

Stanovení totální a preferenční sorpce polymerních membrán v binárních kapalných směsích

Úvod

Polymerní neporézní membrány mají např. uplatnění při separaci složek z kapalných či plynných směsí (techniky pervaporace, permeace, dialýza, osmóza, pertrakce atd.), v palivových člancích, bioreaktorech apod. Pro tyto účely je třeba mít informace jak o kinetice průchodu různých látek (tzn. mj. znalost difúzních koeficientů a propustnosti), tak o rovnovážné sorpci (tzn. složení nasorbované směsi uvnitř membrány v porovnání se složením původní směsi a hodnota absolutní sorpce). Složení nasorbované kapaliny v membráně je obecně odlišné od složení kapalného roztoku, v kterém je membrána ponořena. Pro separační metody je žádoucí, aby preferenční sorpce vybrané složky byla co nejvýraznější. V chemicko-inženýrské praxi je potřebné typicky studovat multikomponentní systémy, ale vzhledem k tomu, že je to časově velmi náročné, se v laboratoři často experimentálně prostudují vybrané (většinou binární) podsystemy a s pomocí modelových představ se získá popis multikomponentního systému. Předmětem této práce bude proměření sorpční charakteristiky vybrané polymerní membrány v binární kapalně směsi v jejím celém koncentračním rozsahu. Jedná se tedy vlastně o ternární systém polymer + dvě kapalně složky. Získaná experimentální data se následně zpracují pomocí určeného termodynamického modelu.

Cíl práce

Pro zadaný binární kapalně systém a zadanou polymerní neporézní membránu bude získána závislost totální sorpce Q_m , preferenční sorpce Ω_2 a molárního zlomku složky 2 v sorbované kapalině x_2^s na rovnovážném zlomku složky 2 v roztoku x_2^r . Následně se výsledky zkorelují za využití Flory-Hugginsovy rovnice a získají hodnoty interakčních parametrů, které se použijí k diskusi silového působení mezi jednotlivými molekulami. Nakonec se sestrojí ternární fázový diagram.

Teorie

Pokud ponoříme polymerní membránu do kapalné binární směsi, po určité době dojde k ustavení rovnováhy, kdy se část kapaliny nasorbuje v membráně. Sorpce je charakterizována dvěma veličinami: totální sorpcí Q_m a preferenční sorpcí Ω_i (mol g^{-1}). Totální sorpce Q_m je definována jako množství nasorbované kapaliny v gramech vztažené na jednotku hmotnosti suché polymerní membrány

$$Q_m = \frac{m_P - m_{P0}}{m_{P0}} \quad (1)$$

V čitateli rovnice (1) je rozdíl experimentálně dostupných hmotností nabobtnalé membrány s kapalinou m_P a původní hmotnosti suché membrány m_{P0} , ve jmenovateli původní hmotnost suché membrány m_{P0} . Při stanovení totální sorpce je výhodné ponořit membránu do dostatečného přebytku kapalné směsi, aby se složení kapalného roztoku vně membrány efektivně nezměnilo. Pak je možné zjištěnou totální rovnovážnou sorpci přiřadit připravené koncentraci kapalného roztoku a není třeba tuto koncentraci určovat analyticky.

Vztah pro preferenční sorpci Ω_i (vztaženou na jednotkovou hmotnost suché membrány) je odvozen následujícím postupem. Celkové látkové množství kapaliny n^{ro} se rozdělí na množství kapaliny nasorbované v membráně n^s a množství n^r , které zůstane v roztoku

$$n^{ro} = n^s + n^r \quad (2)$$

Analogická bilance platí pro libovolnou složku roztoku:

$$n_i^{ro} = n_i^r + n_i^s \quad (3)$$

Rovnici (3) lze zpsat také jako

$$x_i^{ro} n^{ro} = x_i^s n^s + x_i^r n^r \quad (4)$$

kde x_i^r molární zlomek složky i v rovnovážném roztoku, x_i^{ro} je molární zlomek složky i před sorpcí, tj. v původním roztoku a x_i^s je molární zlomek složky i v kapalině sorbované v polymeru. Dosazením z rovnice (2) do rovnice (4) za n^r a úpravou získáme vztah

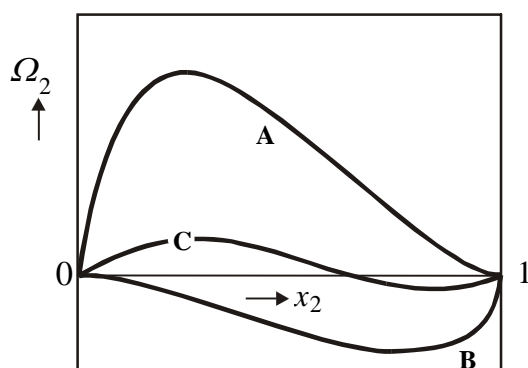
$$n^{ro} (x_i^{ro} - x_i^r) = n^s (x_i^s - x_i^r) \quad (5)$$

