

## 9. Transportní jevy



K transportu hmoty dochází nejčastěji běžnými konvekčními pohyby na velkou vzdálenost nebo difúzí či migrací na vzdálenosti malé. Hnací silou difúze molekul, atomů a iontů je gradient chemického potenciálu, který je často pro nenabitě částice aproximován gradientem koncentrace migrující složky. Použití Fickových zákonů a okrajových podmínek difúze vede k numerickému nebo analytickému řešení difúzního problému. V případě, že migrující složkou jsou nabitě částice, například ionty. Je hnací síla a pohyb iontů vyvolán především vnějším elektrickým polem.

V otevřených soustavách (např. metabolických) dochází k ustavení stacionárního stavu, pro který je typické ustavení konstantního gradientu koncentrace difundující složky (např. napříč membránou).

### 9.a. Stanovení převodového čísla iontů z rychlosti pohybu rozhraní



Dva roztoky elektrolytů, které mají společný anion a rozdílné kationty lišící se pohyblivostí, vytvoří v elektrickém poli rozhraní, které se pohybuje ke katodě. Roztok s rychlejším kationtem ( $H^+$ ) se nazývá vedoucí elektrolyt, roztok s pomalejším kationtem ( $Cd^{+2}$ ) se nazývá indikátorový elektrolyt. Metoda pohyblivého rozhraní je základem dnešních elektromigračních analytických metod, jako je isotachofórze nebo kapilární elektroforéza.

Metodou pohyblivého rozhraní stanovíme převodové číslo vodíkových iontů v roztoku kyseliny chlorovodíkové (obarveného krystalovou violetí) v uspořádání viz **OBRÁZEK 1**. Mezi výchozím roztokem  $HCl$  (tvořeným ionty  $Cl^-$  s pohyblivějšími ionty  $H^+$ ) a roztokem  $CdCl_2$ , který se tvoří v anodovém prostoru elektrochemickou oxidací kadmiové elektrody, vzniká barevné rozhraní, protože barva krystalové violeti se mění v závislosti na  $pH$  roztoku (v neutrálním prostředí je fialová, v kyselém prostředí je modrá).

Po přiložení napětí na koncové elektrody dochází k migraci iontů. Přesun barevného rozhraní je ekvivalentní přesunu vodíkových iontů ke katodě. Krystalová violet se na přenosu nepodílí, neboť její koncentrace a disociace je vzhledem ke koncentraci  $HCl$  zanedbatelná.

Posun rozhraní v trubici o průřezu  $S$  o vzdálenost  $\Delta l$  za čas  $(t_2 - t_1)$  znamená, že vodíkové ionty převedly svojí migrací ke katodě náboj:

$$q^+ = S \cdot \Delta l \cdot c = \Delta V \cdot c_{H^+} \quad (9.1.)$$

kde  $c_{H^+}$  je koncentrace vodíkových iontů. Chloridové ionty během přesunu barevného rozhraní přenesly opačným směrem k anodě náboj  $q^-$ . Celkem byl za sledovaný okamžik přenesen náboj  $q$ , pro který platí:  $|q| = |q^+| + |q^-|$ . Absolutní hodnoty nábojů přenesených ionty nejsou stejně velké, neboť ve stejném elektrickém poli putují ionty nejen různým směrem, ale i různou absolutní rychlostí. Podíl jakým přispívá daný iont na absolutní hodnotě celkového přeneseného náboje je tzv. převodové číslo iontu. Převodové číslo vodíkových iontů v  $HCl$  za teploty  $25^\circ C$  je  $t_+ = 0,8209$ . Součet převodových čísel všech iontů je vždy roven hodnotě 1.

Pro převodové číslo vodíkových iontů, které sledujeme v našem pokusu dle pohybu barevného rozhraní, platí:

$$t_+ = \frac{|q^+|}{|q|} = \frac{c_{H^+} \cdot \Delta V \cdot F}{|q|} \quad (9.2.)$$

kde  $F$  je Faradayův náboj ( $96\,484\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Prošlý celkový náboj  $|q|$  se zjistí integrací závislosti proudu protékajícího obvodem v čase:

$$|q| = \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \quad (9.3.)$$

Horní a dolní mez integrálu volíme v souladu s podmínkami experimentu (obvykle časy průchodu rozhraní dvěma významnými polohami na objemově kalibrované trubici.).

**?** **ÚKOL:** Stanovte převodové číslo vodíkových iontů metodou pohyblivého rozhraní v  $0,01M\text{ HCl}$ . Ke automatickému záznamu proudu v čase použijte digitální ampérmetr umožňující přenos dat do PC.



