

12. MEMBRÁNOVÉ ROVNOVÁHY

Ilustrační příklad 1 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál.....	1
01 Donnanova rovnováha	3
02 Donnanova rovnováha	3
04 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál	3
05 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál	3
06 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál	3
Ilustrační příklad 2 Membránová hydrolyza, Donnanův potenciál.....	4
07 Membránová hydrolyza	5
08 Membránová hydrolyza	5
09 Membránová hydrolyza, Donnanův potenciál	5

$$(c_K)_I^{z_A} \cdot (c_A)_I^{z_K} = (c_K)_{II}^{z_A} \cdot (c_A)_{II}^{z_K}$$

$$\mu_K^\ominus(p_I) + RT \ln(a_K)_I + z_K \cdot F \cdot \varphi_I = \mu_K^\ominus(p_{II}) + RT \ln(a_K)_{II} + z_K \cdot F \cdot \varphi_{II}$$

$$\mu_A^\ominus(p_I) + RT \ln(a_A)_I - z_A \cdot F \cdot \varphi_I = \mu_A^\ominus(p_{II}) + RT \ln(a_A)_{II} - z_A \cdot F \cdot \varphi_{II}$$

$$E = \varphi_{II} - \varphi_I = \frac{RT}{z_K F} \ln \frac{(c_K)_I}{(c_K)_{II}} = \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{(c_A)_{II}}{(c_A)_I}$$

$$\text{Na}^+ \text{R}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{R}^- + \text{H}^+ + \text{NaOH} \quad (c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{OH}^-})_L = (c_{\text{Na}^+} \cdot c_{\text{OH}^-})_P$$

$$(c_{\text{OH}^-})_L = K_v / (c_{\text{H}^+})_L$$

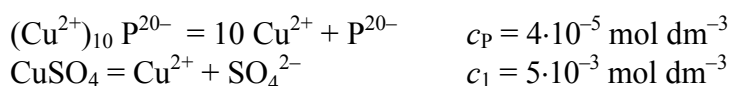
$$\text{P}^+ \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{P}^+ + \text{OH}^- + \text{HCl} \quad (c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-})_L = (c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-})_P$$

Ilustrační příklad 1 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál

K 0,1 dm³ roztoku roztok měďnaté soli pepsinu o koncentraci 4·10⁻⁵ mol dm⁻³, který má při daném pH volný náboj -20, byl přidán pevný CuSO₄ tak, že výsledná koncentrace síranových iontů činila 5·10⁻³ mol dm⁻³. Tento roztok byl pak při teplotě 32°C dialysován proti 0,4 dm³ vody. Vypočítejte koncentraci měďnatých a síranových iontů v roztoku bílkoviny a Donnanův potenciál po dosažení rovnováhy.

$$[c_{\text{Cu}^{2+}} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}; c_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}; E = -2,522 \text{ mV}]$$

Řešení:



Bilance:

	na počátku		v rovnováze	
	Levé	Pravé	Levé	Pravé
P ²⁰⁻	c _P	0	c _P	0
Cu ²⁺	10 c _P + c ₁	0	10 c _P + c ₁ - n/V _{Levé}	n/V _{Pravé}
SO ₄ ²⁻	c ₁	0	c ₁ - n/V _{Levé}	n/V _{Pravé}

$V_{\text{Levý}} = 0,1 \text{ dm}^3$, $V_{\text{Pravý}} = 0,4 \text{ dm}^3$
 $n =$ látkové množství procházejících Cu^{2+} a SO_4^{2-} iontů

Donnanova rovnováha: $(c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{Levé}} = (c_{\text{Cu}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{Pravé}}$
 $(c_1 - n/V_{\text{Levý}}) \cdot (10 c_p + c_1 - n/V_{\text{Levý}}) = (n/V_{\text{Pravý}}) \cdot (n/V_{\text{Pravý}})$

$$n/V_{\text{Levý}} = n/0,1 = 10 n$$

$$n/V_{\text{Pravý}} = n/0,4 = 2,5 n$$

$$c_1 \cdot (10 c_p + c_1) - 10 n \cdot (10 c_p + c_1) - 10 n \cdot c_1 + (10 n)^2 = (2,5 n)^2$$

$$(100 - 6,25) n^2 - 10 n \cdot (10 c_p + 2 c_1) + c_1 \cdot (10 c_p + c_1) = 0$$