Pravá strana výrazu (5) charakterizuje rozdíl mezi obsahem složky i v nasorbované kapalině a v rovnovážném roztoku vztaženým na stejné celkové látkové množství (n^s) a pokud ji vydělíme hmotností suché membrány m_{p0} je označována jako preferenční sorpce Ω_i . Tedy

$$\Omega_i = \frac{n^s}{m_{p0}}(x_i^s - x_i^r) = \frac{n^{ro}}{m_{p0}}(x_i^{ro} - x_i^r) \quad (6)$$

Levá strana výrazu (5) resp. pravá strana rovnice (6) obsahuje pouze měřitelné veličiny, takže hodnotu preferenční sorpce lze změřit. Je-li $\Omega_i > 0$, říkáme, že složka i je preferenčně sorbována.

Preferenční sorpce je za konstantní teploty funkcí složení rovnovážného roztoku. Tato závislost, nazývaná izoterma koncentrační změny, popř. kompozitní izoterma nebo složená izoterma, může mít různý průběh, jak ukazuje pro dvousložkový systém obr.1. Křivky na obr. 1 odpovídající adsorpci z roztoků dvou neomezeně mísitelných složek. Je-li jedna ze složek preferenčně adsorbována v celém koncentračním rozsahu, dostaneme izoterma tvaru U (křivky A a B). Izoterma S-tvaru vznikne, je-li při nižších koncentracích preferenčně sorbována jedna složka, při vyšších koncentracích pak složka druhá (mění se znaménko Ω_i)



Obr. 1.: Složená izoterma – závislost adsorpce Ω na složení rovnovážného binárního roztoku. x_2 - molární zlomek složky 2 v kapalně směsi vně membrány, křivka A - preferenční adsorpce složky 2 v celém koncentračním rozsahu, křivka B - preferenční adsorpce složky 1, křivka C - při nižších x_2 preferenční adsorpce složky 2, při vyšších x_2 preferenční adsorpce složky 1

Jak zmíněno výše, preferenční sorpci lze určit z měřitelných veličin na levé straně rovnice (5). Znamená to tedy z navážky původní kapalně směsi a jejího složení x_i^{ro} (z kterého se vypočte její střední molární hmotnosti) určit počáteční celkové látkové množství kapaliny

na jednotku hmotnosti membrány n^{r0} . Molární zlomek složky i v rovnovážném roztoku x_i^r lze určit vhodnou analytickou metodou. V této práci se studenti setkají s použitím diferenciálního refraktometru (interferometru). Aby byla přesnost určení co nejvyšší, je žádoucí, aby se molární zlomek v rovnovážném roztoku x_i^r co nejvíce odlišoval od počátečního molárního zlomku x_i^{r0} . To znamená, že je nutné, aby (na rozdíl od stanovení totální sorpce) množství kapalného roztoku vztažené na jednotku hmotnosti membrány bylo co nejmenší.

V případě binárního roztoku lze snadno dopočítat i složení kapaliny sorbované uvnitř membrány. Pro složku 2 má rovnice (6) podobu

$$\Omega_2 = \frac{n^s}{m_{p0}}(x_2^s - x_2^r) \quad (7)$$

respektive

$$\Omega_2 = \frac{n^{r0}}{m_{p0}}(x_2^{r0} - x_2^r) \quad (8)$$

Pokud do rovnice (7) za n^s dosadíme z výrazu

$$n^s = \frac{Q_m}{\bar{M}^s} = \frac{Q_m}{x_2^s M_2 + (1 - x_2^s) M_1} \quad (9)$$

kde \bar{M}^s je střední molární hmotnost kapaliny nasorbované v polymerní membráně, lze po úpravě získat vztah

$$x_2^s = \frac{Q_m x_2^r + \Omega_2 M_1}{\Omega_2 (M_1 - M_2) + Q_m} \quad (10)$$

kde preferenční sorpci určíme ze vztahu (8) dosazením experimentálně stanovených hodnot veličin.

Pokud chceme vyjadřovat složení nabobtnalého polymeru (tzn. tříložkového systému), většinou se pracuje s objemovými zlomky a to ze dvou důvodů. Za prvé molární hmotnost polymeru není většinou známa (nelze určit molární zlomek) a dále velikost molekulu polymeru je většinou řádově větší než velikost molekul kapalných složek a zkušenost ukazuje, že vlatnosti vyplývající z tohoto faktu jsou daleko lépe vystiženy při používání objemových zlomků než hmotnostních.

Experimentální část

Přípravné práce

Asistent zadá, s kterou polymerní membránou, s jakými dvěma kapalinami a při jaké teplotě se bude pracovat. Do 250 ml baněk se připraví binární roztoky obou kapalných složek a to v celém koncentračním intervalu s krokem 0,1 v molárním zlomku. V literatuře se pro zadaný binární kapalný systém a zadanou teplotu vyhledá průběh hustoty roztoku v závislosti na koncentraci a následně údaje o koncentrační závislosti aktivitních koeficientů.

