

## 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  $NH_4Cl$  přidávkem  $NaOH$ . Amoniak difunduje do vnějšího roztoku, kde může být neutralizován na  $NH_4^+$  sůl kyselinou. Pokud je kyselina slabá (např. kys. boritá) 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  $\beta$  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
$t = 0$	$c_0$	$c = 0$
$t > 0$	$c_0 - \beta c$	$c = C$

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 zbarvení acidobazického indikátoru.



**ÚKOL:** Stanovte difúzní koeficient amoniaku přes membránu iontově selektivní membrány (od firmy *ORION*, rozměry:  $S = 0,636 \text{ cm}^2$  a  $l = 0,018 \text{ cm}$ ).

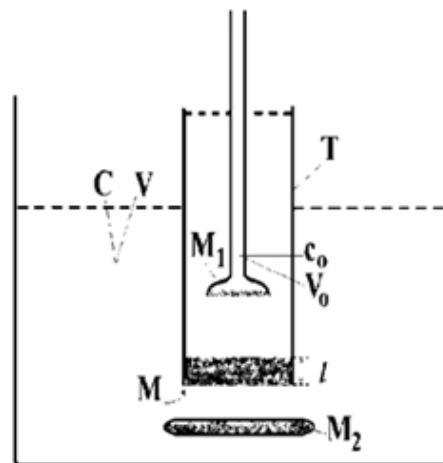


**POTŘEBY A CHEMIKÁLIE:** pH-metr s citlivostí  $0,001$ , magnetická a mechanická míchačka, tubus s membránou (membrána pro amoniakovou iontově selektivní elektrodu), stopky, 2 kádinky ( $100$  a  $150 \text{ cm}^3$ ), 1 měrná kádinka ( $100 \text{ cm}^3$ ), 2 pipety ( $25 \text{ cm}^3$ ,  $10 \text{ cm}^3$ ), mikropipeta s výměnnou špičkou ( $0,5 \text{ cm}^3$ ), 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:** Všechny měření provádíme na magnetické míchačce.

- MĚŘENÍ KALIBRAČNÍ KŘIVKY.** Připravíme základní roztok smísením  $100 \text{ cm}^3$   $2\%$  roztoku kyseliny borité s  $1 \text{ cm}^3$  indikátoru v kádince  $150 \text{ cm}^3$ . Druhý - pomocný roztok připravíme z  $50 \text{ cm}^3$   $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$   $NH_4OH$  a  $0,5 \text{ cm}^3$  indikátoru. Seznámíme se s návodem pH-metru. Do měrné kádinky pH-metru přidáme  $50 \text{ cm}^3$  základního roztoku kyseliny borité s indikátorem a změříme výchozí pH kombinovanou skleněnou elektrodou. Přidáme z mikropipety 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.
- DIFÚZNÍ KOEFICIENT.** Použijeme zbývající základní roztok kyseliny borité



**OBRÁZEK 1:** Uspořádání pokusu: M - membrána, T-tubus,  $M_1$  - vnitřní míchadlo,  $M_2$  - elektromagnetické míchadlo,  $l$  - tloušťka membrány,  $c_0$  - počáteční koncentrace  $NH_3$  uvnitř (objem roztoku  $V_0$ ),  $C$  - koncentrace  $NH_3$  v čase  $t$  ve vnějším roztoku o objemu  $V$ .

s indikátorem a to tak, že z něj odpipetujeme 1 ml (tj. bude ho přesně 50 ml). Vložíme do něj elektromagnetické míchadlo. Do tubusu s membránou pipetujeme  $7 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $1 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ M}$   $\text{NaOH}$ . 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:** Statistická analýza hodnot  $D$  (tj. odstranění odlehlých hodnot, posouzení trendu, výpočet intervalu spolehlivosti 95% s použitím Studentova nebo Normálního rozdělení hodnoty  $D$ ).