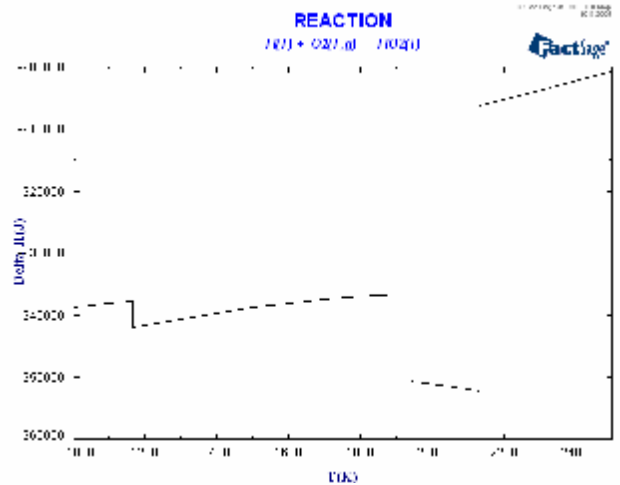
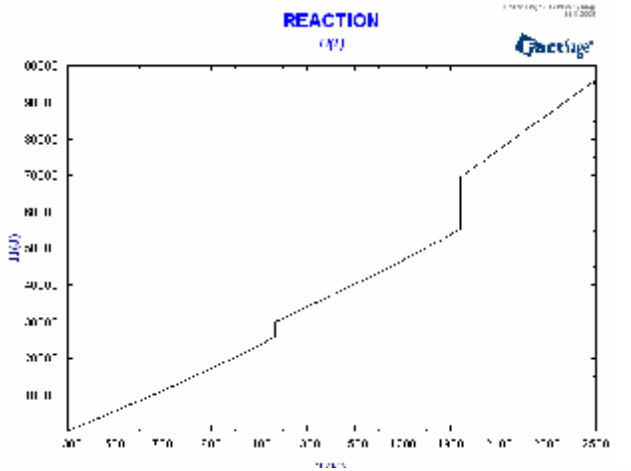
- q Dokumentace všech databází
  - n General description
  - n List of compounds and solutions
  - n Description of solution phases
- q Vypočtené FD (\*\*\*.fig)

## Další informace mnoho užitečného:

- q <http://www.factsage.com/>
- q Doc. David Sedmidubský (správce FactSage na VŠCHT)
- q Domovské webové stránky na VŠCHT

Ti						
T(K)	H(J)	G(J)	Vol(litre)	S(J/K)	Cp(J/K)	A_(J)
----- Ti (s1) -----						
300.00	46.8	-9227.8	1.0640E-02	30.915	25.288	-9228.9
400.00	2653.4	-12707.8	1.0640E-02	38.403	26.855	-12708.9
500.00	5399.8	-16863.7	1.0640E-02	44.527	27.963	-16864.7
600.00	8228.4	-21581.1	1.0640E-02	49.682	28.552	-21582.1
700.00	11104.8	-26776.1	1.0640E-02	54.116	28.977	-26777.2
800.00	14029.0	-32386.6	1.0640E-02	58.019	29.554	-32387.7
900.00	17028.8	-38367.7	1.0640E-02	61.552	30.524	-38368.7
1000.00	20152.7	-44688.9	1.0640E-02	64.842	32.060	-44689.9
1100.00	23464.0	-51331.5	1.0640E-02	67.996	34.291	-51332.5
1166.00	25788.0	-55886.9	1.0640E-02	70.047	36.192	-55888.0
----- Ti (s2) -----						
Ti (1 mol): DH = 4172.0 DG = 0 ----- DS = 3.578						
1166.00	29960.0	-55886.9	1.0640E-02	73.625	29.245	-55888.0
1200.00	30957.9	-58404.6	1.0640E-02	74.469	29.459	-58405.7
1300.00	33938.5	-65971.8	1.0640E-02	76.854	30.175	-65972.9
1400.00	36997.3	-73771.4	1.0640E-02	79.121	31.023	-73772.5
1500.00	40147.5	-81792.8	1.0640E-02	81.294	32.003	-81793.9
1600.00	43402.3	-90027.7	1.0640E-02	83.394	33.115	-90028.8
1700.00	46774.9	-98469.7	1.0640E-02	85.438	34.359	-98470.8
1800.00	50278.6	-107114.0	1.0640E-02	87.440	35.736	-107115.0
1900.00	53926.5	-115956.8	1.0640E-02	89.412	37.244	-115957.9
1939.00	55391.1	-119458.8	1.0640E-02	90.175	37.868	-119459.8





Calphad, Vol. 26, No. 2, pp. 185-228, 2002  
 © 2002 Published by Elsevier Science Ltd  
 0364-9130/02/\$ - see front matter  
 DOI: 10.1016/S0364-9130(02)00035-1

**FactSage Thermochemical Software and Databases**

C.W. Bale\*, P. Chartrand\*\*, S.A. Decterov\*\*, G. Eriksson\*\*, K. Hack\*\*,  
 R. Den Makfoud\*, J. Melançon\*, A.D. Pelton\* and S. Petersen\*\*

\*CRCT - Center for Research in Computational Thermochemistry  
 École Polytechnique (Université de Montréal), Box 6079, Station Downtown,  
 Montréal, Québec, CANADA H3C 3A7  
<http://www.crct.polymtl.ca>

\*\*GTT-Technologies, Kaiserstrasse 100,  
 52134 Herzogenrath, GERMANY  
<http://gttserv.fh.aachen.de>

Tato práce byla finančně podpořena MŠMT ČR v rámci projektu č. MSM 6046137302

## Užití jednoduchých stavových rovnic pro popis čistých látek a směsí

Vít Meistr, Petr Voňka

Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, 16628 Praha 6

Tato práce se zabývá popisem vlastností čistých látek i směsí pomocí stavových rovnic. Popisem čistých látek je rozuměn simultánní popis teplotní závislosti tlaků nasycených par a druhých viriálních koeficientů. Popisem směsí korelace úplných a neúplných binárních rozpustnostních dat –  $Tpxy$  a  $Tpx$ . Jednoduchými stavovými rovnicí jsou zde míněny rovnice obsahující 2 - 4 hlavní parametry – hlavní parametr není přímo nastavitelný, ale obsahuje teplotní závislost. Všechny užití rovnice (viz tabulka) obsahují období Van der Waalsovského atraktivního parametru –  $a$  a repulsního –  $b$ . Obvyklá závislost pro atraktivní parametr (užitá ve všech rovnicích) je

$$a = a_c \exp \sum_i a_i (T_r^{p_i} - 1),$$

Parametry  $a_i$  jsou nastavitelné,  $p_i$  je daná posloupnost mocnin (obvykle volená 0,5; 1; 2). Teplotní závislost parametru  $b$  nebyla uvažována z důvodu možných komplikací. Rovnice ARK obsahuje další parametr – fyzikálně reprezentující rovnovážnou konstantu konse-

značení	název	Počet parametrů
RK	Redlichova – Kwongova <sup>1</sup>	2
CS	Redlichova – Kwongova, kde Van der Waalsovská repulsní část byla zaměněna za Carnahan – Starlingovskou <sup>2</sup>	2
ARK	Modifikace Redlichovy – Kwongovy rovnice s asociačním členem <sup>3</sup>	3
SL	Sanchez – Lacombeho <sup>4</sup> rovnice založená na mřížkové teorii	3 (1 konstantní)
LF	Stavová rovnice You a Leea <sup>5</sup> – moderní stavová rovnice založená na mřížkové teorii	4 (2 konstantní)

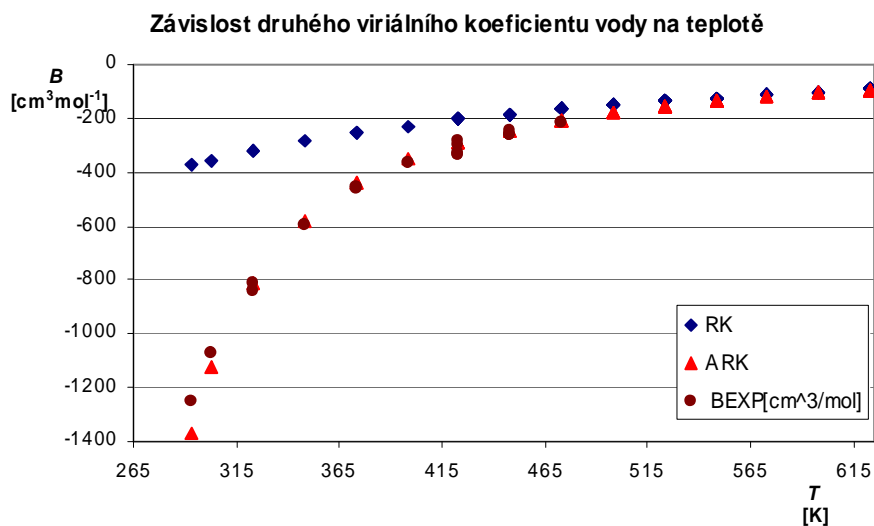
tivních asociačních rovnic<sup>3</sup>, jehož teplotní závislost je:

$$-RT \ln K = \Delta_r G = \Delta_r H + \int \Delta_r c_p(t) dt - T(\Delta_r S + \int \frac{\Delta_r c_p(t) dt}{t}),$$

kde  $\Delta_r c_p$  byla uvažována konstantní nebo lineárně závislá na teplotě. Rovnice založené na mřížkových teoriích obsahují parametry, jejichž zahrnutí do optimalizace nevede k lepším výsledkům (uváděno v literatuře a zde odzkoušeno) a jsou tedy ponechány konstantní. Jako systém pro testování je zvolen zemní plyn, reprezentovaný necyklickými a nerozvětvenými uhlovodíky od methanu po dekan, vodou, dusíkem a methanolem. Zvláštní pozornosti je věnováno popisu vody a methanolu v případě čistých látek, jejichž silná polarita (a přítomnost vodíkových vazeb) komplikuje popis. Nejneideálnější (tedy nejhůře popsatelné) směsi jsou voda+uhlovodík a methanol+uhlovodík. Pro optimalizaci parametrů byla použita metoda vážených nejmenších čtverců, kde pro čisté látky byly minimalizovány relativní odchylky tlaků nasycených par a druhých viriálních koeficientů a pro směsi relativní odchylky ve složení jednotlivých fází.

Popis nejjednodušších látek – tedy dusíku a lehkých uhlovodíků (methan – butan) je možný všemi stavovými rovnicemi s max. třemi nastavitelnými parametry v atraktivním parametru. Použití ARK je v tomto případě zbytečné,

k popisu tlaků nasycených par i druhých viriálních koeficientů postačují dva parametry ( $a$  a  $b$ ), třetí parametr  $K$  je již nadbytečný. Popis vyšších uhlovodíků je obdobný, dvouparametrové rovnice dokáží popsat tlaky par i viriální koeficienty uspokojivě, tříparametrová ARK je zde použitelná, mírně zlepšuje popis oproti RK. Výrazně jiná situace je u polárních látek - vody a methanolu. Zde dvouparametrové rovnice dokáží bez problémů popsat tlaky nasycených par, ovšem závislost druhého viriálního koeficientu je zcela neuspokojivá. Výsledek je demonstrován v grafu, z něhož je patrné že



body vypočtené ARK (trojúhelníky) vystihují poměrně dobře experimentální hodnoty (kolečka) a hodnoty vypočtené dvouparametrovými stavovými rovnicemi (kosočtverce - reprezentované RK) jsou zcela nevyhovující.

Pro popis směsí je nutno zavést směšovací pravidla pro jednotlivé parametry. Klasická kvadratická směšovací pravidla jsou konstruována na základě skutečnosti, že druhý viriální koeficient směsi je kvadratickou formou složení. Pro jejich lepší použitelnost se tzv. směšovací člen –  $a_{12}$ ,  $b_{12}$  (popř.  $K_{12}$ ) uvažuje teplotně závislý:

$$a = x_1^2 a_{11} + 2x_1 x_2 a_{12}(T) + x_2^2 a_{22}$$

Michel<sup>6</sup> navrhl pro vodné systémy modifikaci kvadratického směšovacího pravidla pro atraktivní parametr  $a$  ve tvaru

$$a = x_1^2 a_{11} F(x_1, T) + 2x_1 x_2 a_{12}(T) + x_2^2 a_{22}$$

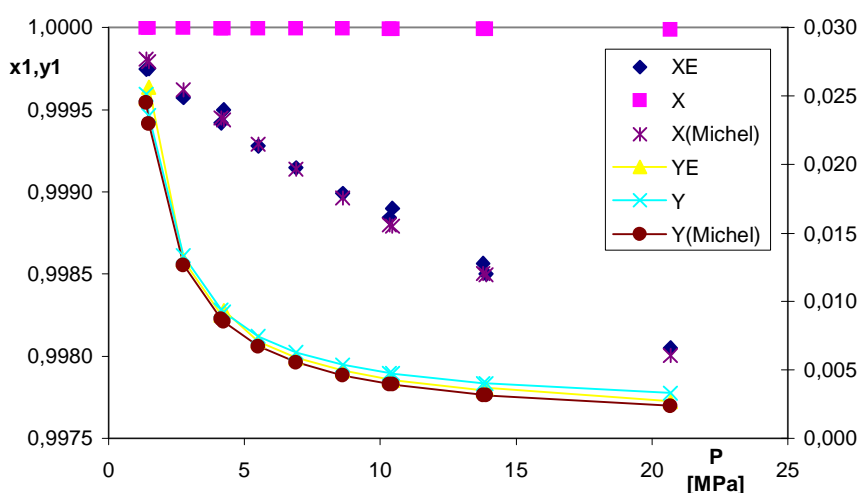
Takto modifikované směšovací pravidlo výrazně vylepšuje možnosti popisu systémů voda+uhlovodík – viz graf, odkud je patrné, že popis rozpustnosti methanu v kapalně (vodné) fázi vypočtený pomocí Michelovy modifikace směšovacího pravidla ( $X(Michel)$ ) je ve shodě s experimentem ( $XE$ ), zatímco klasické kvadratické směšovací pravidlo poskytuje naprosto nevyhovující výsledek. V grafu jsou hodnoty  $X$ ,  $XE$  a  $X(Michel)$  vztaženy k levé ose a  $Y$ ,  $YE$  a  $Y(Michel)$  k pravé ose. Nevýhodou Michelovy modifikace je, že zavedením závislosti na složení již není splněna tzv. nízkohustotní limita – kvadratická závislost viriálního koeficientu směsi na složení. Byla tedy navržena další modifikace, jež tento nedostatek odstraňuje:

$$a = x_1^2 a_{11} \left(1 + \frac{b}{v} F(x_1, T)\right) + 2x_1 x_2 a_{12}(T) + x_2^2 a_{22}$$

kde  $b$  je repulsní parametr a  $v$  molární objem.

Závěrem tedy lze říci, že dvouparametrové stavové rovnice jsou schopny simultánního popisu tlaků nasycených par

**Závislost rozpustnosti systému voda - methan na tlaku při T=344K**



a druhých viriálních koeficientů nižších uhlovodíků a jednoduchých nepolárních molekul. Mezi jednotlivými rovnicemi není rozdíl. K popisu polárních látek je vhodné použít ARK. Pro směsi uhlovodíků postačuje kvadratické směšovací pravidlo s teplotní závislostí směšných členů (alespoň  $a_{12}$ ). Pro systémy tvořené polární látkou (voda, methanol) a nepolární (uhlovodík) je použití kvadratického směšovacího pravidla nedostatečné. Velice dobrou modifikací je zmíněná Michelova či její objemová úprava, splňující nízkohustotní limitu.

## Literatura

1. Redlich O., Kwong J.N.S., Chem.Rev. **44** 233 (1949)
2. Carnahan N.F., Starling K.E., Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, J.Chem.Phys **51** 2 (1969)
3. Heideman R.A., Prausnitz J.M., A van der Waals-type equation of state for fluids with associating molecules Applied Physical Sciences **73**(6) 1773-1776 (1976)
4. Sanchez I.C. Lacombe R.H., An Elementary Molecular Theory of Classical Fluids. Pure Fluids, J.Phys.Chem **80** 21 (1976)
5. You S.S., Yoo K.P., Lee C.S., An Approximate Nonrandom Lattice Theory of Fluids. General Derivation and Application to Pure Fluids, Fluid Phase Equilibria **93** 193-213 (1994)
6. Michel S., Hooper H.H., Prausnitz J.M., Mutual solubilities of water and hydrocarbons from an equation of state. Need for an unconventional mixing rule, Fluid Phase Equilibria **45** 173-189 (1989)

## Poděkování

Tato práce byla umožněna díky finanční podpoře grantu MŠMT 6046137307 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

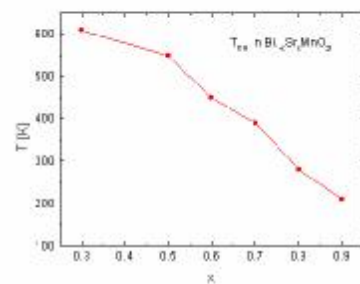
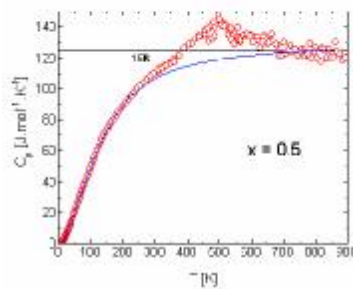
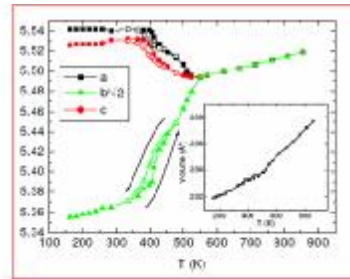
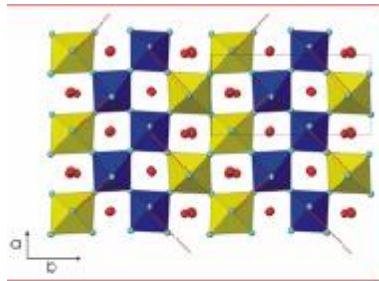
# Fázové rovnováhy v systému Bi-Sr-Mn-O

## ChemEq x FactSage

David Sedmidubský, Jindřich Leitner, Ondřej Beneš

Ústav anorganické chemie, Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha

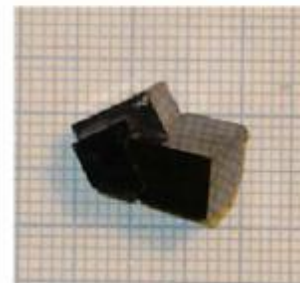
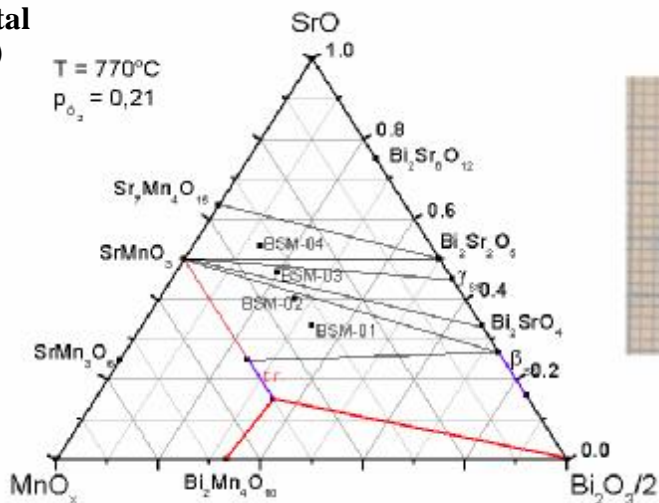
### Nábojové uspořádání v $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$



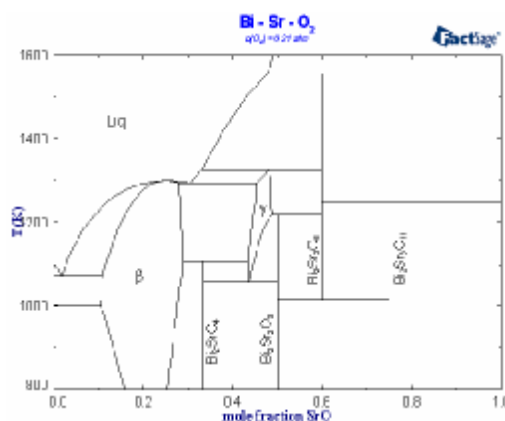
### Bi-Sr-Mn-O – Experimental

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$  -  $x=(0.25,0.55)$

$T = 770^\circ\text{C}$   
 $p_{\text{O}_2} = 0,21$



### System Bi-Sr-O



#### Tavenina Bi-Sr-O

$$\text{Liq} = (1-x) \text{BiO}_{1.5}(\text{l}) + x \text{SrO}(\text{l})$$

$$\text{R-K: } L_0 = -118433 + 2.259 T$$

$$L_1 = 468$$

#### Stechiometrické fáze

$$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_5, \text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{O}_8, \text{Bi}_2\text{Sr}_6\text{O}_{11}$$

$$\Delta G_{\text{ox}} - \text{Hallstedt et al, JACS80 (1997)}$$

$$\text{Bi}_2\text{SrO}_4 - \Delta G_{\text{ox}} = -71540 + 7.9 T$$

#### Pevné roztoky

$$\beta_{\text{ss}} = (1-x) \text{"Bi}_2\text{O}_{4.5}\text{"} + x \text{"Bi}_2\text{SrO}_4\text{"}$$

$$\gamma_{\text{ss}} = (1-x) \text{"Bi}_2\text{O}_3\text{"} + x \text{"Sr}_2\text{O}_2\text{"}$$

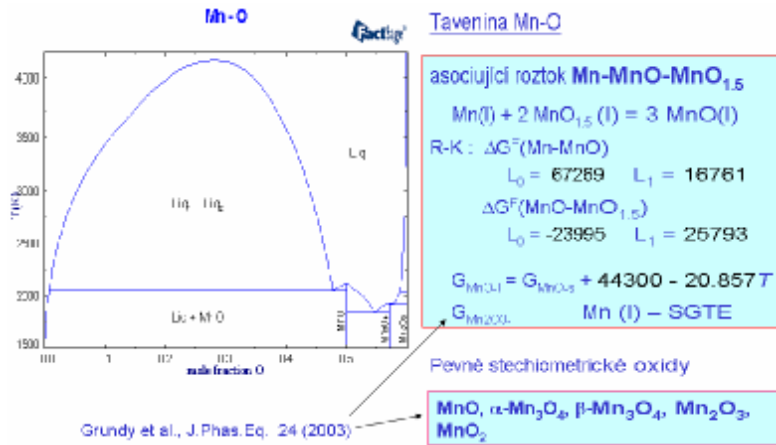
$$\delta_{\text{ss}} = (1-x) \delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 + x \text{"Sr}_2\text{O}_2\text{"}$$

$$\text{"}\beta\text{-Bi}_2\text{O}_{4.5}\text{"}, \text{"}\beta\text{-Bi}_2\text{SrO}_4\text{"}, \text{"}\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{"},$$

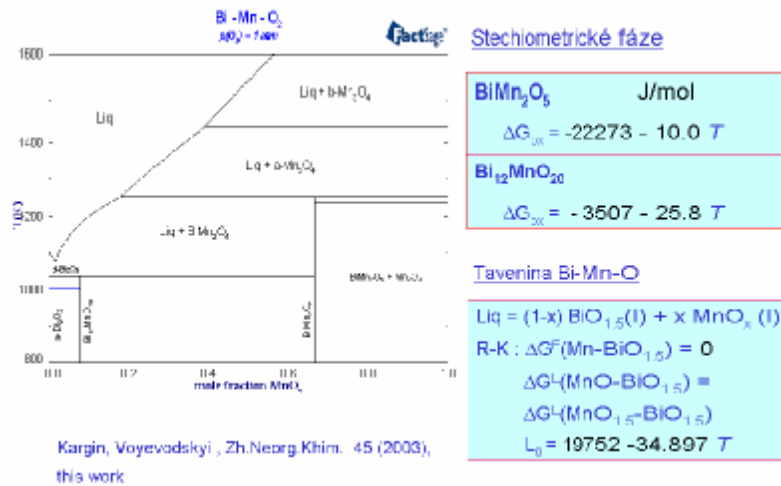
$$\text{"}\gamma\text{-Sr}_2\text{O}_2\text{"}, \text{"}\delta\text{-Sr}_2\text{O}_2\text{"}$$

$$\Delta G_{\text{ox}} - \text{Hallstedt et al, JACS80 (1997)}$$

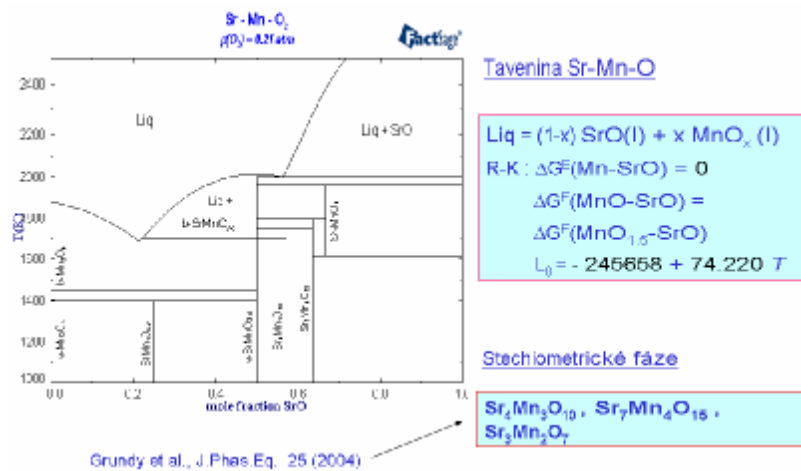
## System Mn-O



## System Bi-Mn-O



## System Sr-Mn-O



### Fáze s variabilní kyslíkovou stechiometrií

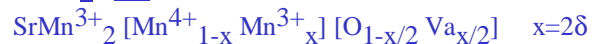
#### a, b - SrMnO<sub>3-d</sub>



$$G = x G_{SrMnO3} + (1-x) G_{SrMnO2.5} - T \Delta S^{sid} + \Delta G^E$$

$$\Delta G^E = RT \left( \frac{5+x}{6} \ln \frac{5+x}{6} + \frac{1-x}{6} \ln \frac{1-x}{6} \right)$$

#### SrMn<sub>3</sub>O<sub>6-d</sub>



$$G = (1-x) G_{SrMn3O6} + x G_{SrMn3O5.5} - T \Delta S^{sid} + \Delta G^E$$

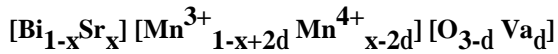
$$\Delta G^E = RT \left( \frac{x}{2} \ln \frac{x}{2} + \frac{2-x}{2} \ln \frac{2-x}{2} \right)$$

**$\alpha$ -SrMnO<sub>3</sub> J/mol**  
 $\Delta G_{ox} = -110995 - 1.952 T$   
 **$\alpha$ -SrMnO<sub>2.5</sub>**  
 $G = G_{SrMnO3} - G_{O2}/4$   
 $+193587 - 87.646 T$

**$\beta$ -SrMnO<sub>3</sub>**  
 $\Delta G_{ox} = -99800 - 3.402 T$   
 **$\beta$ -SrMnO<sub>2.5</sub>**  
 $G = G_{SrMnO3} - G_{O2}/4$   
 $+104798 - 49.687 T$

**SrMn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>**  
 $\Delta G_{ox} = -121774$   
**SrMn<sub>3</sub>O<sub>5.5</sub>**  
 $G = G_{SrMn3O6} - G_{O2}/4$   
 $+166314 - 88.571 T$

## Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3-d</sub>

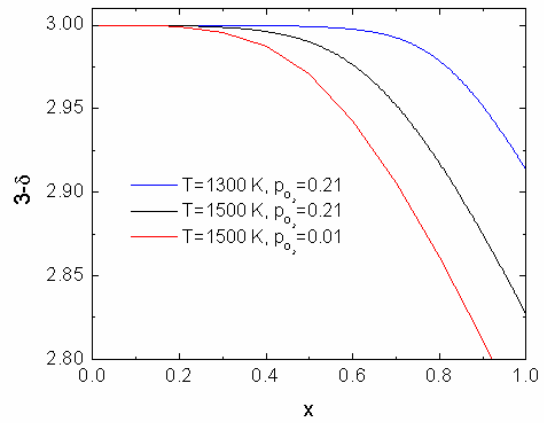


$$G = (1-x) G_{\text{BiMnO}_3} + (x-2\delta) G_{\text{SrMnO}_3} + 2\delta G_{\text{SrMnO}_{2.5}}$$

$$\Delta G^E = -T\Delta S^{\text{id}} + \Delta G^E$$

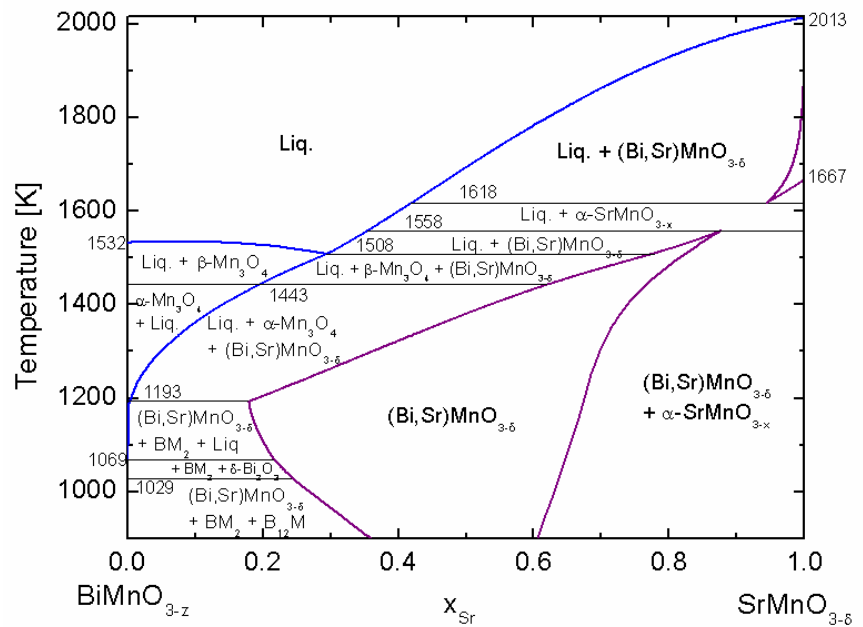
$$= RT \left( x \ln x + (1-x+2d) \ln(1-x+2d) + (3-d) \ln \frac{3-d}{3} - d \ln(12d) \right) - 15000(1-x)(x-2\delta)$$

$$\text{BiMnO}_3 - \Delta G_{\text{OX}} = -1550 \text{ J/mol}$$

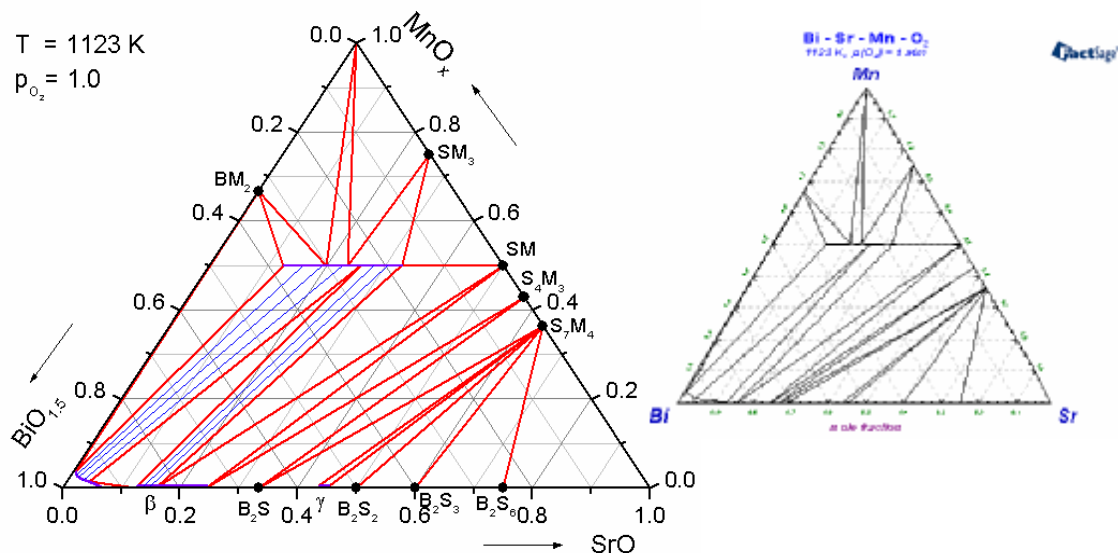


## Pseudobinár

### BiMnO<sub>x</sub> – SrMnO<sub>x</sub>



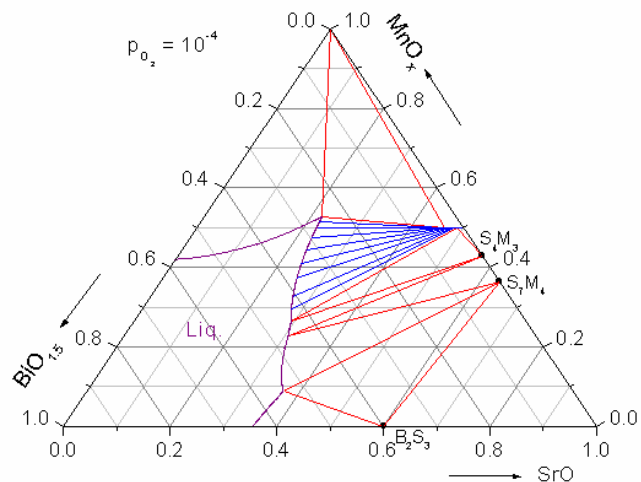
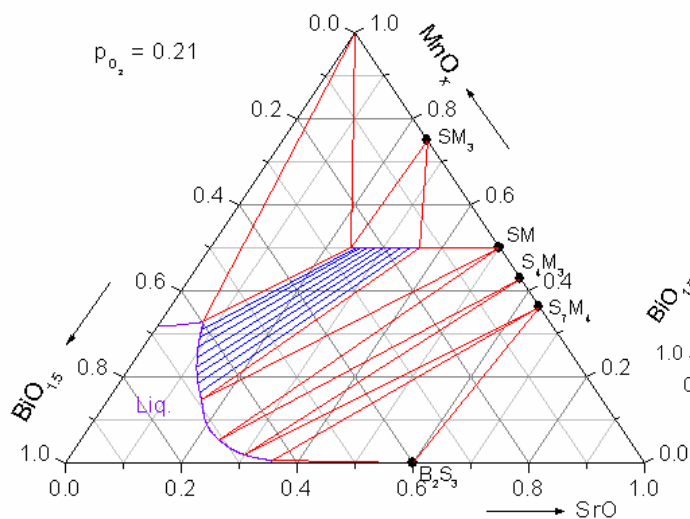
## Bi – Sr – Mn – O





