

Kontrolleret osmose

En metode til måling af blandingsenergi i ikke-ideale opløsninger.

Af Dennis Wowern Nielsen¹
og Claus Helix-Nielsen²

¹ Uafhængig forsker

² Professor, DTU Sustain

Hvorfor er blandingsenergi vigtig?

Når et protein binder en ligand, et lægemiddel opløses i blodet, eller en polymer svulmer op i vand, er det i høj grad opløsningens termodynamiske egenskaber, der bestemmer systemets adfærd. En central størrelse i denne sammenhæng er opløsningens Gibbs' frie blandingsenergi, ΔG_{mix} , der beskriver det energimæssige bidrag fra blandingsprocessen og spiller en afgørende rolle for stoffers opløselighed, protein-ligand-interaktioner samt polymerers opførsel i forskellige solventer.

For ideale systemer kan ΔG_{mix} beregnes direkte ud fra koncentrationerne, men mange virkelige systemer afviger markant fra denne idealitet. Dette gælder eksempelvis polymeropløsninger, elektrolytter og biologiske væsker, hvor intermolekylære vekselvirkninger bidrager til en mere kompleks termodynamisk adfærd.

Små ændringer i blandingsenergien kan derfor afgøre, om et system forbliver homogent eller spontant faseadskilles, som illustreret i Figur 1. Af denne grund er den direkte eksperimentelle bestemmelse af blandingsenergien af særlig interesse.

Det følger heraf, at eksperimentel bestemmelse af Gibbs' frie blandingsenergi spiller en central rolle i forståelsen og beskrivelsen af komplekse kemiske systemer.

Osmose, entropi og arbejde

Kontrolleret osmose betegner her en osmotisk fortynding, hvor solventstrømmen gennem en semipermeabel membran bremses af et ydre modtryk. Når modtrykket næsten balancerer det aktuelle osmotiske tryk, bliver volumenfluxen meget lille, $J_V \rightarrow 0$. Processen nærmer sig dermed reversibel ligevægt.

Produceret entropi er den entropi, der dannes internt i en irreversibel proces. Ved reversibel osmotisk fortynding går den interne entropiproduktion mod nul. Systemets entropi kan stadig ændre sig, men der produceres ikke entropi som følge af irreversibilitet.

Maksimalt arbejde opnås i den reversible grænse. Ifølge Gibbs' maksimale arbejdsprincip kan en proces kun udføre sit maksimale arbejde på omgivelserne, når den interne entropiproduktion går mod nul.

Derfor kan arbejdsintegralet i den kontrollerede osmotiske fortynding fortolkes som reversibelt osmotisk arbejde og forbindes med Gibbs' frie blandingsenergi.

En vej til blandingsenergi

Hvis en opløsning adskilles fra sit solvent med en semipermeabel membran, vil solventet spontant strømme ind i opløsningen som følge af osmose. Denne proces kan udføre mekanisk arbejde på sine omgivelser, eksempelvis ved at

løfte et stempel, der driver en krumtap. Dette er illustreret i Figur 2, side 32.

Det er klart, at den rotation, som osmosen frembringer, påvirkes af det ydre modtryk og dermed af det drejningsmoment, der virker på krumtappen. Hvis modtrykket løbende justeres, så solventstrømmen gennem membranen holdes meget lille, kan fortyndingsprocessen bringes tæt på reversibel ligevægt. Under disse betingelser begrænses entropiproduktionen, og det udførte arbejde bliver tæt koblet til opløsningens Gibbs' frie blandingsenergi.

For at beskrive solventtransporten gennem en semipermeabel membran kan den velkendte Kedem-Katchalsky-ligning anvendes

$$J_V = L_P \left([\Delta\pi] - \Delta P \right)$$

hvor J_V er volumenfluxen gennem membranen, $[\Delta\pi]$ er det aktuelle osmotiske tryk, og ΔP er det påførte modtryk. Differensen $[\Delta\pi] - \Delta P$ er den termodynamiske drivkraft bag transportprocessen. Udtrykket er en nærligevægtsbeskrivelse og er konsistent med ligevægtstermodynamikken i grænsen, hvor drivkraften går mod nul [1]. Hvis modtrykket næsten balancerer det aktuelle osmotiske tryk, vil den osmotiske fortynding derfor forløbe næsten reversibelt. Under disse betingelser kan det udførte arbejde under en kontrolleret osmotisk fortynding kobles direkte til opløsningens blandingsenergi