$$93,75 n^2 - 10 n \cdot (10 \cdot 4 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 5 \cdot 10^{-3}) + 5 \cdot 10^{-3} \cdot (10 \cdot 4 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-3}) = 0$$

$$93,75 n^2 - 0,104 n + 2,7 \cdot 10^{-5} = 0$$

$$n = \frac{-0,104 \pm (0,104^2 - 4 \cdot 93,75 \cdot 2,7 \cdot 10^{-5})^{1/2}}{2 \cdot 93,75}$$

$$1. n = 6,95 \cdot 10^{-4} \quad \dots \quad (c_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Levé}} = c_1 - n/V_{\text{Levý}} = 5 \cdot 10^{-3} - 6,95 \cdot 10^{-4}/0,1 = -1,95 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

nemá fyzikální smysl

$$2. n = 4,1447 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$(c_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Levé}} = c_1 - n/V_{\text{Levé}} = 5 \cdot 10^{-3} - 4,1447 \cdot 10^{-4}/0,1 = 8,553 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

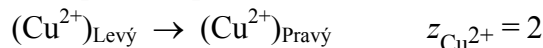
$$(c_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{Levé}} = 10 c_p + c_1 - n/V_{\text{Levé}} = 10 \cdot 4 \cdot 10^{-5} + 5 \cdot 10^{-3} - 4,1447 \cdot 10^{-4}/0,1 = 1,2553 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$(c_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Pravé}} = n/V_{\text{Pravé}} = 4,1447 \cdot 10^{-4}/0,4$$

$$(c_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{Pravé}} = n/V_{\text{Pravé}} = 4,1447 \cdot 10^{-4}/0,4$$

Donnanův potenciál

Ionty Cu^{2+} a SO_4^{2-} přecházejí z levého do pravého prostoru, $T = 305,15 \text{ K}$



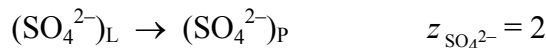
$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}(p_{\text{Levý}}) + RT \ln (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Levý}} + z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot F \cdot \varphi_{\text{Levý}} = \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}(p_{\text{Pravý}}) + RT \ln (a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{Pravý}} + z_{\text{Cu}^{2+}} \cdot F \cdot \varphi_{\text{Pravý}}$$

$$\mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}(p_{\text{Levý}}) \doteq \mu_{\text{Cu}^{2+}}^{\ominus}(p_{\text{Pravý}})$$

$$E = \varphi_{\text{P}} - \varphi_{\text{L}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{L}}}{(a_{\text{Cu}^{2+}})_{\text{P}}} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{c_1 - n/V_{\text{Levý}}}{n/V_{\text{Pravé}}} \right)$$

$$E = \frac{8,314 \cdot 305,15}{2 \cdot 96485,3} \cdot \ln \frac{8,553 \cdot 10^{-4}}{4,1447 \cdot 10^{-4} / 0,4} = -0,002522 \text{ V}$$

nebo



$$\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus}(p_{\text{L}}) + RT \ln (a_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{L}} - z_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot F \cdot \varphi_{\text{L}} = \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus}(p_{\text{P}}) + RT \ln (a_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{P}} - z_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot F \cdot \varphi_{\text{P}}$$

$$\mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus}(p_{\text{L}}) \doteq \mu_{\text{SO}_4^{2-}}^{\ominus}(p_{\text{P}})$$

$$E = \varphi_{\text{P}} - \varphi_{\text{L}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{(a_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{P}}}{(a_{\text{SO}_4^{2-}})_{\text{L}}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{n/V_{\text{Pravé}}}{10 c_p + c_1 - n/V_{\text{Levý}}} \right)$$

$$E = \frac{8,314 \cdot 305,15}{2 \cdot 96485,3} \cdot \ln \frac{4,1447 \cdot 10^{-4} / 0,4}{1,2553 \cdot 10^{-3}} = -0,002522 \text{ V}$$

01 Donnanova rovnováha

Z vodného roztoku vysokomolekulárního elektrolytu $P^{18+}(Br^-)_{18}$ (v roztoku je zcela disociován) o koncentraci $0,003 \text{ mol dm}^{-3}$, který obsahuje ještě NaBr v koncentraci $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, je třeba odstranit část tohoto nízkomolekulárního elektrolytu. Roztok byl oddělen semipermeabilní membránou, která nepropouští vysokomolekulární ionty P^{18+} , od stejného objemu čisté vody. Kolik procent NaBr přejde po ustavení rovnováhy do oddělení, které původně obsahovalo čistou vodu?