Stanovení totální sorpce

Měření se provádí s binárními roztoky i čistými látkami. Do připravených suchých 20 ml baněk se na analytických vahách s přesností na 0,0001g odváží po cca 1 g membrány (údaj m_{p0}) a následně do každé přilije jeden kapalný roztok tak, aby velikost parního prostoru byla co nejmenší. Baňky se plynotěsně uzavřou a nechají stát dostatečně dlouhou dobu (pro zadaný systém určí asistent) v termostatované lázni za občasného protřepání. Poté se membrána pinzetou co nejrychleji pinzetou vyjme a přenese do váženky, kde se umístí v nakloněné poloze na „ježka“ vyrobeného ze špendlíků. Váženka se plynotěsně uzavře a počká se na okapání přebytečné kapaliny, Tato přebytečná kapalina se jen částečně vypaří za vytvoření nasycené parní fáze, takže je zabráněno zpětné desorpce z membrány. Plná váženka se zváží, následně co nejrychleji vyjme membrána a po té se váženka zváží opět. Z rozdílu získáme hmotnost nabobtnalé membrány m_p , kterou použijeme pro výpočet totální sorpce podle vztahu (1). Vzhledem k tomu, že je použit dostatečný přebytek kapalně směsi, lze předpokládat, že složení kapaliny se efektivně nezměnilo a že tedy rovnovážné složení je rovno složení připravených roztoků.

Stanovení preferenční sorpce

Do připravených baněk se naváží na analytických vahách cca 1 g membrány, baňka s membránou zváží a zalije kapalinou tak, aby velikost parního prostoru byla co nejmenší. Po té se plná baňka opět plynotěsně uzavře a zváží. Baňky jsou takové, že množství kapaliny je co nejmenší, aby došlo k detekovatelné změně koncentrace oproti koncentraci původní.

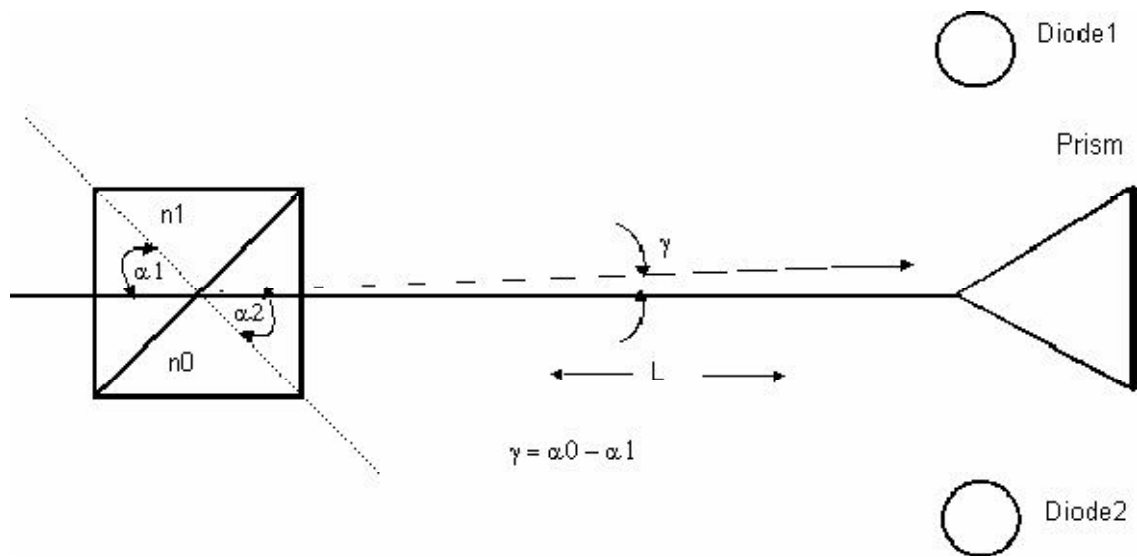
Množství kapaliny se určí z difference navážek. Plynotěsně uzavřené baňky se opět (podobně jako u stanovení totální sorpce) nechají stát dostatečně dlouhou dobu v termostatované lázni za občasného protřepání. Poté se odebere roztok pro stanovení koncentrace obou složek v kapalném roztoku.

Určení složení roztoku po ustanovení sorpční rovnováhy se provádí pomocí diferenciálního refraktometru. Přístroj obsahuje dvě cely (měrnou a referenční), které jsou naplněny kapalnými roztoky různého složení. Světelný monochromatický paprsek prochází postupně oběma celami. Pokud je index lomu rozdílný, procházející paprsek se odchýlí od původního směru o úhel γ . Tento úhel, který je rozdílem úhlů dopadu a lomu, je detekován zařízením z optického hranolu a diod (viz. Obrázek 1). Detektor pak v závislosti na velikosti γ předává napěťový signál V_g ve voltech. Pro rozdíl mezi indexy lomu v měrné (n^{ri}) a referenční ($n^{re,0}$) cele platí vztah

