

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Liberec 2012

Lukáš Matějů

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B2646 – Informační technologie

Studijní obor: 1802R007 – Informační technologie

**Simultánní regrese velkých souborů vzájemně
souvisejících dat: vývoj strukturně-příspěvkové
metody pro vodné roztoky organických látek**

**Simultaneous regression over a large file
of interrelated data: group contribution method
development for organic solutes in water**

Bakalářská práce

Autor: Lukáš Matějů
Vedoucí práce: Ing. Jana Ehlerová, Ph.D.
Konzultant: prof. doc. Josef Šedlbauer, Ph.D.

V Liberci 17. 5. 2012

Zadání

Cílem je navrhnout a ověřit program pro simultánní váženou korelaci několika fyzikálních veličin, které spolu souvisejí prostřednictvím derivačních/integračních vztahů. Výstupem práce je ověření programu na příkladu simultánní regrese termodynamických veličin vodných roztoků organických látek. Jako východiska bude použito existujících programů k tomuto účelu, které budou zásadně upraveny a rozšířeny.

Postup práce bude následující:

1. Nastudování vztahů vybraných termodynamických veličin.
2. Seznámení s prostředím Mathematica a v něm implementovanými databázemi termodynamických veličin.
3. Úprava, rozšíření a ladění programů pro výpočet parametrů strukturně-příspěvkové metody.
4. Ověření vytvořeného řešení a jeho porovnání s původním stavem.

Prohlášení

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

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

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

Bakalářskou práci jsem vypracoval(a) samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval všem, kteří se jakkoli podíleli na vzniku této práce. Děkuji své vedoucí Ing. Janě Ehlerové, Ph.D. za pomoc a příkladné vedení mé bakalářské práce. Také bych chtěl poděkovat konzultantovi, prof. doc. Josefu Šedlbauerovi, Ph.D. za jeho rady, které pomohly posunout tuto práci dále. V poslední řadě bych rád poděkoval své rodině za psychickou podporu, která mi umožnila práci dokončit a odevzdat.

Abstrakt

Strukturně-příspěvková metoda se využívá pro výpočet termodynamických příspěvků funkčních skupin. Z tohoto omezeného množství funkčních skupin je složeno nepřehledné množství chemických sloučenin, u kterých nás zajímají jejich termodynamické vlastnosti. Z důvodu velkého množství těchto látek a finanční náročnosti měření jejich termodynamických vlastností se pro jejich zjišťování vyplatí používat právě strukturně-příspěvkovou metodu.

Vstupy bakalářské práce byly dva hlavní programy vyvíjené na Katedře chemie TUL na výpočet strukturních příspěvků funkčních skupin. První z programů počítá termodynamické příspěvky (hydratační Gibbsova volná energie ΔG_{hyd}° , hydratační entalpie ΔH_{hyd}° , hydratační tepelná kapacita $\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$) za standardních teplot a tlaků. Druhý pak bere v potaz teplotní závislosti. Dalšími vstupy byly výpočetní knihovny, které poskytují podpůrné funkce pro samotné výpočty parametrů, a vnitřně konzistentní databáze obsahující experimentální data, pomocí kterých jsou příspěvky korelovány.

Tyto vstupy byly v rámci bakalářské práce optimalizovány a rozšiřovány. Jednalo se o optimalizaci kódu pro zvýšení přehlednosti zdrojových kódů programů. Další optimalizace a rozšíření byly zaměřeny na funkčnost programů a komfort cílových uživatelů, konkrétní zaměření bylo na datovou strukturu list `asym` obsahující příspěvky, které chce uživatel korelovat. Posledním bodem optimalizace bylo zaručení kompatibility programů i s novými verzemi softwaru Mathematica, verzemi označením vyšším než 6. V rámci testování a optimalizací programu byla také provedena simultánní korelace pro funkční skupinu COOH.

Klíčová slova: Mathematica, optimalizace, standardní termodynamické vlastnosti, strukturně-příspěvková metoda, vysoké teploty

Abstract

Due to a large amount of chemical substances it's expensive to measure all their thermodynamic properties. But these chemical substances are composed of only few functional groups. To calculate the properties for functional groups is used group contribution method. With advantage we use these contribution to obtain thermodynamical properties of chemical substances.

The main inputs for this work were two programs developed at Department of Chemistry TUL for functional group contribution calculation. The first program calculates thermodynamic contributions (Gibbs free energy of hydration ΔG_{hyd}° , enthalpy of hydration ΔH_{hyd}° and heat capacity of hydration $\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$) under standard temperature and pressure. The second program uses temperature dependance. The other inputs were libraries, which contain supportive functions for calculating parameters, and internal consistent databases with experimental data used for group contributions correlation.

These inputs were optimized and extended in this work. The source code optimization was designed and implemented to make it clearer for users and programmers. Further optimizations and extensions were focused on functionality of main programs and on comfort of end users, the dynamic structure `asym` containing currently calculated contributions was one of the goals of this functional optimization. The last part of optimizations was aimed at ensuring compatibility with new versions of Mathematica software, specifically on versions higher than 6. During testing and optimizing the programs simultaneous correlation for functional group COOH was done.

Keywords: Mathematica, optimization, standard thermodynamical properties, group contribution method, high temperatures

Obsah

Prohlášení.....	3
Poděkování.....	4
Abstrakt.....	5
Abstract.....	6
Seznam symbolů, zkratek a termínů.....	9
Úvod.....	10
1 Teoretický základ.....	12
1.1 Henryho konstanta.....	12
1.2 Termodynamický základ.....	13
1.3 Strukturně-příspěvková metoda.....	14
2 Použitý software a vstupy.....	21
2.1 Mathematica.....	21
2.2 Samotné programy.....	22
2.2.1 Program CpHGnew.....	22
2.2.2 Program fitnew.....	24
2.3 Knihovny.....	26
2.3.1 Knihovna regres94.....	26
2.3.2 Knihovna hillall.....	27
2.3.3 Knihovna PWWATER.....	27
2.4 Databáze.....	28
2.4.1 Databáze Funcgrps1.....	28
2.4.2 Databáze Gorg1.....	29
2.4.3 Databáze Horg1.....	30
2.4.4 Databáze Cporg1.....	30
2.4.5 Databáze Vorg1.....	31
2.4.6 Databáze Cpig25.....	32
3 Optimalizace a rozšíření.....	33
3.1 Optimalizace databáze Funcgrps1.....	33
3.2 Úprava proměnných.....	34
3.3 Úprava asym – varianta A.....	35
3.4 Úprava asym – varianta B.....	37
3.5 fitnew – nahrazení knihovny hillall knihovnou PWWATER.....	39
3.6 Simultánní korelace pro funkční skupinu COOH.....	41
4 Závěr.....	43
Seznam použité literatury.....	45
Příloha A.....	47

Seznam obrázků

Obrázek 1: Vzorec – ethanol [1].....	18
Obrázek 2: Logo Mathematica 8.....	21
Obrázek 3: Vzorec – propan.....	29
Obrázek 4: Vzorec – ethan.....	29
Obrázek 5: Vzorec – phenol.....	30
Obrázek 6: Vzorec – anilin.....	31
Obrázek 7: Vzorec – methanol.....	31
Obrázek 8: Vzorec – methan.....	32
Obrázek 9: Vzorec – kyselina mravenčí.....	41

Seznam tabulek

Tabulka 1: Hodnoty příspěvků skupin pro výpočet termodynamických vlastností hydratace organických látek při teplotě 298 K a tlaku 0,1 MPa.....	16
Tabulka 2: Příspěvky skupin pro výpočet parametrů modelů závislých na teplotě a tlaku.....	19
Tabulka 3: Výpočet fitnew – porovnání knihoven hillall a PWWATER.....	40
Tabulka 4: Strukturní příspěvky pro funkční skupinu COOH při teplotě 298,15 K a 0,101 3 MPa.....	42

Seznam symbolů, zkratek a termínů

HLC	Henryho konstanta (Henry's law constant)
T	Teplota
p	Tlak
$K_H(T, p)$	Henryho konstanta
ΔG_{hyd}°	Hydratační Gibbsova volná energie
ΔH_{hyd}°	Hydratační entalpie
ΔC_{hyd}°	Hydratační tepelná kapacita
ΔV_s°	Standardní měrný objem
SOCW Model	Sedlbauer-O'Connel-Wood Model

Úvod

V přírodních oborech je v dnešní době velká poptávka po softwarech realizujících různé náročné výpočty a modelace. Vyrůstá tak potřeba po větším propojení informačních technologií a přírodních oborů. Toto byl jeden z hlavních důvodů pro volbu tématu této bakalářské práce – simultánní regrese velkých souborů vzájemně souvisejících dat: vývoj strukturně-příspěvkové metody pro vodné roztoky organických látek. Znalost termodynamických vlastností různých chemických látek je důležitá pro mnoho průmyslových oborů. Látek ale existuje velké množství a měření všech jejich vlastností při různých teplotách a tlacích je finančně velmi náročné. Všechny tyto látky jsou ale složeny jen z omezeného množství funkčních skupin. Výskytu jednotlivých skupin ve více látkách využívá strukturně-příspěvková metoda. Programy vyvinuté na Katedře chemie TUL umožňují výpočet právě těchto příspěvků (hydratační Gibbsova volná energie, hydratační entalpie, hydratační tepelná kapacita) pro různé funkční skupiny. Takto získané příspěvky lze využít k dalším výpočtům, případně k určení termodynamických vlastností látek.

Cílem této práce bylo seznámení se s teorií termodynamických veličin a strukturně-příspěvkové metody, softwarem Mathematica, ve kterém jsou veškeré programy a databáze látek napsány. Posledním důležitým cílem byla optimalizace a rozšíření těchto programů. Na tento poslední bod byl kladen největší důraz. Jednalo se o optimalizaci kódu pro samotné zpřehlednění zdrojových kódů, optimalizaci funkčnosti programů, případně rozšíření jejich funkcí. Posledním bodem optimalizace bylo odstranění problémů s kompatibilitou programů, tedy přidání schopnosti spustit tyto programy i v nejnovějších verzích softwaru Mathematica 8.