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}}^{\text{ref}} + \int \Delta P(V) dV$$

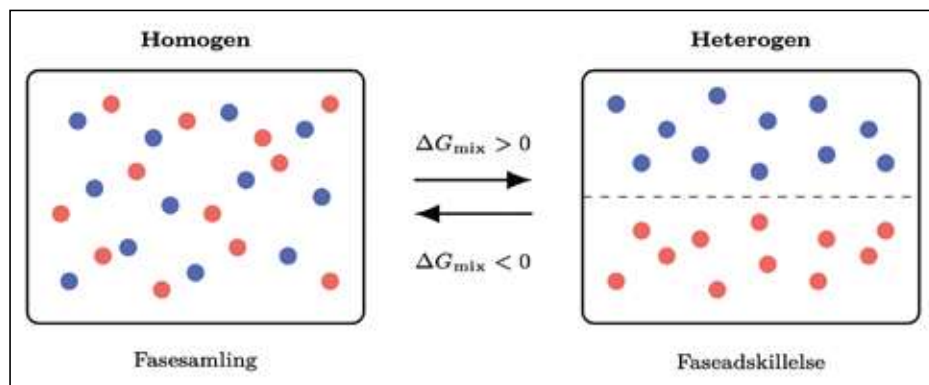
hvor $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ref}}$ repræsenterer den osmotisk fortyndede slutttilstand, mens integralet beskriver det reversible arbejde udført under fortyndingen [2].

I mange tilfælde bliver slutttilstanden så fortyndet, at den med god tilnærmelse kan behandles som ideal, hvilket gør bestemmelsen af $\Delta G_{\text{mix}}^{\text{ref}}$ særlig enkel.

Dette leder naturligt til spørgsmålet om, hvordan blandingsenergien kan bestemmes eksperimentelt.

Hvordan kan blandingsenergien måles?

For ikke-ideale opløsninger er det aktuelle osmotiske tryk sjældent kendt ►



Figur 1. Skematisk illustration af sammenhængen mellem blandingsenergi, homogen blanding og faseadskillelse. Figuren er kvalitativ og viser, at ændringer i Gibbs' frie blandingsenergi kan afgøre, om et system forbliver homogent eller faseadskilles.

på analytisk form. I stedet gennemføres den kontrollerede fortynding som en serie af små næsten reversible trin, hvor de tilhørende værdier af tryk og volumen registreres.

På baggrund af disse målinger kan arbejdsintegralet estimeres numerisk som

$$\Delta G_{\text{mix}} \approx \Delta G_{\text{mix}}^{\text{ref}} + \sum \Delta P_k \Delta V_k$$

hvor ΔP_k repræsenterer det målte modtryk ved den tilsvarende volumenændring ΔV_k . Dermed bliver det muligt at bestemme Gibbs' frie blandingsenergi eksperimentelt direkte ud fra målte data, selv for stærkt ikke-ideale opløsninger, hvor klassiske matematiske modeller ofte bliver utilstrækkelige [2].

I stedet for først at beskrive det osmotiske tryk ved en analytisk model bestemmes arbejdsbidraget her direkte ud fra sammenhørende målinger af tryk og volumen langs en nær-reversibel fortyndingsvej.

Fra osmotisk motor til osmometer

Eksisterende metoder til bestemmelse af osmotiske egenskaber har både styrker og begrænsninger. Statisk membran-

