

ODHADOVÉ METODY TEPELNÝCH KAPACIT ČISTÝCH KAPALIN

MILAN ZÁBRANSKÝ, VLASTIMIL RŮŽIČKA
a ANATOL MALIJEVSKÝ

Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická,
Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: zabran@vscht.cz

Došlo dne 25.IV.2002

Klíčová slova: tepelná kapacita, odhadové metody, čistá látka,
kapaliny

Obsah

1. Úvod
2. Odhadové metody fyzikálně-chemických dat
 - 2.1. Metody založené na TKS
 - 2.2. Metody termodynamické
 - 2.3. Metody empirické
 - 2.4. Metody příspěvkové
 - 2.4.1. Příspěvky pro jedinou teplotu
 - 2.4.2. Příspěvky pro teplotní závislost
 - 2.5. Metody teoretické
3. Závěr

1. Úvod

Tepelné kapacity kapalných látek patří k nejdůležitějším přímo měřitelným termodynamickým veličinám potřebným jak k průmyslovým aplikacím (výpočet tepla nutného k ohřevu nebo ochlazení, závislost reakční entalpie na teplotě, extrapolace tlaků nasycených par pomocí simultánní korelace¹ směrem k teplotě tání apod.), tak k výpočtům týkajícím se molekulové struktury kapalin.

Kalorimetricky změřené tepelné kapacity organických i anorganických čistých kapalin s teplotou tání nižší než 300 °C jsou známy pro takřka 2000 látek²⁻⁴. Z nich však je asi jedna třetina stanovena pouze při jediné teplotě (většinou při 25 °C) nebo ve velmi úzkém teplotním intervalu a další část (asi 10 % látek) jsou buď měření velmi stará (provedená před rokem 1920) nebo značně nepřesná. Zbývá tak stále velké množství důležitých látek s dosud nezměřenými nebo nepřesnými tepelnými kapacitami. Mezi nimi jsou i látky vyráběné průmyslově ve velkých množstvích, nebo ohrožující svou přítomností životní prostředí⁵. Chybějící tepelné kapacity je možné vypočítat pomocí některé z existujících odhadových metod.

První metody odhadu tepelných kapacit kapalin pocházejí již z předminulého století a v dnešní době jejich počet, včetně různých modifikací, přesahuje přinejmenším číslo 50. Převážná většina z nich umožňuje výpočet izobarické tepelné kapacity, definované vztahem $C_p = (\partial H / \partial T)_p$, která je potřebná pro většinu výpočtů. Pokud se teploty blíží normální teplotě

varu, pak jsou měřeny tepelné kapacity na křivce nasycení $C_\sigma = T(\partial S / \partial T)_\sigma$. Definice jiných používaných tepelných kapacit a jejich vzájemné vztahy lze nalézt např. v monografii Reida a spol.⁶ nebo v článku Zábranského a Majera⁷. V dalším je uveden přehled metod rozdělených podle principu odhadu. Ze současné nabídky metod jsou uvedeny ty, které byly historicky první, dále pak metody nejužívanější a praxí ověřené i některé zajímavé, ale méně známé, a také ty, které byly publikovány v poslední době.

2. Odhadové metody fyzikálně-chemických dat

Všechny odhadové metody lze rozdělit podle druhu požadovaných vstupních údajů na dvě velké skupiny, QPPR a QPSR.

Metody QPPR (quantity-property-property-relationship) vyžadují pro odhad dané fyzikálně-chemické vlastnosti znalost některé jiné její fyzikálně-chemické vlastnosti. Sem patří metody založené na teorému korespondujících stavů (TKS), metody termodynamické a metody empirické. Zatímco empirické metody udávají přímo vztah pro tepelnou kapacitu, prvé dvě metody jsou většinou formulovány tak, že umožňují výpočet rozdílu tepelných kapacit kapaliny C_p^1 a ideálního plynu C_p^{go}

$$\Delta C = C_p^1 - C_p^{\text{go}} \quad (1)$$

který lze exaktně termodynamicky vyjádřit

$$\Delta C = -R - T \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \right] dV - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 / \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (2)$$

kde R je univerzální plynová konstanta. Izobarickou tepelnou kapacitu ideálního plynu je možné nalézt buď v tabulkách⁸ nebo odhadnout Bensonovou příspěvkovou metodou⁹, případně některou její modifikací¹⁰.