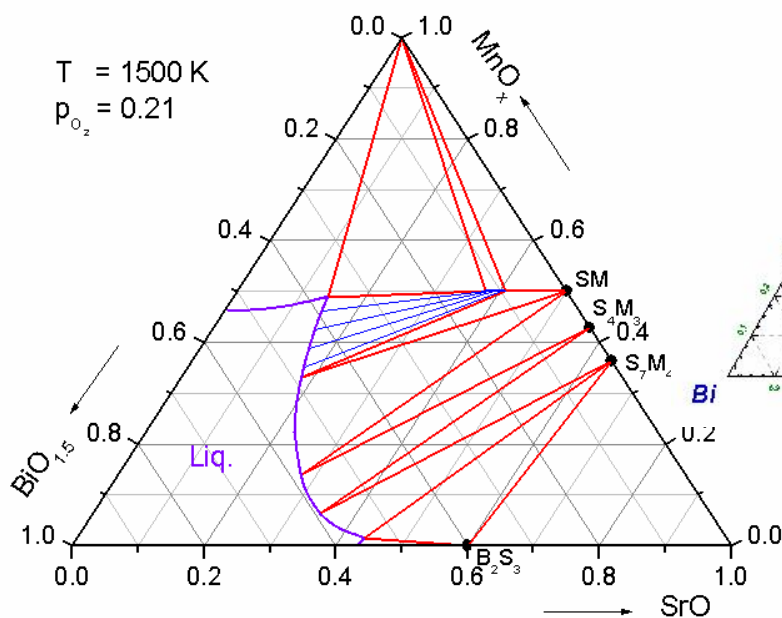
## Bi – Sr – Mn – O

T = 1373 K



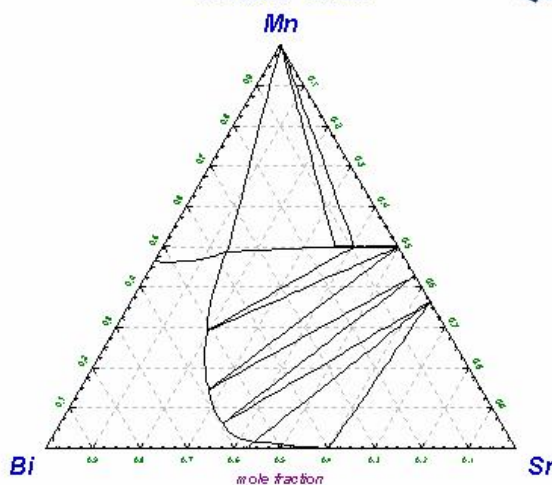
## Bi – Sr – Mn – O

T = 1500 K  
p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.21



Bi - Sr - Mn - O<sub>2</sub>  
1500 K, p(O<sub>2</sub>) = 0.21 atm

FactSage™



## Summary

- Predikce  $D_fH$  vybraných manganitů pomocí DFT výpočtů
- Vymezení stability  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 
  - ∅ Rozpustnost Bi-Sr v subsolidové oblasti
    - strana Sr →  $\alpha\text{-SrMnO}_3$
    - strana Bi →  $\text{BiMn}_2\text{O}_5 + \text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , tavenina)
  - ∅ Vlastnosti tání →  $\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{liquid}$
  - ∅ Pole primární krystalizace  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$
- Výpočet pseudobinárního a izotermálních řezů diagramu

Bi-Sr-Mn-O na vzduchu

Práce byla podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, Výzkumný záměr MSM6046137302, a Grantovou agenturou České republiky, grant č. 203/03/0924.

## Termodynamický popis systému Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

J. Leitner, M. Hampl, D. Sedmidubský

Ústav inženýrství pevných látek, Ústav anorganické chemie, VŠCHT Praha

Systém Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> je významný z praktického hlediska s ohledem na výskyt ferroelektrické fáze BiNbO<sub>4</sub> a dále jako součást systémů Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-AO (AO = CaO, SrO, BaO) s ferroelektrickými fázemi Bi<sub>2</sub>ANb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Tyto oxidy jsou studovány jako potenciální materiály pro výrobu permanentních (energeticky nezávislých) pamětí FeRAM.

Konzistentní termodynamický popis je nezbytný pro potřeby modelování procesů přípravy těchto materiálů (MOCVD, sol-gel, vysokoteplotní syntézy z pevných prekurzorů) a posouzení jejich stability.

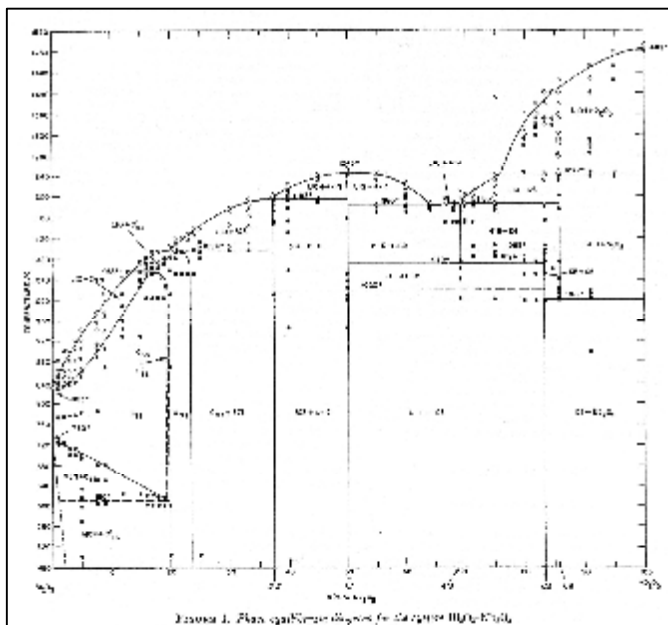
Cílem této práce je konzistentní termodynamický popis binárního systému Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> v oblasti

$$x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,5-1.$$

**R.S.Roth & J.L. Waring:**

**J. Res. NBS**

**66A (1962) 451-463**



### Postup evaluace termodynamických dat látek a fází v podsystemu BiNbO<sub>4</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

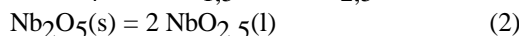
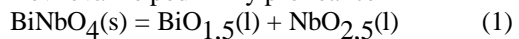
1. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s,l) – data z tabulek [91KNA], Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s,l) – data z práce [95RIS].
2. BiNbO<sub>4</sub> – vlastní experimentální údaje + odhad.
3. Tavenina Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – z dat pro Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(s,l), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(l), BiNbO<sub>4</sub> a křivek likvidu z publikovaného fázového diagramu [62ROT].
4. Směsné oxidy 4:9 (Bi<sub>8</sub>Nb<sub>18</sub>O<sub>57</sub>), 1:5 (BiNb<sub>5</sub>O<sub>14</sub>) a 1:6 (Bi<sub>2</sub>Nb<sub>12</sub>O<sub>33</sub>) – odhad z dat pro Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BiNbO<sub>4</sub> a FD.
5. Zpětný výpočet fázového diagramu, porovnání teplot a složení invariantních bodů.

### BiNbO<sub>4</sub> LT – (α-orthorombická), HT – (β-triklinická)

BiNbO <sub>4</sub> (α) $C_{pm} = f(T), 2 - 1200 \text{ K}$	$C_{pm} = 128,628 + 0,03340T - \frac{1991055}{T^2} + \frac{136273131}{T^3}$ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$S_m(298,15 \text{ K})$	147,86 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
$\Delta_{ox}H(298,15 \text{ K}) - \text{est.}$	-40,9 kJ mol <sup>-1</sup>
$\Delta_fH(298,15 \text{ K})$	-1105,34 kJ mol <sup>-1</sup>
$T_{tr}(\alpha \rightarrow \beta), \Delta_{tr}H$	1322 K, 15,75 kJ mol <sup>-1</sup>
$T_{fus}$	1518 K

### Termodynamický popis oxidické taveniny Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Rovnovážné podmínky pro reakce



$$\Delta G_m^E = x_{\text{BiO}_{1,5}} x_{\text{NbO}_{2,5}} \left[ -58482 - 2002 \left( x_{\text{BiO}_{1,5}} - x_{\text{NbO}_{2,5}} \right) \right]$$

$T_{fus}(\text{BiNbO}_4) = 1523 \text{ K}$

Typ	$x(\text{NbO}_{1,5})_{\text{exp}}$	$T \text{ (K)}^\#$	$x(\text{NbO}_{1,5})_{\text{vyp}}$
1	0,50	1518	0,54
1	0,55	1512	0,56
1	0,60	1492	0,59
2	0,76	1515	0,75
2	0,80	1616	0,81
2	0,85	1678	0,86
2	0,90	1717	0,91
2	0,95	1746	0,94

<sup>#</sup> Odečteno z diagramu (chyba ± 7 K)

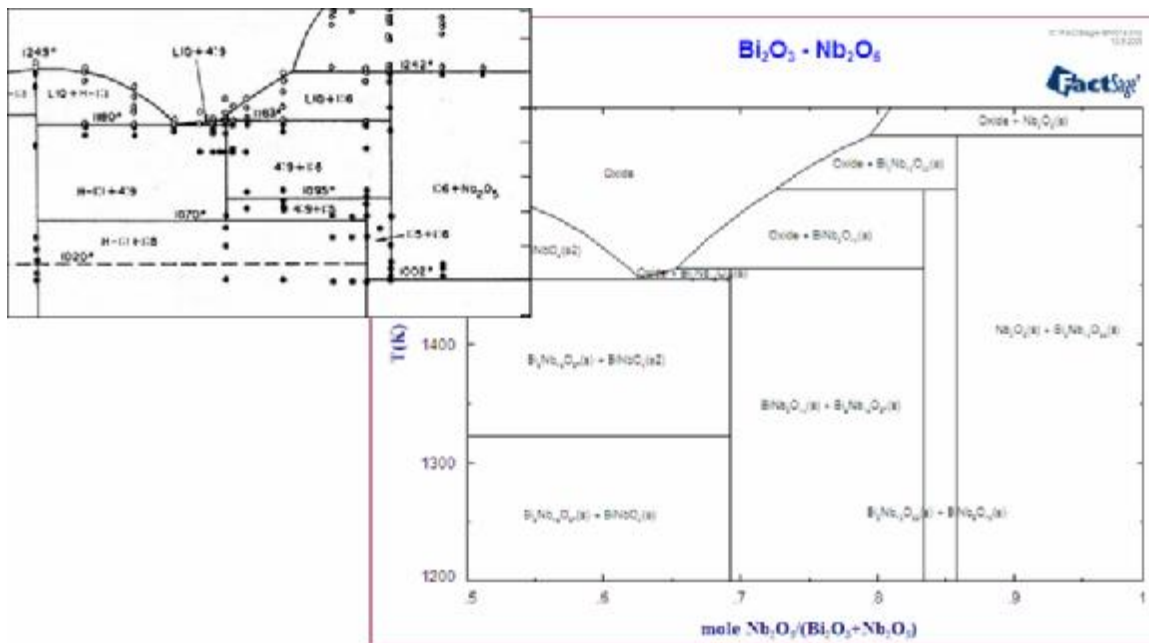


Data pro směsné oxidy 4:9, 1:5 a 1:6

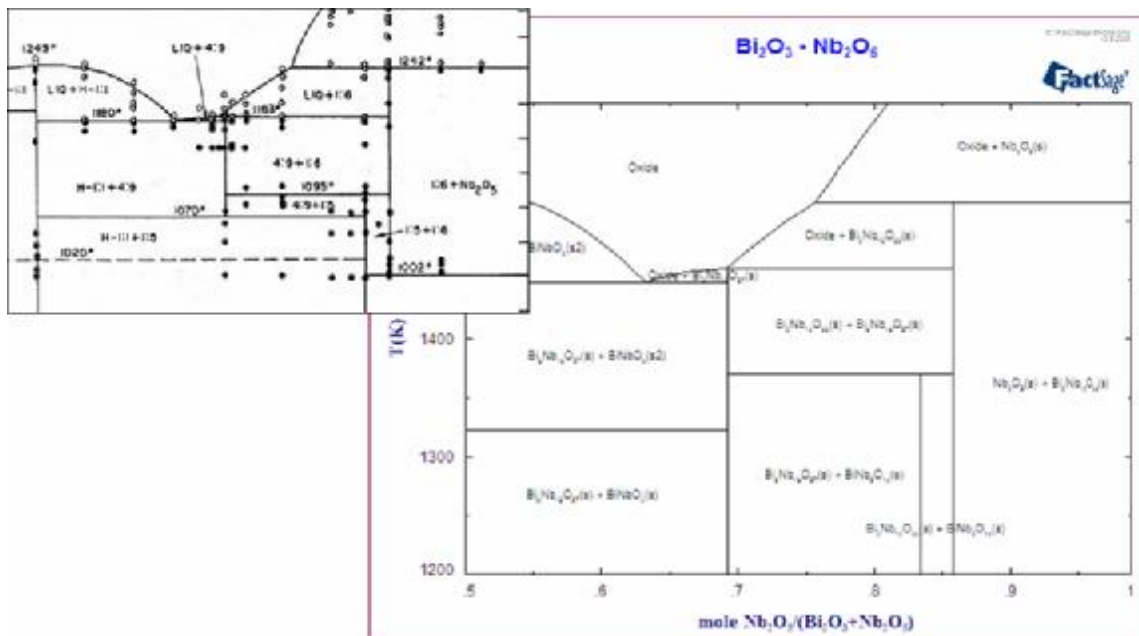
$$G_m(\text{Bi}_{2x}\text{Nb}_{2y}\text{O}_z) = xG_m(\text{Bi}_2\text{O}_3) + yG_m(\text{Nb}_2\text{O}_5) + \Delta_{\text{ox}}G_m$$

$$\Delta_{\text{ox}}G_m(T) = \Delta_{\text{ox}}H_m - T \cdot \Delta_{\text{ox}}S_m \quad \Delta_{\text{ox}}C_{pm} = 0$$

Data pro směsné oxidy 4:9, 1:5 a 1:6 I.  $\Delta_{\text{ox}}H$  (est),  $\Delta_{\text{ox}}S = 0$

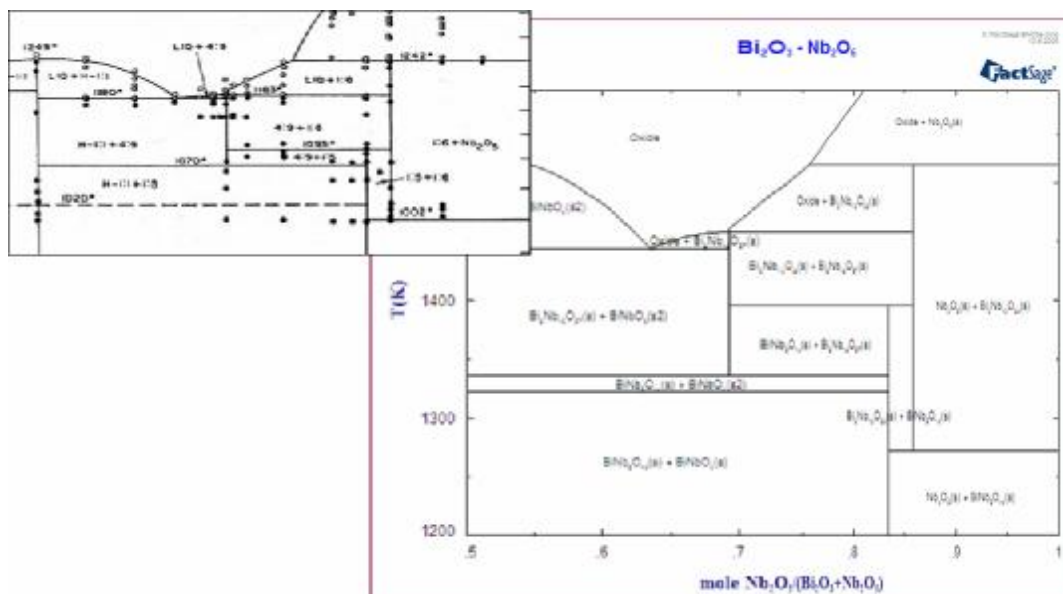


Data pro směsné oxidy 4:9, 1:5 a 1:6 II.  $\Delta_{\text{ox}}G$  (FD),  $\Delta_{\text{ox}}H$  (est)

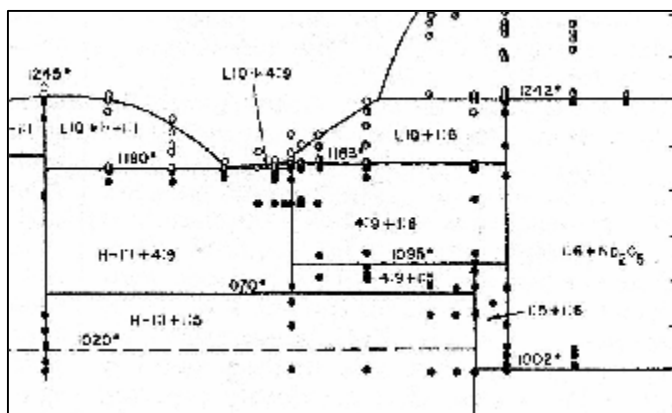


Data pro směsné oxidy 4:9, 1:5 a 1:6 III.  $\Delta_{\text{ox}}G$  (FD),  $\Delta_{\text{ox}}H$  (opt),  $\Delta_{\text{ox}}S$  (opt)

Fáze	$\Delta_{\text{ox}}H_{\text{est}}$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{ox}}H_{\text{opt}}$ (kJ/mol)	$\Delta_{\text{ox}}S_{\text{opt}}$ (J/K/mol)
$\text{Bi}_2\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$ (1:6)	-140,23	-140,23	-10,3
$\text{BiNb}_5\text{O}_{14}$ (1:5)	-68,17	-95,39	-25,0
$\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$ (4:9)	-453,05	-81,21	+250,0



### Porovnání invariantních bodů



Rovnováha	$T_{exp}$ (K)	$x(l)_{exp}$	$T_{vyp}$ (K)	$x(l)_{vyp}$
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -(1:6)-(l)	1515	0,76	1516	0,76
(1:6)-(4:9)-(l)	1456	0,69	1458	0,69
(4:9)-(l)-(1:1)	1453	0,65	1443	0,63
(1:6)-(1:5)-(4:9)	1368		1395	
(1:5)-(4:9)-(1:1)	1343		1335	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -(1:6)-(1:5)	1275		1273	

### Postup další práce

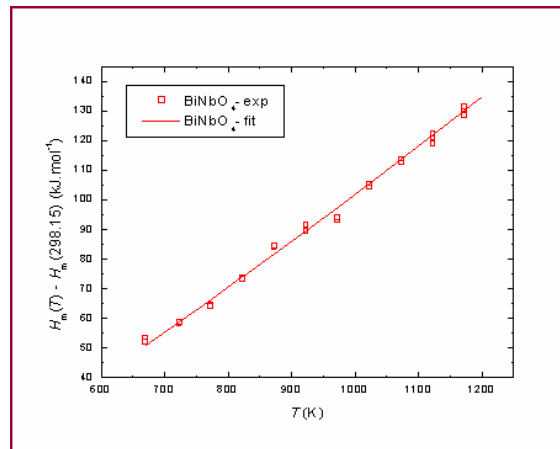
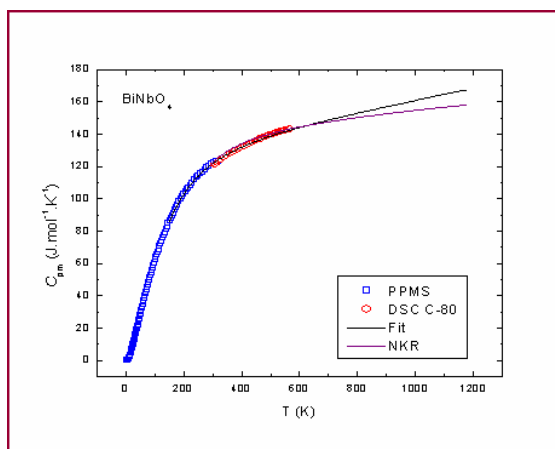
#### 1. Podstřed Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiNbO<sub>4</sub>

- Data pro směsné oxidy 3:1 (Bi<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>) a 5:3 (Bi<sub>5</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>15</sub>).
- Zpřesnit termodynamický popis kapalné fáze – teplotně závislé parametry  $L_0$  a  $L_1$ .
- Pevné roztoky Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, strukturní model odvozen od základní struktury  $\delta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (defektní fluoritová)  
 $\rightarrow [(Bi^{3+})_{1-x}(Nb^{5+})_x]_4[(O^{2-})_y]_{vak_{1-y}}]_8$

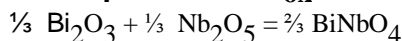
#### 2. Systém Bi-Nb-O ( $p(O_2) \neq 0,21$ )

- Data pro další oxidy niobu: NbO, NbO<sub>2</sub>
- Rozšířený termodynamický popis taveniny Bi-BiO<sub>1,5</sub>-NbO<sub>x</sub> pro nízké hodnoty  $p(O_2)$

## BiNbO<sub>4</sub>(a) – tepelná kapacita



## BiNbO<sub>4</sub>(a) – odhad $\Delta_{\text{ox}}H$ (D.W. Smith: J. Chem. Education 64 )1987) 480-481)



$$\Delta_{\text{ox}}H = - [h(\text{Nb}_2\text{O}_5) - h(\text{Bi}_2\text{O}_3)]^2$$

$$h(\text{Bi}_2\text{O}_3) = - 3,70 \text{ (publikováno)}$$

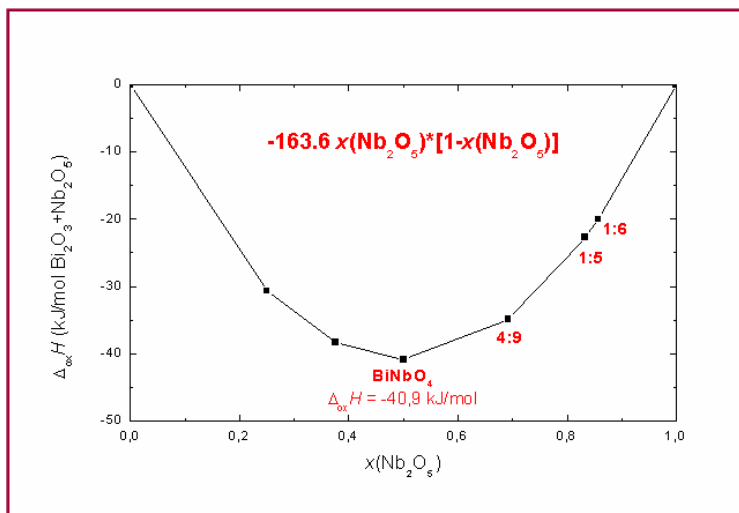
$$h(\text{Nb}_2\text{O}_5) = -1,52 \pm 0,20 \text{ (vyhodnoceno z dat pro RE niobáty)}$$

$$\Delta_{\text{ox}}H(\text{BiNbO}_4) = - 40,9 \pm 3,1 \text{ kJ/mol}$$

## Data pro směsné oxidy 4:9, 1:5 a 1:6 - Odhad hodnot $\Delta_{\text{ox}}H$

W. Zhuang et al.:J.

Alloys and Compounds,267 (1998) 6-10



## Termodynamické modely oxidických tavenin

Molekulární	Iontové (podmřížkové)
Bez chem. interakcí CaO-MgO Substituční roztok (RK rovnice)	Úplná disociace CaO-MgO [Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> ] <sub>p</sub> [O <sup>2-</sup> ] <sub>q</sub>
S chem. interakcemi CaO-SiO <sub>2</sub> Substituční roztok mikrosložek CaO, SiO <sub>2</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , ... (RK rovnice)	Částečná disociace CaO-SiO <sub>2</sub> [Ca <sup>2+</sup> ] <sub>p</sub> [O <sup>2-</sup> , (SiO <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> , SiO <sub>2</sub> ] <sub>q</sub>

Práce byla podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, Výzkumný záměr MSM6046137302.

# Termochemické vlastnosti kyseliny peroxysírové

Michal Bureš

*Ústav fyzikální chemie VŠCHT, Technická 5, 166 28 Praha 6*

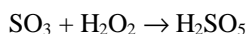
Kyselina peroxysírová neboli Caroova kyselina ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) patří k nejsilnějším anorganickým oxidovadlům. Vzniká reakcí kyseliny sírové s peroxidem vodíku. Protože je značně nestabilní, její termochemické vlastnosti nejsou dosud experimentálně stanoveny. Chybí rovněž údaje o molekulových vibracích. Molekulární struktura kyseliny peroxosírové byla studována v pevném stavu za teploty  $-130^\circ\text{C}$  pomocí roentgenové analýzy<sup>1</sup>.

Studel a Otto<sup>2</sup> získali pro slučovací enthalpii kyseliny peroxosírové kvantověchemickým výpočtem. hodnotu  $-623 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Při výpočtu byla uvažována také korelační energie, ale pouze s použitím poruchového rozvoje druhého řádu. Ostatní termochemické veličiny kyseliny peroxosírové zatím určeny nebyly. Protože se kyselina peroxosírová může vyskytovat jako meziprodukt při chloračních nebo spalovacích procesech, kdy se do systému na počátku přidává peroxid vodíku a oxid siřičitý nebo kyselina sírová, je pro určení chemické rovnováhy potřebný výpočet termochemických vlastností kyseliny peroxosírové v ideálním plynném stavu. Tento výpočet je předmětem této práce.

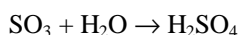
## Výpočet molekulárních parametrů

Pro výpočet potřebných molekulárních parametrů kyseliny peroxosírové byl použit program Gaussian98<sup>3</sup>. Výpočet byl prováděn v bázi 6-31G\*\*<sup>4</sup> se stanovením korelační energie pomocí poruchového rozvoje do 4.řádu. Nejprve byla získána optimální molekulární geometrie. Získané mezijaderné délky a valenční úhly byly porovnány s experimentálními údaji, získanými v práci<sup>1</sup>. Porovnání je uvedeno v Tabulce 1. S využitím optimalizované molekulární geometrie byly dále provedeny výpočty vibračních frekvencí v molekule kyseliny peroxosírové.

Nakonec byla vyčíslena hodnota slučovací enthalpie kyseliny peroxosírové ve stavu ideálního plynu. Pro výpočet této hodnoty byla uvažována reakce



Popsaným postupem byly vyčísleny energie všech složek reakce při teplotě 298 K; do celkové hodnoty energie byly zahrnuty také energie nulového bodu vibrací a korekce na změnu teploty z absolutní nuly na 298 K. Pro výpočet slučovací enthalpie kyseliny peroxosírové byly dále použity slučovací enthalpie oxidu sírového a peroxidu vodíku, uvedené v tabulkách JANAF<sup>5</sup>. Výsledkem byla hodnota  $-642,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aby bylo možno zhodnotit přesnost výpočtu, byla obdobným způsobem vypočítána slučovací enthalpie kyseliny sírové při teplotě 298 K z reakce



a srovnána s tabelovanou hodnotou<sup>5</sup>. Přitom bylo zjištěno, že přesnost výpočtu silně závisí na zahrnutí korelační energie. Výpočet slučovací enthalpie kyseliny sírové bez uvážení korelační energie poskytl hodnotu  $-780,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , s korelační energií 2.řádu hodnotu  $-715,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  a s korelační energií 4.řádu hodnotu  $-726,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (experimentální hodnota<sup>5</sup> je  $-735,129 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

## Výpočet termochemických veličin

Molekulární parametry, použité k výpočtu termochemických veličin kyseliny peroxosírové, jsou uvedeny v Tabulce 2. Výpočet termochemických veličin byl proveden pomocí modelu tuhého rotoru a harmonického oscilátoru. Pro posouzení přesnosti výpočtu byly analogickým způsobem vypočítány molekulární parametry kyseliny sírové a získané hodnoty entropie a molární tepelné kapacity porovnány s tabelovanými hodnotami<sup>5</sup>. Entropie kyseliny sírové při teplotě 298 K se od tabelované hodnoty lišila o 1,16%, průměrná odchylka molární tepelné kapacity v rozmezí teplot 250 až 2000 K byla 0,24% a maximální odchylka byla 0,65%.

Entropie prvků, potřebné k vyčíslení slučovací Gibbsovy energie, byly převzaty z tabulek JANAF. Získané termochemické veličiny kyseliny peroxosírové jsou uvedeny v Tabulce 3.

## Literatura

1. Frank W., Gertsch-Frank B: *Angew.Chem. Int.Eng.Edit.* 31, 436-7 (1992).
2. Studel R., Otto A.H.: *Eur. J.Inorg.Chem.* 2000, 2379-2386.
3. Pople J. A. (Editor): *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1998.
4. Hehre W. J., Ditchfield, R., Pople J. A.: *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, 2257-2261.
5. Chase M. W., Jr. (Editor): *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.No. 1*, 1985, 14.

Tabulka 1. Porovnání vypočítaných a experimentálních geometrických parametrů molekuly kyseliny peroxosírové (pm, stupeň).