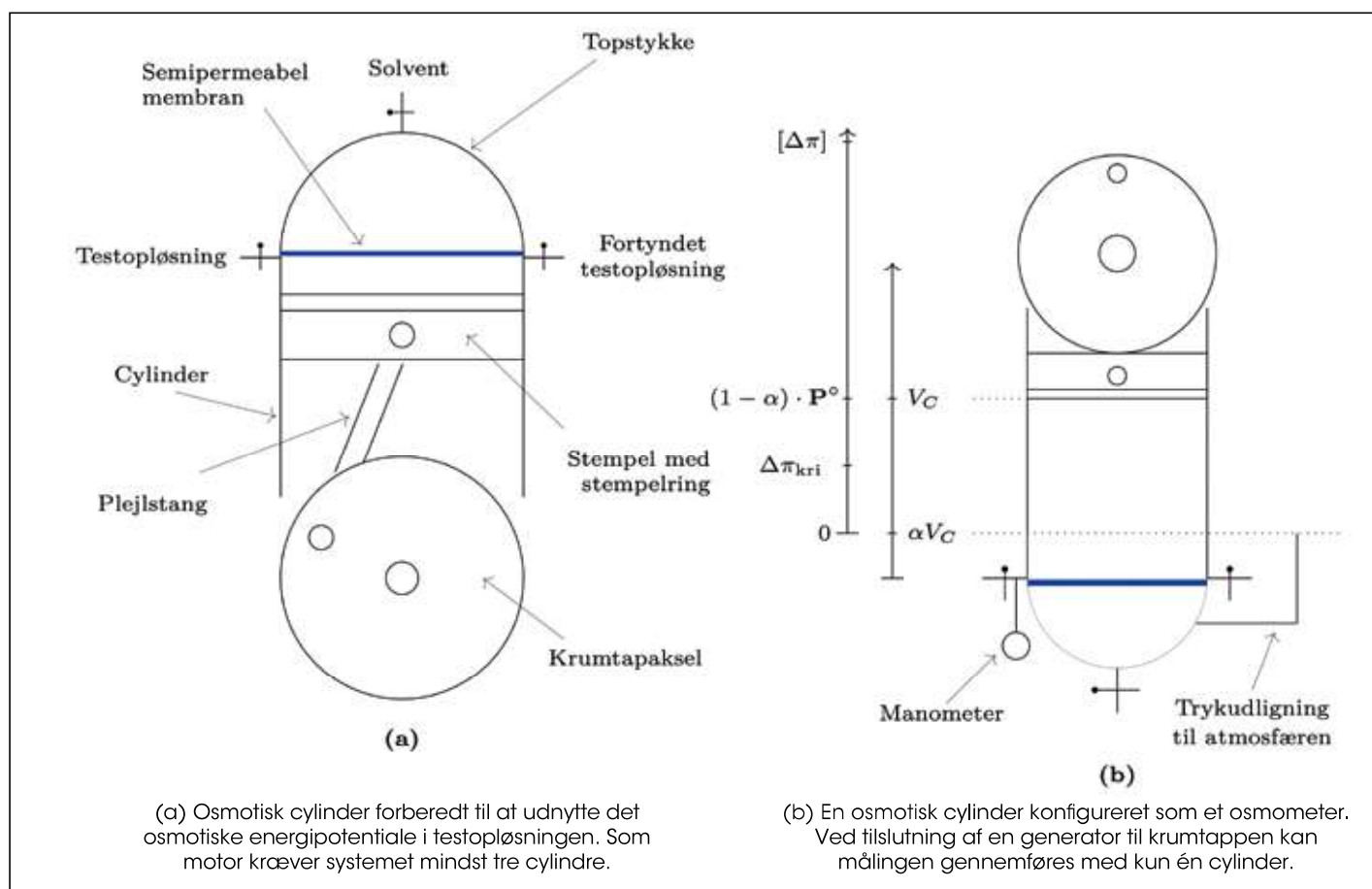
osmometri gør det muligt at bestemme både testopløsningens osmotiske tryk og den tilhørende volumenudvidelse ved ligevægt, ΔV^{eq} . For stærkt ikke-ideale opløsninger kan de nødvendige ligevægtstryk imidlertid blive meget store. I nogle tilfælde svarer de til væskesøjler på flere hundrede meter. Dette gør metoden upraktisk i et almindeligt laboratorium [3]. Selv hvis disse praktiske begrænsninger kunne overvindes, opstår et mere grundlæggende problem: Under fri osmotisk fortynding er strømmen af solvent ind i testopløsningen ukontrolleret. Det osmotiske tryk vil derfor generelt overstige det ydre modtryk, og den termodynamiske drivkraft kan ikke antages at være nul. Det udførte mekaniske arbejde kan dermed ikke uden videre fortolkes som reversibelt arbejde, og arbejdsintegralets termodynamiske betydning bliver derfor uklar.