Metody QSPR (quantity-structure-property-relationship) vycházejí pouze ze znalosti struktury odhadované látky, bez potřeby znalosti jejích fyzikálně-chemických vlastností. Do této skupiny lze zařadit metody příspěvkové a metody teoretické, využívající statistickou termodynamiku a kvantovou chemii.

2.1. Metody založené na TKS

Teorém korespondujících stavů (TKS) předpokládá, že látky mající stejnou redukovanou teplotu $T_r = T / T_k$ a stejný redukováný tlak $p_r = p / p_k$ (kde T_k a p_k jsou kritická teplota a tlak) mají i podobné chování. Na základě tohoto předpokladu navrhli Sakiadis a Coates¹¹ jednu z prvních metod pracujících s grafickým vyhodnocením příspěvků na jednotlivé vazby v závislosti na redukované teplotě. Díky tomu, že metoda byla

použitelná pouze pro uhlovodíky, autory uváděná přesnost se pohybovala okolo 1 %.

Rowlinson¹² jako první odvodil na základě molekulární teorie kapalin vztah, jehož konečnou formu navrhl Bondi¹³ a nejnovější vydání knihy Polinga a spol.¹⁴ ji uvádí v bezrozměrném tvaru:

$$\Delta C_p / R = 1,586 + 0,49 / (1 - T_r) + \omega [4,2775 + 6,3(1 - T_r)^{1/3} / T_r + 0,4355 / (1 - T_r)] \quad (3)$$

kde ω je acentrický faktor definovaný Pitzerem jako

$$\omega = -\log(p_{0,7} / p_k) - 1 \quad (4)$$

kde $p_{0,7}$ je tlak nasycených par čisté látky při $T = 0,7 T_k$. V práci¹³ je uvedena také podobná a zjednodušená rovnice Sterlinga a Browna. Oba jednoduché vztahy, kde vystupují jen kritické veličiny a acentrický faktor, jsou spolehlivé pouze pro nepolární látky v teplotním rozsahu $0,4 \leq T_r \leq 1$ s průměrnou chybou okolo 4 %. Morad a spol.¹⁵ ověřovali rovnici (3) na vyšších triacylglycerolech, u kterých zároveň měřili tepelné kapacity, a uvádějí průměrnou relativní odchylku odhadnutých a experimentálních dat ± 5 %.

Yuan a Stiel¹⁶ odvodili dva vztahy za předpokladu, že ΔC_σ (definované obdobně jako ΔC_p rovnicí (1)) lze rozvést pomocí Taylorovy řady, kde vyšší členy je možné zanedbat. Pro nepolární kapaliny navrhli rovnici se dvěma členy

$$\Delta C_\sigma = \Delta C_\sigma^{(0)} + \omega \Delta C_\sigma^{(1)} \quad (5)$$

a pro polární kapaliny použili šest členů

$$\Delta C_\sigma = \Delta C_\sigma^{(0)} + \omega \Delta C_\sigma^{(1)} + X \Delta C_\sigma^{(2)} + X^2 \Delta C_\sigma^{(3)} + \omega^2 \Delta C_\sigma^{(4)} + \omega X \Delta C_\sigma^{(5)} \quad (6)$$

kde X je čtvrtý parametr, nazývaný Stielův polární faktor definovaný rovnicí (7):

$$X = (\log p_r)_{T_r=0,6} + 1,70\omega + 1,552 \quad (7)$$

V jejich práci jsou tabelovány jednotlivé členy $\Delta C_\sigma^{(i)}$ z rovnic (5) a (6) v závislosti na redukované teplotě $T_r \in (0,4 + 0,96)$. Rovnice (6) pro polární látky patří k nejlepším z navržených metod, což se dá očekávat vzhledem k většímu počtu užitých parametrů, když chyba mezi naměřenou a odhadnutou hodnotou se pohybuje mezi 1 až 4 %.

Filippov¹⁷ navrhl vztah platný do $T_r = 0,95$, kde vedle redukované teploty a kritického objemu vystupují také meziatomové vzdálenosti v molekule; jejich hodnota je ale u složitějších molekul prakticky nezjistitelná a tabulace není zcela běžná.

Čtyřparametrový TKS použili Lyman a Danner¹⁸, kteří vedle redukovaných veličin zavedli gyrační poloměr R_g , stanovený z molekulové struktury a asociační faktor κ vypočtený z kritických veličin, normální teploty varu a gyračního poloměru. Oba přidané parametry jsou poměrně obtížně stanovitelné a v práci Lymana a Danner je lze nalézt pro 250 látek.