[78,723 %]

02 Donnanova rovnováha

Nádoba je rozdělena membránou, nepropustnou pro vysokomolekulární ionty na dvě oddělení stejného objemu. Jedno (A) je naplněno $0,01 \text{ molárním}$ roztokem CsCl, druhé (B) obsahuje stejný objem $0,01 \text{ molárního}$ roztoku CsCl, v němž je navíc rozpuštěno určité množství vysokomolekulárního chloridu RCl. Při jaké koncentraci RCl v oddělení B přejde 75 % CsCl z oddělení B do oddělení A?

[$c_{RCl} = 0,012 \text{ mol dm}^{-3}$]

03 Donnanova rovnováha

Vodný roztok sodné soli bílkoviny (molární hmotnost 63 kg mol^{-1}) o koncentraci $75,6 \text{ g dm}^{-3}$ byl umístěn do levého prostoru dialyzační cely. Při $\text{pH} = 7,4$ bílkovina nese 6 negativních nábojů. Do stejného prostoru byl pak přidán chlorid sodný tak, že jeho výsledná koncentrace byla $0,18 \text{ mol dm}^{-3}$. Právý prostor cely byl naplněn čistou vodou. Obě oddělení mají stejný objem. Membrána, oddělující oba prostory, propouští nízkomolekulární látky, nepropouští bílkovinu. Vypočítejte rovnovážné koncentrace iontů v obou odděleních.

[$(c_{Na^+})_{Levé} = 95,435 \text{ mmol dm}^{-3}$; $(c_{Cl^-})_{Levé} = 73,765 \text{ mmol dm}^{-3}$; $(c_{Na^+})_{Pravé} = (c_{Cl^-})_{Pravé} = 91,765 \text{ mmol dm}^{-3}$]

04 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál

Roztok vysokomolekulárního elektrolytu NaP ($c_1 = 0,015 \text{ mol dm}^{-3}$) a nízkomolekulárního elektrolytu NaBr ($c_2 = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$) je při teplotě 28°C oddělen polopropustnou membránou od stejného objemu čisté vody.

- Kolik procent NaBr přejde z roztoku do vody?
- Kolik procent NaBr by přešlo z oddělení obsahujícího NaBr a polyelektrolyt, kdyby počáteční koncentrace NaP byla desetkrát větší než v prvním případě?
- Pro oba tyto případy vypočítejte hodnotu Donnanova potenciálu.

[(a) 80 % ($x_a = 0,004 \text{ mol dm}^{-3}$); (b) 96,875 % ($x_b = 4,84375 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$); (c) $E_a = 0,036 \text{ V}$, $E_b = 0,089 \text{ V}$]

05 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál

Membránou, která je prostupná pro ionty Ca^{2+} a Cl^- , ale nepropouští vysokomolekulární ionty R^+ , oddělíme vnitřní prostor, v němž je na počátku elektrolyt RCl o koncentraci c_1 a $CaCl_2$ o koncentraci $(c_2)_0 = 200 \text{ mmol dm}^{-3}$, od vnějšího prostoru, který obsahuje chlorid vápenatý v koncentraci $(c_3)_0 = 300 \text{ mmol dm}^{-3}$. Po ustavení rovnováhy při teplotě 27°C byla ve vnitřním prostoru zjištěna koncentrace vápenatých iontů 230 mmol dm^{-3} . (a) Jaká je koncentrace RCl ve vnitřním prostoru? (b) Vypočítejte rovnovážný Donnanův potenciál.

[(a) $c_1 = 125 \text{ mmol dm}^{-3}$; (b) $E = 2,07 \text{ mV}$]

06 Donnanova rovnováha, Donnanův potenciál

Je studována bílkovina, která při $\text{pH} = 7,3$ nese náboj -5 . Při teplotě 27°C byl připraven vodný roztok draselné soli této bílkoviny o koncentraci 3 mmol dm^{-3} , který současně obsahoval chlorid draselný v koncentraci $0,12 \text{ mol dm}^{-3}$. Vypočítejte

- proti jakému objemu vody je nutno dialyzovat $0,1 \text{ dm}^3$ tohoto roztoku, aby po ustavení rovnováhy klesla koncentrace iontů K^+ v roztoku bílkoviny na $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$,
- hodnotu Donnanova potenciálu, který se ustaví na membráně.