Parametr	Výpočet	Experiment <sup>1</sup>
S=O	144,4	143,2
O-H	96,1	94,4
OO-H	97,1	95,4
O-O	143,0	146,4
S-O	149,9	152,4
S-OO	163,2	160,2
H-O-O	100,2	98,3
H-O-S	114,3	112,0
OH-S-OO	109,0	108,7

Tabulka 2. Vypočítané molekulární parametry kyseliny peroxosírové

$\sigma$	1	v (cm <sup>-1</sup> )	468,0
M (g mol <sup>-1</sup> )	114,077		508,5
A (GHz)	4,9427		569,5
B (GHz)	1,5964		824,8
C (GHz)	1,4474		909,0
v (cm <sup>-1</sup> )	53,2		1095,3
	76,5		1322,2
	98,3		1373,5
	110,8		1445,6
	133,9		3774,3
	149,1	3815,2	
	311,1		

Tabulka 3. Termochemické veličiny kyseliny peroxosírové v ideálním plynném stavu

T	C <sub>pm</sub> <sup>o</sup>	S <sup>o</sup>	(G <sup>o</sup> - H <sup>o</sup> <sub>298</sub> )/T	H <sup>o</sup> -H <sup>o</sup> <sub>298</sub>	$\Delta_f H^o$	$\Delta_f G^o$
K	J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>			kJ mol <sup>-1</sup>		
250,00	104,62	368,07	-388,89	-5,20	-642,72	-578,79
273,15	107,97	377,49	-387,53	-2,74	-642,75	-571,15
298,15	111,42	387,09	-387,09	0,00	-642,77	-556,71
300,00	111,67	387,78	-387,09	0,21	-642,79	-556,21
400,00	123,70	421,62	-391,63	12,00	-645,53	-526,71
500,00	133,09	450,28	-400,56	24,86	-647,57	-497,21
600,00	140,25	475,21	-410,97	38,54	-648,30	-467,05
700,00	145,77	497,26	-421,75	52,85	-648,41	-436,71
800,00	150,14	517,02	-432,45	67,66	-648,11	-406,62
900,00	153,71	534,91	-442,85	82,85	-700,66	-376,24
1000,00	156,72	551,27	-452,89	98,38	-698,65	-339,35
1100,00	159,29	566,33	-462,53	114,18	-696,53	-303,53
1200,00	161,53	580,29	-471,77	130,23	-694,32	-267,89
1300,00	163,50	593,30	-480,62	146,48	-692,05	-232,45
1400,00	165,23	605,48	-489,11	162,92	-689,73	-197,18
1500,00	166,77	616,93	-497,25	179,52	-687,37	-162,08
1600,00	168,13	627,74	-505,07	196,27	-684,99	-127,14
1700,00	169,35	637,97	-512,59	213,14	-682,60	-92,35
1800,00	170,44	647,68	-519,83	230,13	-680,23	-57,72
1900,00	171,41	656,92	-526,80	247,23	-677,83	-23,05
2000,00	172,28	665,74	-533,53	264,41	-675,46	11,36

Tato práce vznikla za podpory projektu MŠMT ČR č. 6046137307.

# Korelace mezi povrchovým napětím a aktivními koeficienty u vodných roztoků organických látek

Štěpán Hovorka, Lidmila Bartovská, Kateřina Habrdová, Barbora Volejníková, Alena Randová  
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

## Úvod

Přesný kvantitativní popis vztahů mezi vlastnostmi v kapalně a parní objemové fázi a vlastnostmi fázového rozhraní mezi nimi je důležitý jak pro různé oblasti teoretického vědeckého bádání tak i pro mnoho aplikací. Jako příklady je možné uvést např. modelování dějů v mezifázi na molekulární úrovni, popis dějů v biologických systémech, návrhy a stavby separačních zařízení atd. Tento příspěvek shrnuje dosavadní výsledky výzkumu v oblasti studia vzájemného ovlivňování vlastností objemových fází kapalina a pára a mezifází, které tyto objemové fáze odděluje u binárních vodných roztoků organických látek. Do skupiny organických látek byly vybrány v první řadě látky, které slouží jako modelové pro popis chování proteinových řetězců v živých organismech a dále byla tato skupina rozšířena o takové látky, aby byla dosažena co největší variabilita v primární struktuře (aby se ve studovaném souboru vyskytovaly látky a různými funkčními skupinami) a tím byly splněny předpoklady pro zobecnění získaných výsledků pro co největší okruh vodných roztoků neelektrolytů.

Z hlediska fyzikálních vlastností se výzkum soustředil na chemický potenciál (aktivitu) složek v objemových fázích a mezifázi, na povrchové napětí a na molekulární parametry (velikost molekul, plocha, kterou molekuly zaujímají v mezifázi, silové působení). Jejich kvantitativní vzájemná korelace byla prováděna na základě postupů vycházejících z představy mezifázi jako monovrstvy. Vzhledem k tomu, že doposud nebylo výzkumem určeno, jakou má mezifázi kapalina-pára vodných roztoků ve skutečnosti strukturu a mnoho experimentů nasvědčuje tomu, že představa mezifázi jako monovrstvy je opodstatněná, je použití předpokladu monovrstvy jako výchozího bodu zpracování všech dostupných dat plně adekvátní.

## Veličiny použité v korelaci.

Povrchové napětí vodných roztoků bylo měřeno prstencovým tensiometrem LAUDA TD1 s přesností  $\pm 0.1$  mN/m. Teplota byla udržována termostatem Medingen UH10 se stabilitou a přesností  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Získané hodnoty jsou uvedeny pro jednotlivé systémy v tabulce v dodatku 1. Protože pro simultánní korelaci byl třeba popis koncentrační závislosti aktivních koeficientů v objemové fázi, byly převážně vlastní experimentální hodnoty limitních aktivních koeficientů doplněny v případě zcela mísitelných systémů údaji o rovnováze kapalina-pára v celém koncentračním intervalu a z těchto informací byly získány parametry NRTL rovnice. V případě omezeně mísitelných systémů byly limitní aktivní koeficienty doplněny o hodnoty vzájemných rozpustností a následně vypočítány parametry NRTL rovnice i v tomto případě. Získané hodnoty parametrů jsou uvedeny v Dodatku 2.

Molární plochy rozhraní kapalina-pára čistých látek byly v těch případech, kdy nebyly použity jako nastavitelný parametr, určeny z molárních objemů čistých látek ze vztahu

$$A_m^* = 1,109(V_m)^{2/3} N_A^{1/3} \quad (1)$$

Při odvození tohoto vztahu se předpokládalo, že molekuly mají tvar koule, které zaujímají nejtěsnější hexagonální uspořádání. Jak bylo zmíněno výše, molekulární struktura fluidních mezifází není známa, proto byl pro vyjádření  $A_m$  použit tento odhad. Hodnoty  $A_m$  jsou uvedeny v Dodatku 3.

## Korelace

Pro korelaci byl použit vztah

$$S_1^* - S \frac{\bar{A}_1}{A_1^*} = \frac{RT}{A_1^*} \ln \left\{ \frac{g_1^b}{g_1^s} + \left[ \frac{g_2^b}{g_2^s} \exp \frac{S_1^* A_1^* - S_2^* A_2^*}{RT} \exp \frac{S(\bar{A}_2 - \bar{A}_1)}{RT} - \frac{g_1^b}{g_1^s} \right] x_2^b \right\} \quad (2)$$

kde  $S_i^*$  jsou povrchová napětí čistých látek,  $S$  je povrchové napětí roztoku,  $g_i^b$  aktivní koeficienty v kapalně objemové fázi,  $g_i^s$  aktivní koeficienty v povrchové fázi,  $\bar{A}_i$  parciální molární plochy složek v mezifázi,  $A_i^*$  molární plochy čistých látek v mezifázi,  $x_2^b$  je molární zlomek složky v objemové kapalně fázi a  $x_2^s$  molární zlomek složky v povrchové fázi. Rovnice (2) je získána čistě termodynamickým odvozením za předpokladu, že mezifázi je tvořeno monovrstvou. Pro korelaci byla použita minimalizační funkce

$$S = \sum_{i=1}^n (L - P)^2 \quad (3)$$

kde  $L$  je levá strana rovnice (2) a  $P$  je její pravá strana. Pokud je použita nezjednodušená rovnice (2), proces musí být iterační, neboť je třeba zvolit první nástřel složení v povrchové fázi, pak provést korelaci, kde jsou nastavovány parametry v modelových vztazích pro parciální molární plochy složek  $\bar{A}_i$  a aktivní koeficienty v povrchové fázi  $g_i^s$ , odtud vypočítat další iteraci ve složení povrchové fáze a celý postup opakovat. Ukázalo se však, že pro velký počet látek je možné  $\bar{A}_i$  a  $g_i^s$  považovat za konstanty s tím, že aktivní koeficient rozpouštědla v povrchové i objemové fázi je roven jedné, protože se jedná o velmi zředěné roztoky. Pak je rovnici možné zjednodušit na

$$s_1^* - s \frac{\bar{A}_1}{A_1^*} = \frac{RT}{A_1^*} \ln \left\{ 1 + \left[ \frac{g_2^b}{g_2^s} \exp \frac{s_1^* A_1^* - s_2^* A_2^*}{RT} \exp \frac{s(\bar{A}_2 - \bar{A}_1)}{RT} - 1 \right] x_2^b \right\} \quad (3)$$

kde  $\bar{A}_i$  a  $g_2^s$  jsou tři nastavitelné parametry. Parametry získané korelací je možné nalézt v tabulce 1 spolu s maximální odchylkou mezi experimentální a z korelace určenou hodnotou povrchového napětí.

**Tabulka 1 - Hodnoty získaných korelačních parametrů rovnice (3) pro vodné roztoky organických látek při teplotě 298,15 K a hodnota maximální odchylky mezi experimentální a vypočtenou hodnotou povrchového napětí**

Látka (2)	$\bar{A}_2$ m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$\bar{A}_1$ m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup>	$g_2^s$	$\Delta S$ mN/mol
Methanol	137100	63160	52,94	0,16
Ethanol	43860	63670	1,3914	0,15
Propanol	65990	63420	0,6990	0,35
Isopropanol	102000	63250	1,6337	0,50
2-Methyl-1-Propanol	123600	62350	0,5916	0,73
1-Butanol	106100	63330	0,4121	0,51
2-Butanol	117700	63330	0,8156	0,16
Ethylen glykol	146900	63250	1,0330	0,20
Cyklopentanol	113800	62140	0,4252	0,32
Cyklohexanol	139100	61270	0,4950	0,65
Fenol	137300	58810	0,3511	0,98
m-Kresol	73220	64740	0,1551	1,20
p-Kresol	102300	60810	0,0461	0,89
Aceton	110300	63640	4,0621	0,21
2-Butanon	142100	63520	1,6617	0,18
Cyklopentanon	137000	63350	1,1564	0,15
Cyklohexanon	94980	64950	0,4293	0,16
Acetyl aceton	107700	63730	0,8409	0,28
Kyselina propionová	90590	63700	1,2667	0,11
Methyl acetát	90350	63490	1,6721	0,19
Ethyl acetát	95920	64930	0,5176	0,25
2-Ethoxyethyl acetát	155500	65020	0,8055	0,28
Ethyl acetoacetát	124700	64700	0,4782	0,14
Acetonitril	59800	63150	0,6543	0,15
Propionitril	87400	63480	1,0951	0,21
Akrylonitril	79100	63390	1,2749	0,15
Anilín	58030	62230	0,0637	0,14

Bylo zjištěno, že s výjimkou alkoholů popisuje rovnice (3) koncentrační závislost povrchového napětí v rámci experimentální chyby. Problémem je, že pokud z takto určených parametrů počítáme složení povrchové fáze z teorie vyplývajících nezávislých rovnic

$$x_2^s = 1 - g_1^b x_1^b \exp \left( \frac{s \bar{A}_1 - s_1^* A_1^*}{RT} \right) \quad (4)$$

$$x_2^s = g_2^b x_2^b \exp \left( \frac{s \bar{A}_2 - s_2^* A_2^*}{RT} \right) \quad (5)$$

hodnoty se sobě neblíží ani tehdy, pokud zahrneme tuto podmínku do minimalizační funkce. Snahy o úspěšnou korelaci tak, aby rozdíl mezi  $x_2^s$  určeným z rovnic (4) a (5) byl dostatečně malý zavedením dalších nastavitelných parametrů nebyly prozatím úspěšné. Proto bude hledání vzájemné korelace mezi povrchovým napětím roztoku a aktivitami složky v objemové fázi nadále pokračovat.

#### Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory post-doktorandského grantu GA ČR 203/02/D117 navázaného na výzkumný záměr MŠMT 2234 00008 a MŠMT 6043167307.

# Towards the generalized thermodynamic description of dissolution of alcohols in water

Vladimír Dohnal

*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6, Czech Republic.*

## Abstract

A generalized picture of the dissolution energetics for alkanols in water has been proposed. Two scaling parameters, namely the maximum value of the limiting activity coefficient and the temperature where this maximum occurs are used as solute characteristics to define reduced quantities. Using these dimensionless quantities, a universal pattern of dissolution behavior has been convincingly demonstrated for 1-alkanols (C1-C5) and branched alkanols (C3-C4) in generalized plots of various dissolution properties (limiting activity coefficient, enthalpy, entropy, heat capacity) over the temperature range from 273 to 373 K (reduced temperatures from 0.70 to 1.15). An equation for the generalized analytical description of alkanols dissolution energetics has been developed and its very good performance proved.

## Introduction

In thermodynamics, the term dissolution process refers to the transfer of a solute from the pure liquid to the infinite dilution standard state in a solvent. Knowledge of the changes in thermodynamic functions associated with the dissolution of organic compounds in water is especially important. As these properties govern fluid phase equilibria of dilute aqueous organic solutions, they are indispensable for a variety of environmental applications, involving fate studies, design and control of efficient separation processes, and remediation of contaminated sites. In theory, the dissolution properties are needed to understand hydrophobic effect and conformational equilibria of biopolymers and to develop respective solution models and prediction methods.

Among many important organic compounds, alkanols are of a special interest. They belong to large-scale production chemicals of wide-spread use and their molecular constitution can be formally derived from that of water by adding to it aliphatic  $\text{CH}_2$  groups whereby gradually increasing the size of alkanol molecule and its hydrophobicity. Rich possibilities of alcohol isomerism offer further variations in molecular geometry.

Accurate description of the dissolution process energetics for alkanols in water as a function of temperature from the freezing point to the normal boiling point of water has been the subject of a long-term research project of our laboratory. The project involves extensive experimental work. Primarily, limiting activity coefficients are being determined by a combination of suitable techniques from our strong portfolio. Thermal dissolution properties are being also determined; here we employ experimental facilities of our collaboration partners at Université Blaise Pascal in Clermont-Ferrand and at Universidad Nacional Autónoma de México. In addition, the project involves a comprehensive compilation of data from literature and their critical evaluation. All the data are then correlated simultaneously using a suitable model equation, a procedure which ensures a thermodynamically consistent description of the entire information and results in the generation of recommended data.

The state of the art of our project is as follows. The study on 1-alkanols (C1-C5) has been completed and published [1,2], that on branched alkanols (C3-C4) has also been completed and its publication is being prepared. The work on branched pentanols is currently underway [3] and that on 1-alkanols (C6-C8) is in preparation. It is worth of noting that the recommended data generated for 1-alkanols (C1-C5) and for branched alkanols (C3-C4) represent probably the most complete and accurate information which is currently available on dissolution energetics for liquid organic solutes in water and call for a generalizing thermodynamic analysis.

## Phenomenology of dissolution energetics for 1-alkanols (C1-C5) in water

First, using the recommended data for 1-alkanols (C1-C5), the phenomenology of their dissolution energetics is briefly overviewed; in particular the evolution of the respective dissolution quantities with temperature and homologous trend is presented.

As seen on Slide 3, the limiting activity coefficients exhibit non-linear van't Hoff plots with maxima. Whereas the non-ideality increases in homologous series going from C1 to C5, the temperature  $T_{\text{max}}$  corresponding to the maximum non-ideality decreases. The dissolution enthalpies and entropies of the homologous 1-alkanols, when plotted against temperature (Slide 4), show a radial pattern with curve crossings. The curves for all homologues cross in a quite narrow temperature range, for enthalpy slightly below the room temperature and for entropy slightly below the normal boiling temperature of water. Concerning the dissolution heat capacities (Slide 5), these increase in homologous trend, decrease with temperature, and the effect of temperature increases going from methanol to pentanol. As seen from this brief overview, the phenomenology of the dissolution energetics of alkanols in water is rather complicated and to find its simple generalization presents an obvious challenge.

## Antecedent generalization attempts

Several schemes generalizing thermodynamic features of the dissolution of nonelectrolytes in water have been presented in the literature. As early as in 1938, Barclay and Butler [4] suggested a linear entropy – enthalpy correlation for hydration of alcohols on the basis of their pioneering dilute-range vapor-liquid equilibrium measurements. In 1969, Arnett et al. [5] noted a linear variation of entropy with heat capacity for the dissolution of a set of alkanols at 298 K.



Sturtevant (1977) [6], analyzing the origins of the large heat capacity and entropy changes observed for processes involving proteins, obtained a constant entropy – heat capacity ratio ( $r = -0.263 \pm 0.046$ ) for the dissolution of a set of hydrocarbons in water at 298 K. In 1990s La Mesa [7] and Muller [8] noted the constant entropy – heat capacity ratio also for the micellization of surfactants at 298 K and obtained effectively the same mean value of it ( $r = -0.247 \pm 0.037$ ). Finally, in 2001 del Río and Jones [9] presented a generalized description for the transfer of a non-polar solute to water and for the micellization process based on the assumption of a constant entropy – heat capacity ratio of the processes; considered independent of temperature and substance, the value of  $r$  was  $-0.239 \pm 0.054$ . In their generalized description, del Río and Jones used as an independent variable the reduced temperature  $\theta = T/T_0$ , with  $T_0$  being a characteristic temperature at which either the enthalpy or the entropy of the process is zero. They demonstrated graphically the generalized behavior for the solubility of BTEX hydrocarbons and the critical micelle concentration of various surfactants in water. This result is very impressive, but it should be noted that the ranges of reduced variables which were covered were rather narrow ( $0.96 \leq \ln x / \ln x_{\min} \leq 1$ ,  $0.9 \leq \theta \leq 1.15$ ).

### A new generalization scheme

Being stimulated by the above-mentioned results of del Río and Jones, we have examined the entropy – heat capacity ratio for dissolution of 1-alkanols (C1-C5) in water over the temperature range from 273 to 373 K. Slide 9 presenting a plot of this ratio against temperature clearly shows that  $r$  is not at all constant, instead its significant increase both with temperature and with the alkanol chain length is observed. The values of  $r$  span from about -0.45 for methanol at 273 K to about -0.05 for 1-pentanol at 373 K, the value of  $r$  obtained by del Río and Jones being thus roughly in the middle of this interval. Obviously, at least for alkanols, the approach suggested by del Río and Jones does not apply or it is too crude.

However, we have found that when the entropy – heat capacity ratio is plotted against a reduced temperature  $\theta = T/T_{\max}$ , where  $T_{\max}$  is the temperature at which the limiting activity coefficient reaches its maximum (maximum non-ideality), the situation changes strikingly: slide 9 shows that just one single smooth curve  $r(\theta)$  is effectively obtained for all the 1-alkanols examined, methanol at lower temperatures showing the only appreciable deflection. The plot of  $r(\theta)$  presents convincing evidence that a universal pattern of dissolution behavior of 1-alkanols exists and its description can be thus generalized.

In order to build up the generalized description in an analytical form, we employed the following phenomenological equation

$$\ln g_1^\infty = A + B/t + (C/t) \exp(Dt); \quad t \equiv T/298.15K \quad (1)$$

to serve as a source. This equation, with a working denotation SIMFIT2, proved to perform very well in our simultaneous fitting of dissolution equilibrium and thermal data for individual alkanols [1,2]. Notable advantage of Eq (1) is its ability to give a fully adequate description with just two adjustable parameters ( $C$ ,  $D$ ) of the non-linear temperature dependence exhibited by the alkanol dissolution heat capacity data over the temperature range of interest (273-373 K). To transform Eq (1) into a reduced form, we introduced the following reduced variables

$$\Lambda \equiv \ln g_1^\infty / \ln g_{1\max}^\infty; \quad q \equiv T/T_{\max}; \quad (2)$$

where the two scaling parameters, namely the maximum value of the limiting activity coefficient  $\ln g_{1\max}^\infty$  and the temperature where this maximum occurs  $T_{\max}$ , are substance characteristics. By applying the following constrains

$$\Lambda(q=1) = 1; \quad \Delta_{\text{sol}} H_1^\infty(q=1) = 0, \quad (3)$$

the generalized equation GENETOS (GENeralized Effect of Temperature On disSolution) was obtained

$$\Lambda = 1 + c \exp(d)[(d-1)(1/q-1) - 1] + (c/q) \exp(dq) \quad (4)$$

The GENETOS equation has two universal parameters  $c$ ,  $d$  whose values should be independent of a particular substance. The derivative dissolution properties in their reduced forms (enthalpy  $h$ , entropy  $S$ , and heat capacity  $k$ ) as obtained from Eq (4) using standard thermodynamic relationships are as follows

$$\begin{aligned} h &\equiv (\Delta_{\text{sol}} H_1^\infty / RT) / \ln g_{1\max}^\infty = (c/q)[\exp(d)(d-1) - \exp(dq)(dq-1)] \\ S &\equiv (\Delta_{\text{sol}} S_1^\infty / R) / \ln g_{1\max}^\infty = cd[\exp(d) - \exp(dq)] - 1 \\ k &\equiv (\Delta_{\text{sol}} C_{p1}^\infty / R) / \ln g_{1\max}^\infty = -cd^2 q \exp(dq) \end{aligned} \quad (5)$$

## Results

Slide 12 presents the generalized limiting activity coefficient plot for 1-alkanols (C1-C5). It is seen at a first glance that the data for all homologues fall very well on one universal curve, the only exception being data for methanol at lower temperatures. The curve shown is the GENETOS model equation fitted to the data excluding methanol. As indicated by the basic statistical parameters of fit (standard deviation 0.0015, coefficient of determination 0.99998), GENETOS represents the data for C2-C5 1-alkanols, spanning over the reduced temperature range  $0.7 < \theta < 1.15$ , very accurately. Even for methanol, for which data cover reduced temperatures down to  $\theta = 0.67$ , GENETOS gives true picture reasonably well. The values of calculated GENETOS parameters are as follows:  $c = -17.320 \pm 0.500$ ,  $d = -3.682 \pm 0.079$ . The generalized plots of dissolution enthalpy (Slide 13) and entropy (Slide 14) exhibit the same qualities, the GENETOS equation with the above given values of parameters fitted to  $\Lambda(q)$  yielding also an excellent representation of these first order derivative properties. The generalized plot of the dissolution heat capacities (Slide 15) shows already some imperfections, the most appreciable ones are again for methanol. Considering that these imperfections are on the level of the second and third derivative of the Gibbs energy (target property), the proposed generalization scheme appears to work quite well.

An obvious question which now emerges is whether this generalized picture is followed also by branched alkanols or possibly even by other organics. The inspection can be well done for branched (C3-C4) alkanols for which the recommended data we have prepared meet the same highest quality standards and extend over the same temperature range of interest as those for 1-alkanols (C1-C5). From Slide 16, which shows the generalized limiting activity coefficient plot involving data for branched alkanols (C3-C4), it is apparent that these obey the generalized picture as well, some deflection being encountered only at low temperatures for tert-butanol. Additional plots presenting dimensionless ratios of various dissolution quantities ( $\Delta_{\text{sol}}S_1^\infty / \Delta_{\text{sol}}C_{p1}^\infty$ ,  $\Delta_{\text{sol}}H_1^\infty / (T\Delta_{\text{sol}}C_{p1}^\infty)$ ,  $\Delta_{\text{sol}}G_1^\infty / \Delta_{\text{sol}}H_1^\infty$ ) as a function of the reduced temperature  $\theta$  further illustrate and substantiate the validity of the proposed generalization scheme. In the last plot of  $\Delta_{\text{sol}}G_1^\infty / \Delta_{\text{sol}}H_1^\infty$  vs.  $\theta$ , the presence of two points corresponding to two non-alkanol volatile organic compounds, acetonitrile and benzene, is worth of noting. For these compounds, accurate data on dissolution properties at near-ambient temperatures are available in the literature and the values  $T_{\text{max}}$  can be quite reliably established as they are not far from 298 K. It can be seen that the behavior of these two solutes, which are widely different both each other and from the alkanols studied, fits surprisingly in the alkanol pattern shown. This finding may open a possibility for further extending this generalization picture to other classes of solutes.

## Acknowledgement

Financial support to this project from the Ministry of Education of the Czech Republic (grant MSM 604 613 7307) is gratefully acknowledged.

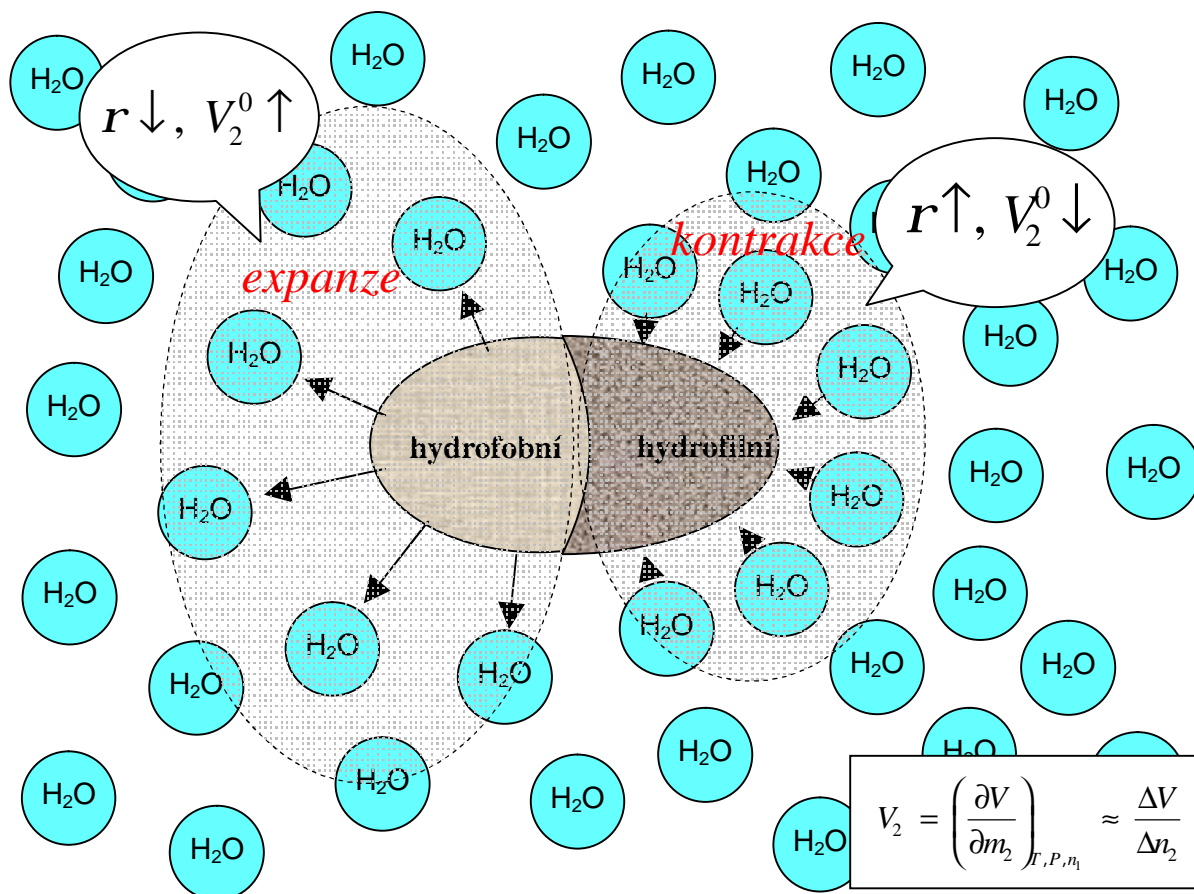
## References

- [1] Vrbka P., Fenclová D., Laštovka V., Dohnal V.: Fluid Phase Equilib. 237,123(2005).
- [2] Dohnal V., Fenclová D., Vrbka P.: J.Phys.Chem.Ref.Data (2005), accepted.
- [3] Fenclová D., Dohnal V., Vrbka P.: Termodynamika 2005, Břejlov.
- [4] Barclay I.M., Butler J.A.V.: Trans.Faraday Soc. 34,1445(1938).
- [5] Arnett E.M., Kover W.B., Carter J.V.: J.Am.Chem.Soc. 91,4028(1969).
- [6] Sturtevant J.M.: Proc.Natl.Acad.Sci. USA 74,2236(1977).
- [7] La Mesa C.: J.Phys.Chem. 94,323(1990).
- [8] Muller N.: Langmuir 9,96(1993).
- [9] del Río J.M., Jones M.N.: J.Phys.Chem. 105,1200(2001).

# Jak poměr mezi hydrofilní a hydrofobní částí molekuly ovlivňuje její standardní parciální molární objem ve vodě

Cibulka I., Hnědkovský L., Hynčica P.  
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha

Parciální molární objem je veličinou, která nám poskytuje informaci o tom, jaká objemová změna doprovází vložení jednoho molu látky do roztoku. Omezíme-li se na velmi zředěné roztoky lze tento objem v nejjednodušším případě rozdělit na dvě části: 1) vlastní objem molekul rozpuštěné látky, který je určen její strukturou a 2) „interakční“ objem, který je dán mírou a charakterem ovlivnění molekul rozpouštědla (vody) ve vrstvě bezprostředně obklopující molekulu rozpuštěné látky (hydratační vrstva). V případě nekonečně zředěného roztoku lze zcela zanedbat vzájemné ovlivnění molekul rozpuštěné látky (jsou od sebe nekonečně vzdáleny) a výše popsany model lze znázornit schematicky následujícím obrázkem.



Je-li charakter vztahu mezi povrchem molekuly rozpuštěné látky a molekulami vody odpudivý, tj. molekuly vody jsou od povrchu molekuly odpuzovány, pak hydratační vrstva expanduje, její hustota je menší než hustota vody v objemové fázi („bulk“), což vede ke zvětšení parciálního molárního objemu a může vést ke zmenšení makroskopické hustoty roztoku. Takový molekulární povrch nazýváme hydrofobní („vodu nenávidící“, doslova „mající z vody strach“). Jsou-li naopak molekuly vody k povrchu molekuly přitahovány (typickým příkladem je vznik vodíkové vazby), pak dochází ke kontrakci hydratační vrstvy a její hustota je vyšší než hustota vody v objemové fázi. To vede ke zmenšení parciálního molárního objemu a může vést ke zvýšení makroskopické hustoty roztoku. Molekulární povrch s těmito vlastnostmi nazýváme hydrofilní („vodu milující“).

## Od experimentálních dat ke standardnímu parciálnímu molárnímu objemu

Zdrojem kvantitativních informací o parciálním molárním objemu je především experiment. Experimentálních dat je v literatuře obrovské množství, převážně však pro teploty blízké běžným laboratorním teplotám (většina dat je pro teplotu 298,15 K) a při atmosférickém tlaku. Tato data poskytují podklady pro vzájemné porovnávání chování látek ve vodných roztocích, případně mohou sloužit jako vstupní data pro vývoj odhadových metod. Mnohem zajímavější je však lze pozorovat při vyšších teplotách a tlacích, nehledě na význam využití parciálního molárního objemu pro rozšíření teplotního a tlakového rozsahu kvantitativní informace o chemickém potenciálu.