Bakalářská práce je rozdělena do tří hlavních částí. Její první část je zaměřená na teoretický základ, jsou zde popsány jednotlivé příspěvky a samotná strukturně-příspěvková metoda. Druhá část se zabývá použitým softwarem a vstupy této práce, tedy programy pro výpočet příspěvků, knihovny použitými pro výpočty

důležitých vlastností a databázemi obsahujícími experimentální data pro různé chemické látky. V poslední části jsou popsány provedené optimalizace a rozšíření předložených vstupů, důraz je kladen na jejich přínos programům.

1 Teoretický základ

1.1 Henryho konstanta

Rozpustnost organických látek ve vodných roztocích při různých teplotách a tlacích je důležitá vlastnost nejen pro různé průmyslové činnosti, ale i pro pochopení geologických procesů a procesů životního prostředí. Příkladem aplikace může být interakce mezi podzemními vodami a kapalinami v nádržích nebo zjišťování znečištění vody a ovzduší, při skladování, transportu a samotném zacházení s ropou a zemním plynem. Mnoho z těchto procesů se děje při vysokých teplotách a tlacích a je potřeba najít vhodnou metodu, která dokáže předpovídat požadovaná termodynamická data. Důležitou vlastností je Henryho konstanta (Henry's Law constant – HLC) [18], která je mírou těkavosti dané rozpuštěné látky v roztoku. Tato vlastnost, vyjádřená jako funkce teploty a tlaku, je také důležitá pro korelaci a předvídání rozpustnosti uhlovodíků ve vodném roztoku za předpokladu, že je možné vypočítat fugacitu koexistujících organických fází.

Pro velké množství běžných uhlovodíků existují za standardních podmínek experimentální výsledky, které umožňují HLC vypočítat. Mnohem méně jich je však známo při vysokých teplotách a tlacích. V případě vodných roztoků organických sloučenin (obzvláště uhlovodíků) je vhodné použití strukturně-příspěvkové metody [16]. Důvod je jednoduchý, těchto sloučenin je obrovské množství, ale jsou složeny jen z několika málo funkčních skupin. V termodynamice zředěných vodných roztoků byl tento způsob úspěšně aplikován při teplotě 298 K .

Rozšíření odhadovacích technik na širší rozmezí teplot a tlaků je komplikovanější ze dvou hlavních důvodů. Prvně chybí důvěryhodné vzájemně korelující experimentální výsledky pro různé látky za rozdílných podmínek a druhým důvodem je potřeba dobrého termodynamického modelu pro popis teplotní a tlakové závislosti HLC.

1.2 Termodynamický základ

HLC je definována jako limita podílu fugacity a poměru koncentrace rozpuštěné látky v roztoku [15] a má rozměr tlaku.

$$K_H(T, p) = \lim_{x_s \rightarrow 0} \left(\frac{f_s}{x_s} \right) \quad (1)$$

Henryho konstanta K_H je funkcí teploty a tlaku.

f_s je fugacita rozpuštěné látky.

x_s je molární zlomek.

Tato definice HLC může být přepsána do dvou jednoduchých vztahů. Vezmeme-li standardní stav ideálního plynu, získáme následující vztah.

$$K_H(T, p) = p \varphi_s^\circ \quad (2)$$

φ_s° je koeficient fugacity látky při nekonečném zředění, který lze vypočítat ze stavové rovnice pro roztok.

Podobně vede standardní stav čisté látky na následující vztah.

$$K_H(T, p) = f_s^* \gamma_s^\infty \quad (3)$$

f_s^* je fugacita čisté látky rozpuštěné látky (reálná nebo hypotetická).

γ_s^∞ je symetrický limitní aktivní koeficient při nekonečném zředění.

Henryho konstanta je přímo spjata s hydratační Gibbsovou volnou energií ΔG_{hyd}° odpovídající přechodu roztoku ze stavu ideálního plynu při referenčních podmínkách ($T_{ref} = 298 \text{ K}$, $p_{ref} = 0,1 \text{ MPa}$) do standardního stavu nekonečného zředění při tlaku p . Tento vztah je získán přepsáním vztahů pro chemický potenciál rozpouštědla za použití standardního stavu nekonečného zředění a ideálního plynu a jejich zkombinování s definicí K_H (Rovnice 1).

$$RT \ln \left(\frac{K_H(T, p)}{p_{ref}} \right) = \Delta G_{hyd}^{\circ} \quad (4)$$

Tato stavová rovnice představuje vztah Henryho konstanty a Gibbsovy volné energie. Jakákoli fyzikálně-chemická teorie ΔG_{hyd}° také umožňuje výpočet HLC. Derivací této rovnice podle teploty získáme entalpii ΔH_{hyd}° , respektive hydratační tepelnou kapacitu ΔC_{hyd}° .

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_H}{\partial T} \right)_p = -\Delta H_{hyd}^{\circ} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left[RT^2 \frac{\partial \ln K_H}{\partial T} \right] \right)_p = -\Delta C_{p, hyd}^{\circ} \quad (6)$$

V případě derivování podle tlaku získáme standardní měrný objem rozpuštěné látky ΔV_s° .

$$RT \left(\frac{\partial \ln K_H}{\partial p} \right)_T = \Delta V_s^{\circ}(T, p) \quad (7)$$

Z výše uvedených vztahů (rovnice 5 až 7) plyne, že integrováním hydratačních vlastností, které mohou být získány z kalorimetrických (ΔH_{hyd}° , $\Delta C_{p, hyd}^{\circ}$) a volumetrických (ΔV_s°) dat, je možné vypočítat teplotní a tlakový vývoj HLC. Integrál rovnice 7 mezi nasyceným tlakem rozpuštěné látky a tlakem systému je znám jako Krichevsky-Kasarnovského rovnice. Ta je užitečná pro výpočet vývoje rozpustnosti v závislosti na tlaku.

1.3 Strukturně-příspěvková metoda

Jak již bylo v předchozí kapitole zmíněno, chemických látek je nepřeberné množství a získání experimentálních dat pro všechny z nich za různých teplot a tlaků je téměř nemožné. Využívá se tedy funkčních skupin, ze kterých jsou látky složeny, těchto funkčních skupin je podstatně méně. A právě pro vyjádření parametrů těchto skupin se využívá strukturně-příspěvková metoda. Tato metoda je úspěšně použitelná

při teplotě 298 K . Strukturně-příspěvkovou metodu lze ale využívat i při zvýšených teplotách a tlacích, ale strukturní příspěvky skupin musí být vyjádřeny jako stavová rovnice, jako například SOCW model [19].

Strukturně-příspěvková metoda tedy umožňuje určit jakoukoli termodynamickou hydratační funkci vodné organické molekuly jako sumu strukturních příspěvků.

$$\Delta Y_{hyd}^{\circ} = Y_{SS} + \sum_{i=1}^N n_i Y_{s,i}^{\circ} \quad (8)$$

N je celkový počet funkčních skupin obsažených v dané látce.

n_i je počet výskytů specifické funkční skupiny v látce.


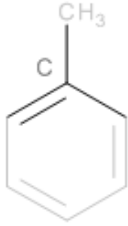
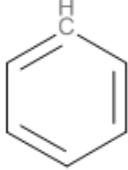
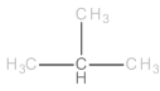
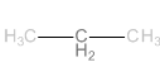

$Y_{s,i}^{\circ}$ je Y . vlastnost i . skupiny.

Y_{SS} představuje vlastní příspěvek k vlastnosti Y , vychází z příspěvku hmotného bodu.

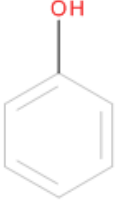

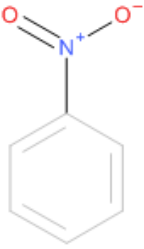
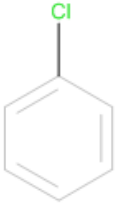
Tento vztah je odvozen z teorie (Ben-Naim, 1987, [3]) a je možné ho vypočítat jen za použití termodynamických funkcí pro čisté látky [19]. Funkční skupiny jsou tedy v našem případě vyjádřeny příspěvky.

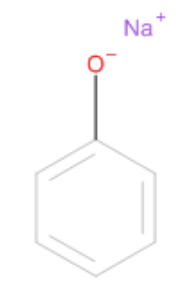
Pro látky při standardní teplotě a tlaku (298 K a 0,1 MPa) mohou být jako příspěvky použity termodynamické veličiny – hydratační Gibbsova volná energie ΔG_{hyd}° , hydratační entalpie ΔH_{hyd}° , hydratační tepelná kapacita $\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$ a standardní měrný objem ΔV° . Tyto příspěvky umožňuje vypočítat i jeden z hlavních vstupů této práce, konkrétně program CpHGnew (kapitola 2.2.1). Pro některé důležité skupiny byly hodnoty jednotlivých příspěvků publikovány v literatuře (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Hodnoty příspěvků skupin pro výpočet termodynamických vlastností hydratace organických látek při teplotě 298 K a tlaku 0,1 MPa

Funkční skupina	Vzorec	ΔG_{hyd}° (kJ mol^{-1})	ΔH_{hyd}° (kJ mol^{-1})	$\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	ΔV° ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
$C_{(a)}$		-4,50	2,60	-63	-3,00
$C_{ar(a)}$		-3,85	-0,67	-50	4,00
$CH_{ar(a)}$		-0,65	-5,00	48	13,58
$CH_{(a,b)}$		-1,79	-0,9	-2	6,35
$CH_2_{(a,b)}$		0,72	-3,76	64	15,70
$CH_3_{(a,b)}$		3,63	-7,54	132	25,14

1 Teoretický základ

OH_{phi} (b)		-19,11	-27,51	30	12,88
$NH_{2,phi}$ (b)		-15,96	-26,43	49	16,71
$NO_{2,phi}$ (c)		-7,90	-17,03	115	23,08
CL_{phi} (c)		2,71	-0,95	-104	21,24

OH_{phi}^- (c)		19,25	-3,82	-115	2,00
OH (d)	H_3C-OH	-25,40	-39,79	6	-
Y_{ss}	-	7,96	-2,29	0	1,2

V tabulce 1 jsou strukturní příspěvky funkčních skupin používané programem CpHGnew, konkrétně se jedná o hydratační Gibbsovu volnou energii ΔG_{hyd}° , entalpii ΔH_{hyd}° , hydratační tepelnou kapacitu $\Delta C_{p,hyd}^\circ$ a standardní měrný objem ΔV° . ar označuje funkční skupinu, která je součástí aromatického kruhu. Skupina s indexem phi je přímo navázána na aromatický kruh.