$$\Delta n^{ri} = n^{ri} - n^{ri,0} = k \Delta V_g = k (V_g - V_g^{nul}) \quad (11)$$

kde k je konstanta přístroje určená kalibrací a V_g^{nul} je signál odpovídající nulovému bodu, který odpovídá situaci, kdy jsou obě cely naplněny čistým rozpouštědlem. V ideálním případě je hodnota V_g^{nul} rovna nule, v praxi se jedná o nenulovou v absolutní hodnotě nízkou hodnotu (většinou v řádu setin voltu). Důvodem nenulové hodnoty základního signálu je to, že přes všechnu snahu nelze dosáhnout ideálního zcela stejného uspořádání obou cel. Zahrnutím základního signálu do zpracování se však tento problém eliminuje. Vztah mezi indexem lomu a molární koncentrací c_i je v úzkém rozsahu koncentrací lineární a proto (pokud referenční roztok zůstává stejný)

$$\Delta n^{ri} = m \Delta c_i \quad (12)$$



Obrázek 1: Schéma principu diferenciálního refraktometru

Konstanta úměrnosti m je závislá na druhu systému. Spojením rovnic (11) a (12) dostáváme

$$m\Delta c_i = k\Delta V_g = k(V_g - V_g^{nul}) \quad (13)$$

V praxi se často stanovuje m pro polymerní roztoky pro stanovení molární hmotnosti polymerů. To znamená, že se namíchají polymerní roztoky o známé koncentraci a změří $(V_g - V_g^{nul})$. Ze známé hodnoty kalibrační konstanty k (určeno proměřením roztoků, kde známe koncentrační závislost indexů lomu) získáme statistickým zpracováním dat pomocí rovnice (13) hodnotu směrnice m , která se použije pro výpočet molární hmotnosti. Pokud známe hodnotu směrnice m , můžeme pak určovat i neznámé koncentrace pro daný systém z měření signálu diferenciálním refraktometrem, neboť úpravou (13) dostáváme

$$\Delta c_i = \frac{k}{m} \Delta V_g = \frac{k}{m} (V_g - V_g^{nul}) \quad (14)$$

V této práci budeme právě neznámou koncentraci za použití vztahu (14) experimentálně určovat. Pokud bychom chtěli do rovnice (14) zabudovat molární zlomek, dostaneme

$$x_i \frac{\rho}{\bar{M}} - x_i^{ref} \frac{\rho^{ref}}{\bar{M}^{ref}} = \frac{k}{m} \Delta V_g = \frac{k}{m} (V_g - V_g^{nul})$$

protože

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{x_i n_{celk}}{V} = \frac{x_i m_{celk}}{\bar{M}V} = \frac{x_i V \rho}{\bar{M}V} = \frac{x_i \rho}{\bar{M}}$$

kde \bar{M} označuje střední molární hmotnost směsi a ρ její specifickou hustotu.

Měření rozdílů v indexu lomu v této práci se provádí na diferenciálním refraktometru WGE Sec-3010, viz Obrázek 2 a Obrázek 3. Příklad je připojen k osobnímu počítači, na kterém je nainstalován nezbytný software pro ovládání přístroje při měření a zpracování dat. Příklad je nezbytné nakalibrovat. Výrobce připravil pro kalibraci zvlášť proceduru, která se spouští z okna programu příslušným tlačítkem (viz Obrázek 4). Avšak pro účely této práce je účelné kalibraci provést jiným způsobem, bez využití tohoto menu. Důvodem použití upravené procedury je, že lineární vztahy (11) až (14) platí, jak uvedeno výše, pouze v omezeném rozsahu hodnot koncentrací a práce s kalibračním menu při provádění většího množství těsně za sebou následujících nových kalibrací pro různé koncentrační intervaly by byla zbytečně nepřehledná a zdlouhavá. Navíc se následující procedurou odbourává nutnost první kalibrace na stanovení k .



Obrázek 2: Diferenciální refraktometr WGE SEC – 3010



Obrázek 3: Celkový pohled na pracoviště pro stanovení sorpce kapalin v polymerní membráně

Postup je následující. Z odvážené části původního zásobního roztoku (týká se všech zásobních roztoků) se připraví roztok s mírně změněnou koncentrací. Pokud asistent nevydá jiné pokyny, přidávejte k cca 10 g roztoku (zváženo na analytických vahách) cca 0,4 g čisté složky s nižší molární hmotností (také naváženo co nejpřesněji). Získá se takto srovnávací roztok, jehož koncentraci známe. K dispozici je tedy pro každý sorpční bod původní binární roztok se známou hodnotou molárního zlomku x_1^0 , srovnávací binární roztok se známou hodnotou molárního zlomku x_1^s a roztok odebraný z baňky s membránou po ustavení sorpční rovnováhy s neznámou koncentrací x_1 . Do referenční cely se vstupem označeným Reference/input injekční stříkačkou nadávkuje původní roztok. Do měřicí cely (vstup označen Sample/input) se injekční stříkačkou nadávkuje nejdříve srovnávací roztok, provede měření a následně se do měřicí cely nadávkuje roztok s neznámou koncentrací a opět provede měření. Jsou získány signály ΔV_g^s a ΔV_g . Z rovnice (15) vyplývá, že platí (nezapomeňte, že teď není referenční kapalinou čisté rozpouštědlo, ale originální roztok s nenulovou koncentrací x_1^0)