Navržená rovnice pro ΔC_σ má celkem 13 koeficientů v intervalu $T_r \in (0,35 + 0,96)$. Pro nepolární látky poskytuje velmi dobré výsledky s chybou okolo 2 %, pro polární je chyba asi 5 %, ale stává se pro ně nespolehlivou při $T_r > 0,7$, kde nebyl v době návržení metody dostatek spolehlivých experimentálních dat pro výpočet koeficientů. Nahrazení asociačního faktoru κ parametrem Φ získaným z druhého viriálního koeficientu a zjednodušení výpočtu při stejné přesnosti navrhli Tarakad a Danner¹⁹.

Lee s Keslerem²⁰ navrhli generalizovanou termodynamickou korelaci založenou na tříparametrovém TKS, kde třetím parametrem byl acentrický faktor ω definovaný rovnicí (4). Pro výpočet konstant použili modifikovanou Benedictovu-Webovu-Rubinovu (BWR) stavovou rovnici a pomocí p-V-T dat získali dvě sady 12 konstant pro jednoduché nepolární kapaliny s $\omega = 0$ a pro referenční kapaliny z údajů pro oktan s $\omega = 0,3978$. Jejich metoda dovoluje vypočítat vedle rozdílů izochorické a izochorické tepelné kapacity, entalpie a entropie (vše mezi reálnou tekutinou a ideálním plynem) také fugacitní koeficient. Je možná i predikce termodynamických vlastností včetně tepelné kapacity v závislosti na tlaku a výpočet termodynamických vlastností pro směsi. Metoda je spolehlivá pro nepolární látky až do vysokých redukovaných teplot blízcích se 1 a pro $p_r = 6$.

Prasad a spol.²¹ vyšli z TKS a vliv struktury odhadované látky vyjádřili pomocí molární refrakce R_M [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]. Pro nepolární kapaliny navrhli jednoduchý vztah výpočtu tepelné kapacity [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] podél křivky nasycení:

$$C_\sigma = R_M [5,4571 - 0,3098 / (T_r - 1)] \quad (8)$$

Metoda je použitelná také pro směsi, a pokud se použije modifikovaný R_{MP} pro jehož výpočet je nutná znalost molární polarizace a kritického tlaku, i kapaliny polární. Průměrná chyba odhadu pro 26 čistých látek udávaná autory je 4 %.

2.2. Metody termodynamické

Jeden z možných přístupů využívá skutečnosti, že rozdíl molárních tepelných kapacit ΔC_σ je v přímém vztahu k teplotní derivaci výparné entalpie ΔH_{vyp} podél křivky nasycení. První odvození provedl Watson²², který získal vztah

$$\Delta C_\sigma = -(\partial \Delta H_{\text{vyp}} / \partial T)_\sigma - [\partial (H^{\text{so}} - H^{\text{g}}) / \partial T]_\sigma \quad (9)$$

kde druhý člen představuje změnu rozdílu entalpie ideální a reálné páry s teplotou. Modifikace metody se liší podle toho, jak různí autoři²³⁻²⁷ navrhli vypočítat první a druhý člen pravé strany rovnice (9). V některých případech se používá k jejich odhadu i TKS, ale celkově je metoda podle svého odvození řazena k termodynamickým. Další z modifikací metody navržená Tyagim²⁸ se setkala s ostrou kritikou a není běžně používána.

Z analýzy jednotlivých členů rovnice (9) plyne, že největším zdrojem chyb je teplotní derivace výparné entalpie, zvláště pod pokojovou teplotou, zatímco horní hranicí použitelnosti je $T_r = 0,85$. Její přesnost odpovídá přesnosti dat použitých k výpočtu jednotlivých členů rovnice. Hlavní využití metody je v oblastech nad normální teplotou varu, kde je experimentálně změřena tepelná kapacita jen pro velmi malé množství látek a většinu odhadových metod zde nelze použít.

