

9.b.a Stanovení difúzního koeficientu amoniaku v membráně



Difúze v roztoku je transportní děj, vyvolaný koncentračním spádem. Rozpuštěná látka samovolně proniká z míst větší koncentrace do míst s menší koncentrací tak dlouho, až se koncentrace vyrovnají. Difúze probíhá i přes membránu, která selektivně propouští danou látku. Příkladem selektivně propustné membrány může být hydrofobní fólie v iontově selektivní elektrodě pro amoniak firmy *ORION*. Tato membrána propouští amoniak, který se ve vnitřním prostoru před membránou uvolňuje z roztoku NH_4Cl po přidavku $NaOH$ a difunduje do vnějšího roztoku kyseliny borité, kde se tím neutralizuje na NH_4^+ sůl. Množství plynu dn , které prodifunduje za čas dt membránou, bude úměrné její ploše S a koncentračnímu spádu (dc/dx). Kvantitativně vyjadřuje tuto závislost **I. Fickův zákon**:

$$dn = -D \cdot S \cdot (dc/dx) \cdot dt \quad (1.)$$

kde D je difúzní koeficient, který charakterizuje danou látku a závisí na prostředí a na teplotě (v menší míře i na koncentraci a tlaku). Záporné znaménko respektuje okolnost, že látkový tok jde ve směru klesající koncentrace. V případě stacionárního difúzního toku složky přes velmi tenkou membránu (několik desetin milimetru) lze koncentrační gradient nahradit podílem rozdílu koncentrací na obou stranách membrány a její tloušťky. Podmínky pokusu uvádí **TABULKA XIII**, kde β je poměr objemů roztoku vně a uvnitř membrány (V/V_o).

TABULKA XIII: Okrajové podmínky pro řešení difúze přes membránu

Čas (s)	Koncentrace látky ve vnitřním prostoru (M)	Koncentrace látky vně membrány (M)
$t = 0$	c_o	$c = 0$
$t \neq 0$	$c_o - \beta C$	$c = C$

Po čase t je rozdíl koncentrací na obou stranách membrány $c_o - \beta C - C = c_o - C(1 + \beta)$. Protože pro koncentraci látky platí $C = n/V$ (n je látkové množství prošlé látky a V je objem vně membrány), platí také $dn = V \cdot dc$. Po dosazení těchto vztahů do Fickovy rovnice (1.) dostaneme:

$$V \left(\frac{dc}{dt} \right) = \frac{DS \cdot [c_o - C \cdot (1 + \beta)]}{x} \quad (2.)$$

Separujeme proměnné a podle podmínek pokusu zvolíme meze integrálů na pravé i levé straně:

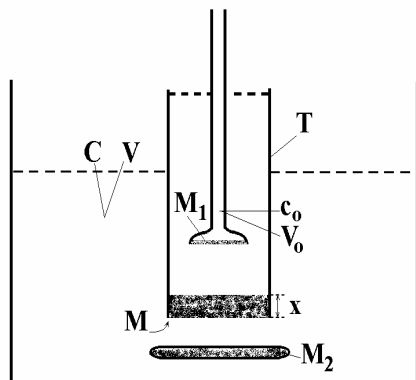
$$\int_0^c dc / [c_o - C(1 + \beta)] = \int_0^t DS \cdot dt / xV \quad (3.)$$

Integrací rovnice (3.) dostaneme:

$$-1/(1 + \beta) \cdot \ln[(c_o - C(1 + \beta))/c_o] = DS t / xV \quad (4.)$$

$$D = \frac{xV}{St \cdot (1 + \beta)} \cdot \ln \left(\frac{c_0}{(c_0 - C \cdot (1 + \beta))} \right) \quad (5.)$$

Tohoto vztahu je možné použít k návrhu experimentu na stanovení difúzního koeficientu amoniaku selektivní membránou.



OBR. 14: Uspořádání pokusu: M-membrána, T-tubus, M₁ a M₂ -míchadla, x-tloušťka membrány, c₀-počáteční koncentrace NH₃ uvnitř (objem roztoku V₀), C - koncentrace NH₃ v čase t ve vnějším roztoku objemu V.