$$x_i \frac{\rho}{\bar{M}} - x_i^0 \frac{\rho^0}{\bar{M}^0} = \frac{k}{m} \Delta V_g = \frac{k}{m} (V_g - V_g^{nul}) \quad (16)$$

$$x_i^S \frac{\rho^S}{\bar{M}^S} - x_i^0 \frac{\rho^0}{\bar{M}^0} = \frac{k}{m} \Delta V_g^S = \frac{k}{m} (V_g^S - V_g^{nul}) \quad (17)$$

kde $\bar{M}^S, \bar{M}^0, \bar{M}$ jsou střední molární hmotnosti jednotlivých roztoků. Vydělením rovnic (16) a (17) získáme rovnici

$$\frac{x_i \frac{\rho}{\bar{M}} - x_i^0 \frac{\rho^0}{\bar{M}^0}}{x_i^S \frac{\rho^S}{\bar{M}^S} - x_i^0 \frac{\rho^0}{\bar{M}^0}} = \frac{(V_g - V_g^{nul})}{(V_g^S - V_g^{nul})} \quad (18)$$

V úzkém intervalu koncentrací je možné předpokládat, že poměry hustoty ku střední molární hmotnosti v rovnici (18) se sobě rovnají¹ a rovnice (18) přejde na jednoduchý tvar

$$\frac{x_i - x_i^0}{x_i^S - x_i^0} = \frac{(V_g - V_g^{nul})}{(V_g^S - V_g^{nul})} \quad (19)$$

odkud

$$x_i = x_i^0 + \frac{(V_g - V_g^{nul})}{(V_g^S - V_g^{nul})} (x_i^S - x_i^0) \quad (20)$$

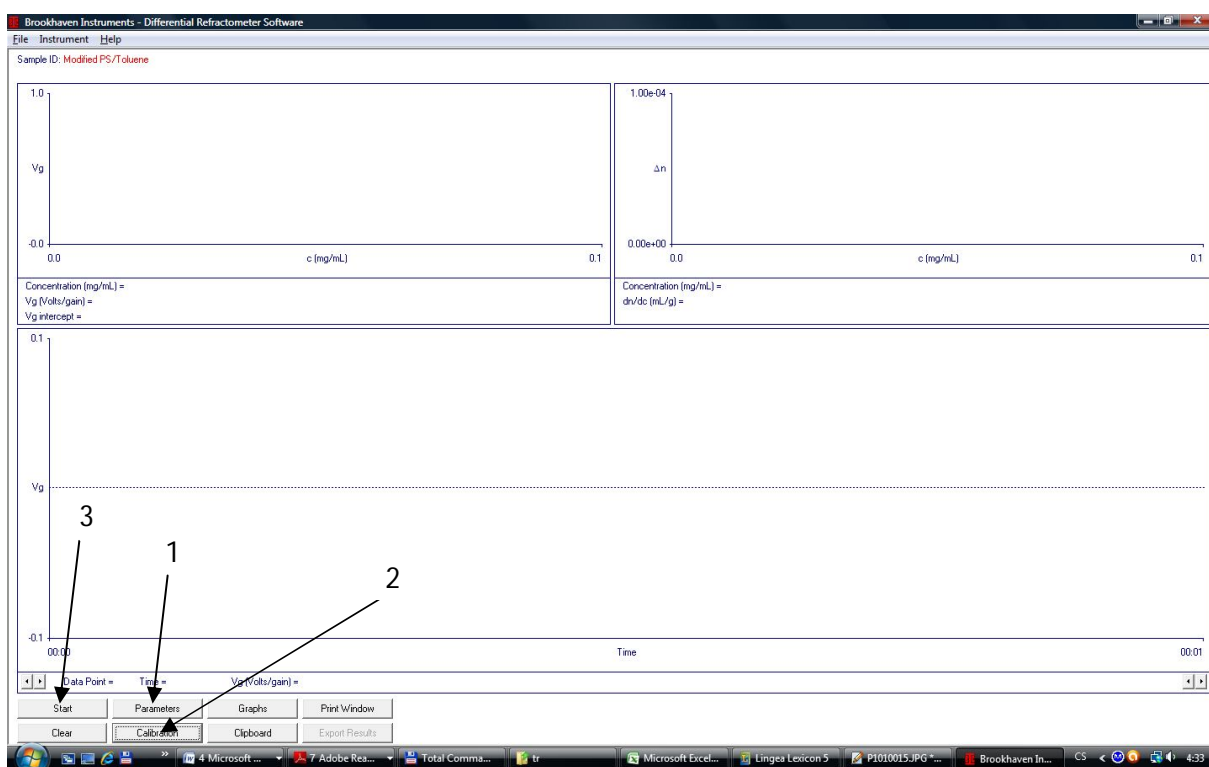
Měření každého sorpčního bodu tedy probíhá podle následující osnovy