Základní přímo experimentálně určovanou veličinou je rozdíl mezi hustotou roztoku o určité koncentraci (molalita) a hustotou vody při dané teplotě a daném tlaku. Souborem experimentálních dat pro výpočet parciálního molárního objemu je tedy soubor (indexem 1 označíme vodu, indexem 2 rozpuštěnou látku)

$$\Delta r = r(\text{roztok}) - r_1(\text{voda}), m_2(\text{molalita}), T, p$$

Chceme-li vyhodnocovat parciální molární objem při nekonečném zředění (dále uváděný jako standardní parciální molární objem), je třeba tato data získat v oblasti velmi nízkých koncentrací. Pak lze soubor dat  $\rho, m_2$  pro danou teplotu a daný tlak proložit polynomičnou funkcí

$$\frac{\Delta r}{m_2} = \frac{r - r_1}{m_2} = a + bm_2 + cm_2^2 \quad (1)$$

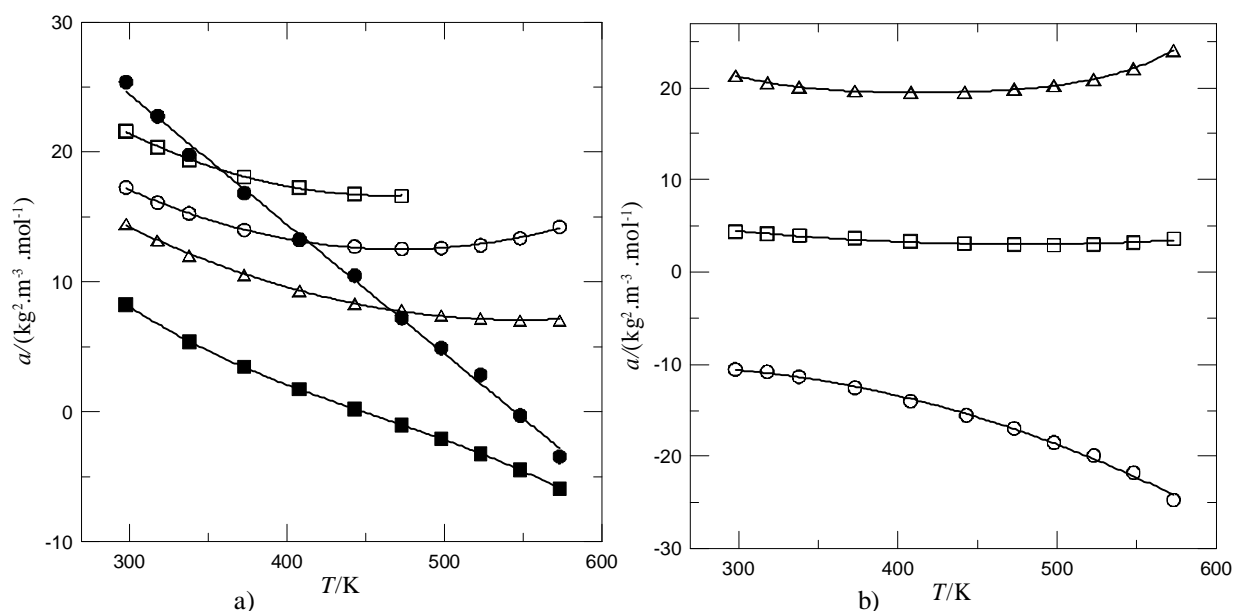
Pro vztah pro výpočet standardního parciálního molárního objemu lze snadno odvodit

$$V_2^0 = \frac{1}{r_1} \left( M_2 - \frac{a}{r_1} \right) = \frac{M_2}{r_1} - \frac{a}{r_1^2} \quad (2)$$

kde  $M_2$  je molární hmotnost rozpuštěné látky a  $\rho_1$  hustota vody při daných podmínkách (ze stavové rovnice). Pro výpočet standardního parciálního molárního objemu má tedy zásadní důležitost parametr  $a$ , který spolu se stavovým chováním čisté vody určuje charakter závislosti standardního parciálního molárního objemu na stavových proměnných (teplotě a tlaku).

### Význam parametru $a$

Jak plyne z rovnice (1), parametr  $a$  je limitní směrnicí závislosti hustoty roztoku na molalitě a jeho znaménko určuje, zdali je hustota roztoku v oblasti malých koncentrací větší či menší než hustota čisté vody. U organických látek lze obecně rozlišit dva typy závislosti parametru  $a$  na teplotě (při daném tlaku či podél křivky nasycení vody). Látky, kde převažuje hydrofobní charakter (nepolární či nepříliš polární molekuly), se vyznačují tím, že parametr  $a$  výrazně klesá s rostoucí teplotou a často je záporný. To je v soulase s molekulárním modelem uvedeným výše, kdy v oblasti poblíž hydrofobního povrchu molekuly dochází k expanzi hydratační vrstvy, což vede k poklesu hustoty. Jako příklady látek, u nichž převažuje hydrofobní charakter povrchu molekuly, jsou na obrázku 1 uvedeny nitrobenzen, hydroxybenzen (obr. 1a) a 1-propanol (obr. 1b). Na druhé straně u molekul s větším počtem skupin silně interagujících s vodou (skupiny jako -OH či -NH<sub>2</sub> tvořící s molekulami vody vodíkovou vazbu) pozorujeme při nižších teplotách mírný pokles parametru  $a$ , závislost však prochází minimem a při vyšších teplotách parametr  $a$  roste. Většinou jsou hodnoty parametru kladné, což svědčí o kontrakci hydratační vrstvy, jejímž důsledkem je zvýšení hustoty roztoku. Jako příklady jsou na obrázku 1 uvedeny disubstituované deriváty benzenu a polyoly odvozené od propanu.



Obr. 1. Závislost parametru  $a$  na teplotě při tlacích blízkých tlaku nasycených par vody.

- a)  $\bullet$ , hydroxybenzen<sup>1</sup>;  $\blacksquare$ , nitrobenzen<sup>2</sup>;  $\blacktriangledown$ , 1,2-diaminobenzen<sup>3</sup>;  
 $\blacksquare$ , 3-amino-1-hydroxybenzen<sup>4</sup>;  $\blacktriangledown$ , 1,4-dihydroxybenzen<sup>5</sup>.  
b)  $\circ$ , 1-propanol<sup>6</sup>;  $\square$ , 1,3-propanediol<sup>7</sup>;  $\triangle$ , 1,2,3-propanetriol<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Hynek V., Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* 29, 1237-1252 (1997).

<sup>2</sup> Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* 35, 1185-1197 (2003).

<sup>3</sup> Hynčica P., Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* 34, 861-873 (2002).

<sup>4</sup> Stříteská L., Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* 35, 1199-1212 (2003).

<sup>5</sup> Jedelský J., Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* 31, 27-42 (1999).

<sup>6</sup> Hynčica P., Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* 36, 1095-1103 (2004).

<sup>7</sup> Hynčica P., Hnědkovský L., Cibulka I. *J. Chem. Thermodyn.* (YJCHT 1599, v tisku).

## Závislost standardního parciálního molárního objemu na teplotě

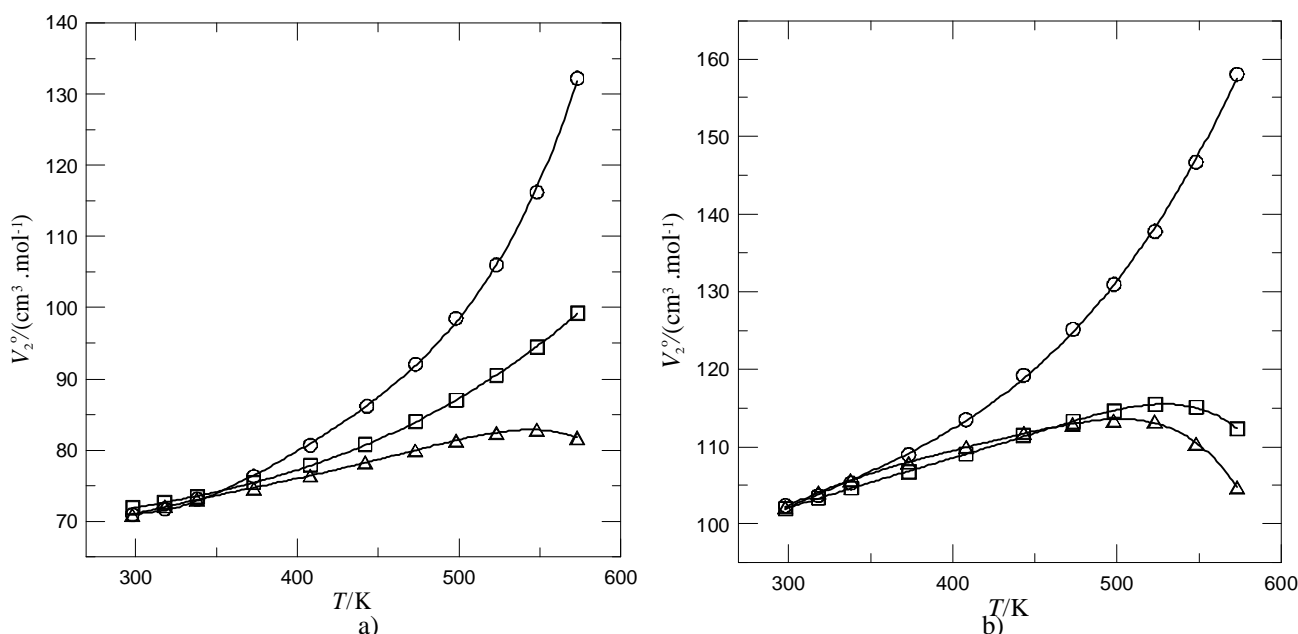
Ze vztahu (2) plyne, že záporný  $a$  s rostoucí teplotou klesající parametr  $a$  zvyšuje standardní parciální molární objem, kladný a případně rostoucí parametr  $a$  pak standardní parciální molární objem snižuje. Při dostatečně strmém nárůstu hodnoty parametru  $a$  s teplotou může dokonce parciální molární objem s rostoucí teplotou klesat. Tato situace je ilustrována na obrázku 2. Zde je zřejmé, že nárůst parametru  $a$  1,2,3-propantriolu při vyšších teplotách (obr. 1b) vede k inverzi znaménka teplotní derivace standardního parciálního molárního objemu při teplotě zhruba 540 K (obr. 2a). U látek s vyšším počtem hydroxylových skupin dochází k inverzi při teplotách nižších (obr. 2b).

Za povšimnutí stojí skutečnost, že standardní parciální molární objem hydroxyderivátů propanu je při nízkých teplotách téměř stejný (obr. 2a), nezávisle na počtu hydroxylových skupin. Podobně je tomu u derivátů odvozených od pentanu (*neo*-pentan či *n*-pentan, obr. 2b). Standardní parciální molární objem je tedy v této oblasti teploty dán pouze velikostí uhlíkového skeletu molekuly a nikoliv počtem hydroxylových skupin. Z hlediska skupinově příspěvkového přístupu to vede k závěru, že nárůst vlastního objemu molekuly při záměně vodíkového atomu za mnohem větší hydroxylovou skupinu je kompenzován kontrakcí hydratační vrstvy. Při vyšších teplotách závislosti divergují a počet hydroxylových skupin nabývá na významu.

## Skupinově-příspěvková metoda

Vzhledem k pozorované inverzi znaménka teplotní derivace standardního parciálního molárního objemu je přirozenou otázkou, zdali by jednoduchá skupinově příspěvková metoda založená na datech látek, které inverzi nevykazují (monohydrické alkoholy a dioly), byla schopna předpovědět tuto inverzi u látek obsahujících větší počet hydroxylových skupin (viz výše).

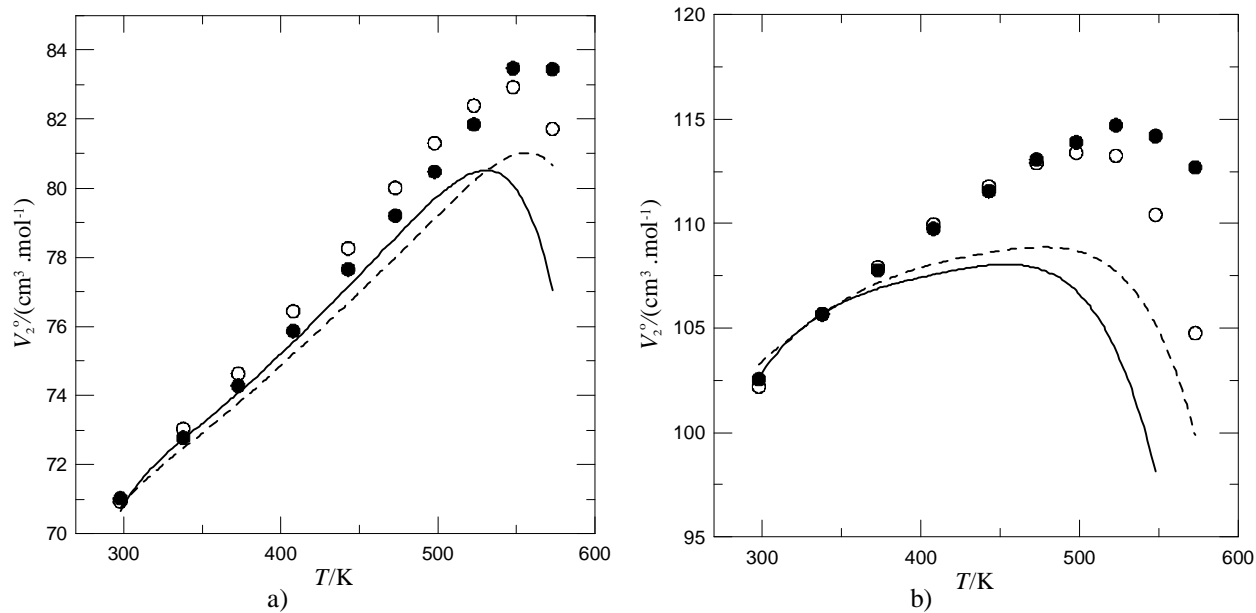
Byla tedy navržena skupinově-příspěvková metoda s pěti skupinovými příspěvky ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $>\text{CH}-$ ,  $>\text{C}<$ ,  $-\text{OH}$ ) a jedním příspěvkem strukturálním ( $\text{OH}\sim\text{OH}$  pro dvě OH skupiny vázané na sousedící atomy uhlíku). Příspěvky byly vyhodnoceny metodou nejmenších čtverců z dat pro monohydrické alkoholy  $\text{C}_1$  až  $\text{C}_4$  (vyjma 2-methyl-2-propanolu) a dioly (1,2-ethandiol, propandioly (1,2-, 1,3-), butandioly (1,4-, 2,3-), 1,6-hexandiol, 2,2-dimethyl-1,3-propandiol), a to pro tlaky blízké tlaku nasycených par vody a tlak 30 MPa. Získané příspěvky byly použity pro předpověď standardního parciálního molárního objemu 1,2,3-propantriolu a 1,2,3,4,5-pentanpentaolu. Výsledky jsou uvedeny na obrázku 3, kde jsou rovněž porovnány s experimentálními hodnotami. Je zřejmé, že metoda kvalitativně správně popisuje inverzi znaménka teplotní derivace parciálního objemu i křížení závislostí pro obě tlakové sady (o tom podrobněji níže) patrně především u 1,2,3-propantriolu. Efekt hydroxylových skupin však není přesně aditivní, sousedící hydroxylové skupiny se vzájemně ovlivňují v tom smyslu, že hydrofilní charakter celého souboru hydroxylových skupin je menší než by odpovídalo součtu jednotlivých skupin (byť s korekcí na nejbližší sousedy zahrnuté již v příspěvkové metodě). Tomu odpovídá i skutečnost, že odhad je v případě 1,2,3,4,5-pentanpentaolu horší než u 1,2,3-propantriolu. Pokusné kvantitativní vystižení efektu trojice OH skupin (strukturální příspěvek odpovídající trojici sousedících OH skupin vyhodnocený z rozdílu mezi experimentálními a předpovězenými hodnotami pro 1,2,3-propantriol) vedlo sice ke zlepšení odhadu pro 1,2,3,4,5-pentanpentaol, nicméně shoda s experimentem nebyla kvantitativní.



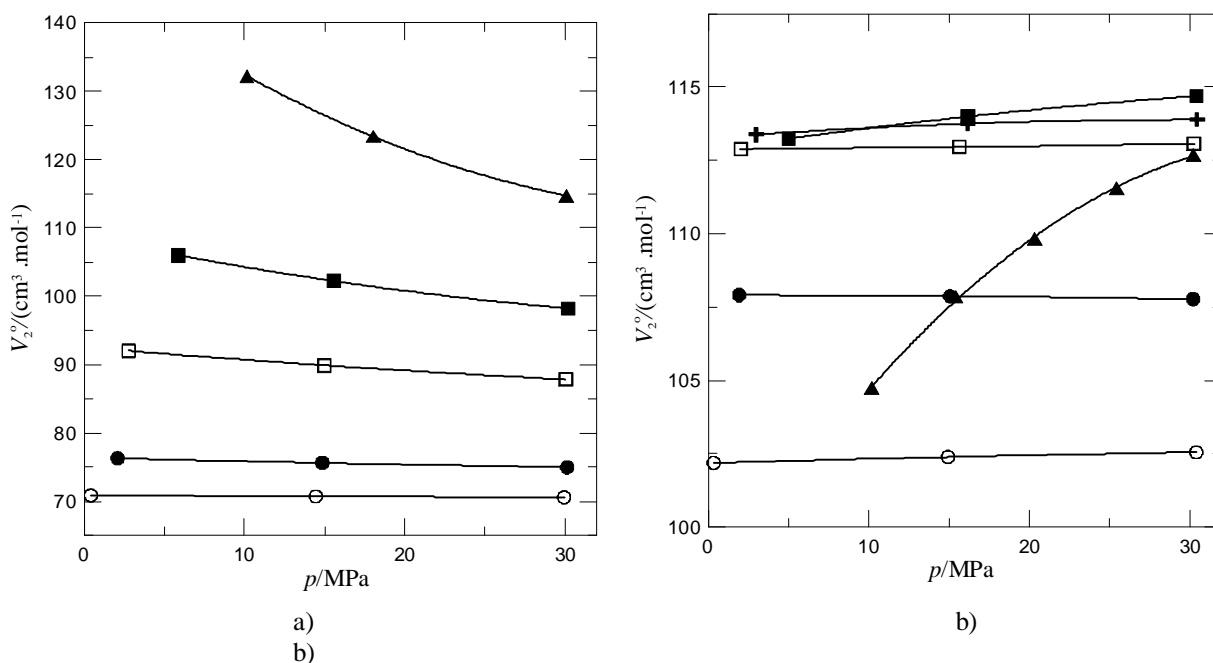
Obr. 2. Závislost standardního parciálního molárního objemu na teplotě při tlacích blízkých tlaku nasycených par vody.

- a)  $\circ$ , 1-propanol<sup>6</sup>;  $\square$ , 1,3-propanediol<sup>7</sup>;  $\triangle$ , 1,2,3-propantriol<sup>7</sup>;  
b)  $\circ$ , 2,2-dimethyl-1,3-propanediol<sup>8</sup>;  $\square$ , 2,2-bis(hydroxymethyl)-1,3-propanediol<sup>8</sup>;  
 $\triangle$ , 1,2,3,4,5-pentanpentaol<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Hnědkovský L., Cibulka I. nepublikovaná data.



Obr. 3. Předpověď standardního parciálního molárního objemu pomocí skupinově-příspěvkové metody.  
 a) 1,2,3-propantriol; b) 1,2,3,4,5-pentanpentaol.  
 i , experiment, tlak blízky tlaku nasycených par vody; l , experiment, 30 MPa;  
 plná čára, předpověď pro tlaky blízky tlaku nasycených par vody; čárkovaná čára, předpověď pro 30 MPa.



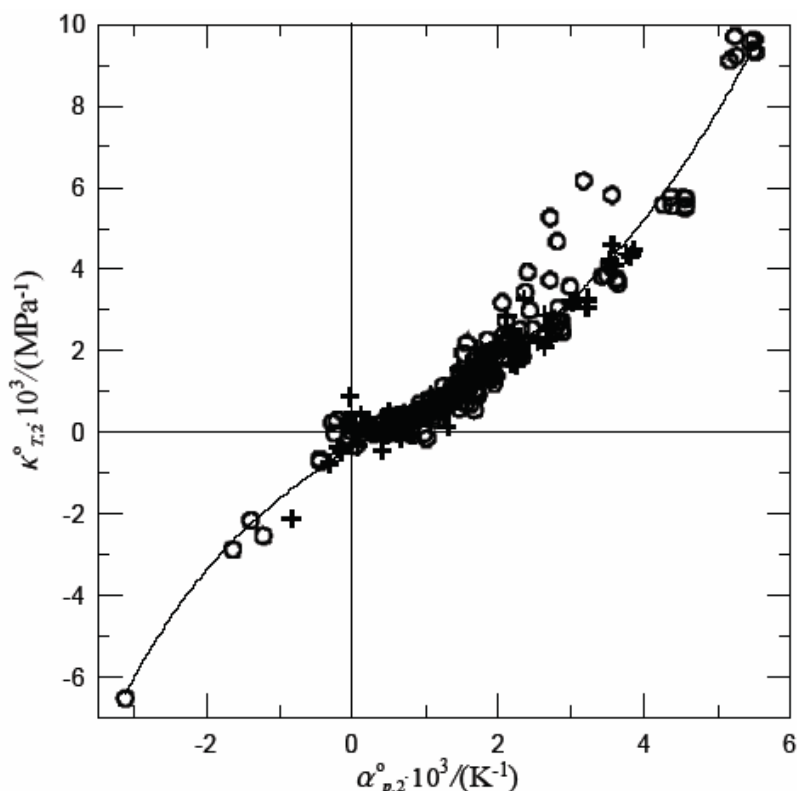
Obr. 4. Závislost standardního parciálního molárního objemu na tlaku.  
 a) 1-propanol<sup>6</sup>; b) 1,2,3,4,5-pentanpentaol<sup>8</sup>.  
 l , 298 K; i , 373 K; , , 473 K; +, 498 K; n, 523 K; #, 573 K.

### Závislost standardního parciálního molárního objemu na tlaku

Doposud byla diskutována teplotní závislost standardního parciálního molárního objemu. Tlakové závislosti pro dvě látky jsou ukázány na obrázku 4. Je zřejmé, že charakter je výrazně odlišný. Zatímco u 1-propanolu se zvyšující se teplotou tlaková derivace nabývá stále zápornějších hodnot, pro 1,2,3,4,5-pentanpentaol dochází při vyšších teplotách k inverzi znaménka tlakové derivace. Obě látky se liší i pokud jde o inverzi znaménka teplotní derivace, jak bylo ukázáno výše (obr. 2). Lze se tedy domnívat, že teplotní a tlaková derivace standardního parciálního molárního objemu spolu mohou vzájemně souviset. Aby bylo možné vzájemně porovnávat tyto derivace u různých látek (s různou velikostí standardního parciálního molárního objemu), byly zavedeny relativní veličiny

$$k_{T,2}^0 = -\frac{1}{V_2^0} \left( \frac{\partial V_2^0}{\partial p} \right)_T \quad \text{a} \quad a_{p,2}^0 = \frac{1}{V_2^0} \left( \frac{\partial V_2^0}{\partial T} \right)_p,$$

kteří jsou analogy izotermické stlačitelnosti a izobarické roztažnosti.



Obr. 5. Souvislost mezi izotermickou stlačitelností a izobarickou roztažností. **i** , experiment, tlak blízký tlaku nasycených par vody; **I** , experiment, 30 MPa.

Na obrázku 5 jsou vyneseny hodnoty pro alifatické hydroxyderiváty vyhodnocené pro dvě tlakové sady. Vzájemná souvislost obou veličin je zřejmá, i když odchylky jsou v řadě případů větší než odhadnutá neurčitost hodnot (pro stlačitelnost je odhadnutá chyba menší než  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ , pro roztažnost menší než  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Levý okraj závislosti odpovídá 1,2,3,4,5-pentanpentaolu, pravý okraj pak skupině alkoholů s jednou hydroxylovou skupinou. Závislost uvedená na obrázku 5 není nicméně překvapující a souvisí s chováním parciálního molárního objemu v kritickém bodě vody (podrobnější diskuse je uvedena jinde<sup>9</sup>).

Práce byla vypracována v rámci výzkumného záměru MSM6046137307

<sup>9</sup> Cibulka I., Hnědkovský L., Hynčička P. *J. Mol. Liq.* (podáno k publikaci).

# Porovnání sorpce organických látek v polymerech z kapalně a parní fáze

Karel Friess\*, Jaroslava Machková, Milan Šípek a Vladimír Hynek

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

## Abstrakt

Tato práce se zabývá sorpcí organických látek v polymerních membránách z kapalně i parní fáze. Při teplotě 25 °C byla ve studovaných membránách z nízkohustotního polyethylenu BRALEN FB2-30 (LDPE) a myristátu celulózy (MC) stanovena sorpce par (benzen, toluen, cyklohexan, heptan a methanol) v celém intervalu tlaků až do příslušné tenze nasycených par pomocí sorpční aparatury s Mc Bainovými spirálními vážkami. Z experimentálních dat byly vypočteny difuzní koeficienty (sorpční kinetika) a získány sorpční izotermy (sorpční rovnováha) a dále také tzv. Flory-Hugginsovy interakční parametry  $\chi$ .

*Klíčová slova:* organické látky, polymerní membrány, sorpční izotermy, interakční parametry

## 1. Úvod

Z hlediska průmyslového použití nových polymerních materiálů hraje důležitou roli detailní znalost transportních vlastností polymerů pro plyny (kyslík, dusík, oxid uhličitý) a páry organických látek a vody. Experimentální studie permeace, difuze či sorpce plynů i par umožňuje připravit polymerní membránu s požadovanými parametry (vysoká selektivita, dlouhá životnost, mechanická odolnost atd.) pro průmyslové aplikace, zejména jako alternativní nízkonákladové procesy odstraňování organických polutantů ze vzduchu. Mechanismus přenosu hmoty do a skrze polymerní materiál je zvláště pro organické látky velmi složitý. Kromě vnějších hnacích sil (teplota, tlak, gradient koncentrace) ovlivňuje přenos hmoty i vlastnosti polymeru a interakce s penetranem. K popisu přenosu hmoty aromatických látek skrze neporézní polymerní membrány se používá tzv. rozpustnostně-difuzní model (solution-diffusion model)<sup>[1-5]</sup>, který spojuje dohromady procesy permeace, difuze a sorpce. Tato práce byla zaměřena na experimentální stanovení sorpce organických látek z kapalně i parní fáze v nízkohustotní polyethylenové membráně a membráně na bázi myristátu celulózy při 25°C.

## 2. Teoretická část

Rozpustnost látky v kapalně fázi či sorpce ve fázi plynné, je termodynamický parametr a jako takový udává rovnovážné množství měřené látky sorbované polymerem<sup>[1]</sup>, které je dáno rovnovážným rozdělením koncentrace látky uvnitř a na povrchu membrány. Různé způsoby vyjádření koeficientu rozpustnosti/sorpce lze nalézt v literatuře<sup>[1,12]</sup>, přičemž záleží na jednotkách použitých pro popis koncentrace látek v membráně.<sup>[12]</sup>

### 2.1. Flory-Hugginsova teorie

Vztahy popisující interakce (např. botnání) mezi polymerem a penetranem vycházejí z Flory-Hugginsovy, Flory-Rehnerovy a teorie Volného objemu (Free Volume theory)<sup>[1,9]</sup>. Pomocí Flory-Hugginsovy teorie lze snadno vyjádřit závislost mezi rovnovážnou aktivitou par a objemovým složením polymer-penetrant ve formě,

$$\ln a_1 \mathbf{B} \ln \left( \frac{p_1}{p_1^0} \right) = \ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2, \quad (1)$$

kde  $p_1$  je rovnovážný tlak par okolo polymerní membrány,  $p_1^0$  je tlak nasycených par při teplotě experimentu,  $\chi$  je tzv. Flory-Hugginsovův interakční parametr a  $\phi_2$  je objemový zlomek polymeru ve "směsi" polymer-penetrant.

Vyšší sorpce příslušných látek v polymeru značí vyšší stupeň interakcí mezi polymerem a měřenou látkou, což se odráží v nižších hodnotách Flory-Hugginsova parametru  $\chi$ <sup>[1,10,11]</sup>. Pokud je hodnota Flory-Hugginsova parametru větší než  $\chi > 2$ , jsou interakce mezi polymerem a zkoumanou látkou velmi malé a sorpce látky v polymeru nedosahuje vyšších hodnot. Silné interakce (a vyšší hodnoty sorbovaného množství) spadají do intervalu hodnot  $0.5 < \chi < 2$  a pokud jsou hodnoty  $\chi < 0.5$ , je nutné polymer "ochránit" sesíťováním, jinak by došlo k jeho úplnému rozpuštění<sup>[1,10,11]</sup>.

### 2.2. Difuzní koeficient

Difuze látky v polymeru je naproti tomu proces kinetický a při výpočtu difuzního koeficientu  $D$  se vychází z řešení 2. Fickova zákona za příslušných počátečních a okrajových podmínek<sup>[8]</sup>. Podrobný popis výpočtu a odvození lze nalézt v literatuře<sup>[1,8]</sup>, detailně pro naše podmínky experimentu pak v těchto publikacích<sup>[18,19]</sup>. Integrální difuzní koeficient, připsaný rozdílu koncentrací par mezi  $c=0$  (počátek) a koncentrací v sorpční rovnováze, byl v této práci získáván fitováním experimentálních sorpčních hodnot pomocí následujícího vztahu (pro  $m=9$ )

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{m=\infty} \left[ \frac{1}{(2m+1)^2} \exp \left( -D \frac{(2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2} \right) \right], \quad (2)$$

kde  $Q_t$  je množství látky sorbované polymerem v čase  $t$ ,  $Q_\infty$  je množství látky sorbované polymerem v sorpční rovnováze a  $L$  je tloušťka membrány.

## 3. Experimentální část

\* Kontakt: Tel.:+420-220444029, fax:+420-220444333, E-mail: [karel.friess@vscht.cz](mailto:karel.friess@vscht.cz)



### 3.1. Sorpce z kapaln  fáze

Vykrojen  a zv zen  kolečko z polymerů membrány bylo umístěno do Erlenmeyerovy baňky obsahující p bli n  40 g  ist  organick  látky a baňka byla n sledn  termostatována na teplotu 25  C po dobu 72 hodin. Poté byla membrána umístěna do v zenky vypln n  filtračním papírem tak, aby se dotýkala papíru pouze minim ln  (hranou). P bli n  po 3 hodinách, kdy se z povrchu odsaje nadbyte n , nenasorbovan  množství a ve v zence se ustaví rovnováha, byla cel  v zenka i s membránou zv zena. Poté byla membrána velmi rychle vytažena z v zenky a v zenka s filtračním papírem opět zv zena. Rozdíl reprezentuje hmotnost nabotnalé membrány. Všechny experimenty byly opakovány 20 k at. Přesnost tohoto stanoven  sorpce z kapaln  fáze se pohybuje okolo 2 % <sup>[23]</sup>. Schematick  nákres experimentálního postupu je na Obr. 1.

### 3.2. Sorpce z parní fáze

Sorpční experimenty byly prováděny gravimetricky. Sorpční aparatura (Obr.2), kter  byla umístěna v termostatovan m boxu, obsahovala kalibrovan  k emenn  spir ln  v  ky (tzv. McBainovy) s citlivostí cca. 9.5 mg/mm, na nichž byl zavěšen vzorek studovaného polymeru o hmotnosti 0.1 – 2 g. Spir ln  v  ky se vzorkem byly umístěny ve sklen n  časti aparatury, kter  byla evakuovan  pomocí rotační a turbomolekulární vývěvy. Prota en  spirálních v  ek bylo monitorováno pomocí kamerového systému v libovlnn  voliteln m  asov m intervalu (0.5 – 600 s) od po atku experimentu až do dosa en  sorpční rovnováhy. Kapaln  vzorek (5-10 ml) byl dávkován ze sklen n  baňky, p ipojen  k aparatuře. Rozpu t n  plyny v kapaln m vzorku byly odstraněny st rdav m zah r v n m a ochlazováním sklen n  baňky se vzorkem. Pomocí kalibrovaného napouštěcího ventilu bylo ze zásobníků par do evakuovan  m rn  časti nádoby napou t no takov  množství látky, kter  odpov d  zvolenému tlaku m ren ch par. Před ka d m experimentem byla aparatura evakuována na 0.001 Pa. Maximální chyba stanoven  sorbovaného množství činila 25-30  g.

### 3.3. Pou it  membrány a chemikálie

#### LDPE

Pro sorpční experimenty byl použit vysokotlak , nízkohustotní Polyethylen BRALEN FB2-30 (Slovnaft, a.s., SR) ve formě antistatick  folie tlouštky  $50 \pm 3 \mu\text{m}$ , s objemov m zlomkem krystalick  fáze 45.5 %. Teplota skelného LDPE membrány  in  přechodu  $T_g \approx -120 \text{  C}$  a hustota polymeru při 25  C byla  $\rho = (919 \pm 2) \text{ kg m}^{-3}$  <sup>[23]</sup>.