Dynamisk membranosmometri muliggør en hurtig bestemmelse af det osmotiske tryk ved hjælp af et veldefineret ydre modtryk. Metoden giver dog ikke direkte information om den volumenudvidelse, som en fri osmotisk fortynding ville medføre [4]. Den samme begrænsning gælder tillige for frysepunkts- og damposmometri.

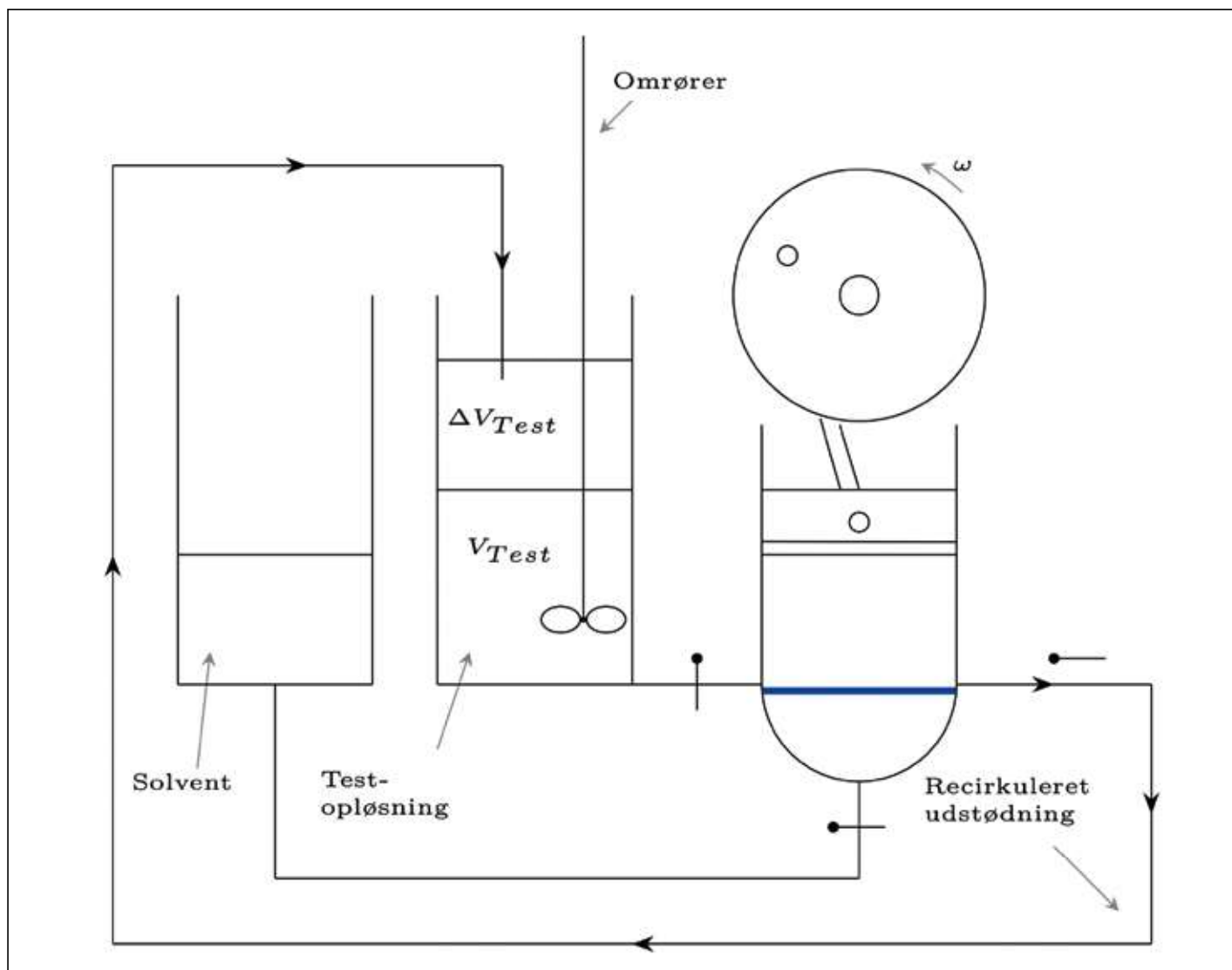
Det grundlæggende element er den osmotiske cylinder, som kan anvendes på to måder. Hvis formålet er at udnytte testopløsningens osmotiske potentiale som mekanisk energikilde, må flere cylindre kobles til en fælles krumtapaksel, som skitseret i Figur 2a. I denne motoriske anvendelse kræves mindst tre cylindre for at opnå et gentaget fyldnings-, arbejds- og udstødningsforløb.