Další možnost odhadu poskytuje rovnice (2), kde se derivace vypočtou z vhodné stavové rovnice. Coniglio a spol.²⁹ použili Pengovu-Robinsonovu modifikovanou stavovou rovnici³⁰, která vyžaduje znalost normální teploty varu, „pseudobjemu“ molekul (angl. pseudocovolume) a rozměrový parametr molekuly. Oba poslední parametry lze vypočítat Bondiho příspěvkovou metodou³¹. V práci²⁹ jsou tyto příspěvky umožňující odhad tlaku nasycených par, hustoty, výparné entalpie a tepelné kapacity uvedeny pro uhlovodíky vyskytující se v ropě. Zatímco přesnost odhadu prvních dvou veličin je velmi dobrá a u výparných entalpií uspokojivá, pohybují se chyby odhadu tepelných kapacit od 1 do 10 %, což je pochopitelné vzhledem k citlivosti druhé derivace v rovnici (2) na vstupní data. Podobně postupovali Illoukani a Nikoobakht³² kteří ověřovali na uhlovodících a heterocyklických sloučeninách pět stavových rovnic. Nejlepší výsledky jim poskytla aplikace Schmidty-Wenzelovy stavové rovnice³³.

2.3. Metody empirické

Chow a Bright³⁴ navrhli počítat tepelnou kapacitu C (autoři neuvádějí typ tepelné kapacity) z parachoru $[P]$ a molární refrakce R_M podle vztahu

$$C = ([P] + B) / (AR_M) \quad (10)$$

kde A , B jsou konstanty charakteristické pro jednotlivé homologické řady organických látek (parafiny, alkoholy, kyseliny apod.), které ve své práci uvádějí. Vzhledem k „nastaveným“ konstantám A a B se pohybuje průměrná chyba okolo 2 %. Protože parachor i molární refrakce jsou aditivní veličiny pro atomární a strukturální příspěvky a jsou tabelovány, je možné vypočítat tepelnou kapacitu bez jediného experimentálního údaje a v tomto případě považovat metodu za příspěvkovou. Pro výpočet závislosti tepelné kapacity na teplotě a tlaku navrhli autoři rovnici (11); přepočet pomocí Watsonova expanzního faktoru ω_w , který je funkcí redukované teploty a tlaku:

$$C\omega_w^a = b \quad (11)$$

kde a , b jsou konstanty pro jednotlivé homologické řady.

Práce Riaziho a Roomiho³⁵ uvádí řadu vztahů pro odhad termodynamických a transportních vlastností rovněž z indexu lomu světla a pro teplotní závislosti C_p jednotlivých skupin uhlovodíků udává vždy sadu čtyř konstant s průměrnou chybou odhadu 2 %. Tyto vlastnosti lze odhadnout i pro směsi nedefinovaného složení vyskytující se v ropě.

2.4. Metody příspěvkové

Příspěvkové odhadové metody dovolují vypočítat tepelnou kapacitu látky pouze ze znalosti její struktury. Koncept vzájemného vztahu molekulární struktury a makroskopické vlastnosti vede k předpokladu aditivnosti strukturálních příspěvků. Vlastnost látky se tak vypočte sumací všech příspěvků násobených jejich počtem v molekule. Podle toho, jaká strukturální jednotka je zvolena za základ, lze rozdělit metody do tří skupin:

- metody nultého řádu pracují s aditivitou atomárních příspěvků nezávislých na vzájemných vazbách. Toto však

neplatí pro látky s atomy uspořádanými do kruhu (cyklické či aromatické uhlovodíky), kdy kruhový fragment musí být považován za dále nedělitelnou jednotku,

- metody prvního řádu pracují s aditivitou vazeb mezi sousedními atomy. Analogicky k aproximaci nultého řádu i pro metody prvního řádu musí být cyklické fragmenty považovány za jedinečné strukturální jednotky,
- metody druhého řádu pracují s aditivitou skupin, kde skupina je definována jako polyvalentní centrální atom spolu se všemi ligandy.

Je zřejmé, že metody druhého řádu jsou nejlepší aproximací reality, poněvadž berou zřetel na strukturální jednotku i na vazby, jimiž je skupina vázána do celé molekuly, a jsou proto v současnosti nejpoužívanější. Marrero a Gani³⁶, jejichž metoda dovoluje odhadnout devět vlastností čistých organických látek (ne však tepelné kapacity), zavádějí ještě další příspěvky na konfiguraci (*cis*- a *trans*-), na vzájemnou polohu dvou substituentů na cyklických sloučeninách, nebo na různé druhy společných uhlíků v kondenzovaných aromatických a alicyklických sloučeninách.

Dalším kritériem při popisu odhadových příspěvkových metod může být teplotní závislost příspěvků:

- jsou dány při jediné teplotě (nejčastěji při 20 °C nebo 25 °C),
- jsou dány při více teplotách, nebo jsou známy jako funkce teploty.