#### MC

Membrána na bázi myristátu celulo y (MC) byla připravena v laboratoři Dr. Jurije Kuzn cova z Institutu Makromolekulárních látek Rusk  akademie věd v Petrohradě. MC membrána (Obr.3), kter  obsahuje hydrofilní celulo zovou matici a hydrofobní postranní myrist tov  řetězce, vzniká reakcí mezi celulo zou a kyselinou myristovou, kter  vede k substituci OH skupin v molekule celulo y za skupinu  $\text{OC(O)-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-CH}_3$ . Detaily o syntéze membrán na bázi celulo y a transportních vlastnostech (pervaporace) MC membrány byly publikovány v rusk  variantě časopisu Journal of Applied Chemistry <sup>[20-22]</sup>. Pomocí DSC m ren  v dus kov  atmosfére při rychlosti oh vu 10  C/min byly pro MC membránu určeny hodnoty  $T_g \approx 130 \text{  C}$  a  $T_{\text{tání}} = 165 \text{  C}$ .

Všechny pou it  chemikálie (stupeň p.a., Penta, CZ) a demineralizovan  voda (rezistivita 18 M ) byly použity bez dal ho p e i t n .

## 4. Výsledky

Ze zisk n ch sorpčních izoterem je patrn , že sorpce všech studovaných látek roste se zvyšujícím se relativním tlakem par. Tvar všech izoterem lze celkem  sp  n  popsat pomocí Flory-Hugginsovy teorie a podobn  jako pro LDPE membránu byly hodnoty Flory-Hugginsova interakčního parametru  $\chi$ , uveden  v Tabulce I, zisk ny fitováním experimentálních dat pomocí rovnice (1).

Jak je patrn  ze sorpčních izoterem (Obr. 4a a 4b), je sorpce organických látek v MC membráně daleko v   i než sorpce methanolu. Je z ejmn , že dlouh  boční myrist tov  řetězce hrají při sorpci sledovaných látek (benzen > methanol > voda <sup>[24]</sup>) dominantn  roli ve srovnání s hydrofilní celulo zovou maticí. V samotn   ist  celulo ze by bylo po ad  látek podle velikosti sorpce opa n  <sup>[13]</sup>. Rovněž zji t n  interakční parametry  $\chi$  v  ist  celulo ze ( $\chi_{\text{methanol}}=1.18$ ,  $\chi_{\text{benzen}}=1.64$  a  $\chi_{\text{toluen}}=1.72$ ) <sup>[14]</sup> ukazují na zcela jiný typ interakcí mezi polymerem a molekulami par, respektive na jejich sorpci na specifických m stech v polymeru.

Výsledky sorpce látek z kapaln  fáze v LDPE a MC membránách pln  korespondují s výsledky zisk ny z sorpce par v polymerech i s hodnotami  $\chi$  parametrů a jejich významem. Ve shodě s hodnotami  $\chi$  došlo k úplnému rozpu t n  MC membrány v kapalných vzorcích benzenu a toluenu (ob  látky mají  $\chi < 0.5$ ). Sorpce ostatních látek byla pro MC v řadu cyklohexan > heptan >> methanol > voda <sup>[24]</sup>. V p r pad  LDPE membrány byla sorpce z kapaln  fáze v řadu cyklohexan > toluen > benzen > heptan >> methanol.

Difuzní koeficienty par m ren ch látek byly vypočteny z experimentálních dat pomocí rovnice (1). Na Obr. 5a a 5b jsou prezentovány závislosti difuzních koeficientů vybraných par na jejich relativním tlaku. Jak je z obrázku patrn , v p r pad  LDPE membrány hodnoty difuzních koeficientu nejprve rostou s koncentrací a po dosa en  maxima j  dále klesají, kdežto v p r pad  MC membrány difuzní koeficienty látek klesají s rostoucím relativním tlakem par. Pokles hodnot  $D$  s rostoucí koncentrací molekul pronikajících do polymeru je obvykle p ripisov n změnám ve struktuře polymeru, vyvolan m sorpcí (rozpu t n m) molekul v polymeru, konkr tn  krystalizací či p echodn  zm n  krystalick  modifikace. Strukturn  změny mohou nastat v amorf m polymeru, pokud p itomnost molekul penetrantu způsobuje plastifikaci polymerů struktury a nárůst mobility řetězců v polymeru. Vzrůst koncentrace penetrantu v membráně vede k botn n  polymeru a jeho plastifikaci. Pokles hodnot difuzního koeficientu vodn ch par s koncentrací byl j  d rve přisuzován shlukování molekul (clustering) vlivem mezimolekulárních vazeb pomocí vodíkových m st k  <sup>[15]</sup>. P irozen 

budou tyto efekty více zjevné při sorpci vody či alkoholů ve hydrofobní části MC membrány, v hydrofilní části clustering buď úplně absentuje nebo se projevuje pouze až při vyšších aktivitách par<sup>[16]</sup>. Dalším možným důvodem, proč dochází k poklesu difuzního koeficientu s rostoucí aktivitou par prezentovali Barrer a Barrie<sup>[17]</sup>, kteří pro systém ethylcelulóza-voda zjistili, že pokles  $D$  s rostoucí koncentrací lze vysvětlit termodynamickou korekcí 1.Fickova zákona ve tvaru  $\gamma = \partial \ln a / \partial \ln C$ .

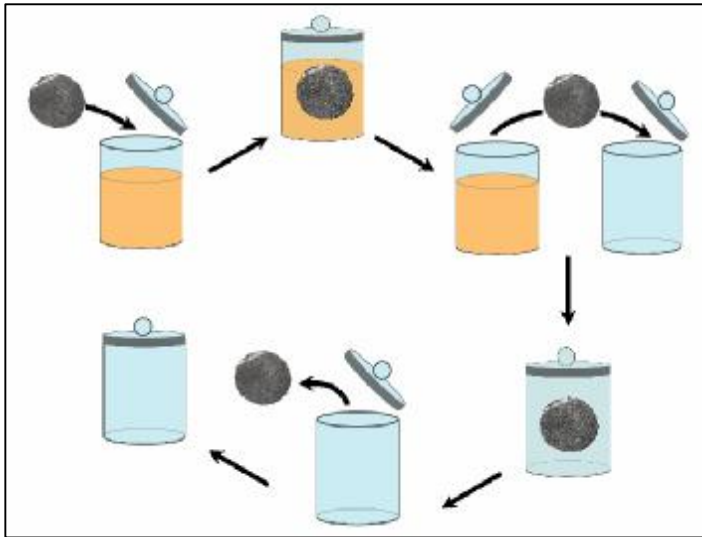
## 5. Závěr

- .. Myristátová část (dlouhé boční řetězce) v MC membráně je určujícím faktorem sorpčních vlastností MC membrány
- .. Sorpce par v MC membráně je vyšší než v LDPE membráně
- .. Sorpci par v LDPE i MC membráně lze popsat pomocí Flory-Hugginsovy teorie
- .. V souladu s hodnotami Flory-Hugginsova interakčního parametru pro páry benzenu a toluenu došlo k rozpuštění vzorku MC membrány v kapalné benzenu a toluenu
- .. Sorpce par methanolu v LDPE i MC membráně byla malá ve srovnání s alifatickými i aromatickými uhlovodíky
- .. Difuzní koeficienty většiny studovaných látek v obou membránách s rostoucí koncentrací par klesaly

## 6. Literatura

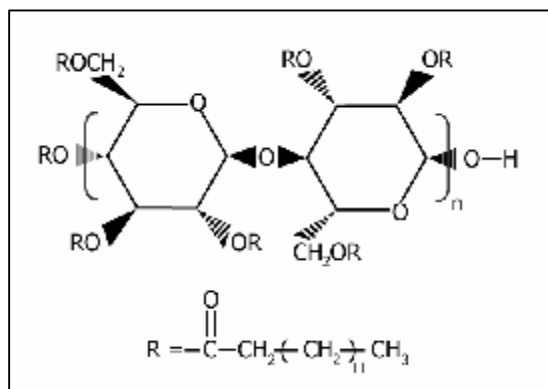
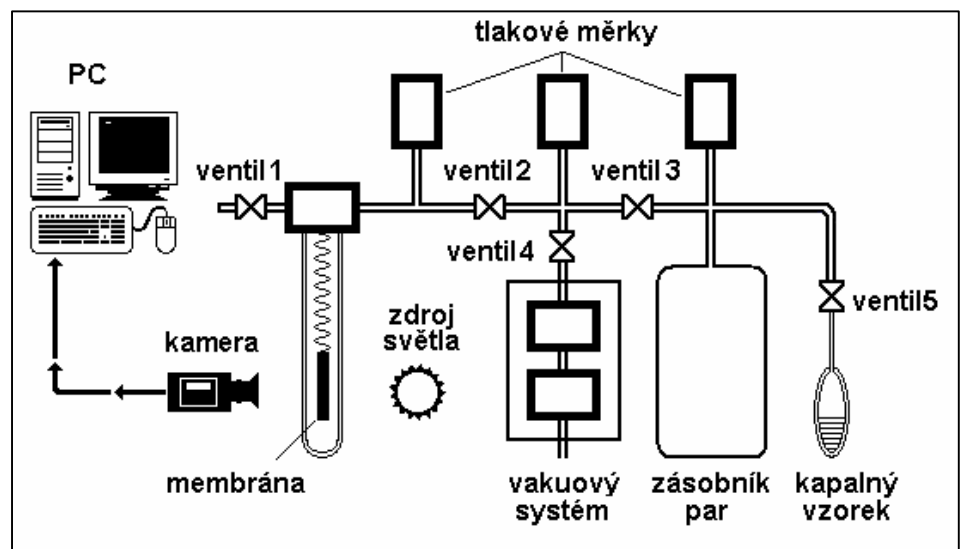
- [1] Mulder M.V.H.; Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1998.
- [2] Crank J., Park G. S.; Diffusion in Polymers, Academia Press, London, 1968.
- [3] Hoffman E.J.; Membrane Separations Technology, Elsevier Science, USA, 2003
- [4] Osada Y., Nakagawa T.; Membrane Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
- [5] Kesting R.E., Fritzsche A.K.; Polymeric Gas Separation Membranes, John Wiley & sons, New York, 1993.
- [6] Baker R.W., Wijmans J.G., Kaschemekat J.H.; The design of membrane vapor-gas separation systems, *Journal of Membrane Science*, 151, 1998, pp. 55-62
- [7] Wijmans J.G., Baker R.W.; The solution-diffusion model: a review, *Journal of Membrane Science*, 107, 1995, pp. 1-21
- [8] Crank J.: The Mathematics of Diffusion, 2nd.edition. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [9] Flory P.J.; Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [10] Vieth.W.R.; Diffusion In and Through Polymers, Hanser Publishers, New York,1991.
- [11] Barton A.F.M.; Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, 1990.
- [12] De Bo I., Van Langenhove H., De Keijser J.; Application of vapour phase calibration method for determination of sorption of gases and VOC in polydimethylsiloxane membranes, *Journal of Membrane Science*, 209, 2002, pp. 39-52
- [13] Chirkova J., Andersons B., Andersone I.; Determination of standard isotherms of the sorption of some vapors with cellulose, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 2004, pp. 284-289
- [14] Mandal S., Pangarkar V.G.; Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon, *Journal of Membrane Science*, 201, 2002, pp. 175-190
- [15] Zimm B.H., Lundberg J.L.; Sorption of Vapors by High Polymers, *Journal of Physical Chemistry*, 60, 1956, pp. 425-428
- [16] Tsilipotkina M.V., Tager A.A., Kolmakova L.K., Perevalova I.A., Sorption and diffusion of water in cellulose and cellulose nitrate, *Polymer Science U.S.S.R.*, 31, 9, 1989, pp. 2201-2206
- [17] Barrer R.M., Barrie J.A., Slater J.; Sorption And Diffusion In Ethyl Cellulose, *Journal of Polymer Science*, 27, 1958, pp. 117-197
- [18] Friess K.; Stanovení transportních parametrů par organických látek a jejich směsí v polymerních membránách, Disertační práce, VŠCHT Praha, 2002.
- [19] Friess K., Šípek M., Hynek V., Sysel P., Bohatá K., Izák P.; Comparison of permeability coefficients of organic vapors through non-porous polymer membranes by two different experimental techniques, *Journal of Membrane Science*, 240, 2004, pp. 179-185
- [20] Kripunov A.K., Kozmina O.P. Schenikova I.N., Okhrimenko G.I.; Esters of cellulose and fatty aromatic acids; *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol.18, No. 11, 1970, pp.2581-2583
- [21] Kuznetsov Yu.P., Kononova S. V., Kruchinina E. V., Romashkova K. A., Svetlichnyi V. M., Molotkov V.A.; Pervaporation Membranes for separating mixtures of methanol and methyl tert-butyl ether. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 74, No. 8, 2001, pp 1338-1342
- [22] Kuznetsov Yu.P., Kruchinina E. V., Nidga L. A., Petrova V. A., Boček A.M., Schischkina G. V., Matveeva N.A.; Dehydration of organic compounds by polyelectrolyte complex membranes. *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol.76, No. 5, 2003, pp.820 -828
- [23] Izák P., Bartovská L., Friess K., Šípek M., Uchytíl P, *Polymer*, 44 (2003) 2679-2687
- [24] Friess K., Machková J., Šípek M., Hynek V., Kuznetsov Y. P., Sorption of VOCs and water vapors in Myristate cellulose membrane. (in preparation)

**Poděkování:** Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT č.MSM6046137307.



Obr. 1. Schematický popis sorpce z kapaliny

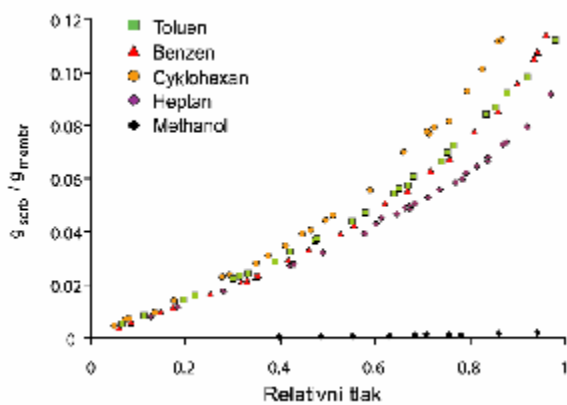
Obr. 2. Sorpční aparatura



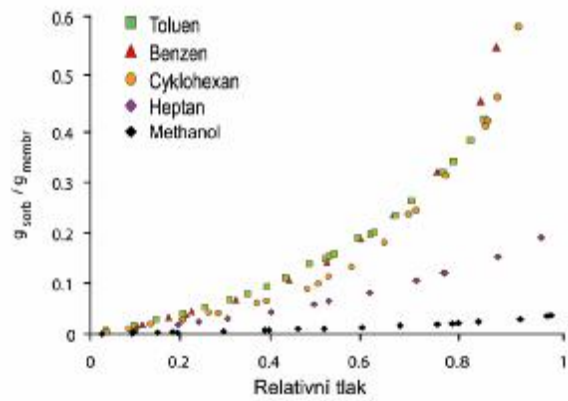
Obr.3 Myristát celulózy

Tabulka I – Hodnoty tenzí par měřených látek a Flory-Hugginsovy interakční parametry  $\chi$  při 25 °C určené ze sorpčních experimentů

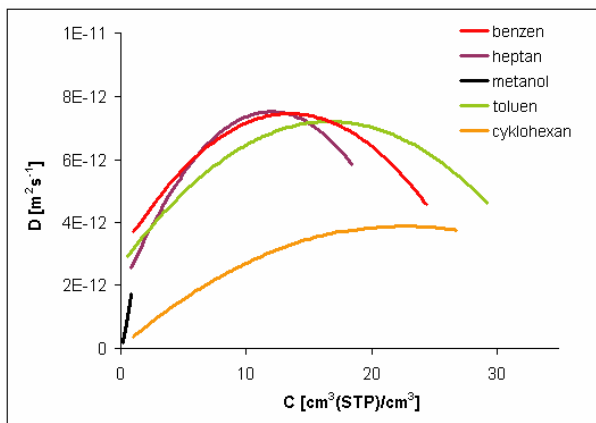
	tenze par při 25°C, [ kPa ]	LDPE	MC
		parametr $\chi$	parametr $\chi$
benzen	12.68	1.64	0.40
toluen	3.80	1.68	0.33
cyklohexan	13.01	1.44	0.54
heptan	6.10	1.64	0.83
methanol	16.96	4.15	2.40



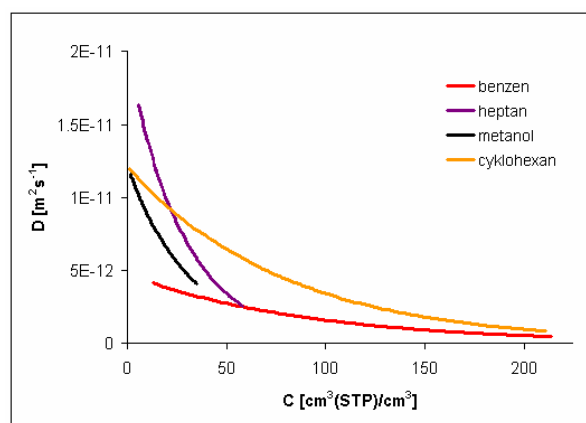
Obr.4a Sorpční izotermy par - LDPE membrána



Obr.4b Sorpční izotermy par - MC membrána



Obr.5a Závislost difuzního koeficientu par v LDPE membráně



Obr.5b Závislost difuzního koeficientu par v MC membráně

## Význam dějů na fázových rozhraních pro popis fyzikálně chemických systémů

Lída Bartovská a Štěpán Hovorka  
 Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

Velmi často se setkáváme s řadou fyzikálních či chemických procesů, které probíhají na rozhraní mezi sousedícími objemovými fázemi. Jednotlivé fáze jsou odděleny *fázovým rozhraním*. Z makroskopického hlediska fázovým rozhraním rozumíme oblast, ve které se jedna nebo více vlastností systému mění skokem. Z mikroskopického, molekulárního hlediska mají fázová rozhraní určitou tloušťku - minimálně jeden, ale většinou několik molekulárních průměrů - a tedy i určitý objem.

V případě makroskopických systémů je možné považovat příspěvky fázových rozhraní k termodynamickým veličinám za zanedbatelné. Podíl molekul ve fázovém rozhraní je v těchto případech malý ve srovnání s počtem molekul v objemové fázi. U systémů s velkou plochou fázového rozhraní však na molekuly umístěné ve fázovém rozhraní připadá významný příspěvek. Z obr. 1 je patrné jak roste plocha fázového rozhraní a tedy i podíl molekul, umístěných ve fázovém rozhraní se zmenšujícím se lineárním rozměrem částic disperzního systému.

Vliv fázového rozhraní na vlastnosti systému je tedy zvláště významný u heterogenních disperzních systémů jejichž disperzní částice jsou malé; jsou to mikrodisperzní a hlavně heterogenní koloidně disperzní systémy s rozměry částic 1 nm až 1 μm, kde povrch částic dosahuje až řádově 1000 m<sup>2</sup>/cm<sup>3</sup> a u pevných porézních látek, které mají specifické povrchy také až 1000 m<sup>2</sup>/g.

Jako příklad je možno uvést vliv zakřivení na fázovou rovnováhu v jednosložkových systémech kapalina-pára. V případě makrofází je rovnováha v těchto systémech popsána Clausiovou-Claperonovou rovnicí. Při odvozování podmínky fázové rovnováhy v systémech s významným zakřivením fázového rozhraní je třeba uvažovat i rozdíl tlaků na zakřiveném fázovém rozhraní (Laplaceův tlak). Při těchto úvahách budeme předpokládat, že se hodnota mezifázového napětí se zakřivením fázového rozhraní nemění a že rozhraní má kulovitý tvar. Dojde-li k libovolné změně objemového elementu vnitřní fáze „i“, popř. vnější fáze „e“, projeví se tato změna změnou chemických potenciálů:



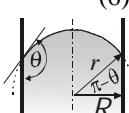
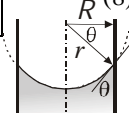
$$dG_m^i = -S_m^i dT^i + V_m^i dp^i \quad \text{a} \quad dG_m^e = -S_m^e dT^e + V_m^e dp^e \quad (1), (2)$$

kde  $G_m^i$ ,  $G_m^e$  jsou molární Gibbsovy energie (v jednosložkových systémech je chemický potenciál roven molární Gibbsově energii) vnitřní fáze „i“ a vnější fáze „e“,  $S_m^i$ ,  $S_m^e$  jejich molární entropie a  $V_m^i$ ,  $V_m^e$  molární objemy. V rovnováze platí

$$dG_m^i = dG_m^e, \quad (3)$$

a podle Laplaceovy-Youngovy rovnice je 
$$dp^i - dp^e = d\left(\frac{2g}{r}\right). \quad (4)$$

Odvození závislosti tlaku nasycené páry kapaliny na zakřivení fázového rozhraní za konstantní teploty shrnuje následující tabulka – v levém sloupci pro disperzní systém tvořený kapkami kapaliny stejné velikosti (fáze „i“) v páře (fáze „e“), v pravém sloupci systém tvořený bublinami páry stejné velikosti (fáze „i“) v kapalině (fáze „e“).

 <b>Kulovité kapky kapaliny v parní fázi</b>	<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">[T]</span>  <b>Kulovité bubliny plynu v kapalině</b>
$p^{(l)} - p^{(g)} = \frac{2g}{r} \quad dT = 0$ $V_m^{(g)} \cdot dp^{(g)} = V_m^{(l)} \cdot dp^{(l)} = V_m^{(l)} \cdot \left( dp^{(g)} + d\left(\frac{2g}{r}\right) \right)$ $(V_m^{(g)} - V_m^{(l)}) \cdot dp^{(g)} = V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)$ $V_m^{(l)} \ll V_m^{(g)} \Rightarrow V_m^{(g)} - V_m^{(l)} \approx V_m^{(g)} = RT / p^{(g)}$ $\frac{RT}{p^{(g)}} \cdot dp^{(g)} = V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)$	$p^{(g)} - p^{(l)} = \frac{2g}{r} \quad dT = 0$ $V_m^{(g)} \cdot dp^{(g)} = V_m^{(l)} \cdot dp^{(l)} = V_m^{(l)} \cdot \left( dp^{(g)} - d\left(\frac{2g}{r}\right) \right)$ $(V_m^{(g)} - V_m^{(l)}) \cdot dp^{(g)} = -V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)$ $\frac{RT}{p^{(g)}} \cdot dp^{(g)} = -V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)$
Integrace od podmínek, které charakterizují systém tvořený makrofázemi, tj. s rovinným rozhraním, $r \rightarrow \infty$ , v němž je v rovnováze tlak v parní fázi roven tlaku nasycené páry, $p^{(g)} = p_\infty^s$ do podmínek pro disperzní systém s kulovitými kapkami nebo bublinami o poloměru $r$ , v němž platí $p^{(g)} = p_r^s$ vede k podmínce rovnováhy, označované jako	
<b>Kelvinova rovnice</b>	
<b>pro kulovitou kapku</b> $RT \cdot \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \frac{2g V_m^{(l)}}{r} \quad (5)$	<b>pro kulovitou bublinu</b> $RT \cdot \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2g V_m^{(l)}}{r} \quad (7)$
<b>pro špatně smáčející kapalinu v kapiláře</b> $RT \cdot \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2g V_m^{(l)}}{R} \cdot \cos q \quad (6)$ 	<b>pro dobře smáčející kapalinu v kapiláře</b> $RT \cdot \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2g V_m^{(l)}}{R} \cdot \cos q \quad (8)$ 
$r = \frac{R}{\cos(p - q)} = -\frac{R}{\cos q}$	$r = \frac{R}{\cos q}$

Z rovnice (5) plyne, že rovnovážný tlak páry nad **kapkou** je vyšší než nad kapalinou s rovinným povrchem; tlak páry nad menšími kapkami je vyšší než nad kapkami většími a stejně tak z rovnice (6) je patrné, že tlak nasycené páry nad meniskem špatně smáčející kapaliny v úzkých kapilárách je vyšší než nad rovinným povrchem. Tabulka 1 porovnává velikost *rozdílů tlaků na zakřiveném rozhraní mezi kapalinou a parní fází* (Laplaceova tlaku) s rozdílem mezi *tlakem nasycené páry nad zakřiveným a nad rovinným rozhraním* pro systémy s různou velikostí kapek.

Tab.1 Laplaceův tlak a tenze páry nad zakřiveným rozhraním pro kapky vody různé velikosti

poloměr kapky $r$ (m)	disperzita systému	Laplaceův tlak (kPa) $p^{(l)} - p^{(g)} = 2g/r$	Tlak nasycené páry (kPa) Kelvinova rovnice (5)	
			$p_r^s / p_\infty^s$	$p_r^s - p_\infty^s$
$1 \cdot 10^{-4}$	makrodisperzní	1,4	1,0000106	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-6}$	mikrodisperzní	144	1,001064	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-8}$	kolooidně disperzní	14400	1,11233	0,263
$5 \cdot 10^{-9}$	kolooidně disperzní	28800	1,23715	0,552
$1 \cdot 10^{-9}$	analyticky disperzní	144000	2,89805	2,092

Rozdíl *tlaků nasycené páry nad zakřiveným a rovinným rozhraním* je o čtyři až pět řádů menší než *rozdíl tlaků na obou stranách rozhraní*. I tak malý rozdíl v tlacích nasycené páry je však příčinou nestability polydisperzních systémů, zvláště systémů s koloidním stupněm disperzity. Menší kapky o vyšším tlaku páry se vypařují a velké rostou. Tento pochod, tzv. *izotermický převod látky*, při němž se zmenšuje plocha fázového rozhraní a tedy i energie systému, je proces spontánní a může vést až k zániku disperzního systému, tj. k vytvoření makrofází.

Podle rovnice (7) je rovnovážný tlak páry v **bublině** nižší než nad kapalinou s rovinným povrchem, a klesá se zmenšujícím se rozměrem bubliny. Podobně plyne z rovnice (8), že i nad **tlak nasycené páry dobře smáčející kapalinou** v kapiláře je nižší než nad rovinným povrchem. V důsledku toho dochází v kapilárách ke kondenzaci páry smáčející kapaliny při nižším tlaku než při jakém kondenzuje pára na rovném povrchu. Důležitý je případ **kapilární kondenzace v porézních materiálech**, s nímž se setkáváme při studiu adsorpce plynů a par na pevných porézních látkách (např. katalyzátorech). Jeho studium umožňuje získat další informace o struktuře pevné látky a jejích interakcích s plynnou fází.

Za konstantního tlaku v kontinuální fázi dostaneme závislost kondenzační teploty na velikosti kapek v parní fázi, (levý sloupec následující tabulky (vnitřní fáze „i“ je kapalina, vnější fáze „e“ je pára), popř. závislost teploty varu kapaliny na velikosti přítomných bublin v kapalině (fáze „i“ je pára, fáze „e“ je kapalina).

<b>Konstantní tlak v plynné fázi</b>	<p style="margin: 0;"><math>[p]</math></p> <b>Konstantní tlak v kapalně fázi</b>
<p style="text-align: center;"><b>kulovité kapky v páře</b></p> <p style="text-align: center;"><math>p^{(g)} = p = \text{konst.}, dp^{(g)} = 0</math></p> <p style="text-align: center;"><math>p^{(l)} - p^{(g)} = \frac{2g}{r}, dp^{(l)} = d\left(\frac{2g}{r}\right)</math></p> <p style="text-align: center;"><math>-S_m^{(g)} \cdot dT + V_m^{(g)} \cdot dp^{(g)} = -S_m^{(l)} \cdot dT + V_m^{(l)} \cdot dp^{(l)}</math></p> <p style="text-align: center;"><math>0 = -S_m^{(l)} \cdot dT + V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)</math></p> <p style="text-align: center;"><math>-(S_m^{(g)} - S_m^{(l)}) \cdot dT = V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)</math></p> <p style="text-align: center;"><math>\frac{\Delta_{\text{výp}} H_m / T}{RT/p^{(g)}} \cdot dT = d\left(\frac{2g}{r}\right)</math></p> <p>Integrací od <math>r = r_1, T = T_{r1}</math> do <math>r = r_2, T = T_{r2}</math></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <math display="block">\ln \frac{T_r}{T_\infty} = -\frac{2g \cdot V_m^{(l)}}{\Delta_{\text{výp}} H_m r} \quad (9)</math> </div> <p style="text-align: center;"><b>kapalina v kapiláře</b></p> <p style="text-align: center;"><b>špatně smáčející</b>                      <b>dobře smáčející</b></p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p><math>p^{(l)} - p^{(g)} = \frac{2g}{r}</math></p> <p><math>\cos \theta &lt; 0</math></p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><math>p^{(g)} - p^{(l)} = \frac{2g}{r}</math></p> <p><math>\cos \theta &gt; 0</math></p> </div> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <math display="block">\ln \frac{T_r}{T_\infty} = \frac{2g \cdot V_m^{(l)}}{\Delta_{\text{výp}} H_m \cdot R} \cos \theta \quad (10)</math> </div> <p style="text-align: center;"><math>T_r &lt; T_\infty</math>                      <math>T_r &gt; T_\infty</math></p>	<p style="text-align: center;"><b>kulovité bubliny v kapalině</b></p> <p style="text-align: center;"><math>p^{(l)} = p = \text{konst.}, dp^{(l)} = 0</math></p> <p style="text-align: center;"><math>p^{(g)} - p^{(l)} = \frac{2g}{r}</math></p> <p style="text-align: center;"><math>-S_m^{(g)} \cdot dT + V_m^{(g)} \cdot dp^{(g)} = -S_m^{(l)} \cdot dT + V_m^{(l)} \cdot dp^{(l)}</math></p> <p style="text-align: center;"><math>0 = -S_m^{(l)} \cdot dT + V_m^{(l)} \cdot d\left(\frac{2g}{r}\right)</math></p> <p style="text-align: center;"><math>-(S_m^{(g)} - S_m^{(l)}) \cdot dT + \frac{V_m^{(g)}}{RT/p^{(g)}} \cdot dp^{(g)} = 0</math></p> <p>Integrace od <math>r \rightarrow \infty, p^{(g)} = p, T = T_\infty</math> (rovinné rozhraní) do tlaku <math>p^{(g)} = p + 2g/r</math> v bublině o poloměru <math>r</math> a teplotě <math>T_r</math>:</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin: 10px auto; width: 80%;"> <math display="block">\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T_r} = \frac{R}{\Delta_{\text{výp}} H_m} \ln \left( 1 + \frac{2g}{r p} \right) \quad (11)</math> </div> <p>Při odvození vztahů (9) až (11) se předpokládalo, že <math>\Delta_{\text{výp}} H_m, V_m^{(l)}</math> ani <math>g</math> nejsou závislé na teplotě, což může vést, zvláště pro disperze páry v kapalině, k velkým chybám ve vypočtených hodnotách. Jestliže např. místo konstantního výparného tepla uvažujeme při odvození rovnice (11) jeho lineární závislost na teplotě,</p> <p style="text-align: center;"><math>\Delta_{\text{výp}} H_m = a + bT</math>,</p> <p>má závislost teploty varu kapaliny, která obsahuje bubliny o poloměru <math>r</math>, tvar</p> $a \left( \frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T_r} \right) + b \ln \frac{T_r}{T_\infty} = R \ln \left( 1 + \frac{2g}{r p} \right)$ <p>Rovněž povrchové napětí se v širším rozmezí teplot významně mění.</p>

Protože výparné teplo je vždy kladné, plyne z rovnice (9), že  $T_r < T_\infty$ . Aby tedy začala kondenzovat zcela čistá pára na malé kapičky kapalné fáze, je třeba páru ochladit pod normální kondenzační teplotu  $T_\infty$  - vzniká tak podchlazená, tzv. *přesycená* pára (např. ve Wilsonově mlžné komoře pro detekci radioaktivních částic). Podle rovnice (10) je pro nesmáčeující kapalinu v kapiláře kondenzační teplota nižší, pro smáčeující kapalinu vyšší než pro kapalinu s rovinným povrchem. Podobně zjistíme z rovnice (11), že teplota varu kapaliny, která obsahuje menší bublinky páry je vždy vyšší než teplota varu kapaliny s většími bublinami a pro  $r \rightarrow \infty$ , dosáhne rovnovážné teploty varu  $T_\infty$ .