[(a) $V = 1,15 \text{ dm}^3$; (b) $E = 17,9 \text{ mV}$]

Ilustrační příklad 2 Membránová hydrolyza, Donnanův potenciál

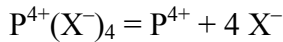
Roztok 0,156 mmolu polyelektrolytu $P^{4+}(Cl^-)_4$ v $1,3 \text{ dm}^3$ destilované vody (odd. A) byl při teplotě 20°C oddělen membránou od dvojnásobného objemu čisté vody (odd. B). Použitá membrána je nepropustná pro ionty P^{4+} , propustná pro všechny ostatní nízkomolekulární ionty. Iontový součin vody má hodnotu $K_v = 6,8 \cdot 10^{-15}$. Vypočítejte

(a) pH v obou odděleních po ustavení rovnováhy.

(b) Donnanův potenciál.

[(a) oddělení A: $\text{pH}_A = 8,54$; oddělení B $\text{pH}_B = 5,93$, (b) $E = -0,1517 \text{ V}$]

Řešení:



$$n_p = 1,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \quad (P = P^{4+}(X^-)_4)$$

Z oddělení A ($V_A = 1,3 \text{ dm}^3$) do B ($V_B = 2,6 \text{ dm}^3$) přechází n mol Cl^- a n mol H^+ ,

	na počátku		v rovnováze	
	A	B	A	B
P^{4+}	$c_P = n_p/V_A$	0	n_p	0
Cl^-	$(c_{Cl^-})_{A,0} = 4 n_p/V_A$	0	$(c_{Cl^-})_B = (4 n_p - n)/V_A$	n/V_B
OH^-			n/V_A	
H^+				n/V_B

Podmínka rovnováhy pro procházející ionty H^+ a Cl^- :

$$(c_{H^+})_A \cdot (c_{Cl^-})_A = (c_{H^+})_B \cdot (c_{Cl^-})_B$$

$$(c_{H^+})_A \cdot \left(\frac{4 n_p - x}{V_A} \right) = \left(\frac{n}{V_B} \right)^2$$

koncentrace H^+ v oddělení A:

$$(c_{OH^-})_A \cdot (c_{H^+})_A = K_v \Rightarrow (c_{H^+})_A = \frac{K_v}{(c_{OH^-})_A} = \frac{K_v}{n/V_A}$$

$$\frac{K_v}{n/V_A} \cdot \left(\frac{4 n_p - n}{V_A} \right) = \left(\frac{n}{V_B} \right)^2$$

$$n^3 = K_v \cdot (4 n_p - n) \cdot V_B^2 = 6,8 \cdot 10^{-15} \cdot (4 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} - n) \cdot 2,6^2$$

řešení zkusmo:

první aproximace $n_1 \doteq \sqrt[3]{6,8 \cdot 10^{-15} \cdot 4 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} \cdot 2,6^2} = 3,061 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

druhá aproximace $n_2 \doteq \sqrt[3]{6,8 \cdot 10^{-15} \cdot (4 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} - 3,061 \cdot 10^{-6}) \cdot 2,6^2} = 3,056 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

třetí aproximace $n_3 \doteq \sqrt[3]{6,8 \cdot 10^{-15} \cdot (4 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} - 3,056 \cdot 10^{-6}) \cdot 2,6^2} = 3,056 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$

(a) **pH**

Oddělení A (s polyelektrolytem)

$$(c_{H^+})_A = \frac{K_v}{(c_{OH^-})_A} = \frac{K_v}{\frac{n}{V_A}} = \frac{6,8 \cdot 10^{-15}}{\frac{3,056 \cdot 10^{-6}}{1,3}} = 2,893 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH}_A = -\log(2,893 \cdot 10^{-9}) = 8,54$$

Oddělení B (na počátku čistá voda)

$$(c_{H^+})_B = \frac{n}{V_B} = \frac{3,056 \cdot 10^{-6}}{2,6} = 1,1754 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{pH}_B = -\log(c_{H^+})_B = -\log 1,1754 \cdot 10^{-6} = 5,93$$

