

9. Transportní jevy

9.b. Stanovení difúzního koeficientu amoniaku v membráně



K transportu hmoty přes membránu dochází, pokud je pro danou látku propustná. Příkladem selektivně propustné membrány může být buněčná stěna pro metabolity, ale i například hydrofobní fólie v iontově selektivní elektrodě pro amoniak.

Membrána odděluje vnější a vnitřní roztok. Amoniak můžeme generovat ve vnitřním roztoku uvolněním z roztoku NH_4Cl přidavkem $NaOH$. Amoniak difunduje do vnějšího roztoku, kde může být neutralizován na NH_4^+ sůl kyselinou. Pokud je kyselina slabá mění se i pH, které můžeme sledovat například změnou barvy acidobazického indikátoru.

Množství amoniaku dn , které projde za čas dt membránou, je úměrné její ploše S a koncentračnímu spádu dc/dx . Kvantitativně vyjadřuje tuto závislost **I. FICKŮV ZÁKON**:

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot S \cdot (dc/dx) \quad (9.1.)$$

kde x je souřadnice vzdálenosti, D je difúzní koeficient pro sledovanou látku, který závisí na materiálu membrány 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 ustavení stacionárního difúzního toku složky přes membránu se koncentrační gradient v celém profilu membrány ustálí na konstantní hodnotě, která je stejná jako rozdíl koncentrací na obou stranách membrány podělený tloušťkou membrány l .

Podmínky pokusu uvádí **TABULKA I**, kde β je poměr objemů vnějšího a vnitřního roztoku (V/V_0).

TABULKA I: Okrajové podmínky pro řešení difúze přes membránu.

Čas	Koncentrace látky ve vnitřním roztoku	Koncentrace látky ve vnějším roztoku
$t = 0$	c_0	$c = 0$
$t > 0$	$c_0 - \beta t$	$c = C$

V čase t je rozdíl koncentrací na obou stranách membrány dán výrazem $c_0 - \beta C - C = c_0 - C \cdot (1 + \beta)$, který můžeme odvodit ze zákona zachování látky ve vnějším a vnitřním roztoku. Protože pro koncentraci látky ve vnějším roztoku platí $C = n/V$ (n je látkové množství prošlé látky a V je objem vnějšího roztoku), platí také $dn = V \cdot dc$. Po dosazení těchto vztahů do Fickovy rovnice (9.1.) dostaneme:

$$V \left(\frac{dc}{dt} \right) = \frac{DS \cdot [c_0 - C \cdot (1 + \beta)]}{l} \quad (9.2.)$$

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

$$\int_0^c dc/[c_0 - C(1 + \beta)] = \frac{DS}{IV} \int_0^t dt \quad (9.3.)$$

Integrací této rovnice dostaneme:

$$-1/(1 + \beta) \cdot \ln[(c_0 - C(1 + \beta))/c_0] = ((DS)/(I \cdot V)) \cdot t \quad (9.4.)$$

$$D = \frac{I \cdot V}{St \cdot (1 + \beta)} \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_0 - C \cdot (1 + \beta)}\right) = A \cdot \ln\left(\frac{c_0}{c_0 - C \cdot (1 + \beta)}\right) \quad (9.5.)$$

Tohoto vztahu je možné použít k výpočtu difúzního koeficientu amoniaku z dat získaných vhodně uspořádaným experimentem (viz **OBRÁZEK 1**).

Koncentrace c_0 amoniaku ve vnitřním roztoku je dána reakcí mezi větším množstvím NH_4Cl a $NaOH$. Relativně malé množství amoniaku, který při experimentu projde membránou do vnějšího roztoku, výchozí koncentraci c_0 nemění.