K varu kapaliny tedy dojde, jestliže kapalina již obsahuje předem vytvořené bublinky dostatečné velikosti (mohou to být např. bublinky vzduchu vytvořené v důsledku snížení rozpustnosti vzduchu při zahřívání kapaliny, které se usazují na stěnách nádoby, nebo na porézních látkách (varných kamíncích), které jsou za tímto účelem přidávány), nebo je-li teplota kapaliny tak vysoká, že se vytvoří bublinky páry schopné růstu. Jak je možno vypočítat z Thomsonovy rovnice, může být toto zvýšení teploty varu značné (hodnoty  $T_r$  uvedené v závorkách v posledních dvou sloupcích tabulky byly získány výpočtem při němž se uvažovalo, že  $\Delta_{\text{vyp}}H_m$  i  $g$  jsou funkcí teploty):

Tab2 Vliv zakřivení na kondenzační teplotu a na teplotu varu za konstantního tlaku

$r$ (m)	Kapky vody ve vodní páře při tlaku 101,325 kPa		Bubliny vodní páry ve vodě při tlaku 101,325 kPa	
	$T_r / T_\infty$	$T_r$ (K)	$T_r / T_\infty$	$T_r$ (K)
	z Thomsonovy rovnice (9)		z Thomsonovy rovnice (11)	
	1	373,15	1	373,15
$10^{-5}$	0,9999946	373,15	1,0080 (1,0088)	376,15 (376,43)
$10^{-6}$	0,999946	373,13	1,0602 (1,0574)	395,61 (394,57)
$10^{-7}$	0,99948	372,96	1,2353 (1,2037)	460,95 (449,16)
$10^{-8}$	0,99485	371,23	1,5656 (1,4610)	584,22 (545,17)

### Kelvinova a Thomsonova rovnice pro systémy pevná látka-pára a pevná látka-kapalina

Závislost sublimačního tlaku na zakřivení povrchu

$$RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm V_m^{(s)} \cdot g_{sg} \cdot \frac{2}{r} \quad (12)$$

kde  $g_{sg}$  je povrchová energie pevné látky,  $V_m^{(s)}$  molární objem pevné látky,  $p_\infty^s$  tlak nasycené páry nad pevnou fází s rovinným povrchem a  $p_r^s$  sublimační tlak nad pevnou fází se zakřiveným povrchem,  $r$  je ekvivalentní poloměr. Znaménko *plus* platí pro pevnou látku s konvexním povrchem, znaménko *minus* pro pevnou látku s konkávním povrchem. Tlak páry nad malými krystaly je tedy větší než nad krystaly velkými a v polydisperzním systému rostou větší krystaly na úkor menších. Stejný vztah platí také pro pevnou látku nacházející se v dutinách pórovitých materiálů.

Rovnováha mezi pevnou fází se zakřiveným povrchem a taveninou

Podobně jako pro závislost kondenzační teploty na velikosti kapek lze i pro závislost teploty tání malých krystalků na jejich velikosti odvodit vztah analogický Thomsonově rovnici (9):

$$\ln \frac{T_r}{T_\infty} = - \frac{2 g_{sl} \cdot V_m^{(s)}}{\Delta_{\text{tá}} H_m \cdot r} \quad (13)$$

kde  $g_{sl}$  je mezifázová energie pevná látka/kapalina,  $V_m^{(s)}$  molární objem pevné látky a  $\Delta_{\text{tá}} H_m$  molární teplo tání. Podle této rovnice je teplota tání malých krystalků nižší než teplota tání kompaktní pevné fáze. Pro teplotu tání materiálu v kapilárách platí rovnice obdobná vztahu (10):

$$\ln \frac{T_r}{T_\infty} = \frac{2 g_{sl} \cdot V_m^{(s)}}{\Delta_{\text{tá}} H_m \cdot R} \cdot \cos \theta \quad (14)$$

z něhož plyne, že při špatném smáčení ( $\cos \theta < 0$ ) materiál v kapiláře taje při nižší teplotě ( $T_r < T_\infty$ ), zatímco při dobrém smáčení ( $\cos \theta > 0$ ) materiál v kapiláře taje při vyšší teplotě ( $T_r > T_\infty$ ). Tento jev je důležitý např. v keramice, kde při zahřívání jemně práškovitých materiálů na vysoké teploty dochází k tzv. jiným příkladem je získávání vyšších uhlovodíkových frakcí z písků a břidlic při těžbě ropy.

Tato práce vznikla v souvislosti se studiem vlastností fázových rozhraní v rámci výzkumného záměru číslo MŠMT 604 613 7307

# Statistical thermodynamics of fluids : State of the art, problems, and prospects

Ivo Nezbeda

*E. Hala Lab. of Thermodynamics, Acad. Sci., Prague, Czech Rep.,  
Institute of Science, J. E. Purkinje University, Usti n. L., Czech Rep.  
Institute of Theoretical Physics, Charles University, Prague, Czech Rep.*

## COLLABORATORS:

M. Lisal, J. Slovak, L. Vlcek; Acad. Sci., Prague, J. Kolafa; Inst. Chem. Technology, Prague, M. Predota; South Bohemia University, Budweiss, A. A. Chialvo; Oak Ridge Natl. Lab., Oak Ridge, P. T. Cummings; Vanderbilt Univ., Nashville, M. Kettler; Univ. of Leipzig, Leipzig, W. R. Smith, Ontario Inst. of Technol., Oshawa

**THE ULTIMATE GOAL** of the statistical mechanics of matter is to develop methods for *explaining* and **accurately predicting** the experimentally measurable quantities of a given substance in terms of the properties of its elementary constituent particles.

**For fluids it means**, in general, to develop workable (and reliable) expressions for their thermodynamic properties

### STARTING POINT:

Fluids (i.e. gases and liquids) are viewed as a collection of  $N$  mutually interacting molecules confined to a volume  $V$  at a temperature  $T$  and are defined by a total intermolecular potential energy (Hamiltonian)

$$U=U(q_1, q_2, \dots, q_N) = U(1,2,\dots,N)$$

where  $q_i$  stands for generalized coordinates of molecule  $i$ .

All properties of fluids, i.e. both structural and thermodynamic, are then derived from  $U$ .

### MACROWORLD

1. Matter is perceived as continuum
2. Characterization by means of a set of material constants (viscosity,...) and numerical parameters



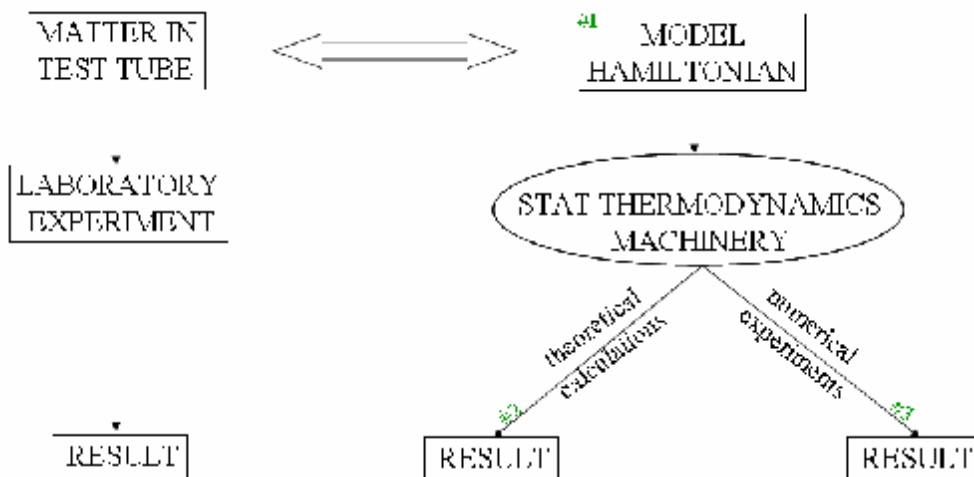
RELATIONSHIPS BETWEEN  
MACROSCOPIC OBSERVABLES

### MICROWORLD

1. Matter is made up of atoms/molecules
2. For a large collection of particles ( $\sim 10^{23}$ ) information on the individual particles is irrelevant



ONLY AVERAGE VALUES (statistical information) ARE OF INTEREST



### ALTERNATIVE VIEW ON THE STAT MECH MACHINERY

#### (A) Brute force route:

- Use computer simulations to get an answer to (nearly) every problem. Nonetheless,
- unless we are able to transform simulation results (numbers) into a NON-EMPIRICAL analytic formula, hardly may we claim that we understand molecular mechanisms and may make qualified predictions;
  - there are also instances, both academic and practical, for which close analytic formulae are indispensable.

#### (B) Theoretical route:

Start from the best realistic potential models available, and use the statistical thermodynamics machinery (integral equations, perturbation expansion).



**BOX #1: MODEL HAMILTONIAN**

In general: 
$$U(1, 2, \dots, N) = \sum_{i < j} u(i, j) + \sum u(i, j, k) + \dots$$

**APPROXIMATION #1:**

Not only for convenience and simplicity, but as an utmost necessity if a tractable theory is to be ultimately applied, the **assumption of pairwise additivity** is made:

$$U(1, 2, \dots, N) = \sum_{i < j} u(i, j)$$

This is a rather crude approximation and **fails** in the case of dense fluids **if for  $u(i, j)$  the true pair potentials** (i.e. as determined from the properties of dilute gas) are used. However, if effective pair potentials  $u_{\text{eff}}$  are used, then the above equation represents an **ACCEPTABLE** and **REASONABLY** accurate **APPROXIMATION** to the total configurational energy.

**TRADITIONAL, OUT-OF-DATE (CHEMISTRY TEXTBOOKS) CONCEPT:**

Accounting for the overall electroneutrality of molecules, physical considerations identify four main types of interactions acting between the molecules of pure fluids:

1. Short-range repulsions that reflect, roughly, the shape and size of molecules (excluded volume effects);
2. Relatively weak and fast decaying (as  $1/R^6$ ) and faster, where  $R$  is an intermolecular separation) attractive interactions (called dispersion or van der Waals interactions);
3. Long-range electrostatic interactions (e.g. dipole-dipole) having their origin in the permanent multipoles of molecules;
4. Strong short-range and strongly orientation-dependent attractions identified as hydrogen bonding interactions (H-bonding).

It has thus been common to write an approximate intermolecular interaction model accordingly:

$$u(1, 2) = \underbrace{u_{\text{rep}}(1, 2) + u_{\text{att}}(1, 2)}_{u_{\text{non-el}}(1, 2)} + u_{\text{dip-dip}}(1, 2) + u_{\text{H-bond}}(1, 2)$$

(typically Lennard-Jones)

Advantage: Role of the individual physically meaningful interactions may be assessed

Disadvantage: Too crude and not corresponding to reality

**MODERN CONCEPT:**

Molecules are viewed as bodies made up of individual atoms or groups of atoms and, regardless of the observed macroscopic properties and their possible peculiarities, the potential functions are written in a uniform way as a sum of interactions between these atoms or groups:

$$u(1, 2) = \sum_{i, k} u_{\text{site}(i)\text{-site}(k)}(|\mathbf{r}_1^{(i)} - \mathbf{r}_2^{(k)}|)$$

where  $\mathbf{r}_a^{(i)}$  stands for the location of site  $i$  on molecule  $a$ .

$u_{\text{site-site}}$  is either (i) neutral, typically Lennard-Jones interaction, or (ii) Coulombic interaction

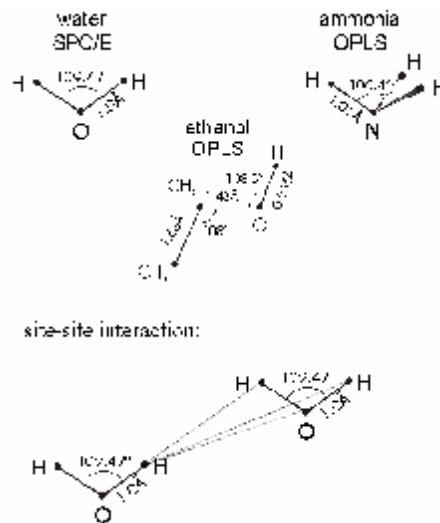
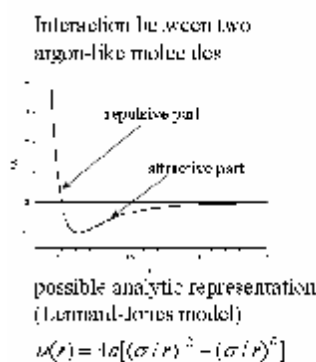
A typical pair potential assumes thus the form

$$u(1, 2) = \sum_{i, k} \left\{ 4e \left[ \left( \frac{S_{ik}}{r_{ik}} \right)^{12} - \left( \frac{S_{ik}}{r_{ik}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_k}{r_{ik}} \right\}$$

$$r_{ik} = |\mathbf{r}_1^{(i)} - \mathbf{r}_2^{(k)}|$$

where  $q_i$  is the partial charge of site  $i$ .

$$g(|\mathbf{r}_1^{(i)} - \mathbf{r}_2^{(j)}|) \equiv g(r_{ij}) = \int_{\eta_j = \text{const}} g(1, 2) d(1) d(2)$$



**BOX #2: THEORETICAL CALCULATIONS**

**A BIT OF THEORY**

$$F(N, T, V) = -k_B T \ln Z_N(T, V)$$

$$Z_N(T, V) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \dots \int \exp[-U_N(1, 2, \dots, N)/k_B T] d(1)d(2)\dots d(N) = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} Q_N(T, V)$$

**PROBLEM:** How to evaluate the multifold integral determining  $Q_N$ ?

An example: configuration energy

$$E_{conf} = k_B T^2 \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \xrightarrow{\text{assuming pairwise additivity}} \frac{N(N-1)}{2Q_N} \int \dots \int u(1, 2) \exp[-bU_N] d(1)d(2)\dots d(N)$$

$$= \frac{N(N-1)}{2Q_N} \iint u(1, 2) \{ \int \dots \int \exp[-bU_N(1, 2, \dots, N)] d(3)d(4)\dots d(N) \} d(1)d(2) = \frac{1}{2} r^2 \iint u(1, 2) g(1, 2) d(1)d(2)$$

where  $g(1,2)$  is the pair correlation function

**IN GENERAL: For systems with pairwise additivity ALL THERMODYNAMIC FUNCTIONS CAN BE OBTAINED FROM  $g(1,2)$**

$g(1,2)$  ... provides the complete information on a randomly chosen pair of molecules. However, as a function of at least five variables, to determine  $g(1,2)$  is a formidable task. PARTIAL CORRELATION FUNCTIONS are therefore used.

E.G.:

site-site c.f.  $g(|\mathbf{r}_1^{(i)} - \mathbf{r}_2^{(j)}|) \equiv g(r_{ij}) = \int_{r_{ij}=\text{const}} g(1, 2) d(1)d(2)$

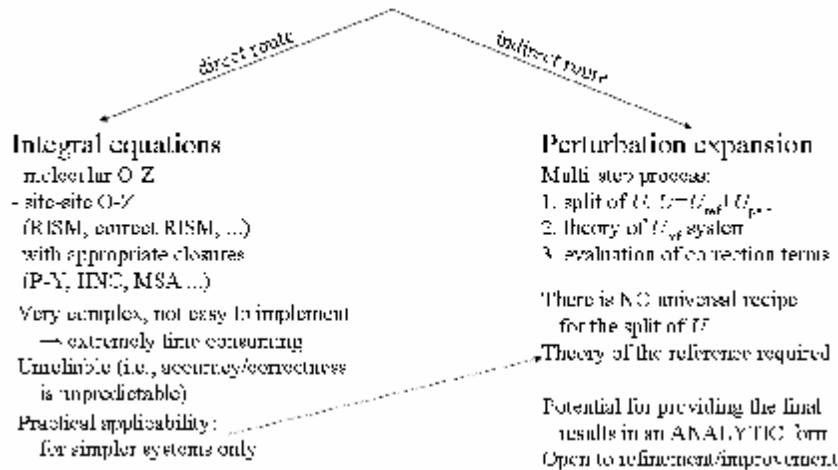
dipole-dipole c.f. radial slices through  $g(1,2)$  etc.

**RELATION OF  $g(1,2)$  TO REALITY**

In general, scattering experiments provide the so called STRUCTURE FACTOR,  $S(k)$ , which is the Fourier transform of  $g(1,2)$ .

1. For simple fluids, i.e.,  $u(1,2)=u(r_{12})$ ,  $g(r_{12})$  is uniquely obtainable from  $S(k)$ .
2. For molecular fluids, the site-site c.f. can also, after some effort and using certain assumptions, be obtained from  $S(k)$ .

**COMPUTER-AIDED THEORY**



**THEORETICAL CALCULATIONS: direct route**

All integral equations originate from the Ornstein-Zernike (O-Z) equation that relates two UNKNOWN functions,  $c(1,2)$  ... direct correlation function, and  $g(1,2)$  ... pair correlation function:

$$[g(1, 2) - 1] = c(1, 2) + r \int c(1, 3)[g(2, 3) - 1]d(3)$$

To solve this equation, an additional relation (the so called CLOSURE) between  $c$  and  $g$  must be supplied. Most common approximations:

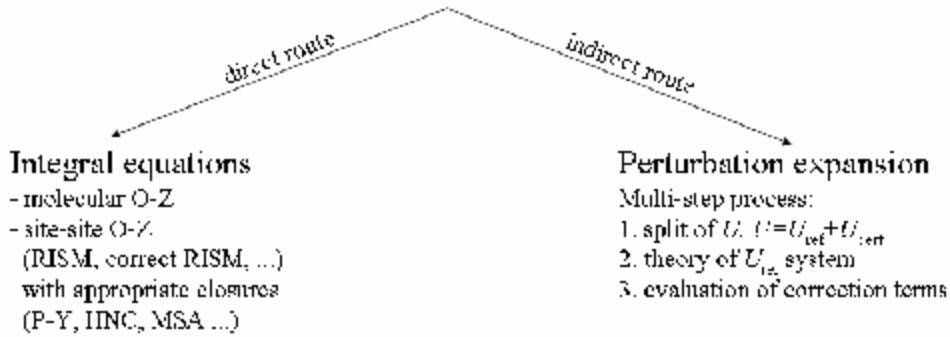
- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| $c(1, 2) = g(1, 2) - 1 - \ln g(1, 2) - bu(1, 2)$ | HNC (hyper-netted-chain)           |
| $c(1, 2) = g(1, 2)\{1 - \exp[+bu(1, 2)]\}$       | P-Y (Percus-Yevick)                |
| $c(1, 2) = -bu(1, 2)$ ; outside the hard core    | MSA (mean spherical approximation) |

**AVAILABLE RESULTS:**

Analytic solution of the PY equation for the system of hard spheres

In the case of molecular fluids we talk about MOLECULAR O-Z or site-site O-Z. Descending theories are, e.g., RISM, proper RISM, etc.

# COMPUTER-AIDED THEORY



## THEORETICAL CALCULATIONS: indirect route

### PERTURBATION EXPANSION – general considerations

Given an intermolecular pair potential  $u$ , the perturbation expansion method proceeds as follows:

#### STEP #1:

$u$  is first decomposed into a reference part,  $u_{\text{ref}}$ , and a perturbation part,  $u_{\text{pert}}$ :

$$u = u_{\text{ref}} + u_{\text{pert}}$$

The decomposition is not unique and is dictated by both physical and mathematical considerations.

**This is the crucial step of the method** that determines convergence (physical considerations) and feasibility (mathematical considerations) of the expansion.

#### STEP #2:

The properties of the reference system must be estimated accurately and **relatively simply** so that the evaluation of the perturbation terms is feasible.

#### STEP #3:

Finally, property  $X$  of the original system is then estimated as

$$X = X_{\text{ref}} + DX$$

where  $DX$  denotes the contribution that has its origin in the perturbation potential  $u_{\text{pert}}$ .

#### STEP 1: Separation of the total $u$ into a reference part and a perturbation part,

$$u = u_{\text{ref}} + u_{\text{pert}}$$

THIS PROBLEM SEEMS TO HAVE BEEN SOLVED DURING THE LAST DECADE AND THE RESULTS MAY BE SUMMARIZED AS FOLLOWS:

**Regardless of temperature and density, the effect of the long-range forces on the spatial arrangement of the molecules of PURE fluids is very small.**

Specifically:

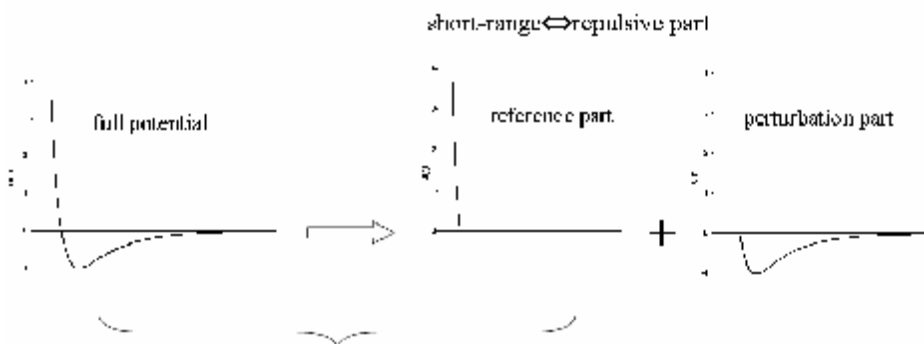
- (1) The structure of both polar and associating realistic fluids and their short-range counterparts, described by the set of the site-site correlation functions, is very similar (nearly identical).
- (2) The thermodynamic properties of realistic fluids are very well estimated by those of suitable short-range models;
- (3) The long-range forces affect only details of the orientational correlations.

β

THE REFERENCE MODEL IS A SHORT-RANGE FLUID:

$$u_{\text{ref}} = u_{\text{short-range model}}$$

### EXAMPLE (simple fluid): DECOMPOSITION INTO REFERENCE AND PERTURBATION PARTS



STRUCTURE OF THESE TWO FLUIDS  
IS (NEARLY) IDENTICAL

**STEP 2: Estimate the properties of the short-range reference accurately (and relatively simply) in a CLOSED form**

**HOW TO ACCOMPLISH THIS STEP (in general)?**

Answer: by further simplifying the reference (mapping the properties of the reference onto the properties of a PRIMITIVE MODEL)

EXAMPLE: simple fluid



**SUMMARY:**

- substep 1: construct (develop) a primitive model
- substep 2: develop an ACCURATE theory for the primitive model

**ACCOMPLISHMENT OF THIS STEP INVOLVES ALL STAT MECH GEARS**

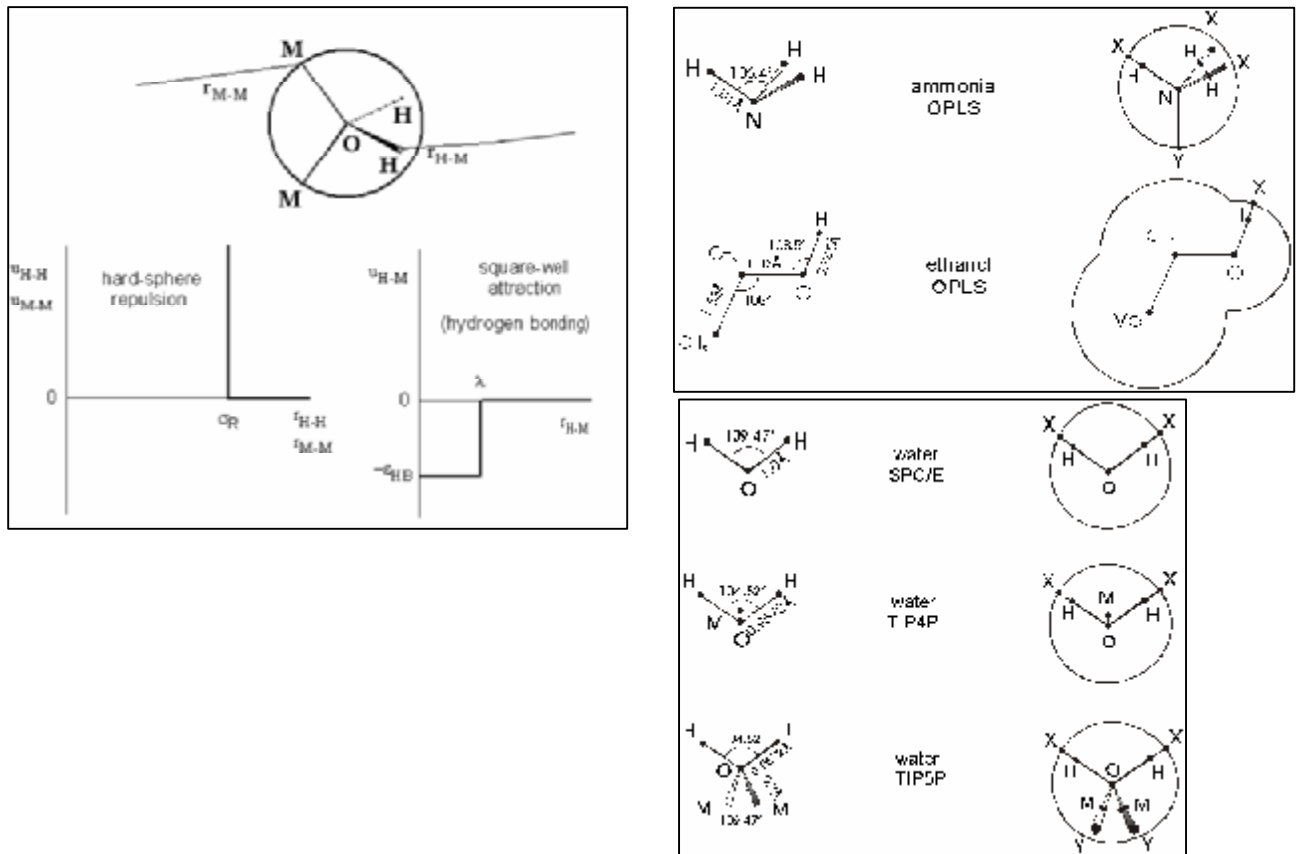
- physical considerations and intuition
- application of integral equations and thermodynamic perturbation theory
- molecular simulations

Ultimately, this may provide a pass to an analytical result for the realistic fluid considered

**Re SUBSTEP (1): Early (intuitive/empirical) attempts**

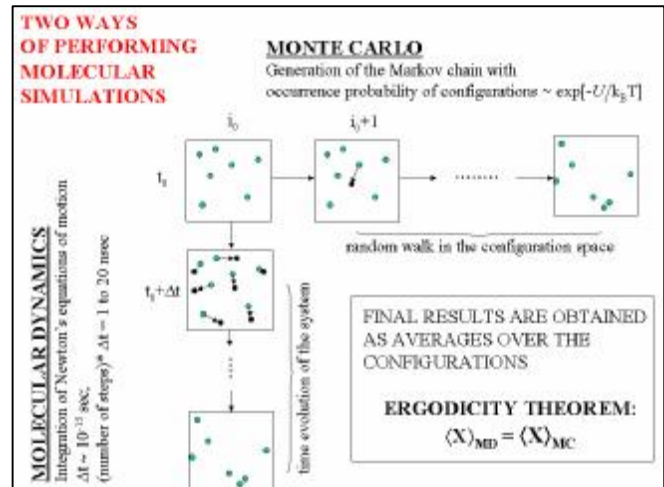
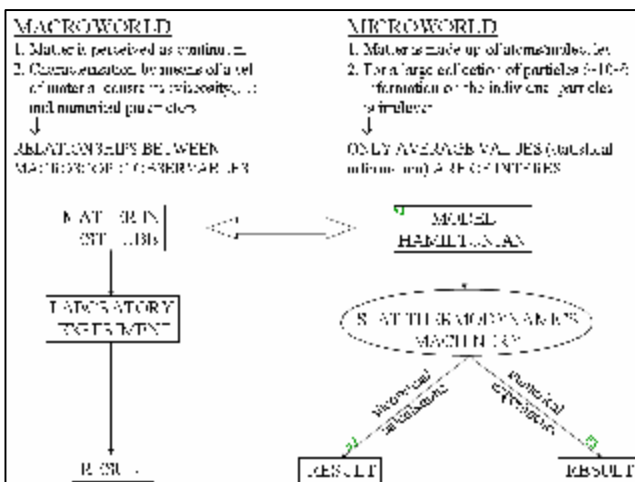
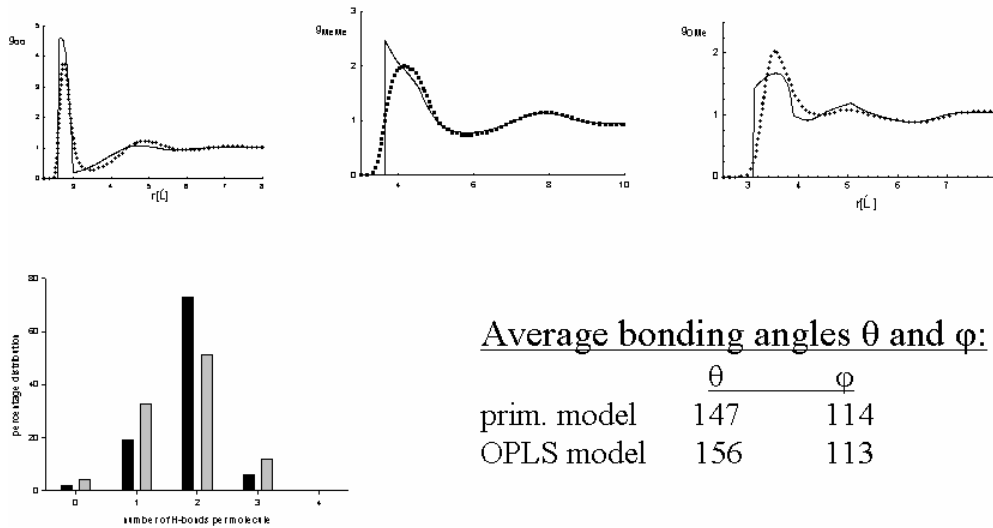
(for normal fluids), hard spheres, hard convex bodies, fused-hard-sphere bodies  
 (for associating fluids), Ben-Naim, 1971; M-B model of water (2D), Dahl, Andersen, 1983; double SW model of water, Bol, 1982; 4-site model of water, Smith, Nezbeda, 1984; 2-site model of associated fluids, Nezbeda, et al., 1987, 1991, 1997; models of water, methanol, ammonia, Kolafa, Nezbeda, 1995; hard tetrahedron model of water, Nezbeda, Slovak, 1997; extended primitive models of water  
 (for polar fluids)

A number of various models with embedded point multipoles



## SELECTED RESULTS (OPLS methanol):

filled circles: OPLS methanol  
solid line: primitive model



### BOX #3: MOLECULAR SIMULATIONS:

#### SIMULATION ENSEMBLES: Equilibrium properties

##### HOMOGENEOUS SYSTEMS:

(NVT): THERMO\_FUNC( $\rho, T$ ); correlation functions

(NPT): THERMO\_FUNC( $\rho, T$ )

isoenthalpic; e.g., Joule-Thompson coeff., refrigeration cycle

##### PHASE EQUILIBRIA: [without explicit interface]

Gibbs ensemble: direct determination of VLE without a priori knowledge

Reaction ensemble: VLE in systems with any number of simultaneous reactions

Gibbs-Duhem integration: follows the equilibrium curve from one known point [with explicit LL or VL interface]

large sample required, surface tension, density profiles across the interface

##### INHOMOGENEOUS SYSTEMS:

Solid-liquid/gas interface; fluids in porous media, membranes, adsorption, ...