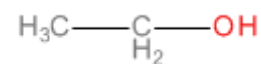
Zdroje dat jsou následující.

- (a) Playsunov a Shock, 2000, [13]
- (b) Čenský, Šedlbauer, Majer a Růžička, 2007, [5]
- (c) Šedlbauer, 2008, [16]
- (d) aktualizovaný model

Ze znalosti rovnice 8 a hodnot příspěvků funkčních skupin lze snadno spočítat termodynamické vlastnosti látek.

Uvedme na příkladu výpočtu hydratační Gibbsovy volné energie ethanolu. Ethanol obsahuje funkční skupiny CH_3 ,

CH_2 a OH . Příspěvky ΔG_{hyd}° pro skupiny jsou postupně $3,63 \text{ kJ mol}^{-1}$,



Obrázek 1: Vzorec – ethanol [1]

$0,72 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $-25,40 \text{ kJ mol}^{-1}$. Y_{SS} má pro ΔG_{hyd}° při standardních teplotách a tlacích hodnotu $7,96 \text{ kJ mol}^{-1}$. Použijeme-li uvedený vzorec, snadno dopočítáme Gibbsovu energii pro ethanol, ta tedy vychází $-13,09 \text{ kJ mol}^{-1}$.

V SOCW modelu využívaném pro teplotně závislé termodynamické hydratační vlastnosti je používáno pěti parametrů pro popis funkčních skupin. Jakákoli hydratační vlastnost může být vypočítána ze základního SOCW modelu a jeho derivací. Podrobněji popsany SOCW model lze nalézt v literatuře Šedlbauer, O'Connell a Wood, [19]. Hodnoty parametrů pro vybrané funkční skupiny lze nalézt v tabulce 2. Tyto příspěvky jsou využívány druhým z hlavních programů, programem fitnew (kapitola 2.2.2).

Tabulka 2: Příspěvky skupin pro výpočet parametrů modelů závislých na teplotě a tlaku

Funkční skupina	$10^3 a$ ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$10^4 b$ ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$10^6 c$ ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	d	$10e$ ($\text{J K}^{-2} \text{mol}^{-1}$)
$C_{(a)}$	-34,631	9,403 4	-53,921 2	-7,326	-13,792 1
$C_{ar (a)}$	-9,154 9	2,210 6	-21,346	-1,372 3	-4,999 3
$CH_{ar (a)}$	0,692 4	0,516 8	-5,090 3	0,333 7	-1,075 4
$CH_{(a)}$	-6,543 7	1,815 6	-16,921 5	-0,949 2	-3,913 6
$CH_2 (a)$	-0,024 4	0,721 6	-8,957 6	0,341 6	-1,826 4
$CH_3 (a)$	7,277 8	-0,157 1	-1,949 9	1,426 8	-0,017 7
$OH_{phi (b)}$	10,949 3	-3,187 3	15,066 7	3,272 1	3,687 3
$NH_{2,phi (b)}$	9,788 8	-2,661 2	21,251 3	2,950 3	4,783 4
$NO_{2,phi (c)}$	4,419 4	-0,141	-25,10	1,648 5	-4,437
$CL_{phi (c)}$	8,041	-0,575	-5,529	1,627	-2,136
$OH_{phi (b)}$	10,949	-3,187	15,067	3,272	3,687

Tabulka 2 obsahuje strukturní příspěvky vybraných funkčních skupin používané programem fitnew pro korelaci strukturních příspěvků nových skupin. Význam indexů u jednotlivých funkčních skupin je stejný jako u tabulky 1.

Hodnoty jsou převzaty z následujících zdrojů.

(a) Šedlbauer, 2002, [18]

(b) Čenský, Šedlbauer, Majer a Růžička, 2007, [5]

(c) Šedlbauer, 2008, [16]

2 Použitý software a vstupy

Cílem této kapitoly je seznámit čtenáře s použitým softwarem a se vstupy této práce. Mezi ně patří dva základní programy, knihovny s výpočetními funkcemi a šest databází, ve kterých jsou uložena potřebná data pro výpočty.

2.1 Mathematica

Mathematica [21] je výpočetní softwarový program využívaný v mnoha technických oborech, který je populární pro svou komplexnost a širokou škálu funkcí při zachování intuitivnosti. První verze Mathematica byla vydána před více jak dvaceti lety a u jejího zrodu stál Stephen Wolfram. Od svého vzniku prošla značným vývojem pod hlavičkou vývojářského týmu Wolfram Research a stala se robustním nástrojem použitelným na všemožné výpočty. Dnes je aktuální verze Wolfram Mathematica 8, která je vyvíjena pro tři hlavní platformy – Windows, Linux a Mac OS X. Existuje i 64bitová implementace, která umožňuje rychlejší výpočty na vhodných zařízeních. Mathematica je dnes možné zakoupit v různých verzích.



Obrázek 2: Logo Mathematica 8

Mathematica se skládá ze dvou hlavních částí, konkrétně se jedná o jádro a front end. Jádro obstarává interpretaci výrazů a jejich vyhodnocení. Front end naopak poskytuje grafické uživatelské rozhraní. Příkazy se píší do sešitů, které je možné navzájem propojovat. Vyhodnotit lze jak jednotlivé příkazy, tak celé sešity. Ukázka syntaxe Mathematica 8, konkrétně se jedná o nalezení kořenů iracionální kvadratické rovnice.

```
In[1]:= Reseni = Solve[x^2 - 2x + 2, x]
Out[1]:= {{x1 -> 1 - i}, {x2 -> 1 + i}}
```

Vstupem této práce byly dva samotné programy pro výpočet strukturních příspěvků, knihovna obsahující specifické funkce pro výpočty programu a databáze obsahující naměřená data pro výpočty. Veškeré vstupy byly napsány v softwaru

Mathematica. Z tohoto důvodu byla pro tuto práci použita také Mathematica, konkrétně v aktuální verzi 8. Pro práci s knihovnou `hillall` (kapitola 2.3.2) byla také používána starší verze Mathematica, konkrétně ve verzi 5.1.

2.2 Samotné programy

Základním vstupem této práce jsou dva hlavní programy. Program `CpHGnew` umožňuje výpočet strukturních příspěvků ΔG_{hyd}° , ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$ za standardní teploty (298,15 K) a tlaku (0,101 3 MPa). Druhý z programů, `fitnew`, dokáže počítat s teplotní závislostí.

2.2.1 Program `CpHGnew`

`CpHGnew` slouží pro výpočet strukturních příspěvků za standardní teploty a tlaku. Program je rozdělen do několika hlavních logických částí. Tyto části jsou pak v Mathematica reprezentovány jako jednotlivé bloky.

První částí jsou uživatelem definované vstupy, konkrétně se jedná o `RequestFunctionalGroups`, `RefuseFunctionalGroups` a nově také `asym`, které sem bylo přesunuto pro větší přehlednost a intuitivnost programu.

Do `RequestFunctionalGroups` uživatel zadává požadované funkční skupiny, program následně v dalších blocích načte z databáze všechny látky obsahující právě tyto skupiny. `RequestFunctionalGroups` je v Mathematica reprezentováno jako dynamická datová struktura list. Funkční skupiny jsou do ní zadávány jako textové řetězce, konkrétně jsou podle syntaxe Mathematica ohraničeny znakem `"`. Pro správnou funkčnost musí formát jednotlivých funkčních skupin odpovídat formátům uvedeným v databázi `Funcgrps1` (kapitola 2.4.1).

```
RequestFunctionalGroups = {"Car", "CHar", "OHphi", "COOH"};
```

V tomto případě jsou z databáze následně vybrány všechny chemické látky obsahující skupiny `Car`, `CHar`, `OHphi` a `COOH`.

2 Použitý software a vstupy

`RefuseFunctionalGroups` obsahuje skupiny, které slouží jenom pro výběr látek, ale jsou ignorovány při výpočtu, většinou z důvodu, že jsou pro ně hodnoty ΔG_{hyd}° , ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$ již známy. Stejně jako v předchozím případě se jedná o list obsahující textové řetězce.

```
RefuseFunctionalGroups = {"Car", "CHar", "OHphi"};
```

Takto by byly počítány parametry ΔG_{hyd}° , ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$ jen pro funkční skupinu COOH.

Posledním uživatelským vstupem je list `asym`, do kterého se vkládají funkční skupiny s prefixem. Prefix určuje, které z parametrů chceme pro danou funkční skupinu vypočítat. I zde se vstupy ohraničují znakem " a jsou tedy vkládány jako textové řetězce.

- $\Delta G_{hyd}^\circ =$ prefix a
- $\Delta H_{hyd}^\circ =$ prefix b
- $\Delta C_{p,hyd}^\circ =$ prefix c

List `asym` tedy může vypadat v programu následovně.

```
asym = {"bCOOH", "cCOOH"};
```

Z výše uvedeného je patrné, že pro funkční skupinu COOH by byly počítány parametry ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$.

Druhou hlavní částí je načítání dat z databází. Nejprve jsou v databázi `Funcgrps1` nalezeny samotné látky odpovídající vstupním funkčním skupinám a následně jsou pro ně načteny hodnoty z ostatních databází. Veškerá data jsou opět načítána do listů, konkrétně se jedná o datové struktury `dataG`, `dataH` a `dataCp`. Ty jsou pak použity dále ve výpočtech.

Následují pomocné bloky pro výpočty, jedná se o deklarování a inicializování proměnných, seznam známých strukturních příspěvků pro různé funkční skupiny a vytvoření funkce pro samotný výpočet.