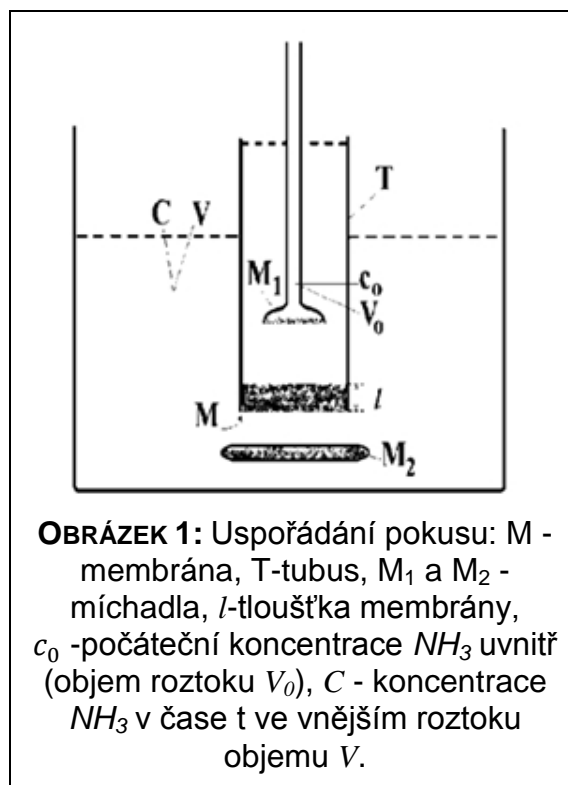
Postačuje proto sledovat závislost koncentrace amoniaku ve vnějším roztoku C v čase. Je-li zde přítomna slabá kyselina boritá, mění se ve vnějším roztoku pH, které můžeme sledovat pH metrem nebo i spektrofotometricky ze zabarvení acidobazického indikátoru.

? **ÚKOL:** Stanovte difúzní koeficient amoniaku přes membránu iontově selektivní membrány (od firmy *ORION*, rozměry: $S = 0,6 \text{ cm}^2$ a $l = 0,032 \text{ cm}$).

✂ **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 ($100\text{-}150 \text{ cm}^3$), 1 kádinka (50 cm^3), pipety (25 cm^3 , 10 cm^3), byreta (10 cm^3), indikátor (0,1% bromkresolová zeleň (CAS No: 76-60-8) v ethanolu), 2% roztok H_3BO_3 , roztok $0,01M NH_4OH$, $0,1M NH_4Cl$ a $0,1M NaOH$.

📄 **POSTUP PRÁCE:**

1. MĚŘENÍ KALIBRAČNÍ KŘIVKY. Připravíme základní roztok smísením 100 cm^3 2% roztoku kyseliny borité s 1 cm^3 indikátoru. Druhý - pomocný roztok připravíme z 50 cm^3 $0,01 \text{ mol dm}^{-3} NH_4OH$ a $0,5 \text{ cm}^3$ indikátoru. Seznámíme se s návodem pH-metru. Do měřicí nádoby pH-metru přidáme 50 cm^3 základního roztoku kyseliny borité s indikátorem a změříme výchozí pH kombinovanou skleněnou elektrodou. K obsahu v kádince z byrety přidáme první přídavek $0,5 \text{ cm}^3$ pomocného roztoku hydroxidu



amonného. Změříme pH a přidáme další přídavek pomocného roztoku. Celkem přidáme deset přídavků a provedeme deset měření pH.

2. **DIFÚZNÍ KOEFICIENT.** Použijeme zbývající základní roztok kyseliny borité s indikátorem a to tak, že z něj odpipetujeme 1ml (tj. bude ho přesně 50ml). Vložíme do něj elektromagnetické míchadlo. Do tubusu s membránou pipetujeme 7 cm³ 0,1M NH₄Cl a 1 cm³ 0,1M NaOH. Tubus našroubujeme na závit zátky, kterou prochází horní mechanické míchadlo (viz **OBRÁZEK 1**). Míchadlo v tubusu zapneme. Dočasně odsuneme spodní blok elektromagnetického míchadla a kádinku se základním roztokem podsuneme ze spodu na tubus. V okamžiku pomoření tubusu zapneme stopky a vrátíme blok míchadla zpět. Zapneme spodní elektromagnetické míchání, nastavíme nízké 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 sec po dobu 20-30 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. **REVERZNÍ KALIBRAČNÍ GRAF 1:** závislost koncentrace amoniaku C na pH (nelineární závislost nutno proložit polynomem stupně 3). **TABULKA 2:** Pro každý čas: změřené pH, koncentrace amoniaku dle kalibrační křivky, hodnoty výrazů: faktor A a argument přirozeného logaritmu ve vztahu (9.5.), difúzní koeficient. **DÁLE:** Statistické posouzení hodnot D .