#### SIMULATION ENSEMBLES: Non-equilibrium properties

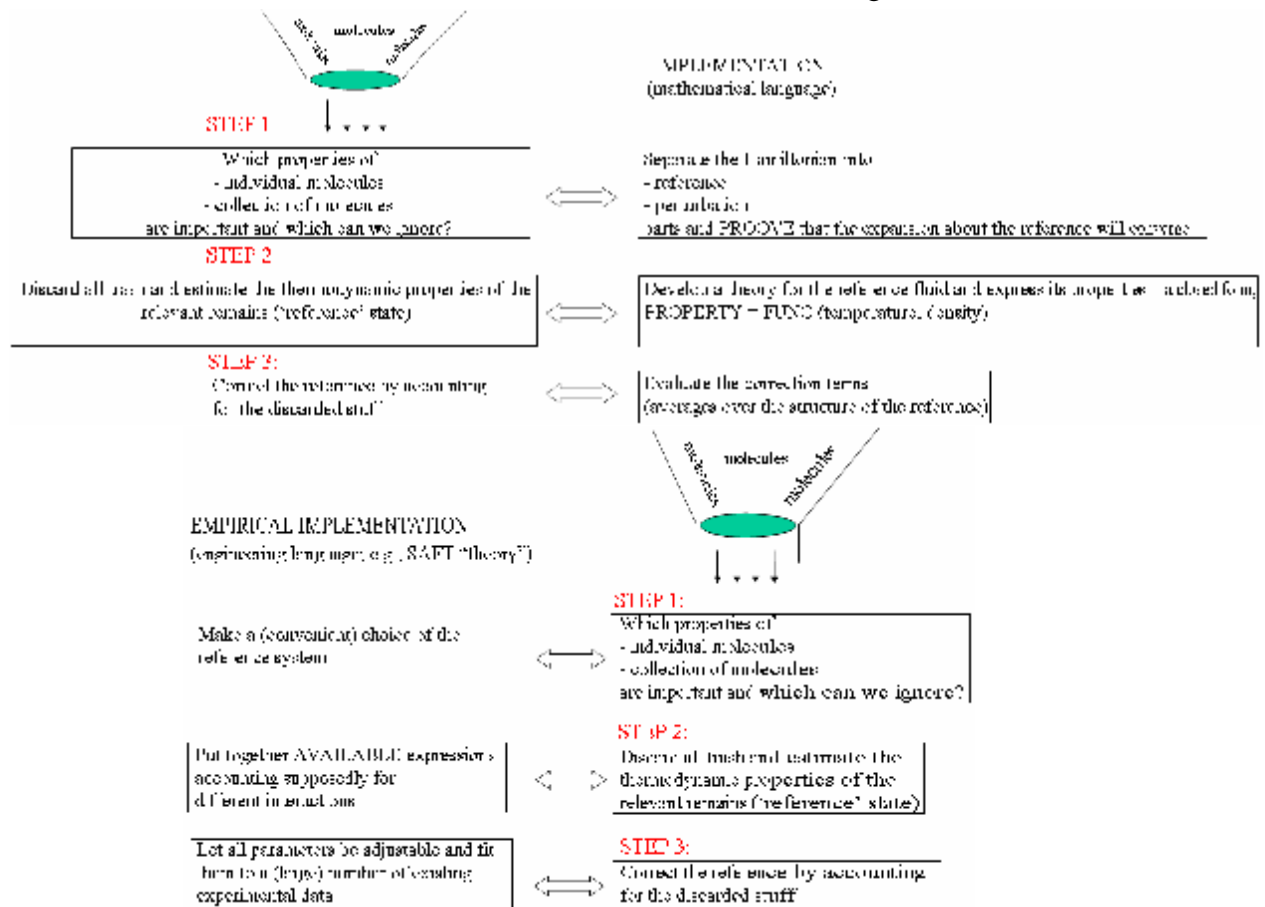
Kinetic MC; e.g., crystal growth

Non-equilibrium MD; kinetic coefficients and their profiles

#### POTENTIAL OF STATISTICAL MECHANICS

to contribute to better understanding of nature and to advances in (efficiency of) technological processes

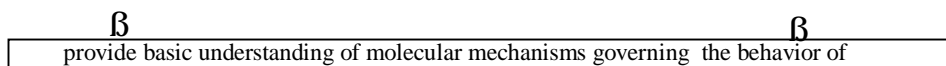
# TECHNOLOGY OF DEVELOPING MOLECULAR-BASED EQUATIONS OF STATE



## USE OF PRIMITIVE MODELS - STUDIES OF COMPLEX PROBLEMS

theoretical studies [models are (usually) tractable by theory]

molecular simulation studies



EXAMPLES:

solubility in water; hydration, effect of cosolvents, water in confined geometries, interfacial water in chemistry/biology

ARE THERE ANY PAYOFFS?

Functional form of various thermodynamic properties

β

Potential for developing better empirical (macroscopic) models by engineers for practical applications

Advantage of using primitive models:

**DRAMATIC drop in demand on computer time.**

EXAMPLE: structure of water around DNA

**2 years** (complex realistic model;

**only one set of conditions!!)**

vs. **weeks** (simple theoretically-based model)

### PROBLEMS AND PROSPECTS:

STATEMENT/CLAIM/VISION: (Am Chem Soc)

By the year of 2020, 25% of all thermophysical properties of fluids will have been determined solely by molecular simulations without any reference to laboratory experiments.

### PROBLEMS AND PROSPECTS: #1 MODEL HAMILTONIAN

**A. MIXTURES** Common effective pair potential models have been obtained by fitting the properties of the pure components.

**QUESTION:** To what extent are these potentials able to account also for properties of mixtures?

**PROBLEM:** Cross interaction

Combining rules are used:  $(\text{energy})_{12} = k * (\text{energy})_1 * (\text{energy})_2$

$k \approx 1$ ; **NONETHELESS**, results are extremely sensitive to  $k$

LACK OF ANY THEORETICALLY-BASED COMBINING RULES !!!

β

ABSOLUTELY NO CLUE ON HOW TO SET  $k$  TO GET GOOD RESULTS

β

QUANTUM CHEMISTS, WHAT ARE U DOING?

**B. PAIRWISE ADDITIVITY**

ANY EFFECTIVE PAIR POTENTIAL IS ERRONEOUS, BY DEFINITION, AND ALL ATTEMPTS TO BRING IT TO "PERFECTNESS" ARE THEREFORE USELESS AND DOOMED TO FAILURE.

R. Saykally, 1996 (and many others): "The concept of pairwise additivity is not sustainable anymore. However, difficulties in obtaining correct Hamiltonian are well known and well documented".

Possible solutions: Include polarizability (partial remedy) very popular nowadays; results do not seem consistent: in some cases it may provide improvement but not always; results unpredictable. Include three-body interactions

β

TWO IMMEDIATE PROBLEMS:

- (i) enormous increase in complexity (3-body correlation functions,...)
- (ii) three-body potentials are not known

**PROBLEMS AND PROSPECTS: #2 THEORETICAL CALCULATIONS**

IMMEDIATE PROBLEM:

Theory of the short-range reference - Likely via a primitive model P develop appropriate models  
 - Theory of the primitive model

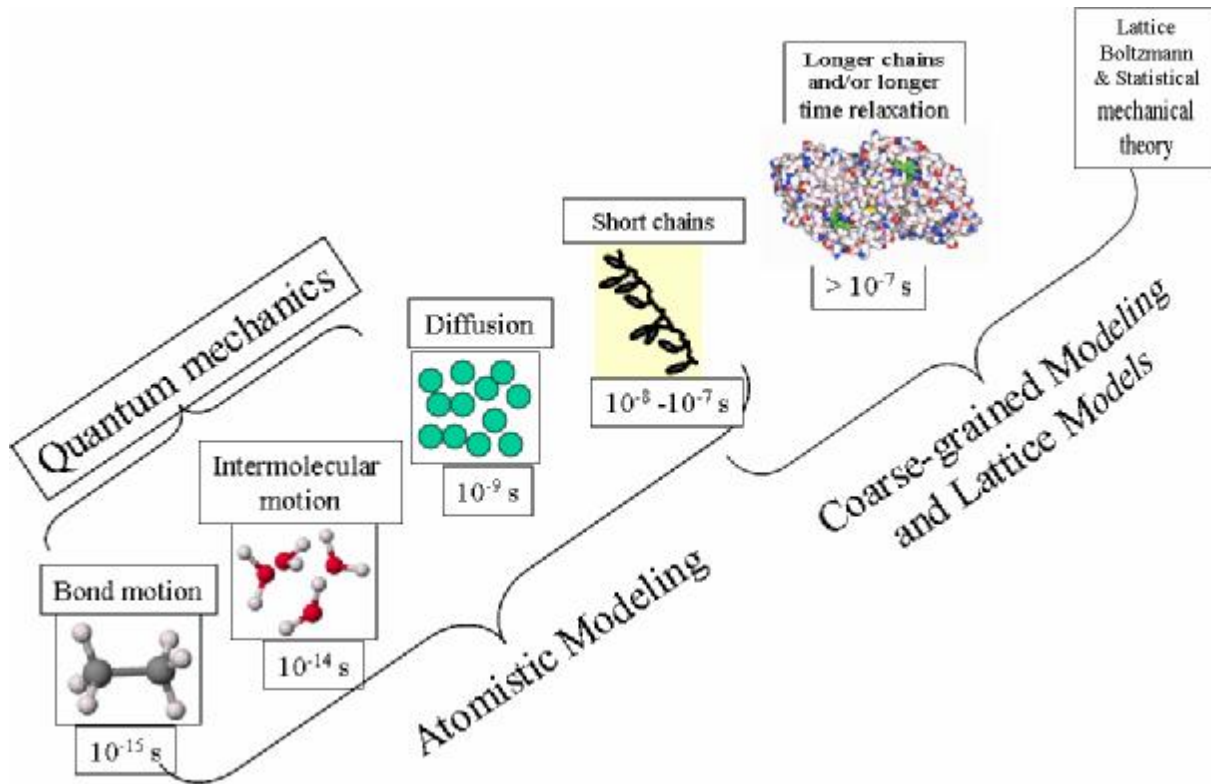
SYSTEMS WITH FREE CHARGES:

Practically zero progress in the last two decades; heavily relying on simulations

FUNDAMENTAL THEORETICAL PROBLEM:

Mathematics of three-particle functions (associated with Hamiltonians to be developed)

**PROBLEMS AND PROSPECTS: #3: MODELING DIFFERENT LENGTH AND TIME-SCALES**



Podporovano programem "Informacni spolecnost" (Projekt No. 1ET400720409).



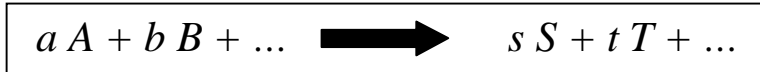
# Effects of Confinement on Reaction Equilibrium: Molecular-Level Simulation Study

Martin Lísal

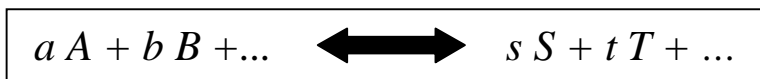
*E. Hála Laboratory of Thermodynamics, Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic*

## Systems w/ Chemical Reactions

Reaction Kinetics

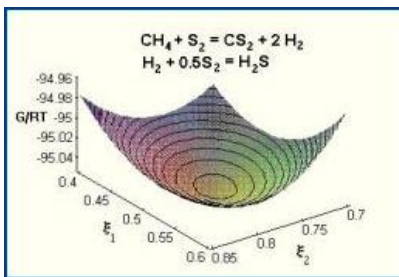


Reaction Equilibrium



## Reaction Equilibrium Conditions

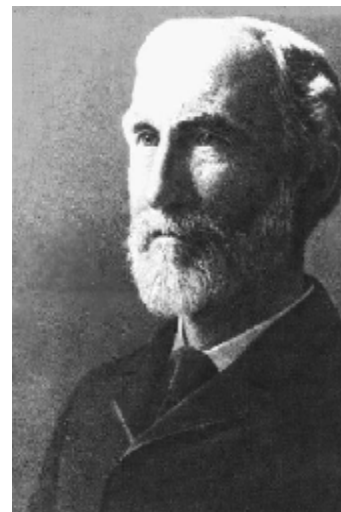
Non-Stoichiometric Formulation



Stoichiometric Formulation

$$\sum_{l=1}^{c_j} n_{jl} m_l = 0, \quad j = 1, 2, \dots, R$$

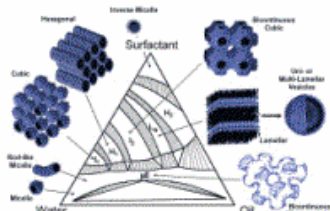
J. Willard Gibbs  
(1839-1903)



# NANOREACTORS

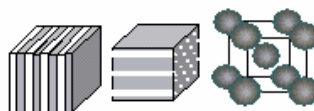
## Surfactant self-assembly

Emulsions,  
mini- and  
microemulsions

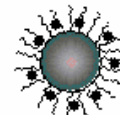


## Macromolecules

Copolymer or  
dendrimer  
structures

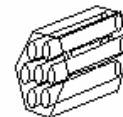


Colloidal particles



## Solid Surfaces

Porous  
materials





## ▼ Confined Systems

q **General Consideration:** Molecules confined w/ narrow pores, w/ pore widths of a few molecular diameters, can exhibit a wide range of physical behavior. The introduction of wall forces, and the competition between fluid-wall and fluid-fluid forces, can lead to interesting surface-driven phase changes. These include new kinds of phase transitions not found in the bulk phase, e.g. layering, wetting and commensurate-incommensurate transitions, as well as shifts in transitions (e.g. freezing, gas-liquid, liquid-liquid) that are familiar from bulk behavior.

L. D. Gelb et al., Phase Separation in Confined Systems. *Rep. Prog. Phys.* **62**: 1573-1659 (1999).

q **Confined Reacting Systems:** Confinement also influences chemical reaction equilibrium. For example, generally the pore phase has a higher density than the corresponding bulk phase; this results in an increase in yield for reactions in which there is a decrease in the total number of moles (Le Chatellier's principle). Further, some components of the reaction mixture are selectively adsorbed on the solid surfaces, subsequently affecting the reaction equilibrium. Finally, molecular orientations can be strongly influenced by proximity to a solid surface which also can shift the reaction equilibrium from the bulk phase equilibrium.

M. Lisal et al., Dual Control Cell Reaction Ensemble Molecular Dynamics: A Method for Simulations of Reactions and Adsorption in Porous Materials. *J. Chem. Phys.* **121**: 4901-4912 (2004).

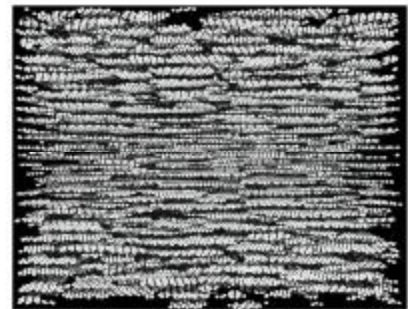
## ▼ Nanoporous Materials

q **Crystalline or Regular Structures:** MCM-41, carbon nanotubes

q **Amorphous:** porous glasses, silica aerogel, activated carbons

Activated carbons are usually prepared by heating organic material (wood, coal, coconut shell) to a high temperature in the presence of an oxidizing agent (often steam). Such carbons can be approximated as a collection of slit-shaped pores of varying widths, w/ the pore surfaces approximated as graphite basal planes. The pores exhibit the unusually strong intermolecular forces between the walls and the adsorbate molecules.

Atomistic Model of Activated Carbon from Reverse MC



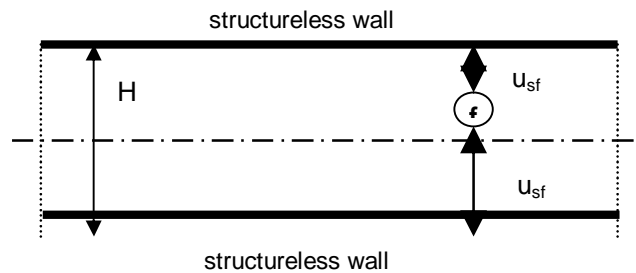
## ▼ Aim

q  $2 \text{ NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$  i.e. reactions in which there is a decrease in the total number of moles

q Effects of nanopore width (0.8 nm - 2 nm) on the reaction equilibrium

q Effects of (bulk) pressure on the reaction equilibrium

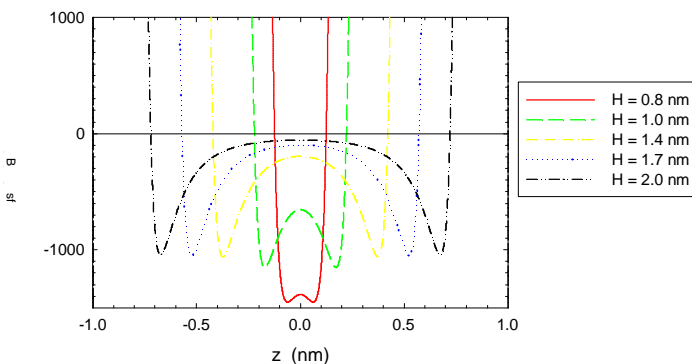
## ▼ Steele Model of a Carbon Slit Nanopore



## Solid-Fluid Interactions (10-4-3 Potential)

$$u_{sf}(z) = 2pr_s e_{sf} s_{sf}^2 \Delta \left[ \frac{2}{5} \left( \frac{s_{sf}}{z} \right)^{10} - \left( \frac{s_{sf}}{z} \right)^4 - \frac{s_{sf}^4}{3\Delta(z + 0.61\Delta)^3} \right]$$

$z$  is the distance from the graphite surface,  $\rho_{o_s} = 0.114 \text{ \AA}^{-3}$  is the atomic density of the solid,  $\Delta = 3.35 \text{ \AA}$  is the separation between the graphite layers,  $\sigma_{sf}$  and  $\epsilon_{sf}$  are length and energy parameters; the 10- and 4-terms represent the repulsion and attractions from the wall and the 3-term results from the summation over the remaining layers.



**NO/(NO)<sub>2</sub> Molecular Model**

NO  $\rightleftharpoons$  LJ

(NO)<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  LJ LJ

$S_{NO} = 0.31715 \text{ nm}$   
 $\frac{e_{NO}}{k_B} = 125 \text{ K}$   
 $I_{NO-NO} = 0.2237 \text{ nm}$

$u_{ij}^{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$

**Reaction Ensemble Monte Carlo (RxMC)**

$P_{bulk}, T$

$2 \text{ NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$

$P_{bulk} = \text{const.}, T = \text{const.}$

$n_{(\text{NO})_2}^{bulk} - 2n_{\text{NO}}^{bulk} = 0$

$n_{(\text{NO})_2}^{nanopore} - 2n_{\text{NO}}^{nanopore} = 0$

$n_{\text{NO}}^{bulk} = n_{\text{NO}}^{nanopore}$

Equilibrium

$T$

nanopore

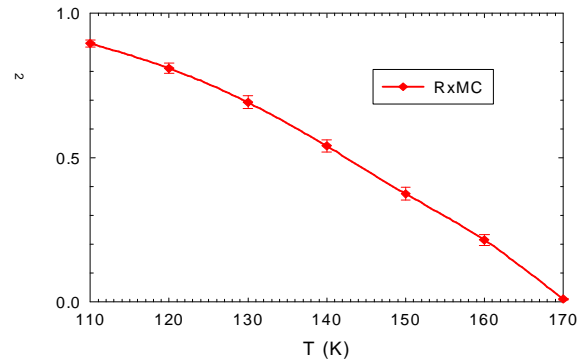
$2 \text{ NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$

**2 NO  $\rightleftharpoons$  (NO)<sub>2</sub> in Bulk**

**1. Vapor Phase (110 K – 170 K, moderate pressures)**

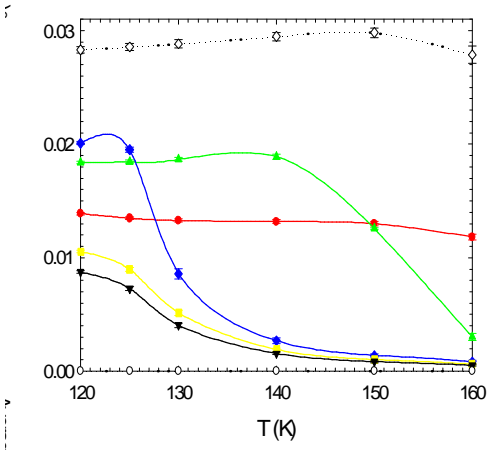
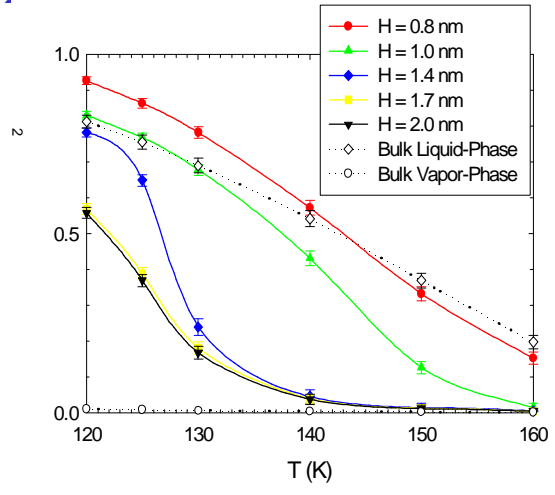
~99% NO / ~1% (NO)<sub>2</sub>

**2. Liquid Phase (110 K – 170 K, slightly above saturation)**



**2 NO  $\rightleftharpoons$  (NO)<sub>2</sub> in Slit-Shaped Nanopores (Effects of Width Variation)**

$P_{bulk} = 0.16 \text{ bar}$



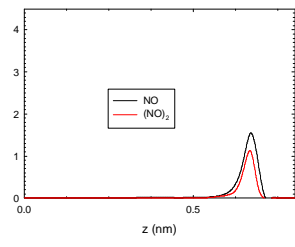
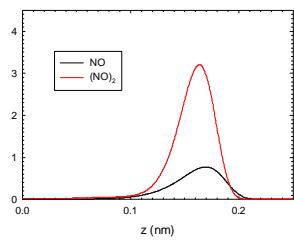
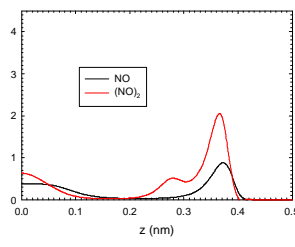
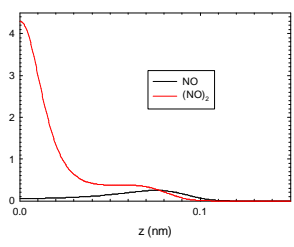
$T = 125 \text{ K}, P_{bulk} = 0.16 \text{ bar}$

$H = 0.8 \text{ nm}$

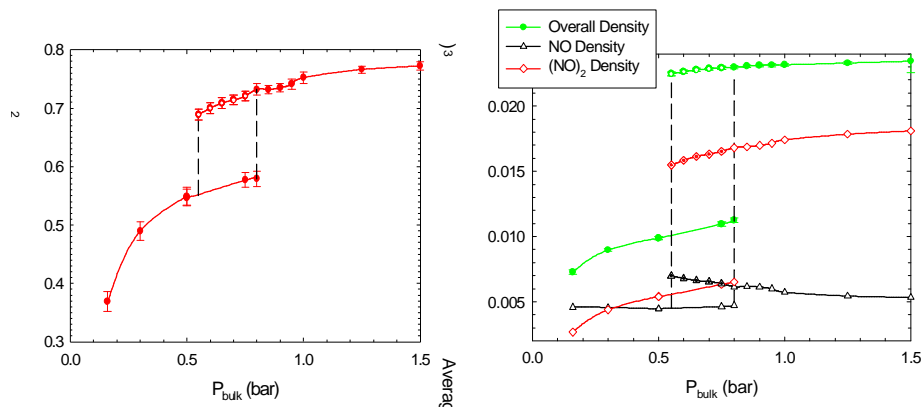
$H = 1.4 \text{ nm}$

$H = 1.0 \text{ nm}$

$H = 2.0 \text{ nm}$



$T=125\text{ K}, H=2.0\text{ nm}$



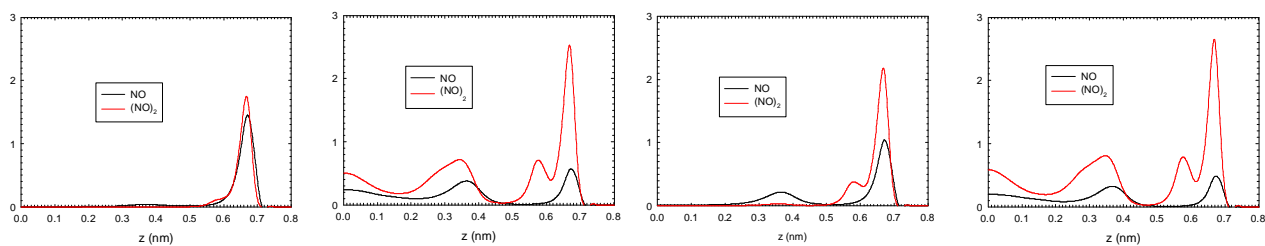
$T=125\text{ K}, H=2.0\text{ nm}$

$P_{\text{bulk}}=0.3\text{ bar}$

$P_{\text{bulk}}=0.8\text{ bar}$

$P_{\text{bulk}}=0.8\text{ bar}$

$P_{\text{bulk}}=1.5\text{ bar}$



## Conclusions

- q R<sub>x</sub>MC to study, on the molecular level, the  $2\text{ NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$  reaction in the bulk and confinement.
- q Effects of the nanopore width (0.8 nm – 2 nm) and the (bulk) pressure on the reaction equilibrium in the slit-shaped nanopores corresponding to activated carbons.

# Nonanalytical equation of state of the hard sphere fluid

Jiří Kolafa

Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

## Summary

Using

- statistical-mechanical analogy of the Heisenberg uncertainty principle,
- arguments based on the classical nucleation theory, and
- analogy with the 3D Ising ferromagnet

it is argued that the equation of state is not analytical at the first-order phase transition point and consequently the convergence of the virial series cannot extend (with arbitrary precision) to the metastable region.

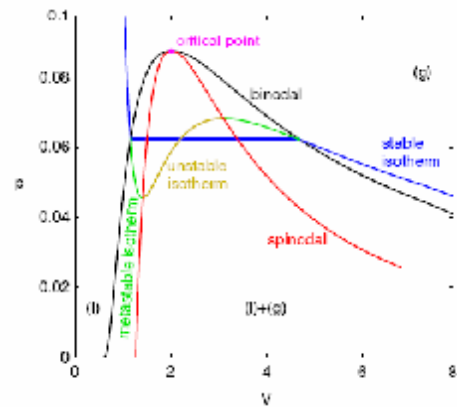
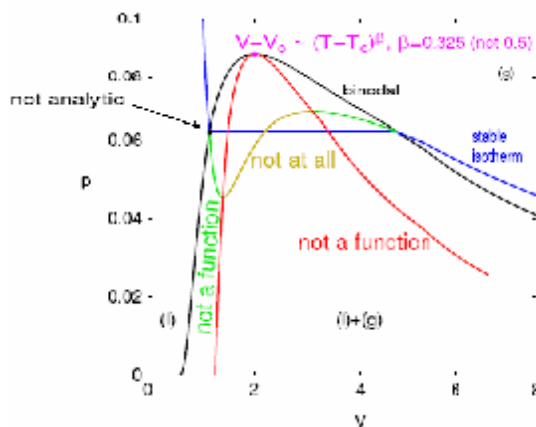
Equation of state of the hard sphere fluid with a nonanalytical part based on the classical nucleation theory is proposed and tested. The nonanalytical term is able to capture the observed “anomalous increase” of pressure at large densities.

## Talk plan

- What’s wrong with the classical phase diagram
- Classical nucleation theory
- Nonanalytical EOS

## Classical phase diagram

The classical phase diagram has several drawbacks. It does not give the correct critical exponents (behavior near the critical point) as well as uses unphysical “unstable” isotherms and ill-defined metastable ones:

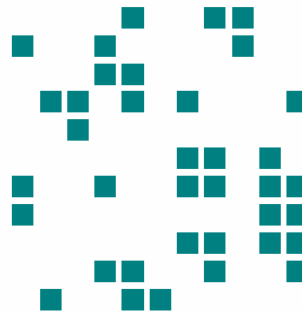
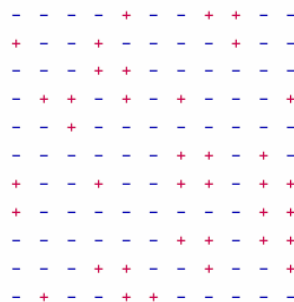


This work deals with the metastable states near the first-order phase transition.

## Stable and metastable states

**In equilibrium:** Thermodynamic quantities (e.g.,  $Z = \frac{P}{r k T}$ ) can be in principle determined with arbitrary precision.

A few simple enough systems (e.g., 2D Ising zero-field ferromagnet, see the picture below) are solved analytically and thermodynamic quantities are precisely known.

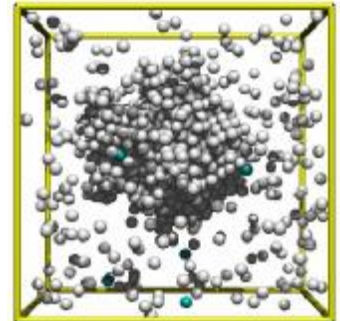


**Not in equilibrium:** After a certain amount of time, the system spontaneously freezes//evaporates/. . . Therefore it is not possible to measure with arbitrary precision. This is a statistical-mechanical analogue of the *Heisenberg uncertainty principle*.

- It does not help to have a larger system.  
The larger system, the higher probability of homogeneous nucleation—the system freezes faster.
- It does not help to repeat the (pseudo)experiment because we need an equilibrated system. Any system equilibrated for a short time is a subject of systematic errors.

The picture shows an example of homogeneous nucleation in a molecular dynamics experiment with the hard sphere fluid

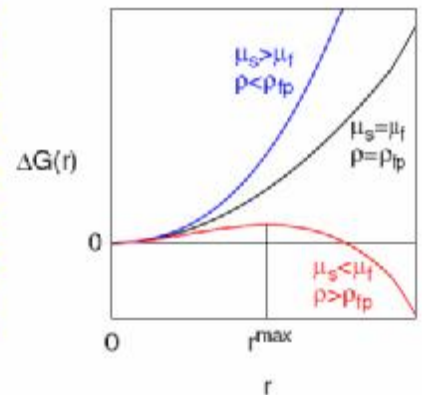
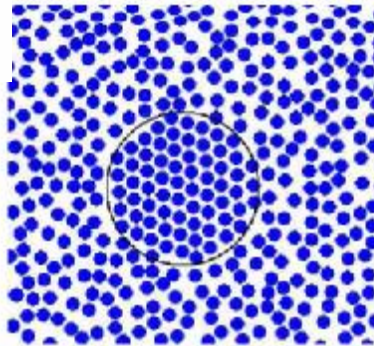
- 13500 hard spheres
- $r = 1.03$
- $r_{fp} = 0.95$
- A sphere is shown if it has 12 or more neighbors to  $r_{max} = 1.22$



### Classical nucleation theory

The Gibbs energy of a nucleus of solid phase of radius  $r$  is [1]

$$\Delta G(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho(\mu_s - \mu_f) + 4\pi r^2 \gamma,$$



As soon as the nucleus happens to reach radius

$$r^{\max} = -\frac{2\gamma}{\mu_s - \mu_f} \approx \frac{2\gamma}{(\rho - \rho_{fp})A}$$

it keeps growing. The probability of doing so is

$$\text{Prob}(\text{spontaneous freezing}) \propto \exp\left[\frac{-\Delta G(r^{\max})}{kT}\right] \propto \exp\left[\frac{\text{const}_1}{(\rho - \rho_{fp})^2}\right].$$

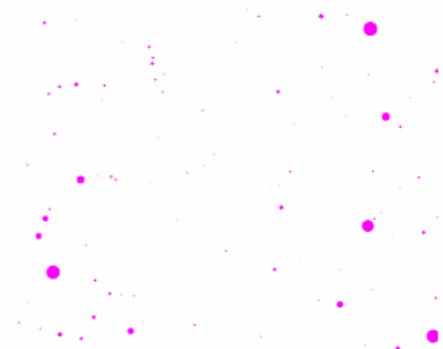
This is proportional to the metastable uncertainty [2]

$$\varepsilon \propto \exp\left[\frac{\text{const}_1}{(\rho - \rho_{fp})^2}\right].$$

### Anomalous behavior in the stable region and the EOS

The stable phase close to the 1st order transition point (from fluid to solid) is viewed as a background of a normal fluid phase with virtual nuclei of the (unstable) solid phase. The equation of state is the a sum of the normal fluid term and the anomalous term corresponding to the virtual nuclei:

$$Z = Z_{\text{normal}} + Z_{\text{anomalous}}$$



where

$$Z_{\text{anomalous}}(\rho) = \text{const}_2 \int_0^\infty r^n \exp\left[\frac{-\Delta G(r)}{kT}\right] dr = \text{const}_3 \psi_3(\alpha(\rho - \rho_{\text{fp}})),$$

where  $\alpha > 0$  and

$$\psi_n(t) = \int_0^\infty x^n \exp\left(\frac{x^3}{3}t - \frac{x^2}{2}\right) dx$$

for  $t \leq 0$ . This function

- diverges for  $t > 0$
- is not analytical (does not have converging Taylor series) at  $t = 0$  and cannot be analytically continued

Consequences of these considerations are

- Function  $Z(r)$  is not analytical at  $r = r_{\text{fp}}$  and cannot be analytically continued to  $r > r_{\text{fp}}$ .
- The radius of convergence of the virial expansion

$$Z(\rho) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \rho^{n-1}$$

is less than or at most equal to  $r_{\text{fp}}$ .