Další částí je spuštění samotného výpočtu voláním funkce `FitNonLinear94` z knihovny `regres94` (kapitola 2.3.1).

Posledním blokem je výpis výsledků. Obsahuje spočítané strukturní příspěvky pro dané funkční skupiny včetně odchylky.

$$a_{\text{COOH}} = -31.725 \text{ +/- } 0.8340885396536317$$

$$b_{\text{COOH}} = -40.1459 \text{ +/- } 2.706656622595493$$

$$c_{\text{COOH}} = -30.6438 \text{ +/- } 23.52698981877629$$

V tomto konkrétním případě byly spočítány pro funkční skupinu COOH všechny možné příspěvky, $\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}$, $\Delta H_{\text{hyd}}^{\circ}$ a $\Delta C_{p,\text{hyd}}^{\circ}$.

2.2.2 Program fitnew

Program `fitnew` je druhým z programů. Umožňuje výpočet strukturních příspěvků. Program pracuje i s hodnotami látek získaných při nestandardních podmínkách, tedy zvýšených teplotách a tlacích. Jeho struktura je velmi podobná programu `CpHGnew` (kapitola 2.2.1).

V první části jsou uživatelské vstupy, konkrétně se opět jedná o `RequestFunctionalGroups`, `RefuseFunctionalGroups` a `asym`. Jejich obsah je stejný jako v případě programu prvního. Možné prefixy `asym` jsou následující.

- a = prefix a
- b = prefix b
- c = prefix c
- d = prefix d
- e = prefix e

2 Použitý software a vstupy

Následují bloky načítající záznamy z databází na základě vstupů, kromě listů `dataG`, `dataH` a `dataCp` jsou data načítána i z databáze `Vorg1` a je použit i list `dataV`. Po načítací části je část s přípravami pro výpočet. Předposledním blokem je pak samotná výpočetní část. Poslední blok se pak stará o reprezentaci výsledků a jejich prezentování uživateli.

Struktura je tedy velmi podobná, liší se jen v načítací části, kde jsou využívány i další databáze, konkrétně se jedná o `Vorg1` (kapitola 2.4.5) a `Cpig25` (kapitola 2.4.6). Další změna je pak ve výpočetní části, kde jsou používána veškerá načtená data a jiné postupy pro korelaci příspěvků. Je také využíváno knihovny pro výpočet termodynamických vlastností vody (kapitola 2.3.2), které jsou potřeba k celkovému výpočtu příspěvků. Stejně zůstává i použití nelineární regrese, konkrétně tedy funkce `FitNonLinear94` z knihovny `regres94` (kapitola 2.3.1).

Vstupy programu mohou tedy vypadat například následovně.

```
RequestFunctionalGroups = {"Car", "CHar", "CH2", "CH3phi",  
"NH2phi", "OHphi"};  
  
RefuseFunctionalGroups = {"Car", "CHar", "CH2", "CH3phi"};  
  
asym = {"aOHphi", "dNH2phi", "eNH2phi", "eOHphi"};
```

V tomto případě nás zajímají poslední dvě funkční skupiny uvedené v `RequestFunctionalGroups`, konkrétně jejich příspěvky uložené v `asym`.

Po spuštění a dokončení výpočtu program vrací výsledky ve stejné podobě jako v případě `CpHGnew`. Konkrétně výstup vypadá následovně.

```
aOHphi = 0.006088151008505433` +/- 0.0006654747870481341  
dNH2phi = 0.8999704761708539` +/- 0.0993822462759689  
eNH2phi = -0.0155611 +/- 0.07057781028731203  
eOHphi = -0.0261886 +/- 0.04477619102678107
```

Program v případě ukázkových vstupních dat dokázal úspěšně vypočítat příspěvky s poměrně malou odchylkou. Takto spočítané příspěvky mohou být využity v dalších výpočtech.

2.3 Knihovny

Dalším ze vstupů byly knihovny obsahující funkce využívané při výpočtech hlavních programů. Program CpHGnew (kapitola 2.2.1) využívá funkce knihovny regres94, konkrétně funkci na nelineární regresi. Stejnou knihovnu a funkci používá i program fitnew (kapitola 2.2.2), ten ale navíc využívá funkcí dalších knihoven počítajících termodynamické vlastnosti vody.

2.3.1 Knihovna regres94

Knihovna je uložena jako balíček softwaru Mathematica, což umožňuje její snadné importování do hlavního programu a následné používání pro výpočty. Současná verze je 4.1 z roku 1995.

Regres94 obsahuje více jak patnáct funkcí pro různé výpočty. Většina funkcí slouží pro lineární a nelineární regresi. Knihovnu využívají oba hlavní programy.

Při výpočtech v hlavních programech se využívá funkce `FitNonLinear94`, tedy funkce provádějící nelineární regresi. Jejím základem je algoritmus Levenberg-Marquardt. Více informací o algoritmu například v článku od Donalda W. Marquardta z roku 1963 [10].

Hlavička funkce `FitNonLinear94` vypadá následovně.

```
FitNonLinear94[expdata, fexp, sigma, f, params, vars, paramguess, opts]
```

Parametr `f` přebírá vstupní symbolickou funkci. Její parametry a proměnné obsahují listy `params` a `vars`. `expdata` obsahuje vstupní data nezávislých proměnných, `fexp` obsahuje výsledky pro `f`, `sigma` je pak odchylka `fexp`. Dále obsahuje dva nastavovací parametry.

Výstupem je postup výpočtu, funkce a hodnoty pro jednotlivé korelované strukturní příspěvky s udanou maximální odchylkou.

2.3.2 Knihovna hillall

První verze knihovny byla vydána už v roce 1991, v současné verzi je uložena jako balíček Mathematica. Knihovnu využívá program fitnew (kapitola 2.2.2) pro výpočet termodynamických vlastností vody, které jsou dále potřeba při výpočtu jednotlivých příspěvků.

Hlavní funkce knihovny je výpočet hustoty vody [6], jako parametry přejímá teplotu a tlak. Dále umožňuje výpočet celé řady termodynamických vlastností vody, například tlaku, fugacity, Gibbsovy volné energie, entalpie, tepelné kapacity a mnoha dalších.

Volání funkce pro výpočet hustoty vody je následující. V parametrech je předávána teplota v K a tlak v MPa .

```
DensityH2O[298.15, 0.1013 MPa];
```

```
997.042
```

Hustota vody spočítaná tímto algoritmem při standardní teplotě a tlaku je $997,042 \text{ kg/m}^3$.

Z důvodu staršího data vzniku je knihovna použitelná jen do Mathematica verze 7, což je její hlavní nevýhoda. Dalším mínusem je spouštění externího programu při výpočtu.

2.3.3 Knihovna PWWATER

Knihovna, podobně jako knihovna hillall, umožňuje výpočet termodynamických vlastností vody. Výpočty vychází z teorie publikované W. Wagnerem a A. Prußem v roce 2002, [20].

Volání funkce na výpočet například hustoty je intuitivní, vypadá následovně. Parametry funkce jsou teplota (K) a tlak (MPa).

```
DensityLiquidH2OPW[298.15, 0.1013];
```

```
997.002
```

Výsledná hustota je pak vrácena v jednotkách kg/m^3 . Hustota vody při standardních podmínkách je tedy podle algoritmu v této knihovně $997,002 kg/m^3$. Výsledek je mírně odlišný od vypočtené hodnoty knihovnou hillall, toto je způsobeno použitím rozdílných algoritmů.

PWWATER nabízí stejnou funkčnost jako knihovna hillall za použití odlišných algoritmů pro výpočet termodynamických vlastností vody (například výpočet hydratační Gibbsovy volné energie, hydratační entalpie, hydratační tepelné kapacity, stlačitelnosti a dalších vlastností využívaných programem fitnew). Její výhodou je použitelnost i v nejnovějších verzích výpočetního softwaru Mathematica. Ke svému fungování také nespouští žádný externí program.

2.4 Databáze

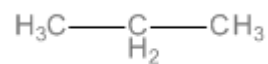
Pro samotné výpočty je potřeba velké množství naměřených dat, ty jsou uloženy v následujících databázích. Databáze byly vyvíjeny na Katedře chemie v Liberci a jejich devizou je vnitřní konzistence.

2.4.1 Databáze Funcgrps1

Jedná se o hlavní databázi, která obsahuje základní informace pro výběr dat ze všech ostatních databází. Obsahuje přiřazení funkčních skupin k jednotlivým látkám. První verze pochází od prof. doc. Josefa Šedlbauera, Ph.D. z roku 2001 a byla postupně rozšiřována až do dnešní podoby. Před samotným seznamem všech látek a jim příslušných skupin obsahuje seznam definovaných funkčních skupin, které se v databázi mohou vyskytovat. Následuje řádkový seznam látek a jejich funkčních skupin. Databáze obsahuje více než dva tisíce záznamů s více než 140 funkčními skupinami.

```
Comp ["PROPANE,AQ"]={1., {"CH3",2}, {"CH2",1}};
```

Využívá se datové struktury list, pojmenované v tomto případě `Comp`. Jako klíč se používá jméno látky, v této ukázce se jedná o propan. Následně jsou přiřazeny funkční skupiny a počet jejich výskytů, ty jsou opět strukturovány do listu.



Obrázek 3: Vzorec – propan

Ze záznamu lze tedy snadno vyčíst, že propan obsahuje dvě CH_3 skupiny a jednu CH_2 skupinu.

2.4.2 Databáze Gorg1

Databáze Gorg1 obsahuje seznam naměřených hodnot hydratačních Gibbsových energií vodných organických neelektrolytů při nekonečném zředění. Vývoj této databáze je veden prof. doc. Josefem Šedlbauerem, Ph.D. a jeho týmem, databáze obsahuje více jak šest tisíc záznamů a je rozdělena na dvě hlavní části.