2.4.1. Příspěvky pro jedinou teplotu

Mezi nejstarší odhadové metody patří tzv. Koppovo pravidlo (z roku 1844), podle kterého se tepelná kapacita látky vypočte sečtením atomárních příspěvků násobených počtem atomů v molekule. Příspěvky pro několik nejběžnějších prvků při 20 °C lze nalézt např. v článku Gambilla³⁷, který uvádí průměrnou chybu odhadu okolo 30 až 40 %. Nové příspěvky pro 8 prvků a jeden příspěvek „univerzální“ pro všechny ostatní atomy při 25 °C vypočetli ze 477 bodů Hurst a Harrison³⁸ s jimi udávanou chybou odhadnuté tepelné kapacity 8,8 %. Tato metoda nultého řádu má význam jen v případech, kdy je známý pouze sumární vzorec látky, nebo nejsou známy příspěvky pro některé funkční skupiny.

Z prací, které lze zařadit do skupiny metod prvního řádu^{39,40}, je nejcitovanější Shawova⁴⁰, v níž jsou vypočteny příspěvky pro 63 skupin při 25 °C. Autor udává při hodnocení své metody průměrný rozdíl mezi experimentální a odhadnutou hodnotou 6,3 J.mol⁻¹.K⁻¹. Jde vesměs o odhady izobarických tepelných kapacit, i když v některých pracích to není explicitně uvedeno. Ojedinelou je práce Ogiwary a spol.⁴¹, kteří publikovali dvanáct příspěvků pro výpočet izochorické tepelné kapacity kapalných organických látek.

Poněkud jiný přístup zvolili Pachaiyappan a spol.⁴², kteří místo příspěvků pro jednotlivé strukturální skupiny navrhli odhad pomocí rovnice závislosti tepelné kapacity C_p na molární hmotnosti M

$$C_p = CM^n \quad (12)$$

kde C a n jsou konstanty charakteristické pro jednotlivé homologické skupiny (alkoholy, ketony, kyseliny, aminy apod.), ve kterých jsou vlastně zahrnuty strukturální příspěvky. Autoři uvádějí konstanty pro 9 homologických skupin; podle nich nepřesahuje chyba odhadu, až na několik výjimek, 5 %.

Metodu druhého řádu, která zohledňuje i interakce s nejbližšími sousedy uvažované skupiny, zavedl Benson se spolupracovníky pro odhad termodynamických veličin ideálního plynu^{8,43}. Jejich postup, aplikovaný na uhlovodíky v plynném, kapalném a pevném stavu, použili Domalski a Hearing⁴⁴, kteří pro tepelnou kapacitu v kapalně fázi při 25 °C vypočetli 48 strukturálních příspěvků. Průměrná odchylka mezi odhadnutými a experimentálními tepelnými kapacitami pro 390 srovnávaných látek činila 1,9 J.mol⁻¹.K⁻¹.

2.4.2. Příspěvky při více teplotách a teplotně závislé

První známý pokus vypočítat příspěvky pro 6 diskretních teplot od –25 °C do 100 °C s krokem 25 °C uskutečnil Misserand^{45,46}. Při použití jeho 24 příspěvků prvního řádu je chyba odhadu menší než 5 %.

Teplotně závislé příspěvky druhého řádu, zavedené dříve pro ideální plyn⁴³, rozšířili Luria a Benson⁴⁷ také pro kapalně uhlovodíky. Autoři uvádějí 33 skupinových příspěvků v závislosti na teplotě ve formě kubického polynomu (teplotní interval platnosti odpovídá intervalu experimentálních dat) a jimi udávaná standardní odchylka C_p pro 117 ověřovaných uhlovodíků činí 3,3 J.mol⁻¹.K⁻¹.

Doposud nejrozsáhlejší práci, užívající metodu druhého řádu a kvadratický polynom pro teplotní závislost C_p , publikovali Růžička a Domalski^{48,49}. Z doporučených tepelných kapacit^{2,3} pro 333 kapalných organických látek obsahujících prvky C, H, N, O, S a halogeny autoři vypočetli 149 příspěvků s průměrnou odchylkou 2,9 % v celém teplotním intervalu platnosti příspěvků. Pro srovnání použili často citovanou metodu Lee a Keslera¹⁹ (viz odd. 2.1.), u které pro 173 látek vychází průměrná odchylka 7,8 %, zatímco pro jejich příspěvkův metodu 2,8 %.