(b) *Donnanův potenciál:*

Ionty H^+ a Cl^- přecházejí z oddělení A do B, $z_{\text{Kationt}} = 1$, $z_{\text{Aniont}} = 1$, $T = 293,15 \text{ K}$

$$\mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus}(p_A) + RT \ln (a_{\text{Cl}^-})_A - z_{\text{Cl}^-} \cdot F \cdot \varphi_A = \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus}(p_B) + RT \ln (a_{\text{Cl}^-})_B - z_{\text{Cl}^-} \cdot F \cdot \varphi_B$$

$$\mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus}(p_A) \doteq \mu_{\text{Cl}^-}^{\ominus}(p_B)$$

$$E = \varphi_B - \varphi_A = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{Cl}^-})_B}{(a_{\text{Cl}^-})_A} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{n}{V_B}}{\frac{4n_P - n}{V_A}}$$

$$E = \frac{8,314 \cdot 293,15}{96485,3} \cdot \ln \frac{\frac{3,056 \cdot 10^{-6}}{2,6}}{\frac{4 \cdot 1,56 \cdot 10^{-4} - 3,056 \cdot 10^{-6}}{1,3}} = -0,1517 \text{ V}$$

nebo $\mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(p_A) + RT \ln (a_{\text{H}^+})_A + z_{\text{H}^+} \cdot F \cdot \varphi_A = \mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(p_B) + RT \ln (a_{\text{H}^+})_B + z_{\text{H}^+} \cdot F \cdot \varphi_B$

$$\mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(p_A) \doteq \mu_{\text{H}^+}^{\ominus}(p_B)$$

$$E = \varphi_B - \varphi_A = \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})_A}{(a_{\text{H}^+})_B} = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{K_v}{n/V_A}}{\frac{n}{V_B}} = \frac{8,314 \cdot 293,15}{96485,3} \cdot \ln \frac{\frac{6,8 \cdot 10^{-15}}{3,056 \cdot 10^{-6} / 1,3}}{\frac{3,056 \cdot 10^{-6}}{2,6}} = -0,1517 \text{ V}$$

07 Membránová hydrolyza

Vodný roztok koloidního elektrolytu $(\text{Na}^+)_2\text{R}^{2-}$ byl podroben dialýze proti čisté vodě. Po ustavení rovnováhy bylo u tohoto roztoku zjištěno $\text{pH} = 5,366$. Má-li iontový součin vody hodnotu $K_v = 10^{-14}$, vypočítejte (a) jaké bylo pH v druhém oddělení, které původně obsahovalo stejný objem čisté vody, (b) jaká byla na počátku koncentrace polyelektrolytu?

$$[(a) \text{pH} = 8,634 ; (b) 0,004 \text{ mol dm}^{-3}]$$

08 Membránová hydrolyza

Vodný roztok polyelektrolytu M_zR (M^+ je jednomocný nízkomolekulární kation, R^{z-} vysokomolekulární anion) o koncentraci $0,0065 \text{ mol dm}^{-3}$ byl oddělen polopropustnou membránou, která nepropouští ionty R^{z-} , od stejného objemu čisté vody. Po ustavení rovnováhy při teplotě $39,8^\circ\text{C}$ mělo pH roztoku v oddělení, které původně obsahovalo čistou vodu, hodnotu $8,5$. Je-li polyelektrolyt ve vodném roztoku zcela disociován, vypočítejte

(a) náboj z vysokomolekulárního aniontu,

(b) pH roztoku polyelektrolytu po ustavení rovnováhy,

Iontový součin vody má při uvažované teplotě hodnotu $3,795 \cdot 10^{-14}$ (standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

$$[(a) z = 7, (b) \text{pH} = 4,92]$$

09 Membránová hydrolyza, Donnanův potenciál

Roztok železnaté soli $(\text{Fe}^{2+})_6\text{P}^{12-}$ o koncentraci $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ byl při teplotě 36°C oddělen polopropustnou membránou od stejného objemu čisté vody v pravém oddělení dialyzační cely. Membrána nepropouští vysokomolekulární ionty P^{12-} . Vypočítejte

(a) pH v obou odděleních po ustavení rovnováhy

(b) Donnanův potenciál

Iontový součin vody má při uvažované teplotě hodnotu $2,255 \cdot 10^{-14}$ (standardní stav $c^{\text{st}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$).

$$[\text{pH}_{\text{Levý}} = 5,982 ; \text{pH}_{\text{Pravý}} = 7,664 ; E = 103,1 \text{ mV}]$$