V první části je vytvořena datová struktura list pojmenovaná v této databázi `Gdata`. Do tohoto seznamu jsou následně ukládány listy popisující jednotlivé záznamy. Každý ze záznamů obsahuje informace o teplotě (K), tlaku (MPa), molalitě, molární hydratační Gibbsově energii dané látky při nekonečném zředění (kJ mol^{-1}), odchylce (kJ mol^{-1}), názvu látky a zdroji konkrétního záznamu. Záznamy vypadají následovně.



Obrázek 4: Vzorec – ethan

```
{298.15, 0.1013, 0.0, 15.39, 0.0, "ETHANE,AQ", "DM+WS(81)"}
```

Při teplotě $298,15\text{ K}$ za tlaku $0,101\ 3\ \text{MPa}$ má ethan $\Delta G_{\text{hyd}}^{\circ}$ $16,6\ \text{kJ mol}^{-1}$ ([8]).

Druhou částí databáze jsou reference na autory měření. Těch je v databázi více jak pět set a dodávají tak dostatečný počet naměřených hodnot.

2.4.3 Databáze Horg1

Další databází je Horg1, ve které jsou záznamy parciálních molárních hydratačních entalpií vodných organických neelektrolytů při nekonečném zředění. Autorem databáze je prof. doc. Josef Šedlbauer, Ph.D., databáze je průběžně rozšiřována o další záznamy. V současné době jich obsahuje kolem devíti set. Horg1 je opět členěna do dvou částí.

V první části je vytvořen a naplněn list `Hdata`. Záznamy mají stejný formát jako u databáze Gorg1, jedná se tedy o jednotlivé listy obsahující údaje o teplotě (K), tlaku (MPa), molalitě, molární hydratační entalpii dané látky při nekonečném zředění ($kJ mol^{-1}$), odchylce ($kJ mol^{-1}$), názvu látky a autorovi daného záznamu. Ukázka záznamu listu `Hdata`.

```
{298.15, 0.1013, 0.0, -55.94, 0.0, "PHENOL,AQ",
"GP+CR+CW(71) "}
```

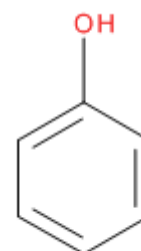
ΔH_{hyd}° phenolu při teplotě 298,15 K a tlaku 0,101 3 MPa je podle údajů z roku 1971 $-55,94 kJ mol^{-1}$ ([12]).

V druhé části databáze jsou pak stejně jako u předchozí databáze uvedeny reference.

2.4.4 Databáze Cporg1

Databáze, jejímž autorem je opět prof. doc. Josef Šedlbauer, Ph.D., obsahuje záznamy parciálních molárních tepelných kapacit vodných organických neelektrolytů a elektrolytů při nekonečném zředění. Původní verze databáze pochází z roku 2002, je aktualizována až do roku 2011 a je členěna do dvou částí.

První část obsahuje záznamy, těch je v databázi více jak dva tisíce. Databáze obsahuje datovou strukturu list nazvanou `Cpdata`. Do tohoto seznamu jsou následně vloženy jednotlivé záznamy látek, také v podobě listů.

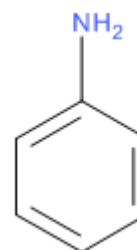


Obrázek 5:
Vzorec –
phenol

Každý záznam obsahuje, stejně jako u předchozích databází Gorg1 a Horg1, postupně údaje o teplotě (K), tlaku (MPa), molalitě, molární tepelné kapacitě konkrétní látky při nekonečném zředění ($J K^{-1} mol^{-1}$), odchylce ($J K^{-1} mol^{-1}$), názvu látky a autorovi daného záznamu. Ukázka jednoho ze záznamů listu Cpdata.

```
{298.15, 0.1013, 0.0, 307., 0.0, "ANILINE,AQ", "NN+IW(75)"}

```



Obrázek 6:
Vzorec – anilin

Anilin má tedy při teplotě $298,15 K$ a tlaku $0,1013 MPa$ zanesenou hodnotu $307 J K^{-1} mol^{-1}$. Záznam pochází od N. Nicholse a I. Wadso z roku 1975 ([11]).

V závěru databáze, tedy v její druhé části, je uveden seznam referencí, konkrétně se jedná o seznam autorů naměřených hodnot.

2.4.5 Databáze Vorg1

Předposlední důležitou databází je databáze Vorg1. Ta obsahuje záznamy parciálních molárních měrných objemů vodných organických neelektrolytů a elektrolytů při nekonečném zředění. Autorem databáze je podobně jako v předešlých případech prof. doc. Josef Šedlbauer, Ph.D. a i tato databáze je průběžně aktualizována a rozšiřována. V dnešní době obsahuje více jak sedm tisíc záznamů.

Databáze má stejnou strukturu jako předešlé tři databáze, je tedy rozdělena do dvou částí, konkrétně se jedná o část obstarávající data a o referenční část.

V první části je vytvořen list vdata, který je následně naplněn záznamy. Tyto záznamy jsou stejně jako v předešlých případech v listech a mají stejný formát. Obsahují tedy informace o teplotě (K), tlaku (MPa), molalitě, molárním měrném objemu látky při nekonečném zředění ($cm^3 mol^{-1}$), odchylce ($cm^3 mol^{-1}$), názvu látky a autorovi konkrétního měření. Ukázka jednoho řádku listu.



Obrázek 7:
Vzorec –
methanol

2 Použitý software a vstupy

```
{313.15, 0.1013, 0.0, 38.42, 0.0, "METHANOL,AQ", "DA(59)"}
```

Podle D. M. Alexandera je ΔV° methanolu při teplotě 298,15 K a tlaku 0,101 3 MPa je $55,42 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ([2]).

Závěrečná část databáze obsahuje reference.

2.4.6 Databáze Cpig25

Cpig25 je databází tepelných kapacit ideálních plynů při teplotě 298 K. Obsahuje více jak osm set záznamů. Opět se používá datové struktury list a podobně jako v případě základní databáze Funcgrps1 je použito jako klíč jméno chemické látky. Jednotlivým položkám listu c_p je poté přiřazen list obsahující registrační číslo CAS [4], tedy jednoznačný identifikátor chemické látky, samotnou tepelnou kapacitu ideálního plynu uvedenou v $J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a odchylku ($J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

CH₄
Obrázek
8:
Vzorec –
methan

```
Cp["METHANE,AQ"]={1., "74-82-8", 35.69, 0.0};
```

Methan, jehož registrační číslo CAS je 74-82-8 má podle výše uvedeného záznamu tepelnou kapacitu ideálního plynu $35,69 J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

3 Optimalizace a rozšíření

Jedním z hlavních cílů práce byla optimalizace a rozšíření vstupů popsaných v předešlé kapitole 2. Jedná se o úpravy funkčnosti, ale i kódu programů. V této kapitole je podrobný popis úprav a porovnání současného stavu se stavem původním.

3.1 Optimalizace databáze Funcgrps1

Databáze Funcgrps (kapitola 2.4.1) je základní databází, kterou využívají všechny ostatní databáze. Záznamy v původní verzi vypadaly následovně.

```
Comp ["NaOH, AQ"] = { 2., {"Na+", 1}, {"OH-", 1} };
```

Hlavním problémem u následujícího záznamu jsou znaky + a – u funkčních skupin Na^+ , respektive OH^- . Problém nastává v hlavních programech v případě, že uživatel chce použít k výpočtu látky obsahující právě tyto skupiny. Z těchto skupin jsou v průběhu výpočtů vytvořeny proměnné, Mathematica nepodporuje znaky + a – v názvu svých proměnných a výpočet tedy skončí chybně.

Byla potřeba tyto a další problémové znaky rozumně nahradit. Aby byla zachována přehlednost a čitelnost databáze funcgrps, byly navrženy a použity následující úpravy:

- + změněno na Plus, (Na^+ na NaPlus)
- – změněno na Minus, (OH^- na OHMinus)
- – (jednoduchá vazba) změněno na sb (single bound), ($\text{C}-\text{C}$ na CsbC)
- = (dvojná vazba) změněno na db (double bound), ($=\text{NH}$ na dbNH)

Upravený záznam tedy vypadá následovně.

```
Comp ["NaOH, AQ"] = { 2., {"NaPlus", 1}, {"OHMinus", 1} };
```

Tato úprava umožňuje použít jako vstup pro programy i funkční skupiny s problémovými znaky a výrazně tak rozšiřuje možnosti výpočtů.

3.2 Úprava proměnných

V tomto bodě byla provedena optimalizace kódu, v programu CpHGnew (kapitola 2.2.1) se konkrétně jedná o optimalizaci čtyř proměnných, x_1 , x_2 , x_3 a x_4 . Do těchto proměnných je ukládán výpočet následující dlouhé matematické operace.

```
x1 = -37.93 + BrgrpsCp * (28.6) + CgrpsCp * (-66.2) + CargrpsCp
* (-8.25) + CcondgrpsCp * (-8.25) + (CHgrpsCp + CHphigrpsCp) * (23.0)
+ CHargrpsCp * (-2.14) + CHcyclogrpsCp * (-20.5) + (CHOgrpsCp +
CHOphigrpsCp) * (30.9) + (CH2grpsCp + CH2phigrpsCp) * (-0.909) +
CH2cyclogrpsCp * (-6.03) + (CH3grpsCp + CH3phigrpsCp) * (19.5) +
ClgrpsCp * (33.3) + COgrpsCp * (6.45) + CONH2grpsCp * (33.35) +
COOgrpsCp * (24.5) + (COOHgrpsCp + COOHphigrpsCp) * (24.1) + C2grpsCp *
(-56.35) + C3grpsCp * (8.36) + FgrpsCp * (26.5) + HformicgrpsCp *
(24.0) + HphigrpsCp * (24.0) + NargrpsCp * (8.83) + (NH2grpsCp +
NH2phigrpsCp) * (26.9) + OgrpsCp * (25.5) + (OHgrpsCp) * (25.7) +
(OHphigrpsCp) * (-2.81);
```

Proměnné v uvedeném případě jsou naplněny v průběhu výpočtu a jedná se o vektory uložené v datových strukturách list. Koeficienty, kterými jsou proměnné násobeny, jsou hodnoty ideálního plynu látky a jsou z knihy *The Properties of Gases and Liquids* z roku 2001, [14].