Je zřejmé, že pro vytvoření takového množství teplotně závislých příspěvků musí mít autoři k dispozici rozsáhlou databázi s kriticky vyhodnocenými teplotními závislostmi tepelných kapacit. Je proto daleko častější, že jsou publikovány příspěvky jen pro menší okruhy látek, což bývají nejčastěji uhlovodíky, jako tomu bylo u Lurii a Bersona⁴⁷, Akhmedova⁵⁰ nebo Haddena⁵¹ a Sokolova⁵², kteří užívají závislost na redukované teplotě, kterou lze případně také odhadnout. Byly publikovány sady příspěvků přímo určené pro látky vyskytující se v určitých průmyslových odvětvích: např. Le a Allen⁵³ pro produkty zkapaňování uhlí, Phillips a Mattamal⁵⁴ pro estery vyšších mastných kyselin používaných v tukařském průmyslu nebo Jin a Wunderlich⁵⁵ pro vysokomolekulární *n*-alkany.

2.5. Teoretické metody

Metody diskutované v předcházejících oddílech jsou obecně řečeno založeny na generalizaci experimentálních dat. Předností statistické termodynamiky je skutečnost, že buď spoléhá jen na data potřebná k nastavení konstant párových, případně tříčásticových mezimolekulárních potenciálů, nebo se ve spolupráci s metodami kvantové chemie bez dat zcela obejde.

V následujících odstavcích se pokusíme stručně nastínit současné možnosti statistické termodynamiky. Podrobnější informace lze najít např. v některé z českých monografií^{56,57}. Cílem statistické termodynamiky je výpočet termodynamických veličin na základě znalostí sil působících mezi molekula-

mi. Nejjednodušším případem je model ideálního plynu, kde na sebe částice vůbec nepůsobí. Proto můžeme vyjádřit energii molekuly jako součet energie translačního pohybu, rotací, vibrací a případně excitací elektronů. Tepelné kapacity můžeme vyjádřit také jako součty uvedených příspěvků a počítat je ze znalostí geometrie molekuly (délek vazeb a úhlů mezi nimi) a základních frekvencí vibrací vazeb. Tyto výpočty se provádějí rutinně a výsledky jsou ve výborné shodě s experimentem. Výborná situace je rovněž u opačného extrému, krystalu za nízkých teplot, kde se používá Einsteinův nebo Debyeův model včetně jejich rozšíření.

Určování termodynamických veličin kapalin je mnohem obtížnější a je předmětem intenzivního výzkumu. Prostředky, které používá statistická termodynamika kapalin, lze rozdělit do dvou skupin: na počítačové simulace a na teoretické postupy. Simulace se provádějí metodou Monte Carlo nebo metodou molekulové dynamiky. Tyto metody mají řadu rysů charakteristických pro experimenty, a bývají proto označovány jako pseudoexperimenty. Jsou poměrně náročné na výpočetní čas, neobsahují však žádné aproximace. Soudobé teoretické postupy lze dělit do dvou hlavních skupin: na poruchové metody a na teorie integrálních rovnic. V poruchových metodách se volí tzv. referenční systém, jehož vlastnosti jsou známy. Termodynamické veličiny se pak počítají jako odchylky od referenčního systému. Teorie integrálních rovnic jsou založeny na vztazích mezi korelačními funkcemi, popisujícími vnitřní strukturu termodynamického systému.

Vedle vývoje nových účinných teoretických metod se zde naráží na jiný závažný problém. Tím je dosud nedostatečná kvantitativní znalost mezimolekulárních sil. Zde se statistická termodynamika snaží spolupracovat s kvantovou chemií. U jednoduchých systémů již bylo dosaženo pozoruhodných výsledků. Z hlediska chemicko-inženýrských aplikací jsou však nejzajímavější látky tvořené složitějšími molekulami, kde zpravidla chybějí experimentální data. Pro tyto systémy neumí statistická termodynamika nyní, a patrně ani v blízkém časovém horizontu, poskytovat kvantitativně přesné výpočty.