Hvis formålet derimod er at bestemme testopløsningens Gibbs' frie blandingsenergi, er én osmotisk cylinder i princippet tilstrækkelig. Cylinderen kan da konfigureres som et osmometer, hvor en generator tilsluttet krumtappen både kan styre indsugningsslaget, bremse det osmotiske arbejds slag og gennemføre udstødningslaget, som skitseret i Figur 2b. I denne måletekniske anvendelse er det ikke den kontinuerlige motordrift, men den kontrollerede sammenhæng mellem modtryk og volumenændring, der er afgørende.

Den osmotiske motor kan derfor opfattes som det overordnede termodynamiske koncept, mens det éncylindrede osmometer er den praktiske målekonfiguration. Begge bygger på samme princip: kontrolleret osmose tæt på $J_V \rightarrow 0$.



Figur 2. (a) I dette design er det en fordel, at membranarealet er større end cylinderens tværsnitsareal. (b) Ved at anvende en trykudligningsstuds kan betingelsen $(\Delta P_k)_{J_V \rightarrow 0}$ måles.



Figur 3. Trykudligningsstudsens og manometeret, som vist i Figur 2b, er ikke vist her af hensyn til overskueligheden. Krumtappens vinkelhastighed, ω , reduceres ved den kontinuerlige fortynding, og $\omega \rightarrow 0$ for $V_{\text{Test}} \rightarrow \Delta V^{\text{eq}}$.

Den idealiserede osmotiske cylinder består af en semipermeabel membran, et stempel og en krumtappaksel. I osmometerkonfigurationen kan en generator tilsluttet krumtappen anvendes til at styre drejningsmomentet og dermed holde systemet tæt på tilstanden $J_V \rightarrow 0$. Herved kan det reversible osmotiske arbejde estimeres, som illustreret i Figur 2b.

Allerede fortyndet materiale kan under drift recirkuleres tilbage til testopløsningen. Herved reduceres det aktuelle osmotiske tryk gradvist. I den motoriske anvendelse vil rotationshastigheden derfor falde løbende, indtil trykket bliver for lavt til at løfte stemplet, hvorefter motoren standser. Dette er illustreret i Figur 3.

Systemet kan i princippet udvides med elektrisk styring via en generator. Hvis fortyndingen kombineres med den omvendte opkoncentrering, opstår en formel analogi til cyklisk voltammetri kendt fra elektrokemien. I sådanne

systemer kan ændringer i hysteresekurvens form potentielt afspejle strukturelle fænomener, eksempelvis biomolekylers konformationsændringer.

Polymerer og andre komplekse opløsninger

Den indledende Figur 1 illustrerer et klassisk problem inden for polymerfysik: Hvornår forbliver et system homogent, og hvornår faseadskilles det?

Den største styrke ved metoden er dens anvendelse på ikke-ideale opløsninger, hvor det osmotiske tryk ofte bestemmes af komplekse intermolekylære vekselvirkninger. Dette gælder blandt andet polymeropløsninger, proteiner i vandige miljøer, koncentrerede elektrolytter og biologiske væsker. I sådanne systemer anvendes ofte Flory-Hugginsparameteren, χ , til at beskrive interaktionen mellem polymer og solvent [5,6]. Når Gibbs' frie overskudsenergi

kan bestemmes eksperimentelt gennem kontrolleret osmose, kan χ estimeres med en mere direkte kobling til målte termodynamiske data.

En tilsvarende problemstilling optræder i industrielle separationsprocesser, hvor aktivitetskoefficienter og faseadfærd ofte estimeres ved hjælp af gruppebidragsmodeller som UNIFAC [7]. Sådanne modeller er særdeles nyttige i procesberegninger, men deres forudsigelser afhænger af de underliggende gruppeinteraktionsparametre og af de eksperimentelle data, som modellerne er baseret på. En kontrolleret osmotisk måling kan derfor i princippet give et uafhængigt eksperimentelt sammenligningsgrundlag for konkrete modelbaserede forudsigelser.