Takto napsané x_1 , x_2 , x_3 a x_4 zneřehlední kód, a proto byla navržena následující optimalizace.

```
x1Help = {-37.93, 28.6, -66.2, -8.25, -8.25, -23.0, -23.0,
-2.14, -20.5, 30.9, 30.9, -0.909, -0.909, -6.03, 19.5, 19.5, 33.3,
6.45, 33.35, 24.5, 24.1, 24.1, -56.35, 8.36, 26.5, 24.0, 24.0, 8.83,
26.9, 26.9, 25.5, 25.7, -2.81};

x1 = x1Help[[1]];

For[i = 1, i <= Length[IdGroupsC], i++, x1 += x1Help[[i+1]] *
IdGroupsC[[i]];];
```

Byla vytvořena dynamická struktura list, která byla naplněna hodnotami koeficientů. `IdGroupsC` je list a obsahuje jednotlivé proměnné. Následně je cyklicky spočítána proměnná x_1 . Stejný postup je použit i pro další proměnné, konkrétně pro x_2 , x_3 a x_4 .

V programu fitnew (kapitola 2.2.2) bylo stejným způsobem optimalizováno více proměnných. Kromě výše uvedených x_1 , x_2 , x_3 a x_4 byla také upravena například proměnná H_{hyd} při načítání dat z databáze Horg1 (kapitola 2.4.3).

Hlavním cílem tohoto kroku bylo zpřehlednění kódu, toho bylo úspěšně dosaženo několika jednoduchými úpravami.

3.3 Úprava asym – varianta A

Datová struktura `asym` je jednou z hlavních vstupů programů, udává, které strukturální příspěvky budou pro které funkční skupiny počítány (kapitola 2.2).

V původní verzi programu CpHGnew (kapitola 2.2.1) bylo `asym` umístěno až za načítací částí programu a bylo snadno přehlédnutelné. Z příspěvků umístěných v `asym` jsou postupně vytvářeny proměnné, které jsou používány při výpočtech. Všechny ostatní příspěvky bylo potřeba také deklarovat jako proměnné a inicializovat je nulou.

```
asym = {aClQC1, aClphi, aNO2phi, bClphi, cNO2phi};
bClQC1=0; cClQC1=0; cClphi=0; bNO2phi=0;
```

Tento návrh byl značně uživatelsky nepřívětivý, jakákoli změna vstupních skupin znamenala velký zásah do `asym`.

Cílem této optimalizace bylo zpříjemnit a ulehčit uživateli práci s hlavními programy. Jako první krok bylo `asym` přesunuto do části programů, kde jsou zadávány uživatelské vstupy, konkrétně `kRequestFunctionalGroups` (obsahuje požadované funkční skupiny) a `RefuseFunctionalGroups` (obsahuje skupiny, jejichž příspěvky jsou známy), se kterými úzce souvisí. V případě programu CpHGnew je nově příspěvek ΔG_{hyd}° (prefix a) počítán vždy, protože je pro něj známo největší množství dat. Do `asym` jsou tedy zadávány jen příspěvky ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$. O deklaraci a inicializaci příspěvků, které uživatel nemá zájem počítat, se program stará v této verzi sám.

```
asym = {"bCOOH", "cCOOH"};
```

Uživatel zadá příspěvky, které má zájem počítat, v tomto případě se jedná o ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$ skupiny COOH.

```
FinalFunctionalGroups =
Drop[DeleteDuplicates[Join[RefuseFunctionalGroups,
RequestFunctionalGroups]], Length[RefuseFunctionalGroups]];
```

Vytvoření datové struktury `list, FinalFunctionalGroups`, která obsahuje skupiny zajímavé z hlediska počítání strukturních příspěvků.

```
setnull = {};

For[i = 1, i <= Length[FinalFunctionalGroups], i++,
AppendTo[setnull, "b" <> FinalFunctionalGroups[[i]]];
AppendTo[setnull, "c" <> FinalFunctionalGroups[[i]]];];

setnull = Drop[DeleteDuplicates[Join[asym, setnull]],
Length[asym]];

Table[ToExpression[StringJoin[setnull[[i]], "= 0"]], {i, 1,
Length[setnull]}];
```

Tento blok kódu zajišťuje deklaraci a inicializaci příspěvků, které uživatel nechce počítat. Nejprve jsou do listu `setnull` umístěny všechny strukturní příspěvky, následně jsou smazány příspěvky, které jsou uloženy v `asym`. V poslední části jsou následně příspěvky inicializovány, je jim přiřazena hodnota 0, která dále neovlivňuje výpočet.

```
Table[AppendTo[asym, StringJoin["a", FinalFunctionalGroups[[i]]]],
{i, 1, Length[FinalFunctionalGroups]}];

asym = Table[ToExpression[asym[[i]]], {i, 1, Length[asym]}];
```

V poslední části této úpravy jsou do `asym` přidány příspěvky ΔG_{hyd}° a příspěvky z tohoto listu jsou deklarovány. `asym` je tímto připraveno pro další výpočty.

V programu `fitnew` (kapitola 2.2.2) bylo `asym` také přesunuto k ostatním vstupům na začátek programu. Všechny ostatní úpravy zůstávají podobné, jen jsou upravené, aby odpovídaly pěti parametrům počítaným tímto programem.

Takto popsaná změna `asym` je funkční od verze Mathematica 7, protože obsahuje volání některých nově představených funkcí (smazání duplicit), které usnadňují manipulaci s datovými strukturami list. Z důvodu rozšířenosti a implementace některých knihoven pouze ve starších verzích Mathematica (často 5.1) byly pro oba programy navrženy také verze, které jsou sice pomalejší, ale jsou bezproblémově funkční, neobsahují tedy nové funkce, i ve starších verzích softwaru Mathematica.

Tato úprava značně usnadňuje práci s programy, místo složitého zadávání `asym` a doplňování ostatních příspěvků nyní stačí zadat v případě programu `CpHGnew` příspěvky ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$ (v případě programu `fitnew` se jedná o parametry b , c , d a e), které chce uživatel počítat, a o vše ostatní se postarají programy samy.

3.4 Úprava `asym` – varianta B

Druhý přístup řešení problému s `asym`, který byl navržen, je komplexnější a byl implementován pro program `CpHGnew` (kapitola 2.2.1). Jedná se o funkci, která sama zvolí ideální příspěvky, tedy naplní list `asym`.

Byl vytvořen Mathematica balíček, který obsahuje jedinou funkci `GetAsym`, která se stará o výběr vhodných strukturních příspěvků. Hlavička této funkce je následující.

```
GetAsym[FinalFunctionalGroups_, Comp_, dataCp_, dataH_, dataG_,
fitCount_]
```

Funkce při volání přebírá šest parametrů. Ve `FinalFunctionalGroups` jsou uloženy funkční skupiny, u kterých má smysl hledat příspěvky. V praxi se jedná o rozdíl `RequestFunctionalGroups` a `RefuseFunctionalGroups` (kapitola 2.2). `FinalFunctionalGroups` je zjišťováno v hlavním programu a je totožné jako ve variantě A (kapitola 3.3). List `Comp` obsahuje všechny chemické látky a jejich data, která jsou uložena v databázi `Funcgrps1` (kapitola 2.4.1). K těmto datům lze přistupovat přes názvy látek. Listy `dataCp`, `dataH` a `dataG` obsahují látky a hlavně jejich data, které mají ve své struktuře funkční skupiny odpovídající skupinám uvedeným v `RequestFunctionalGroups`. Posledním předávaným parametrem je `fitCount`, ten udává počet funkčních skupin, pro které chce uživatel počítat strukturní příspěvky.

`GetAsym` vyhodnocuje vhodné příspěvky na základě několika kritérií. Funkční skupiny z `FinalFunctionalGroups` jsou ohodnocovány bodově. Pro skupiny, které po provedení funkce mají nejvyšší bodové ohodnocení, jsou následně počítány příspěvky. Jedním z hlavních kritérií pro udělení bodů je výskyt funkčních skupin v chemických látkách, konkrétně v látkách z listů `dataCp`, `dataH` a `dataG`, pro která jsou známa data. Je-li v látce navázána konkrétní funkční skupina vícekrát, je pak také příslušně ohodnocena. U dat z `dataG` je také bráno v potaz teplotní rozmezí záznamů konkrétních látek, protože z něj lze poměrně snadno získat ΔH_{hyd}° a $\Delta C_{p,hyd}^\circ$. Skupiny obsažené v látkách s velkým množstvím záznamů pro rozdílné teploty tak získávají další plusové body.

Návratová funkce vypadá následovně.

```
Return[{finalGroups, otherGroups}];
```

Funkce vrací dva listy, konkrétně se jedná o `finalGroups` a `otherGroups`. První ze jmenovaných obsahuje strukturní příspěvky, které byly vyhodnoceny jako nejlepší, je pro ně totiž známo nejvíce vhodných dat. Jejich funkční skupiny byly algoritmem ohodnoceny nejvíce body. `otherGroups` obsahuje ostatní příspěvky, které je v hlavním programu potřeba deklarovat a inicializovat nulou. Funkci tedy stačí v hlavním programu zavolat a následně je potřeba do `asym` přiřadit `finalGroups` a proměnné v `otherGroups` deklarovat a inicializovat. Zdrojový kód viz Příloha A.

Tato funkce nabízí snadnou alternativu, nechce-li uživatel přímo vybírat příspěvky, které chce počítat. Funkce sama nalezne uživatelem zadaný počet ideálních příspěvků pro výpočet. Funkce je vhodná například pro velké množství funkčních skupin v `RequestFunctionalGroups`. Pro malé množství funkčních skupin se více hodí varianta A z úprav `asym`, která dává uživateli větší kontrolu nad výpočtem.

3.5 fitnew – nahrazení knihovny hillall knihovnou PWWATER

Program fitnew (kapitola 2.2.2) využívá pro výpočet strukturních příspěvků funkčních skupin různé termodynamické vlastnosti vody. Pro výpočet těchto vlastností program využíval knihovnu hillall (kapitola 2.3.2). Kvůli použití této starší knihovny musel uživatel používat starší verze softwaru Mathematica, konkrétně verze nižší než 7, v novějších verzích nelze funkce knihovny volat.