3. Závěr

Z uvedeného přehledu odhadových metod je zřejmé, že žádná z nich nemá zcela univerzální použití: buď mohou chybět potřebná vstupní fyzikálně-chemická data o látce, nebo nejsou k dispozici potřebné strukturální příspěvky. Vývoj metod patřících do skupiny QPPR byl prakticky ukončen v sedmdesátých letech minulého století. V novějších pracích už šlo jen o drobné úpravy nebo o změny vypočtených konstant. Se zpřesňováním a rozšiřováním použitelnosti příspěvkových metod jsou metody ze skupiny QPPR stále méně používány. Některé metody založené na TKS a metody termodynamické si však zachovávají svůj význam pro odhad tepelných kapacit několika prvních členů homologických řad (příspěvkové metody pro ně obvykle nelze použít) a pro odhad při vyšších teplotách až do blízkosti kritické teploty. V posledních letech je často používána termodynamická metoda využívající rovnici (2), pro kterou se potřebné derivace vypočtou ze stavových rovnic, což je vhodné pro látky se spolehlivou znalostí kritických veličin a acentrického faktoru.

Nejpoužívanějšími odhadovými metodami pro tepelné ka-

pacitě kapalin, ale i plynů a pevných látek, jsou v současnosti metody příspěvkové. Jejich výběr se řídí druhem látky a požadavkem na odhadovanou veličinu. V nejbližší budoucnosti lze očekávat, v souvislosti s rostoucím počtem přesnějších naměřených dat, že poroste i počet a kvalita nově vypočtených příspěvků.

Obecně lze pro všechny metody konstatovat, že nejlepší výsledky lze získat pro nepolární látky, zatímco pro látky polární jsou dosažené výsledky horší. Tomu odpovídají i uváděné odchylky od experimentálně zjištěných hodnot, které jsou vždy největší u alkoholů, kyselin a jiných silně polárních látek. Je také pochopitelné, že lepší výsledky poskytují metody určené jen pro určité homologické řady (a s konstantami vypočtenými pro stejné homologické řady), nežli metody určené pro široké spektrum látek. Problematické bývá autorovo hodnocení přesnosti metody, protože je většinou provádí na stejných látkách, které byly použity při výpočtu parametrů jeho metody.

Pokud jde o metody teoretické, o kterých jsme se zmínili jen rámcově vzhledem k náročnosti na teoretický podklad a potřebný matematický aparát, je jejich současné použití omezeno pouze na jednoduché modelové kapaliny. S rozvojem statistické termodynamiky a kvantové chemie spolu s výpočetní technikou budou tyto metody stále více nahrazovat ostatní odhadové metody (viz workshop při příležitosti PPEPPD konference v Kurashiki⁵⁸).

Tato práce vznikla za finanční podpory grantu č. CB MSM 223400008.