Hvis et co-solvent ændrer den kemiske aktivitet af et opløst stof, kan det påvirke, hvor let stoffet kan frasepareres ved for eksempel destillation, ekstraktion eller andre enheds-

operationer. Metoden kan dermed bruges til at undersøge, om et bestemt co-solvent hæver aktiviteten af det solutmolekyle, man ønsker at fjerne. Hvis dette er tilfældet, kan separationsprocessen muligvis gennemføres med lavere energiforbrug eller lavere driftsomkostninger.

Samlet set kan metoden skabe en mere direkte forbindelse mellem eksperimentelle målinger, termodynamiske modeller og procesoptimering. Dette kan være relevant inden for membran-teknologi, hydrogeler, batterimaterialer, biopolymerer, farmaceutiske formuleringer og industrielle separationsprocesser. Tilsvarende kan metoden bidrage til undersøgelser af makromolekylers konformationsændringer som funktion af solventets tilstedeværelse.

Bemærkning

Figur 2 og 3 bygger på figurer fra vores tidligere PCCP-artikel [2]. Figurerne er omtegnet og tilpasset til denne artikel. Den oprindelige artikel er udgivet som Open Access under Creative Commons-licensen CC BY-NC 3.0. Det betyder, at materialet må genbruges med tydelig kildeangivelse, så længe genbrugen sker i ikke-kommerciel sammenhæng.

Ordet fasesamling i Figur 1 anvendes her didaktisk som modsætning til ordet *faseadskillelse* og ikke som en etableret fysisk-kemisk fagterm.

E-mail:
Dennis Wøwern Nielsen:
dwnielsen@gmail.com

Litteratur

1. Katchalsky, A. and Kedem, O. *Thermodynamics of Flow Processes in Biological Systems*. Biophysical Journal, 2, 53-78 (1962).
2. Nielsen, D.W. and Helix-Nielsen, C. *Measuring the Gibbs' free energy of mixing using the concept of an osmotic engine*. Phys. Chem. Chem. Phys., 28, 11465-11477 (2026).
3. Pfeffer, W. *Osmotische Untersuchungen: Studien zur Zellmechanik*. Wilhelm Engelmann, Leipzig (1877).
4. Berkeley, Earl of, and Hartley, E.G.J. *A method of measuring directly high osmotic pressures*. Proceedings of the Royal Society of London, 73, 436-443 (1904).
5. Flory, Paul J. *Thermodynamics of high polymer solutions*. The Journal of Chemical Physics, 10, 51-61 (1942).
6. Huggins, Maurice L. *Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds*. The Journal of Chemical Physics, 9, 440 (1941).
7. Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M. *Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures*. AIChE Journal, 21(6), 1086-1099 (1975).



Nordisk Kemi bliver officiel dansk distributør for Arom-dekor Kemi

Nordisk Kemi ApS er blevet officiel dansk distributør af produkter fra Arom-dekor Kemi. Samarbejdet skal gøre det lettere for danske virksomheder at få adgang til blandt andet kølervæske, AdBlue og andre kemiske produkter gennem lokal distribution, support og rådgivning i Danmark.

Aftalen giver både små og store virksomheder mulighed for at handle direkte

med en officiel dansk distributør med lokal tilstedeværelse, hurtigere leveringstider og enklere bestillingsprocesser. Samtidig får kunderne adgang til produkter fra en større nordisk producent uden behov for internationale indkøbsløsninger eller store ordremængder.

“Vi oplever en stigende efterspørgsel efter dokumenterede produkter, stabile leverancer og lokal support. Samarbej-

det giver danske kunder direkte adgang til en større producent, samtidig med at handel og rådgivning bliver samlet lokalt i Danmark”, lyder det fra Nordisk Kemi ApS.

Hos Arom-dekor Kemi ser man samarbejdet som et vigtigt skridt i den fortsatte udvikling på det danske marked og forventer at styrke tilstedeværelsen yderligere i de kommende år.