Cílem tohoto kroku bylo nahrazení původní knihovny hillall modernější variantou, konkrétně knihovnou PWWATER (kapitola 2.3.3), která je na Katedře chemie TUL využívána i v jiných projektech. Aby bylo možné knihovnu nahradit, muselo být provedeno několik změn v samotném kódu programu fitnew.

První výraznou změnou je omezení vstupních záznamů. Jednou z důležitých vlastností, která je knihovnou počítána, je hustota vody. Původní knihovna dokázala tuto vlastnost počítat velmi dobře i při teplotách blížících se kritickému bodu ($647,096\text{ K}$ a $22,064\text{ MPa}$, [7]), knihovna PWWATER při těchto teplotách selhává a vrací chybné výsledky. Bylo tedy potřeba omezit výběr záznamů z databází. Horní mez na teplotu byla navržena na 547 K , při takovýchto teplotách již dává knihovna relativně přesné výsledky hustoty. Tento ústupek je podtržen menším množstvím experimentálních dat, ze kterých probíhá výpočet příspěvků.

Druhou změnou je samotné volání funkcí knihoven. Hlavní funkce z knihovny hillall na výpočet hustoty přebírala datové struktury list, konkrétně listy obsahující teplotu (K) a tlak (MPa). Další funkce, v ukázce funkce na výpočet Gibbsovy volné energie, již nepřebírají žádný parametr.

```
Den = DensityH2O[T, P MPa];
```

```
Gm = muH2O;
```

Funkce v knihovně PWWATER nepřebírají listy, ale jen jednotlivé proměnné. Pro větší množství hodnot je tedy nutné je volat cyklicky. Parametry je nutno předávat všem funkcím. Volání pro struktury T obsahující teploty a P obsahující tlaky pak vypadá následovně.


```

Do [
  Den = Append[Den, DensityLiquidH2OPW[T[[i]], P[[i]]]];
  Gm = Append[Gm, GmH2OPW[T[[i]], Den[[i]]], {i, 1, Length[T]}
];

```

Knihovna PWWATER je po těchto změnách připravena k použití. Následuje porovnání knihoven při výpočtu programu fitnew. Vstupy pro tento příklad jsou následující.

```

RequestFunctionalGroups={"Car", "CHar", "CH2", "CH3phi", "NH2phi",
"OHphi"};

RefuseFunctionalGroups={"Car", "CHar", "CH2", "CH3phi"};

asym ={"bNH2phi", "cNH2phi", "dNH2phi", "eNH2phi"};

```

Konkrétně nás tedy zajímají příspěvky funkční skupiny NH₃.

Výsledky výpočtů je možné vidět v tabulce 3.

Tabulka 3: Výpočet fitnew – porovnání knihoven hillall a PWWATER

	hillall	Odchylka (h)	PWWATER	Odchylka (P)
a ($m^3 kg^{-1}$)	0,011 05	0,008 49	0,006 55	0,012 88
b ($m^3 kg^{-1}$)	-0,000 39	0,000 21	-0,000 33	0,000 29
c ($m^3 kg^{-1}$)	0,000 02	0,000 04	0,000 02	0,000 04
d	4,363 38	1,710 33	3,910 09	2,325 23
e ($J K^{-2} mol^{-1}$)	0,438 70	0,642 15	0,508 14	0,699 27

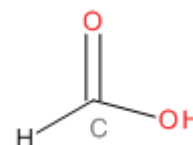
Z tabulky 3 lze vyčíst, že použitím obou knihoven je dosaženo srovnatelných výsledků. Příspěvky vypočtené za pomoci knihovny hillall jsou o něco málo přesnější, mají menší odchylku.

Knihovna hillall byla úspěšně nahrazena modernější knihovnou PWWATER. Hlavní zápory hillall, nutnost starší verze Mathematica a spouštění externího programu, byly úspěšně eliminovány při výměně knihovny. Bohužel při teplotách a tlacích blízkých kritickému bodu je výpočet hustoty vody knihovnou PWWATER zatížen velkou odchylkou a je třeba tato vstupní data z výpočtů odebrat. Druhou hlavní

nevýhodou této knihovny je časová náročnost výpočtu, která je podstatně vyšší než v případě knihovny první. Hlavní cíl tohoto bodu, tedy možnost spuštění programu fitnew na novějších verzích Mathematica, byl nahrazením knihovny splněn. Kvůli různým záporům obou knihoven zůstává výběr knihovny na uživateli a převážně na verzi softwaru Mathematica, který má uživatel aktuálně k dispozici.

3.6 Simultánní korelace pro funkční skupinu COOH

Kromě optimalizačních a rozšiřujících kroků byl program také testován a používán na výpočty strukturních příspěvků různých skupin. Na základě výpočtů nové verze programu CpHGnew (kapitola 2.2.1) pro funkční skupinu COOH v kombinaci s různými dalšími skupinami bylo dosaženo nejlepších výsledků s následujícími vstupy.



Obrázek 9:
Vzorec – kyselina mravenčí

```
RequestFunctionalGroups = {"Car", "CHar", "OHphi", "CH", "CH1",
"CH2", "CH2cyclo", "CH2phi", "CH3", "CH3phi", "CHphi", "Cphi", "CH4",
"COOH"};

RefuseFunctionalGroups = {"Car", "CHar", "OHphi", "CH", "CH1",
"CH2", "CH2cyclo", "CH2phi", "CH3", "CH3phi", "CHphi", "Cphi", "CH4"};

asym = {"bCOOH", "cCOOH"};
```

Program tak vyhledá všechny látky obsahující výše zmíněné skupiny a použije je ke korelaci jednotlivých příspěvků skupiny COOH. Skupina COOH je typická pro karboxylové kyseliny. Při výpočtu bylo dosaženo následujících výsledků.

$$a\text{COOH} = -31.725 \text{ +/- } 0.8340885396536317$$

$$b\text{COOH} = -40.1459 \text{ +/- } 2.706656622595493$$

$$c\text{COOH} = -30.6438 \text{ +/- } 23.52698981877629$$

Z těchto výsledků je možné definovat ΔG_{hyd}° a ΔH_{hyd}° , u kterých je odchylka relativně malá. Pro $\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$ je odchylka značná z důvodu nedostatku dat v databázi Cporgl (kapitola 2.4.4) pro vstupní funkční skupiny a nelze ji touto metodou definovat.

Tabulka 4: Strukturální příspěvky pro funkční skupinu COOH při teplotě 298,15 K a 0,101 3 MPa

Funkční skupina	ΔG_{hyd}° (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{hyd}° (kJ mol ⁻¹)	$\Delta C_{p,hyd}^{\circ}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
COOH	-31,725	-40,1459	-

Takto nadefinovaným ΔG_{hyd}° a ΔH_{hyd}° je nyní možné rozšířit program CpHGnew a usnadnit tak počítání dalších strukturálních příspěvků jiných funkčních skupin.

4 Závěr

Práce se zabývala strukturně-příspěvkovou metodou pro simultánní korelaci příspěvků vybraných funkčních skupin. Pro tuto práci byly vstupem dva základní programy na výpočet těchto parametrů. První z programů koreluje parametry při standardních teplotách a tlacích, druhý z programů počítá termodynamické vlastnosti v závislosti na teplotě a tlaku. Hlavním cílem této bakalářské práce byla optimalizace a rozšíření těchto programů.

Veškerá optimalizace byla provedena výpočetním softwarem Mathematica. Provedenou optimalizaci vstupních programů lze rozdělit do dvou hlavních částí. První z nich je optimalizace zdrojového kódu. Byla navržena a provedena optimalizace některých komplikovaně napsaných částí kódů programů. Těmito úpravami byla značně zvýšena přehlednost a čitelnost těchto zdrojových kódů. Druhou částí optimalizací je funkční optimalizace a rozšíření programů. Byl zásadně upraven jeden ze vstupů programů, list `asym` obsahující příspěvky, které chce uživatel počítat. V původní verzi bylo pro samotné spuštění programů potřeba kromě naplnění `asym` také zdlouhavě nastavovat další proměnné. Pro tento problém byly navrženy a implementovány dva způsoby řešení, mezi kterými si uživatel může sám vybrat. Oba dva způsoby výrazně usnadňují práci s programy. První ze způsobů umožňuje uživateli zadat jen příspěvky, které chce programem korelovat, o vše ostatní se programy postarají samy, nastaví si veškeré pomocné proměnné. Druhý způsob si dokáže na základě dostupných dat z databází sám zvolit vhodné příspěvky a ty poté spočítat, tato varianta je vhodná počítá-li uživatel s velkým množstvím funkčních skupin. Tento druhý způsob byl implementován jen pro první program `CpHGnew`.

Při návrhu úprav bylo dbáno na použitelnost programů ve starších (verze nižší než 7) i aktuálních verzích (8) softwaru Mathematica. Z tohoto důvodu byly u úprav `asym` navrženy dvě verze, jedna pro starší verze softwaru Mathematica a jedna pro aktuální využívající nejnovější vestavené funkce tohoto programu. Pro funkčnost druhého z programů, `fitnew`, v nejnovějších verzích Mathematica bylo potřeba nahradit

knihovnu hillall na výpočet termodynamických vlastností vody. Z tohoto důvodu byly navrženy potřebné změny zdrojového kódu a výběru dat z databází, které umožnily použití modernější knihovny PWWATER.

Kromě těchto vylepšení byla také rozšířena použitelnost databáze Funcgrps, kde bylo několika drobnými úpravami záznamů látek dosaženo možnosti využívat i další funkční skupiny pro korelaci příspěvků.

Funkčnost programů po optimalizační činnosti byla dokázána na simultánní korelaci pro funkční skupinu COOH. Pomocí programu CpHGnew byly spočítány a vyhodnoceny dva strukturní příspěvky – v tomto případě hydratační Gibbsova energie a hydratační entalpie.