LITERATURA

- Růžička K., Majer V.: *AICHe J.* 42, 1723 (1996).
- Zábranský M., Růžička V., Jr., Majer V., Domalski E. S.: *Heat Capacity of Liquids: Volume I and II. Critical Review and Recommended Values.* J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 6, 1996.
- Zábranský M., Růžička V., Jr., Majer V., Domalski E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, 441 (2001).
- Zábranský M., Růžička V., Jr., Domalski E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 30, 1199 (2001).
- Zábranský M., Růžička V.: *Fluid Phase Equilib.* 194–197, 817 (2002).
- Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.: *The Properties of Gases and Liquids*, 3. vyd. McGraw-Hill, New York 1977.
- Zábranský M., Majer V.: *Chem. Listy* 84, 1239 (1990).
- Frenkel M. L., Kabo G. J., Marsh K. N., Roganov G. N., Wilhoit R. C.: *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State.* TRC, College Station 1994.
- Benson S. W., Cruickshank F. R., Golden D. M., Haugen G. R., O'Neal H. E., Rodgers A. S., Shaw R., Walsh R.: *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* 69, 279 (1969).
- Bureš M., Majer V., Zábranský M.: *Chem. Eng. Sci.* 36, 529 (1981).
- Sakiadis B. C., Coates J.: *AICHe J.* 2, 88 (1956).
- Rowlinson J. S.: *Liquids and Liquids Mixtures*, 1. vyd. Butterworth, London 1959.
- Bondi A.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 443 (1966).
- Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P.: *The Properties of Gases and Liquids*, 5. vyd. McGraw-Hill, New York 2001.
- Morad N. A., Mustafa Kamal A. A., Panau F., Yew T. W.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77, 1001 (2000).
- Yuan T.-F., Stiel L. I.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 9, 393 (1970).
- Filippov L. P.: *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 3: Fiz., Astron.* 20(3), 87 (1979).
- Lyman T. J., Danner R. P.: *AICHe J.* 22, 759 (1976).
- Tarakad R. R., Danner R. P.: *AICHe J.* 23, 944 (1977).
- Lee B. I., Kesler M. G.: *AICHe J.* 21, 510 (1975).
- Prasad T. E. V., Rajiah A., Prasad D. H. L.: *Chem. Eng. J.* 52, 31 (1993).
- Watson K. M.: *Ind. Eng. Chem.* 35, 398 (1943).
- Chueh C. F., Swanson A. C.: *Can. J. Chem. Eng.* 51, 596 (1973).
- Chueh C. F., Swanson A. C.: *Chem. Eng. Prog.* 69(7), 83 (1973).
- Reid R. C., Sobel J. E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4, 328 (1965).
- Svoboda V., Wagner Z., Voňka P., Pick J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 46, 2446 (1981).
- Zhao X., Liu Z., Wang W., Chen Z.: *Gongcheng Rewuli Xuebao* 17, 17 (1996); *Chem. Abstr.* 124, 353937 (1996).
- Tyagi K. P.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14, 484 (1975).
- Coniglio L., Rauzy E., Berro C.: *Fluid Phase Equilib.* 87, 53 (1993).
- Carrier B., Rogalski M., Péneloux A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 659 (1990).
- Bondi A.: *J. Phys. Chem.* 68, 441 (1964).
- Illoukani H., Nikoobakht B.: *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.* 38, 1264 (1999).
- Schmidt G., Wenzel H.: *Chem. Eng. Sci.* 35, 1503 (1980).
- Chow W. M., Bright J. A., Jr.: *Chem. Eng. Prog.* 49, 175 (1953).
- Riazi M. R., Roomi Y. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1975 (2001).
- Marrero J., Gani R.: *Fluid Phase Equilib.* 183–184, 183 (2001).
- Gambill W. R.: *Chem. Eng.* 64, 263 (1957).
- Hurst J. E., Jr., Harrison B. K.: *Chem. Eng. Commun.* 112, 21 (1992).
- Johnson A. I., Huang C.-J.: *Can. J. Technol.* 33, 421 (1955).
- Shaw R.: *J. Chem. Eng. Data* 14, 461 (1969).
- Ogiwara K., Arai Y., Saito S.: *J. Chem. Eng. Jpn.* 14, 156 (1981).
- Pachaiyappan V., Ibrahim S. H., Kuloor N. R.: *Chem. Eng. (N.Y.)* 74(21), 241 (1967).
- Benson S. W., Buss J. H.: *J. Chem. Phys.* 29, 546 (1958).
- Domalski E. S., Hearing E. D.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17, 1637 (1988).
- Missenard F.-A.: *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* 260, 5521 (1965).
- Missenard F.-A.: *Rev. Gen. Therm.* 5(52), 337 (1966).
- Luria M., Benson S. W.: *J. Chem. Eng. Data* 22, 90 (1977).
- Růžička V., Jr., Domalski E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22, 597 (1993).
- Růžička V., Jr., Domalski E. S.: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22, 619 (1993).

50. Akhmedov A. G.: Zh. Fiz. Khim. 53, 2387 (1979).
51. Hadden S. T.: J. Chem. Eng. Data 15, 92 (1970).
52. Sokolov S. N.: Zh. Fiz. Khim. 53, 2089 (1979).
53. Le T. T., Allen D. T.: Fuel 64, 1754 (1985).
54. Phillips J. C., Mattamal M. M.: J. Chem. Eng. Data 21, 228 (1976).
55. Jin Y., Wunderlich B.: J. Phys. Chem. 95, 9000 (1991).
56. Malijevský A., Labík S., Sýs J., Pick J.: *Molekulární teorie jednoduchých tekutin a její aplikace*. Academia, Praha 1985.
57. Boublík T.: *Statistická termodynamika*. Academia, Praha 1996.
58. Ohe S.: *9th International Conference on Properties Phase Equilibria for Product and Process Design, Kurashiki, 20–25 May 2001*. Book of Abstracts, str. 169.

M. Zábranský, V. Růžička, and A. Malijevský (*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Estimation Methods for Heat Capacity of Liquids**

A review is presented on most frequently used estimation methods for heat capacity of liquids. The methods are divided into two groups, QPPR and QSPR methods. For the estimation, QPPR methods require some physico-chemical properties of a compound to be known whereas QSPR methods are based on the knowledge of its molecular structure. QPPR methods, divided into methods based on the corresponding states principle, thermodynamic and empirical methods, are shortly discussed. Group contribution methods belonging to QSPRs are given in more detail and those based on statistical thermodynamics and quantum chemistry are briefly mentioned.