**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** Skleněná kalibrovaná trubička s vodním pláštěm a kadmiovou elektrodou, argentchloridová elektroda,  $0,1M\text{ KCl}$  k uchování elektrody, injekční stříkačka ( $5\text{ cm}^3$ ) s polyethylenovou hadičkou, termostat (jen pro vyšší přesnost měření), zdroj stejnosměrného napětí  $300\text{ V}$ , spínač a spojovací vodiče, digitální ampérmetr napojený na PC, kádinka ( $50\text{ cm}^3$ ), směsný roztok  $0,01M\text{ HCl}$  obarvený krystalovou violetí (CAS No 548-62-9) o koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}M$ .



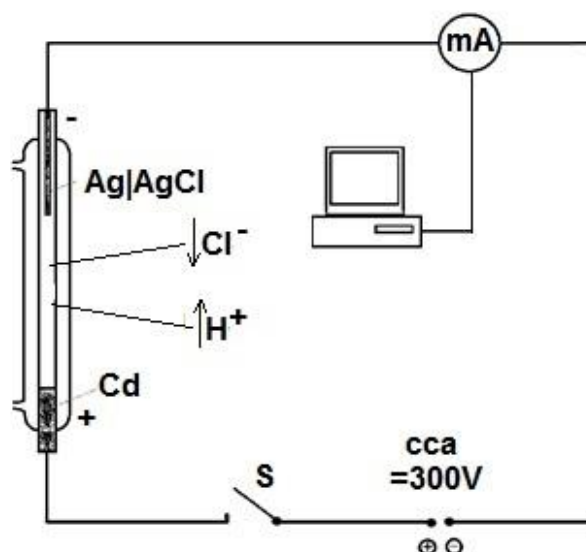
Použitá napětí na elektrodách bude až  $\approx 300\text{ V}$ , je proto nutná zvýšená opatrnost při práci s aparaturou pod elektrickým napětím.



**POSTUP:** Roztok  $0,01M\text{ HCl}$  obarvený krystalovou violetí nasajeme do injekční stříkačky s tenkou hadičkou a vytlačíme jej do kalibrované trubice (viz **OBRÁZEK 1**) tak, aby u spodní  $Cd$  elektrody nevznikla bublina. Argentchloridovou elektrodu (katodu) vložíme do horní části kalibrované trubice, přebytečný přetékající roztok zachytíme do vaty.

Pokud chceme dosáhnout vyšší přesnosti měření, spustíme termostat a vyčkáme na ustálení teploty. Zkontrolujeme obvod (viz **OBRÁZEK 1**), zapneme počítač, seznámíme se s obsluhou ampérmetru a nastavíme PC pro automatický sběr dat s frekvencí jednou za (3-5) sec.

Pod dohledem lektora zapneme zdroj napětí, po stabilizaci zdroje nastavíme napětí  $\approx 300\text{ V}$ . Zapneme spínač  $S$  a spustíme sběr dat. Sledujeme barevné rozhraní a při jeho průchodu přes prvou značku ( $0\text{ cm}^3$ ) na kalibrované trubici hodnotu času a proudu zapíšeme nebo si krátkým přerušením obvodu



**OBRÁZEK 1:** Schéma zapojení.

spínačem  $S$  vytvoříme značku na proudovém záznamu dat. Další značky vytvoříme při průchodu rozhraní například přes  $0,3$ ;  $0,6$ ;  $0,9$  a  $1,2 \text{ cm}^3$ .

Po ukončení měření vyměníme roztok  $HCl$  v kalibrované trubici za nový a celé měření 1-2 krát zopakujeme. Po ukončení práce ponecháme v trubici destilovanou vodu.



Hodnotu integrálu dle rovnice (9.3.) spočítáme numericky (například s pomocí MS EXCEL) lichoběžníkovou metodou. Časové meze integrálu  $a$ ,  $b$  volíme shodné s časy průchodu přes zvolené objemy na trubici. Z jednoho dílčího experimentu tak získáme tři hodnoty náboje  $q^+$ . Všechny získané hodnoty převodového čísla statisticky vyhodnotíme.



**PROTOKOL: Graf 1:** Vybraný záznam závislosti proudu na čase. **Tabulka 1:** Pro každé měření: objemy vymezené průchodem rozhraní, integrály proudu, převodové číslo vodíkových iontů  $t_+$ . **Dále:** Průměrná hodnota a chyba převodového čísla vodíkových iontů  $t_+$ , převodové číslo chloridových iontů  $t_-$ , srovnání s tabelovanými hodnotami.