Na tuto práci by bylo možné navázat v dalších pracích. V úvahu připadají dva směry, kterými by se budoucí práce mohla ubírat. První z nich je teoretický, jednalo by se o práci zaměřenou na strukturně-příspěvkovou metodu, simultánní korelaci a definování jednotlivých příspěvků pro funkční skupiny, rozšiřování databází. Druhý směr je bližší této práci, jeho hlavním cílem by byla další optimalizace a rozšiřování výpočtů programů. Příkladem může být nahrazení starší funkce `FitNonLinear94` z knihovny `regres94` na výpočet nelineární regrese.

Seznam použité literatury

- [1] ACCELRY'S. *Scientific Informatics Software for Life Sciences, Materials: Accelrys* [online]. [2001] [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://accelrys.com/>
- [2] ALEXANDER, D. M. Apparent Molar Volumes of Alcohols in Dilute Aqueous Solution. *Journal of Chemical*. 1959, roč. 4, č. 3, s. 252-254. ISSN 0021-9568. DOI: 10.1021/je60003a016. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/doilookup/?10.1021/je60003a016>
- [3] BEN-NAIM, Arieh. *Solvation thermodynamics*. New York: Plenum Press, 1987, 246 s. ISBN 03-064-2538-6.
- [4] CAS REGISTRY and CAS Registry Numbers. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. *CAS Home Page* [online]. © 2012 [cit. 2012-05-12]. Dostupné z: <http://www.cas.org/expertise/cascontent/registry/regsys.html>
- [5] ČENSKÝ, Miroslav, Josef ŠEDLBAUER, Vladimír MAJER a Vlastimil RŮŽIČKA. Standard partial molal properties of aqueous alkylphenols and alkylanilines over a wide range of temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2007, roč. 71, č. 3, s. 580-603 [cit. 2012-05-12]. ISSN 00167037. DOI: 10.1016/j.gca.2006.10.022. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703706021995>
- [6] HILL, Philip G. A Unified Fundamental Equation for the Thermodynamic Properties of H₂O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1990, roč. 19, č. 5, s. 1233-. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.555868. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JPCRBU/v19/i5/p1233/s1>
- [7] IAPWS. *IAPWS Release on the Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at their Respective Critical Points*. St. Petersburg, 1992. Dostupné z: <http://www.iapws.org/relguide/IF97-Rev.pdf>
- [8] MACKAY, Donald a Wan Ying SHIU. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1981, roč. 10, č. 4, s. 1175-. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.555654. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/JPCRBU/v10/i4/p1175/s1>
- [9] MALIJEVSKÝ, Anatol, Josef P. NOVÁK, Stanislav LABÍK a Ivona MALIJEVSKÁ. *Breviář fyzikální chemie* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2001, 280 s. [cit. 2012-05-16]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [10] MARQUARDT, Donald W. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *SIAM Journal on Applied Mathematics*. 1963, roč. 11, č. 2, s. 431-. ISSN 00361399. DOI: 10.1137/0111030. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/SMJMAP/v11/i2/p431/s1>
- [11] NICHOLS, N. a I. WADSÖ. Thermochemistry of solutions of biochemical model compounds 3. Some benzene derivatives in aqueous solution. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1975, roč. 7, č. 4, s. 329-336. ISSN 00219614. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90169-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002196147590169X>

Seznam použité literatury

- [12] PARSONS, G. H., C. H. ROCHESTER a C. E. C. WOOD. Effect of 4-substitution on the thermodynamics of hydration of phenol and the phenoxide anion. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*. 1971, s. 533-. ISSN 0045-6470. DOI: 10.1039/J29710000533. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=j29710000533>
- [13] PLYASUNOV, Andrey V. a Everett L. SHOCK. Thermodynamic functions of hydration of hydrocarbons at 298.15 K and 0.1 MPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000, roč. 64, č. 3, s. 439-468. ISSN 00167037. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00330-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703799003300>
- [14] POLING, Bruce E., J. PRAUSNITZ a John P. O'CONNELL. *The properties of gases and liquids*. 5. vyd. New York: McGraw-Hill, 2001. ISBN 00-701-1682-2.
- [15] PRAUSNITZ, J., Ruediger N. LICHTENTHALER a Edmundo Gomes de AZEVEDO. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3. vyd. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall PTR, 1999, 860 s. ISBN 01-397-7745-8.
- [16] ŠEDLBAUER, Josef. Group Contribution Method for Aqueous Nitro-, Chloro-, and Phenolate- Substituted Aromatics at Elevated Temperatures. *Water Steam and Aqueous Solutions Advances in Science for Power Generation*. 2008, č. 2. Dostupné z: http://www.fp.tul.cz/kch/sedlbauer/icpws08_1.pdf
- [17] ŠEDLBAUER, Josef a Pavel JAKUBŮ. Application of Group Additivity Approach to Polar and Polyfunctional Aqueous Solutes. *Industrial*. 2008, roč. 47, č. 15, s. 5048-5062. ISSN 0888-5885. DOI: 10.1021/ie071249t. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie071249t>
- [18] ŠEDLBAUER, Josef, Gaëtan BERGIN a Vladimir MAJER. Group contribution method for Henry's Law constant of aqueous hydrocarbons. *AIChE Journal*. 2002, roč. 48, č. 12, s. 2936-2959. ISSN 00011541. DOI: 10.1002/aic.690481220. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690481220>
- [19] ŠEDLBAUER, Josef, John P. O'CONNELL a Robert H. WOOD. A new equation of state for correlation and prediction of standard molal thermodynamic properties of aqueous species at high temperatures and pressures. *Chemical Geology*. 2000, roč. 163, 1-4, s. 43-63. ISSN 00092541. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00133-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254199001333>
- [20] WAGNER, W. a A. PRUß. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2002, roč. 31, č. 2, s. 387-. ISSN 00472689. DOI: 10.1063/1.1461829. Dostupné z: <http://link.aip.org/link/?JPR/31/387/1>
- [21] WOLFRAM RESEARCH. *Wolfram Mathematica: Technical Computing Software* [online]. © 2012 [cit. 2012-04-04]. Dostupné z: <http://www.wolfram.com/mathematica/>

Příloha A

Zdrojový kód funkce `getAsym`.

```

GetAsym[FinalFunctionalGroups_, Comp_, dataCp_, dataH_, dataG_,
fitCount_] :=
Block[
  {compoundsCp = dataCp[[All, 6]],
  compoundsH = dataH[[All, 6]],
  compoundsG = {},
  helpCompoundsG = Tally[dataG[[All, 6]]],
  functionalGroups = {}, functionalGroups2 = {}, helpGroups = {},
  finalGroups = {}, otherGroups = {},
  index = {}, element, position,
  coef = 8, offset = 1},

(* Create final functional groups lists and set their counts to 0 *)
For[i = 1, i <= Length[FinalFunctionalGroups], i++,
  AppendTo[functionalGroups, {FinalFunctionalGroups[[i]], 0}];
  AppendTo[functionalGroups2, {FinalFunctionalGroups[[i]], 0}];];

(* Prepare G list - count different temperatures *)
compoundsG = ConstantArray[0, {Length[helpCompoundsG], 2}];
For[i = 1, i <= Length[helpCompoundsG], i++,
  compoundsG[[i, 1]] = helpCompoundsG[[i, 1]];
  compoundsG[[i, 2]] = Length[Tally[dataG[[offset;;
  (offset+helpCompoundsG[[i, 2]]-1), 1]]];];
  offset += helpCompoundsG[[i, 2]];];

```



```

(* Evaluate Cp, H, G *)
For[i = 1, i <= Length[FinalFunctionalGroups], i++,
  (* Evaluate Cp *)
  For[j = 1, j <= Length[compoundsCp], j++,
    element = Flatten[Comp[compoundsCp[[j]]]];
    position = Position[element, FinalFunctionalGroups[[i]]];
    If[Length[position] != 0,
      functionalGroups[[i, 2]] += element[[position[[1]]
+1]][[1]];];];
  (* Evaluate H *)
  For[j = 1, j <= Length[compoundsH], j++,
    element = Flatten[Comp[compoundsH[[j]]]];
    position = Position[element, FinalFunctionalGroups[[i]]];
    If[Length[position] != 0,
      functionalGroups[[i, 2]] += element[[position[[1]]
+1]][[1]];];];
  (* Evaluate G *)
  For[j = 1, j <= Length[compoundsG], j++,
    If[Quotient[compoundsG[[j, 2]], coef] >= 1,
      element = Flatten[Comp[compoundsG[[j, 1]]]];
      position = Position[element,
FinalFunctionalGroups[[i]]];
      If[Length[position] != 0,
        functionalGroups2[[i, 2]] +=
element[[position[[1]]+1]][[1]]
        * Quotient[compoundsG[[j, 2]], coef];];];];
];

```

```

(* Find best fitting functional groups *)
functionalGroups[[All, 2]] += functionalGroups2[[All, 2]];
index = Ordering[functionalGroups[[All, 2]]];

(* Add 'a' to final groups *)
For[i = 1, i <= Length[FinalFunctionalGroups], i++,
  AppendTo[finalGroups, "a" <> FinalFunctionalGroups[[i]]];];

(* Add best fitting functional groups 'b', 'c' to final groups *)
For[i = Length[index], i > Length[index] - fitCount, i--,
  AppendTo[helpGroups, functionalGroups[[index[[i]], 1]]];];
  For[i = 1, i <= Length[helpGroups], i++,
    AppendTo[finalGroups, "b" <> helpGroups[[i]]];
    AppendTo[finalGroups, "c" <> helpGroups[[i]]];];

(* Create list with others 'b' and 'c' *)
helpGroups = {};
For[i = 1, i <= Length[index] - fitCount, i++,
  AppendTo[helpGroups, functionalGroups[[index[[i]], 1]]];];
  For[i = 1, i <= Length[helpGroups], i++,
    AppendTo[otherGroups, "b" <> helpGroups[[i]]];
    AppendTo[otherGroups, "c" <> helpGroups[[i]]];];
  Return[{finalGroups, otherGroups}];
];

```