

9. Transportní jevy



K transportu hmoty dochází nejčastěji běžnými konvekčními pohyby na velkou vzdálenost nebo difúzí 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 otevřených soustavách (např. metabolických) dochází k ustavení stacionárního stavu, pro který je typické ustavení konstantního gradientu koncentrace migrující složky (např. napříč membránou). V případě, že migrující složkou jsou nabitě částice, například ionty. Je hnací síla a pohyb iontů vyvolána také vnějším elektrickým polem.

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 isotachoforéza 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 Δl za čas $(t_2 - t_1)$ znamená, že vodíkové ionty převedly svojí migrací ke katodě náboj:

$$q^+ = S \cdot \Delta l \cdot c = \Delta V \cdot c_{H^+} \quad (1.1.)$$

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:

$$t_+ = \frac{|q^+|}{|q|} = \frac{c_{H^+} \cdot \Delta V \cdot F}{|q|} \quad (1.2.)$$

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:

$$|q| = \int_{t_1}^{t_2} I \cdot dt \quad (1.3.)$$

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 cm^3) s polyethylenovou hadičkou, termostat (jen pro vyšší přesnost měření), zdroj stejnosměrného napětí 300 V , spínač a spojovací vodiče, digitální ampérmetr napojený na PC, kádinka (50 cm^3), směsný roztok $0,01M\text{ HCl}$ obarvený krystalovou violetí (CAS No 548-62-9) o koncentraci $1 \cdot 10^{-4}M$.



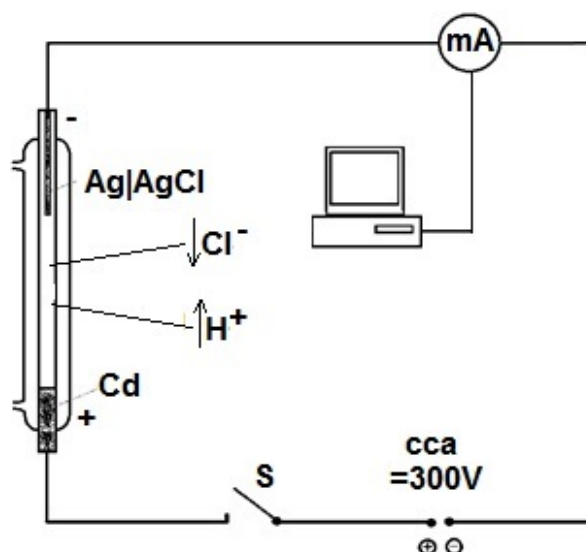
Použitá napětí na elektrodách bude až $\approx 300\text{ V}$, je proto nutná zvýšená opatrnost při práci s aparaturou pod elektrickým napětím.



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 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 (1.2.) 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.