- Approximation

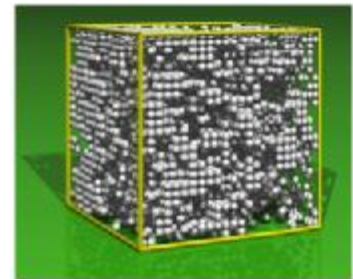
$$B_n = \text{const}_4 n^2 + \text{const}_5 n + \text{const}_6$$

leading to the Carnahan-Starling and other popular equations of state of the form polynomial  $(y)/(1-y)^3$  is not valid for sufficiently large  $n$ .

### Ising again

For a few simple enough systems similar statements have been proven with mathematical rigor [3]. E.g., for the 3D Ising ferromagnet at low temperatures the magnetization as a function of magnetic field cannot be analytically continued to metastable states.

The Ising ferromagnet often serves as the simplest model for the vapor/liquid phase transition and critical phenomena. It is equivalent to a lattice gas, with the chemical potential instead of the field, and density instead of magnetization.



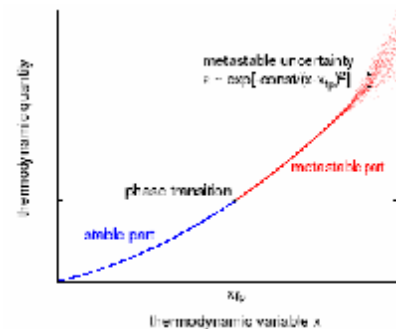
### Beyond stability

In the metastable region the integral diverges and nuclei bigger than the critical size  $r_{\text{max}}$  must be excluded.

- Upper bound in integration =  $r_{\text{max}}$
- The error of this approximation is the metastable uncertainty  $\epsilon$
- generalized  $y^n$  is:

$$\psi_n(t) = \int_0^{\begin{cases} +\infty & \text{for } t \leq 0 \\ 1/t & \text{for } t > 0 \end{cases}} x^n \exp\left(\frac{x^3}{3}t - \frac{x^2}{2}\right) dx.$$

The picture shows a general view of the 1st order phase transition.



### Nonanalytical equation of state of the hard sphere fluid

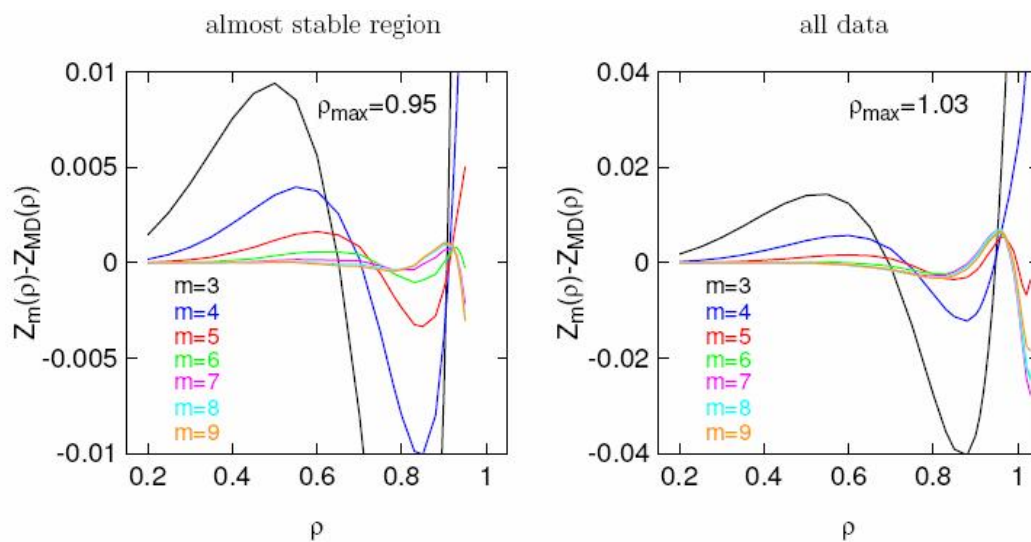
Using our accurate data on the compressibility factor [4] and the virial coefficients [5], we write the equation of state in the form

$$Z_m(\rho) = \sum_{i=1}^m C_i \rho^{i-1} + \beta \phi_3(\alpha(\rho - \rho_{\text{fp}})),$$

where

- coefficients  $C_i$ ,  $i = 1, \dots, m$  determined so that the virial coefficients up to  $B_m$  are reproduced
- two adjustable parameters  $a$  and  $b$  are fitted to MD data

The differences of the proposed EOS from molecular dynamics data are given below



The fit is stable and if only  $r \leq 0.95$  data are taken into account even enables extrapolation which is not possible with “standard” formulas.

## References

- [1] P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, Princeton University Press, 1998.
- [2] K. Binder, *Rep. Prog. Phys.*, 1987, 50, 783.
- [3] S. N. Isaacs, *Commun. Math. Phys.*, 1984, 95, 427; S. Friedli, C.-E. Pfister, *Commun. Math. Phys.*, 2004, 245, 69.
- [4] J. Kolafa, S. Labík, and A. Malijevský, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 2335.
- [5] S. Labík, J. Kolafa, A. Malijevský, *Phys. Rev. E*, 2005, 71, 021105; N. Clisby and B.M. McCoy, e-print cond-mat/0410511; N. Clisby and B. M. McCoy, *Pramana-J. Phys.*, 2005, 64, 775.

This work was supported by the The Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project LC512 (Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems).



# Viriální koeficienty pro tuhé podlouhlé sférocylindry až do $B_9$

Magda Francová, Jiří Kolafa, Stanislav Labík a Anatol Malijevský

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko technologická v Praze, [Magda.Francova@vscht.cz](mailto:Magda.Francova@vscht.cz)

Cílem této práce je výpočet viriálních koeficientů pro tuhé podlouhlé sférocylindry metodou topologické analýzy Ree – Hooverových diagramů [2]. Program byl původně publikován pro výpočet viriálních koeficientů tuhých koulí [2]. Byly vypočteny viriální koeficienty od šestého do devátého a přesněji přepočteny koeficienty od třetího do pátého a to pro šestnáct různých délek sférocylindrů. Dále byla data korelována v závislosti na délce sférocylindru. Práce směřuje k vytvoření stavové rovnice pro tuhé podlouhlé sférocylindry.

## Úvod:

Viriální koeficienty hrají důležitou roli ve statistické termodynamice kapalin pro nízké a střední hustoty. Jsou definovány jako koeficienty v hustotním rozvoji pro kompresibilní faktor ( $z$ ). Jejich využití je především v testování teorií tekutin a pro vývoj stavových rovnic. Statistická termodynamika nám dává přesné vzorce pro daný koeficient [1]. Viriální koeficienty obsahují mnohonásobné integrály, jejichž integrandy jsou závislé na mezimolekulární potenciální energii. Výpočty jejich přesných hodnot jsou se zvyšujícím se řádem komplikovanější a od určitého řádu dokonce technicky nemožné.

Naším studovaným systémem jsou tuhé podlouhlé sférocylindry, které mají široké využití jako modelové systémy pro lineární molekuly, jako jsou oxid uhličitý a acetylen (ethin) a řadu dalších, mezi nimiž je i popis struktury tekutých krystalů (nematické, sméctické,...). Viriální koeficienty pro tuhé podlouhlé sférocylindry mají specifickou vlastnost - jsou závislé jen na jejich délce. Pro viriální rozvoj to tedy znamená:

$$z \equiv \frac{P}{\rho kT} = 1 + B_2(gS) \rho + B_3(gS) \rho^2 + K$$

kde parametr  $g = (\mathbf{1} + \mathbf{S}) / \mathbf{S}$  je poměr délky ( $\ell + \sigma$ ) a šířky sférocylindru (v našem případě je  $\sigma = 1$ ),  $T$  je absolutní teplota,  $P$  je tlak,  $\rho = N/V$  je hustota a  $B_i$  jsou viriální koeficienty. Pro druhý viriální koeficient je znám analytický vzorec [3]:

$$B_2/V = 1 + 3g \frac{g+1}{3g-1}$$

Třetí až devátý koeficient musejí být vypočteny numericky. V této práci se budeme zabývat výpočtem viriálních koeficientů až do devátého, přičemž třetí až pátý viriální koeficient byly již spočteny [3] v roce 1986 Boublíkem a Nezbedou a ostatní jsou vypočteny nově.

## Výpočet :

### 1. Použitá metoda:

Výpočet viriálních koeficientů pro tuhé podlouhlé sférocylindry se skládal z několika etap. Nejprve byl vytvořen program na výpočet vzájemné polohy dvou sférocylindrů, který byl následně zakomponován do již publikovaného programu [2] na výpočet viriálních koeficientů tuhých koulí. Program byl před dvěma roky vytvořen na našem oddělení. Vychází z topologické analýzy Ree – Hooverových diagramů. Postup pro řešení je poměrně složitý a je podrobně popsán v uvedeném článku, [2].

### 2. Zpracování dat:

Výpočtem jsme získali hodnoty viriálních koeficientů pro šestnáct délek sférocylindru od  $\gamma\sigma = 1, 1.2, \dots, 11$ . Výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.

**Tabulka:** Data pro viriální koeficienty tuhých podlouhlých sférocylindrů pro různé  $\gamma$ . Některá data jsou porovnána s daty z literatury (kurzíva) [3]. Čísla v závorkách uvádějí odhad statistické chyby výpočtu na posledním desetinném místě pro hladinu významnosti 95%.

$g$	$B_2/V$	$B_3/V^2$	$B_3/V^2$ <i>literature</i>	$B_4/V^3$	$B_4/V^3$ <i>literature</i>	$B_5/V^4$	$B_5/V^4$ <i>literature</i>	$B_6/V^5$	$B_7/V^6$	$B_8/V^7$	$B_9/V^8$
1.0	4.00000	10.00000	-----	18.36477	-----	28.2245 (1)	-----	39.81550 (4)	53.3413 (2)	68.540 (1)	85.80 (8)
1.2	4.04615	10.18869 (4)	10,21 (5)	18.7476 (2)	18.8 (3)	28.756 (1)	-----	40.47 (1)	54.12 (3)	69.5 (2)	88 (1)
1.4	4.15000	10.60601 (5)	10,64 (5)	19.5465 (3)	19.3 (3)	29.746 (1)	-----	41.55 (1)	55.24 (3)	70.2 (2)	87 (1)
1.6	4.28421	11.14277 (5)	11,18 (5)	20.5246 (3)	20.5 (4)	30.833 (1)	-----	42.70 (1)	56.80 (4)	72.2 (2)	88 (2)
1.8	4.43636	11.75354 (5)	11,84 (6)	21.5874 (3)	21.5 (3)	31.902 (2)	-----	43.94 (1)	58.89 (5)	75.0 (3)	94 (2)
2.0	4.60000	12.41560 (4)	12,34 (3)	22.6882 (3)	22.5 (2)	32.905 (2)	32 (1)	45.34 (1)	61.75 (6)	78.4 (4)	95 (3)
2.2	4.77143	13.11658 (6)	-----	23.7995 (4)	-----	33.815 (2)	-----	47.05 (1)	65.74 (8)	81.5 (5)	97 (4)
2.4	4.94839	13.84829 (6)	-----	24.8998 (4)	-----	34.601 (2)	-----	49.14 (1)	70.4 (1)	84.5 (8)	102 (6)
2.6	5.12941	14.60568 (7)	-----	25.9714 (5)	-----	35.266 (3)	-----	51.67 (2)	75.3 (1)	82.3 (9)	96 (8)
2.8	5.31351	15.38488 (8)	-----	27.0027 (5)	-----	35.805 (3)	-----	54.92 (2)	80.5 (2)	72 (1)	56 (11)
3.0	5.50000	16.18331 (8)	16,20 (3)	27.9805 (6)	28.0 (3)	36.231 (3)	37 (2)	58.96 (3)	85.5 (2)	55 (2)	108 (9)
4.0	6.45455	20.4056 (1)	20,43 (4)	31.7747 (9)	31.9 (3)	37.511 (6)	40 (2)	97.89 (6)	59.2 (5)	-198 (6)	924 (30)
5.0	7.42857	24.9248 (1)	24,92 (6)	33.128 (1)	33.1 (3)	41.30 (1)	40 (2)	181.8 (1)	-254 (1)	-364 (17)	6276 (118)
7.0	9.40000	34.6204 (3)	-----	26.056 (3)	-----	90.95 (3)	-----	454.7 (4)	-3780 (8)	15197 (117)	10912 (1383)
9.0	11.38462	44.9951 (9)	-----	3.013 (9)	-----	277.2 (1)	-----	365 (2)	-14996 (33)	144682 (589)	-735535 (5277)
11.0	13.37500	55.917 (1)	-----	-38.67 (1)	-39 (2)	722.0 (2)	-----	-1624 (4)	-31717 (85)	622980 (1931)	-----



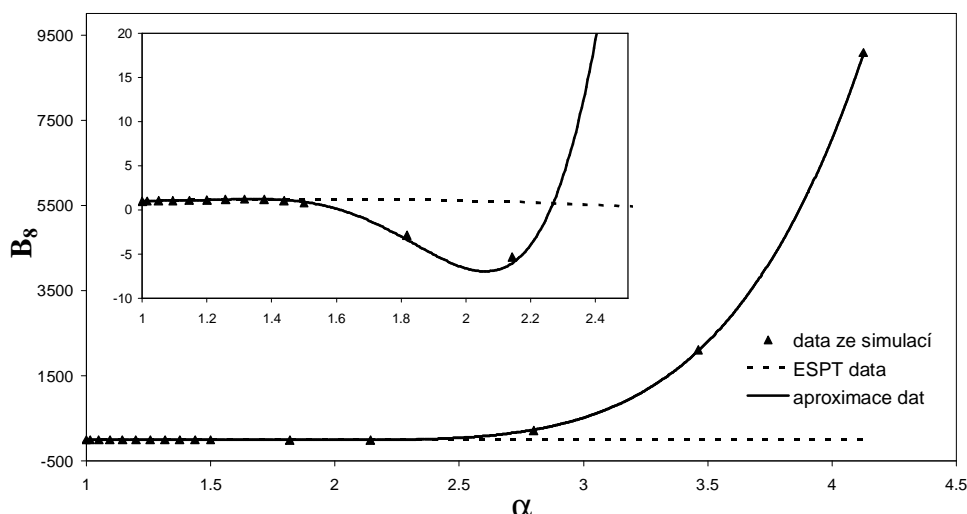
Dále je nutné uvést, že naším hlavním cílem nejsou vypočtená data, ale v konečné fázi bychom rádi našli novou stavovou rovnici pro tuhé podlouhlé sférocylindry. Naším dalším úkolem tedy bylo zjistit závislosti  $B_2$  až  $B_9$  na délce sférocylindru. Tento úkol, ač se zdá být jednoduchý, skýtá mnohá úskalí. Nalézt co nejpřesnější aproximaci a zároveň co nejjednodušší výraz, což je naším záměrem, bylo celkem snadné u nižších koeficientů. S vyšším řádem se komplikuje průběh uvedených dat a tedy i roste počet konstant ve vztazích. Dále se ukázalo užitečné data redukovat na tuhé koule a korelaci provádět v závislosti na parametru  $\alpha$ . Tato myšlenka vychází rovněž z literatury [3]. Výsledné vztahy jsou:

$$\begin{aligned} B_3^* &= 1 + 1,21a' + 0,08a'^2, \\ B_4^* &= 1 + 1,25a' + 0,35a'^2 - 0,12a'^3, \\ B_5^* &= 1 + 1,07a' - 1,20a'^2 + 0,24a'^3 + 0,27a'^4, \\ B_6^* &= 1 + 1,10a' - 3,33a'^2 + 7,20a'^3 - 2,30a'^4, \\ B_7^* &= 1 + 1,04a' - 5,01a'^2 + 22,2a'^3 - 23,9a'^4 + 3,44a'^5, \\ B_8^* &= 1 + 1,17a' - 10,38a'^2 + 62,3a'^3 - 124a'^4 + 64,0a'^5, \\ B_9^* &= 1 - 8,30a' + 140a'^2 - 586a'^3 + 827a'^4 - 328a'^5, \end{aligned}$$

kde  $a' = a - 1 = g(g + 1)/(3g - 1) - 1$  a  $B_i^* = B_i / B_1(HS)$  je viriální koeficient redukováný na tuhé koule.

Výše uvedené vztahy jsme porovnali s extended scaled particle theory (ESPT) [3]. ESPT nám dává vztahy pro viriální koeficienty tuhých podlouhlých sférocylindrů podle vzorce:

$$B_i = 1 + 3a(i-1) + \frac{(i-1)(i-2)}{2}(a^2 + 4a - 2) - \frac{(i-2)(i-3)}{2}a(5a-4)$$



Jako příklad zde uvádíme závislost osmého viriálního koeficientu na parametru alfa:

### Diskuse a závěr:

Bylo vypočteno devět viriálních koeficientů pro tuhé podlouhlé sférocylindry a to pro různé délky. Tyto hodnoty byly porovnány s daty z literatury do pátého koeficientu. Přepočtená data jsou až o tři řády přesnější viz Tabulka. Vyšší koeficienty jsou spočteny nově.

Pro nalezení stavové rovnice, byly koeficienty korelovány v závislosti na délce sférocylindru. Uvedené vztahy se velmi dobře shodují s vypočtenými daty. Pro kontrolu jsme aproximace porovnali s ESPT a došli k těmto závěrům. ESPT lze použít pouze u nízkých délkách tuhých podlouhlých sférocylindrů (asi do  $\gamma=3$ ), kde se hodnoty dobře shodují. U větších délek dochází k výraznému odchylení hodnot pocházejících z ESPT od vypočtených dat. Což není velkým překvapením, vzhledem k předpokladům, na kterých je SPT teorie založena.

Naším dalším cílem je vytvoření nové stavové rovnice pro tuhé podlouhlé sférocylindry [4]. Dále bychom rádi použili výše uvedenou metodu k výpočtu viriálních koeficientů pro tuhé oblé sférocylindry.

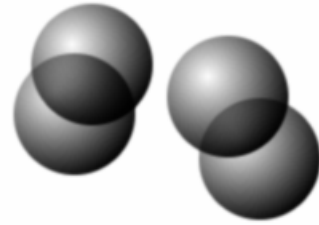
Tato práce byla podporována Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České Republiky v rámci projektů LN 05A57 a CD MSM 6046137307.

### Literatura:

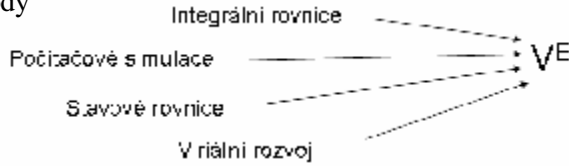
- [1] A. Malijevský, S. Labík, J. Sýs a J. Pick: Molekulární teorie jednoduchých tekutin a její aplikace, Academia, 1985.
- [2] S. Labík, J. Kolafa a A. Malijevský: Virial coefficients of hard spheres and hard disk up to ninth. Phys. Chem. Chem. Phys., 101, 1139 (2003).
- [3] T. Boublík a I. Nezbeda: P-V-T behaviour of hard body fluids. Theory and experiment. Collect. Czech. Chem. Commun, 51, 2301 (1986).
- [4] J. Kolafa, S. Labík a A. Malijevský: The accurate equation of state of hard sphere fluid in stable and metastable regions, Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 2335 (2004).

# Dodatkový objem ve směsích homonukleárních diatomiků

Pavel Morávek, Jiří Kolafa  
 Ústav fyzikální chemie VŠCHT Praha



- Modelový systém:  
 Diatomiky s mezimolekulárním potenciálem tuhých koulí
- Typ diatomiků:  
 Homonukleární se vzdálenostmi atomů 0.3 a 0.6
- Použité metody



## Ornsteinova-Zernikeho integrální rovnice

Tvar použitý k výpočtu:

$$g(12) = \frac{r}{4\pi} \int c(13)[g(32) + c(32)]d(3)$$

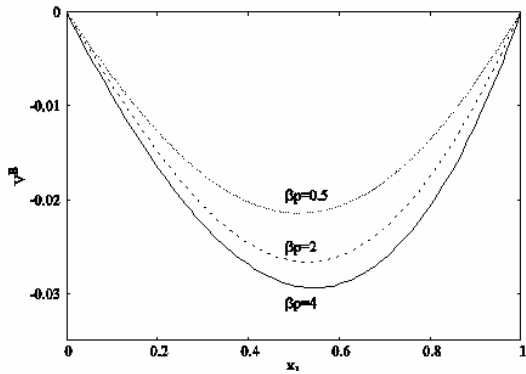
Uzávěr OZ rovnice:

$$c(12) = e^{-bu(12)+g(12)+B(12)} - 1 - g(12)$$

→ Vede k numerickému řešení soustavy rovnic

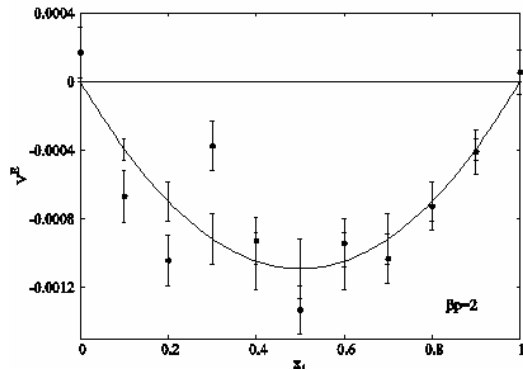
- Starší metody výpočtu:
  - Přímé iterace, s relaxačním parametrem  $x^{\text{new}} = (1-\alpha)x^{\text{old}} + \alpha\Delta x$
  - Hybridní algoritmy (kombinace předešlého a Newtonovy-Raphsonovy metody)
- Nové metody
  - Algoritmus Newton-GMRES (knihovna NITSOL)
  - Dostatečně rychlé i pro molekulární tekutiny
  - Stabilní výpočet i při vysokých hustotách

## Výsledky z OZ rovnice (uzávěr Duh-Henderson)

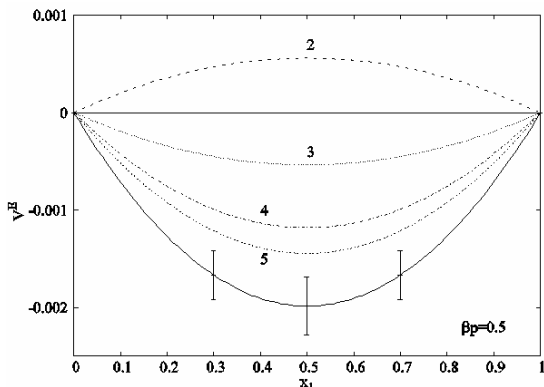


## Simulace

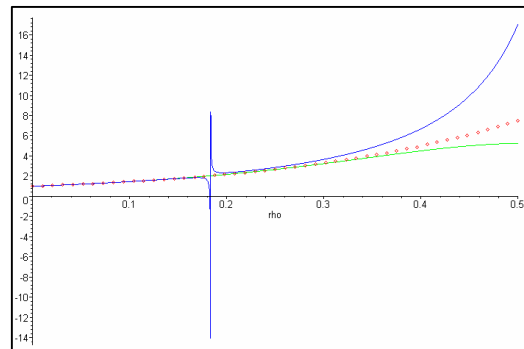
- NPT Monte Carlo simulace (500 a 1000 molekul)
- Objem směsi získán při redukovaných tlacích 0.5, 2, 4
- $V^E = V_{\text{mix}} - x_1 V_1 - x_2 V_2$



$$Z = 1 + \sum_{n=2}^{\infty} B_n(x_1) V^{1-n} \quad \text{Viriální rozvoj} \quad B_n(x_1) = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} x_1^{n-k} x_2^k B_{n-k,k}$$

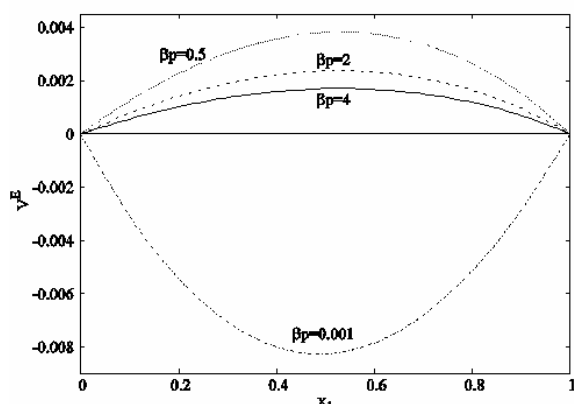


## Viriální rozvoj - Padé

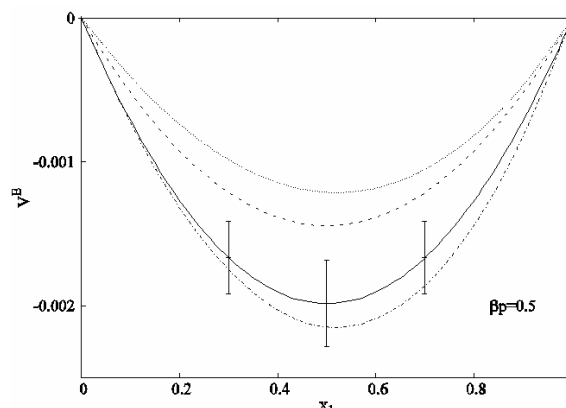


## Stavové rovnice

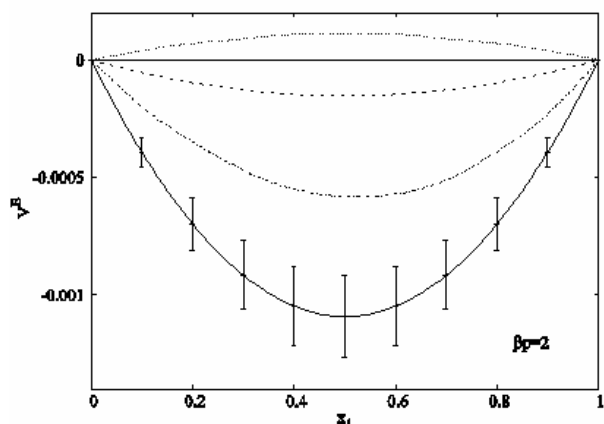
Largo, Solana (1999):  $Z_{mix}^{LS} = 1 + a_{mix}^{ef} [Z_{mix}^{HS}(y_{mix}^{ef}) - 1]$



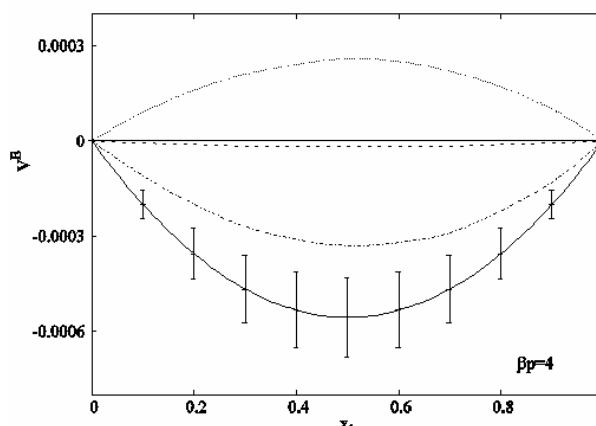
### Výsledky pro redukovaný tlak = 0.5



### Výsledky pro redukovaný tlak = 2



### Výsledky pro redukovaný tlak = 4



## Závěr

- Metody dostatečně přesné pro kompresibilní faktor
- Pro dodatkový objem vyhovují pouze některé
  - Viriální rozvoj do pátého viriálu pouze pro nízké hustoty
  - Pouze některé stavové rovnice
  - MC simulace nabízí pouze hrubý odhad
  - OZ rovnice přesností nevyhovuje
- Vyšší viriální koeficienty

This work was supported by the The Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project LC512 (Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems).

# Molecular Dynamics study of the ionic liquids

Jan Picálek , Jiří Kolafa  
Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

## Aim of work

Molecular dynamics study of the ionic conductivity and self-diffusion coefficient of 1-methyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF<sub>6</sub>) and 1-methyl-3-ethylimidazolium hexafluorophosphate (EMIMPF<sub>6</sub>). Comparison of forcefields which are available in literature.

## Motivation

Ionic liquids are non-volatile, non-flammable and thermally stable solvents and as such as very promising replacements for the traditional volatile organic solvents. Their quite rapid emergence as alternative solvents has involved a rapidly growing number of application but the understanding and study of their physical properties has lagged behind.

## The Background to Ionic Liquids

Ionic compounds tend to be solid at ambient temperatures. This is because the interaction between ions are strong and ions can easily organize themselves into stable lattices. The melting point of an ionic compound is related to the size and charge of the ions; the larger the ions and the smaller the charge the less energy is required to break the ionic bonds (see table).

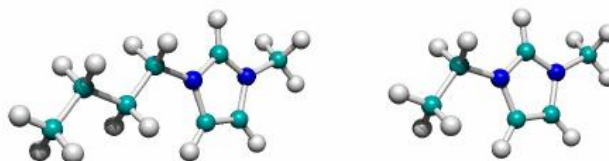
		Anion		
	M.p. / °C	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>
Cation	Na <sup>+</sup>	993	801	747
	K <sup>+</sup>	858	770	734
	Rb <sup>+</sup>	795	718	693
	Ca <sup>2+</sup>	1423	782	730

## Simulation Details

200 cations, 200 anions, MD method,  
temperature range: 340-420 K,  
NVT ensemble using a friction thermostat,  
electrostatic interactions treated by Ewald summation,  
equilibration time was 800 ps, production runs 1.2 ns,  
cubic cell with standard periodic boundary conditions,  
simulation start - lattice, low density.

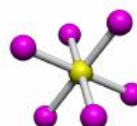
## Ions Modeled

### Cations:



1-methyl-3-butylimidazolium (BMIM) 1-methyl-3-ethylimidazolium (EMIM)

### Anion:



Hexafluorophosphate (PF<sub>6</sub>)

### ***Quantities evaluated from simulations:***

Standard thermodynamic properties (pressure, internal energy).  
Structure (various radial distribution functions, 3D structure).  
Transport properties (diffusion coefficients, conductivities).

### ***Used forcefields:***

Forcefield	Lopes [1]	Hanke [2]	Shah [3]	Urahata [4]
Cation	AA <sup>b</sup>	UA <sup>a</sup>	AA <sup>b</sup>	UA <sup>a</sup>
Anion	AA <sup>b</sup>	AA <sup>b</sup>	UA	UA <sup>a</sup>
Form	LJ <sup>c</sup>	Exp -6 <sup>d</sup>	LJ <sup>c</sup>	LJ <sup>c</sup>

### ***Results and Conclusions***

- For these liquids the Kohlrausch law is valid (with available precision), that means that the ions moves are independent of each other.
- The dynamic properties at higher temperature are underrated by all-atom forcefields.
- The dynamics of these liquids is slow

### ***References***

- [1] Lopes, J. N.C.; Deschamps, J.; A. H. Padua, A.; "Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field" J. Phys. Chem. B 2002,108, 2038-2047
- [2] Hanke, C. G.; Price, S. L.; Lynden-Bell, R. M.; "Intermolecular potentials for simulations of liquid imidazolium salts"; Molecular Physics 2001, Vol. 99, 801-809
- [3] Shah, J. K.; Maginn, E.J.; " A Monte Carlo simulation study of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: liquid structure, volumetric properties and infinite dilution solution thermodynamics of CO<sub>2</sub>" Fluid Phase Equilibria 2004, 222-223, 195-203
- [4] Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C.; "Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study" JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS VOL. 120, NUMBER 4, 2004
- [5] Tokuda, H; "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species" J. Phys. Chem. B 2004, 108, 16593-16600
- [6] Umecky, T.; Kanakubo, M.; Ikushima, Y.; "Self-diffusion coefficients of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with pulsed-field gradient spin-echo NMR technique" Fluid Phase Equilibria, 2004

This work was supported by the The Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project LC512 (Center for Biomolecules and Complex Molecular Systems).