Za předpokladu, že známe parametry membrány je třeba měřit v určitých časových intervalech koncentraci C roztoku vně membrány (v objemu V). Tuto časovou závislost koncentrace C lze například stanovit ze změny pH, která provází difúzi amoniaku do vnějšího roztoku s vhodným nadbytkem kyseliny borité. Koncentraci c₀ amoniaku ve vnitřním roztoku vypočítáme jako výsledek kvantitativní reakce mezi NH₄Cl a NaOH a při vhodném vedení pokusu se její hodnota nemění. Změnu pH ve vnějším roztoku můžeme sledovat i vizuálně na zabarvení acidobazického indikátoru (např. bromkrezolové zeleně).



ÚKOL: Stanovte difúzní koeficient přenosu amoniaku přes membránu iontově selektivní membrány (od firmy ORION, rozměry: S = 0,6 cm² a x = 0,032 cm).

Chyb

POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: pH-metr s citlivostí 0,001, magnetická a mechanická míchačka, tubus s membránou (membrána pro amoniakovou iontově selektivní elektrodu), stopky, 2 kádinky (100-150 cm³), 1 kádinka (50 cm³), pipety (25 cm³, 10 cm³), dělené pipety (5 cm³ a 1 cm³), indikátor (0,1%ní bromkresolová zeleň v ethanolu), 2% roztok H₃BO₃, roztok 0,01M NH₄OH, 0,1M NH₄Cl a 0,1M NaOH.



POSTUP PRÁCE:








1. Měření kalibrační křivky: Připravíme základní roztok smísením 100 cm³ 2% roztoku kyseliny borité s 1 cm³ indikátoru. Druhý - pomocný roztok připravíme z 50 cm³ 0,01 mol dm⁻³ NH₄OH a 0,5 cm³ indikátoru. Seznámíme se s návodem pH-metru. Do měřicí nádoby pH-metru přidáme 25 cm³ základního roztoku kyseliny borité s indikátorem a změříme výchozí pH kombinovanou skleněnou elektrodou. K obsahu v kádince připipetujeme první přídavek 0,25 cm³ pomocného roztoku hydroxidu amonného. Změříme pH a přidáme další přídavek pomocného roztoku. Celkem přidáme deset přídaveků a provedeme deset měření pH.

2. Difúzní koeficient - Do větší kádinky napipetujeme 50 cm^3 základního roztoku kyseliny borité a vložíme do ní tyčinku elektromagnetického míchadla. Do tubusu s membránou napipetujeme $7 \text{ cm}^3 0,1M \text{ NH}_4\text{Cl}$ a $1 \text{ cm}^3 0,1M \text{ NaOH}$. Tubus našroubujeme na závit zátky, kterou prochází horní mechanické míchadlo (viz **OBR. 14**) . Míchadlo v tubusu zapneme. Dočasně odsuneme spodní blok elektromagnetického míchadla a kádinku se základním roztokem podsuneme ze spodu na tubus. V okamžiku ponoření tubusu zapneme stopky a vrátíme blok míchadla zpět. Zapneme spodní elektromagnetické míchání, nastavíme mírné otáčky a případně soustavu vycentrujeme. Opatrně do roztoku vložíme elektrodu pH-metru a upevníme ji do stojanu tak, aby nedocházelo ke kontaktu točícího se míchadla s elektrodou. Odečet pH provádíme přesně po 60 vteřinách po dobu 20 minut .



PROTOKOL: Vypočtená koncentrace amoniaku c_0 v tubusu. **Kalibrační tabulka 1:** pro každý přídavek pomocného roztoku amoniaku do základního roztoku kyseliny borité: celkem přidaný objem pomocného roztoku, celkový objem, vypočtená koncentrace amoniaku C v celkovém objemu, naměřené pH . **Kalibrační graf 1:** závislost pH na koncentraci amoniaku C . **Tabulka 2:** Pro každou rozhodnou minutu: měřené pH, koncentrace amoniaku dle kalibrační křivky, hodnoty výrazů: „zlomek“ a „logaritmus“ ve vztahu (5.), difúzní koeficient.

ORIENTAČNÍ ZNAČKY:

-
-  Úvod k skupině laboratorních úloh
-
-  Teorie a vztahy k vyhodnocení úlohy
-
- ? Úkol (otázka na níž odpovídá závěr laboratorní úlohy)
-
-  Přístroje, potřeby a chemikálie potřebné k provedení úlohy
-
-  Důležitá informace nebo upozornění
-
-  Pracovní postup
-
-  Způsob vyhodnocení
-
-  Co nezapomenout uvést v protokolu (viz obecná osnova v kap. 13)
-