

### 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  $\beta$  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:

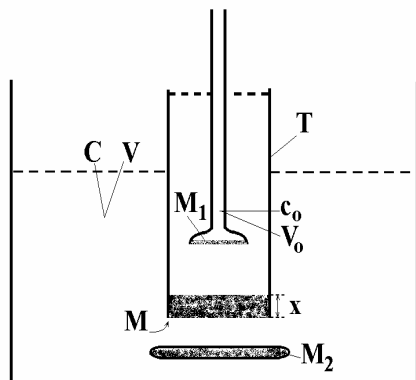
$$\int_0^c dc / [c_o - C(1 + \beta)] = \int_0^t DS \cdot dt / xV \quad (3.)$$

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, M<sub>1</sub> a M<sub>2</sub> -míchadla, x-tloušťka membrány, c<sub>0</sub>-počáteční koncentrace NH<sub>3</sub> uvnitř (objem roztoku V<sub>0</sub>), C - koncentrace NH<sub>3</sub> 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 c<sub>0</sub> amoniaku ve vnitřním roztoku vypočítáme jako výsledek kvantitativní reakce mezi NH<sub>4</sub>Cl 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 cm<sup>2</sup> 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 cm<sup>3</sup>), 1 kádinka (50 cm<sup>3</sup>), pipety (25 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup>), dělené pipety (5 cm<sup>3</sup> a 1 cm<sup>3</sup>), indikátor (0,1%ní bromkresolová zeleň v ethanolu), 2% roztok H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, roztok 0,01M NH<sub>4</sub>OH, 0,1M NH<sub>4</sub>Cl a 0,1M NaOH.



**POSTUP PRÁCE:**

**1. Měření kalibrační křivky:** Připravíme základní roztok smísením 100 cm<sup>3</sup> 2% roztoku kyseliny borité s 1 cm<sup>3</sup> indikátoru. Druhý - pomocný roztok připravíme z 50 cm<sup>3</sup> 0,01 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>OH a 0,5 cm<sup>3</sup> indikátoru. Seznámíme se s návodem pH-metru. Do měřicí nádoby pH-metru přidáme 25 cm<sup>3</sup> základního roztoku kyseliny borité s indikátorem a změříme výchozí pH kombinovanou skleněnou elektrodou. K obsahu v kádince připipetujeme první přídavek 0,25 cm<sup>3</sup> 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  $50 \text{ cm}^3$  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  $60 \text{ vteřinách}$  po dobu  $20 \text{ minut}$  .










**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)
-