1. obě cely se naplní původním zásobním roztokem
2. Vyplní se parametry experimentu v kartě Parameters (viz. Obrázek 4, tlačítko 1)
3. Zahájí se záznam dat – tlačítko Start (viz. Obrázek 4, tlačítko 3)
4. Čeká se na ustálení základní linie (V_g^{nul})

¹ Někdy je přesnější předpokládat, že se shodují hustoty s tím, že střední molární hmotnosti se neshodují. Lze pak pro binární směs místo rovnice (20) odvodit

$$x_1 = \frac{M_2 (x_1^S \bar{M}^0 - x_1^0 \bar{M}^S) (V_g - V_g^{nul}) + M_2 x_1^0 \bar{M}^S (V_g^S - V_g^{nul})}{M_2 \bar{M}^S (V_g^S - V_g^{nul}) - (M_1 - M_2) (x_1^S \bar{M}^0 - x_1^0 \bar{M}^S) (V_g - V_g^{nul})}$$

5. Do měrné cely se napustí srovnávací roztok a čeká na ustálení signálu (V_g^S). Signál se sleduje v okně ovládacího programu
6. Do měrné cely se napustí roztok po sorpci a čeká na ustálení signálu (V_g). Signál se sleduje v okně ovládacího programu
7. Do měrné cely se opět napustí původní zásobní roztok a čeká na ustálení signálu základní linie (V_g^{nul}).
8. Z rovnice (20) se vypočte molární zlomek složky v roztoku po sorpci. Dosazovaná hodnota V_g^{nul} se určí jako aritmetický průměr z hodnot na začátku a na konci.

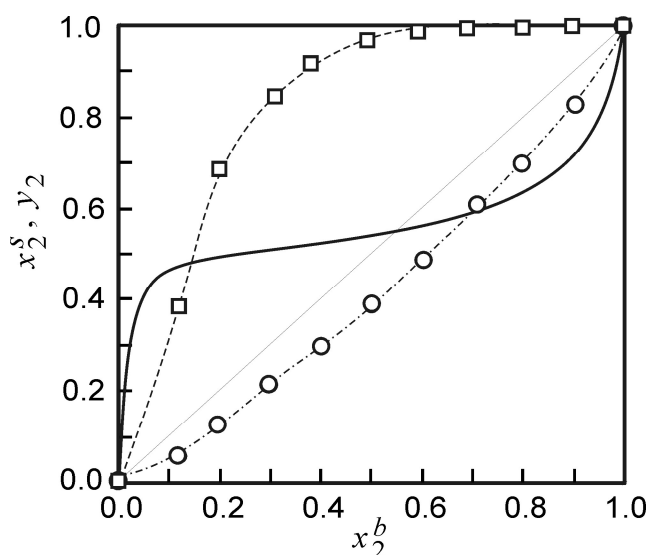


Obrázek 4: Základní obrazovka programu pro ovládání diferenciálního refraktometru; 1- tlačítko pro vyvolání menu pro zadání údajů o měřeném vzorku; 2 – tlačítko pro start kalibrace; 3 – tlačítko pro start měření

Zpracování výsledků

Z experimentálních dat se podle rovnic (1), (8) a (10) vypočte totální sorpce Q_m , preferenční sorpce Ω_2 a molární zlomek složky 2 v nasorbované kapalině x_2^s . V dalším kroku se vytvoří grafy závislosti těchto veličin na rovnovážném molárním zlomku x_2^r složky 2 v roztoku.

Studenti provedou korelaci získaných závislostí a na základě statistických kritérií rozhodnou o vhodnosti použitých rovnic. Do grafu závislosti $x_2^s = x_2^s(x_2^r)$ se navíc přidá v literatuře nalezená závislost molárního zlomku v rovnovážné parní fázi y_2 na molárním zlomku v roztoku x_2^r pro rovnováhu kapalina-pára za stejné teploty. Příklad takového grafu – viz Obrázek 5. Úkolem studentů je slovně zhodnotit, jak se liší obohacení směsi v membráně oproti obohacení v páře.



Obrázek 5: Graf závislosti molárního zlomku methanolu v nasorbované kapalině v systému Nafion + benzene (1) + methanol (2) (□) a LDPE + benzene (1) + methanol (2) (○). Plná čára vyznačuje závislost molárního zlomku methanolu v páře pro rovnováhu kapalina-pára.

V dalším kroku se získaná experimentální data zpracují za použití Flory-Hugginsovy rovnice pro směšovací Gibbsovu energii ΔG^M (Flory-Hugginsova rovnice pohlíží na nabobtnalý polymer jako na homogenní roztok)

$$\Delta G^M = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + \chi_{12} n_1 \phi_2 + \chi_{13} n_1 \phi_3 + \chi_{23} n_2 \phi_3 + \chi_T n_1 \phi_2 \phi_3) \quad (21)$$

kde ϕ_i jsou objemové zlomky (složka 3 je polymer) a χ_{ij} a χ_T interakční parametry (párové respektive ternární). Hodnoty interakčních parametrů dávají informaci o velikosti vzájemného silového působení mezi jednotlivými molekulami a zprostředkovaně o “míře podobnosti” molekul (většinou platí čím podobnější struktura, tím nižší hodnoty interakčních parametrů). Cílem práce v této fázi je provést simultánní korelaci získaných sorpčních dat s literárními

daty o rovnováze kapalina-pára, získat hodnoty interakčních parametrů, vyjádřit se k vzájemnému silovému působení jednotlivých složek a zhodnotit, jak se informace získaná z velikosti interakčních parametrů shoduje s kvalitativním odhadem provedeným pouze na základě “vizuálního” posouzení struktury molekul.

Základem zpracování je fakt, že chemický potenciál složky ve všech rovnovážných fázích se rovná. Pokud jsou stejné standardní stavy, což je u rovnováhy kapalných roztoků-nabobtnalý polymer při představě nabobtnalého polymeru jako homogenního roztoku splněno, platí, že se rovnají i aktivity složky (platí pro každou složku, která je v obou fázích). Platí tedy

$$\begin{aligned} a_1^r &= \gamma_1^r \phi_1^r = a_1^S = \gamma_1^S \phi_1^S \\ a_2^r &= \gamma_2^r \phi_2^r = a_2^S = \gamma_2^S \phi_2^S \end{aligned} \quad (22)$$

kde a_i^r , a γ_i^r jsou aktivity resp. aktivitní koeficienty v objemové rovnovážné kapalně fázi, v které je ponořena membrána a a_i^S , a γ_i^S jsou stejné veličiny složek v nasorbovaném polymeru. Třetí rovnice pro rovnost aktivit polymeru odpadá, neboť v této práci se pracuje s membránami nerozpustnými v daném prostředí. Hodnoty aktivitních koeficientů γ_i^r se získají z literárních hodnot o rovnováze kapalina pára pro binární kapalných roztok, objemové zlomky v kapalně i polymerní fázi se vypočtou podle jejich definice z experimentálních dat (použije se hustota čistého polymeru, kterou zadá asistent). Pak je možné korelací experimentálních sorpčních dat s využitím podmínek (22) získat interakční parametry v rovnici (21). Rovnice pro γ_i^S odvozené z (21) potřebné pro korelaci lze najít v *Polymer* 46 (2005), 10077-10084. Doporučená podoba minimalizační funkce přes všechny experimentální body je

$$S = \sum_{k=1}^N \left\{ \left(\frac{a_{1k}^S - a_{1k}^l}{a_{1k}^l} \right)^2 + \left(\frac{a_{2k}^S - a_{2k}^l}{a_{2k}^l} \right)^2 \right\} \quad (23)$$

Normalizační jmenovatel je v rovnici (23) proto, aby se zváznila váha bodů ze zředěných oblastí. Jejich význam je značný, ale protože aktivita se zde z definice blíží nule (koncentrace jde k nule), rozdíl aktivit v obou čitatelích je malý téměř nezávisle na kvalitě korelace a při použití minimalizační funkce bez normalizačního jmenovatele by dávalo bodům ze zředěných oblastí neadekvátně malou statistickou váhu.

Vzhledem k tomu, že jsou k dispozici data o rovnováze kapalina-pára u systému složek 1 a 2, lze interakční parametr χ_{12} získat korelací těchto dat pro tento binární sub-systém a při

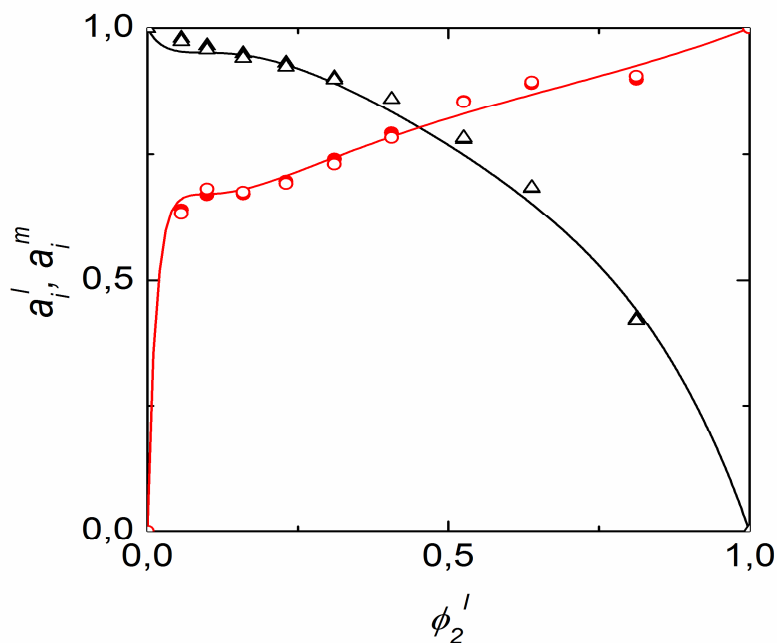
korelaci sorpčních dat už tento parametr držet zafixovaný. Zkušenost ukázala, že je většinou nutné uvažovat jeho koncentrační závislost, proto uvážte při této “podkorelaci”, že

$$\chi_{12} = \alpha_{12} + \beta_{12}/(1 + \delta_{12}\phi_2) \quad (24)$$

kde $\alpha_{12}, \beta_{12}, \delta_{12}$ jsou adjustabilní parametry. U ostatních interakčních parametrů se v prvním kole korelace sorpčních dat předpokládá, že jsou konstanty. Pokud není kvalita fitu adekvátní, uvažuje se (při dostatečném počtu experimentálních bodů) koncentrační závislost ve tvaru

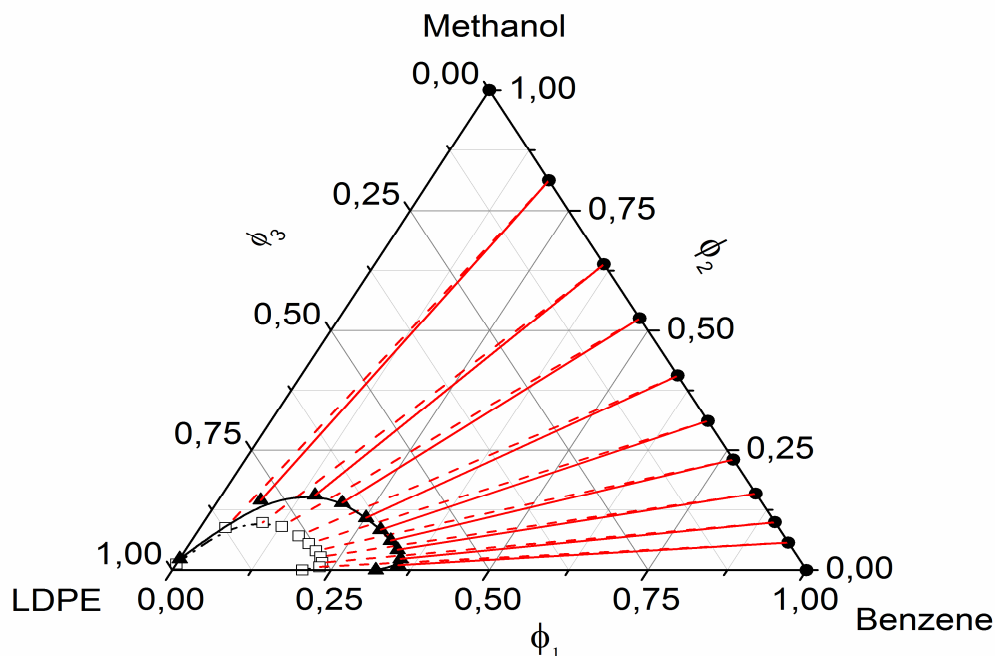
$$\begin{aligned} \chi_{23} &= \alpha_{23} + \beta_{23}/(1 + \delta_{23}\phi_2) \\ \chi_T &= \alpha_T + \beta_T\phi_2 + \delta_T\phi_3 \end{aligned} \quad (25)$$

Příklad grafu získané závislosti a_i^r a_i^s i s křivkami odpovídajícími korelaci je možné vidět na Obrázek 6.



Obrázek 6: Příklad porovnání experimentálních aktivit sožek s křivkami získanými výpočtem s užitím hodnot parametrů získaných při korelaci pro systém benzen + methanol + LDPE. Δ - aktivity benzenu a_1^S v nabobtnalém polymeru; \circ - aktivity methanolu a_2^S v nabobtnalém polymeru. Plné čáry ukazují aktivity methanolu (—) a benzenu (—) vypočtené z korelační rovnice za použití získaných hodnot parametrů.

Vyhodnocením a diskusí interakčních parametrů laboratorní práce téměř končí. Úplně nakonec studenti sestojí ternární fázový sorpční diagram. Jeho příklad – viz Obrázek 7.



Obrázek 7: Příklad ternárního fázového diagramu pro systém benzen (1) + methanol (2) + LDPE při $T=298.15$ K. \square - objemové zlomky počítané za předpokladu nekystalického polymeru; \blacktriangle - objemové zlomky počítané za předpokladu krystalického podílu 45.5 % a předpokladu, že krystalická fáze neinteraguje s kapalinou; \bullet - rovnovážná složení binárního kapalného systému benzen + methanol které jsou v rovnováze s nabobtnalou polymerní membránou.; - - - - and ——— čáry spojující sobě odpovídající rovnovážná složení