

Nernstova rovnice srozumitelně

Jan Obdržálek - 25. května 2003, v. 2003-05-23

Obsah

1	Úvodem: proč právě Nernstova rovnice?	2
2	Jak Nernstova rovnice zní a co říká	2
2.1	Buňka v rovnováze se svým okolím	2
2.2	Nernstova rovnice	3
2.3	Přesnější vyjádření	3
3	Plyn jako vhodný model	4
3.1	Elektrolyt coby plyn	4
3.2	Práce vykonaná plynem	5
3.3	Spojené zákony termodynamické	5
4	Když se nám věci mění pod rukama	6
4.1	Chemický potenciál – energie zrození	6
4.2	Kdy je plyn v rovnováze	7
4.3	Entropie ideálního plynu	7
4.4	Jiné druhy energie – termodynamické potenciály	8
4.5	Chemický potenciál	9
4.6	Směs ideálních plynů	9
5	Nebojíme se ani nábojů	10
5.1	Elektrický náboj a energie	10
5.2	Ionty jsou nabité	10
5.3	Vliv náboje na termodynamické potenciály	10
6	Nernstova rovnice	11
6.1	Odvození Nernstovy rovnice	11
6.2	Klasická ilustrace elektrochemie: elektrický článek	11
7	Interpretace a shrnutí	13

Resumé: Článek vykládá Nernstovu rovnici, kterou lze považovat za výchozí bod pro porozumění elektrochemickým dějům v živé buňce. Je určený pro čtenáře nikoli zběhlého v termodynamice či elektrochemii, a proto rozebírá podrobněji základní pojmy a metody v těchto oblastech používané.

Práce vznikla s podporou výzkumného záměru MSM 1111 0000 8.

1 Úvodem: proč právě Nernstova rovnice?

Současná neurochemie je velice úspěšná ve výkladu vzniku a šíření elektrického signálu jako nositele informace v živých organismech. Fyzikální podstatě těchto jevů můžeme celkem jednoduše porozumět, vyjdeme-li z Nernstovy rovnice známé z elektrochemie. Ta spojuje změnu *koncentrace* elektricky nabitých iontů se změnou *elektrického potenciálu* na membráně, a to v závislosti na teplotě prostředí. Použijeme-li ji na model buňky, o níž víme, že má stěny vybavené aktivní membránou umožňující selektivní pumpování konkrétních iontů, porozumíme, jak a proč se na membráně mění *elektrické napětí*.

Nernstova rovnice je nám zde jen prostředníkem k porozumění uvedeným dějům, majícím tak významné důsledky pro funkci živého organismu. Nezajímají nás proto ani její další aplikace v elektrochemii, ani její konkrétní omezení daná jistými zjednodušujícími představami (model ideálního plynu), zejména naznačíme-li rovnou, jak tato omezení přijatelně kompenzovat (zavedením aktivit).

2 Jak Nernstova rovnice zní a co říká

2.1 Buňka v rovnováze se svým okolím

Zabýváme se buňkou, která je ohraničena buněčnou blánou od svého okolí. Jak vnitřek buňky, tak i její okolí se z fyzikálního hlediska chová jako *elektrolyt*, protože obsahuje volné ionty; konkrétně nás budou zajímat ionty draselné, K^+ . Buněčná blána se chová jako *polopropustná membrána*, takže uvnitř a vně buňky lze udržovat různou koncentraci zkoumaných iontů. Membrána zabraňuje jejich rychlému promíchání a tím okamžitému vyrovnání koncentrací, přitom ale přece jen umožňuje iontům zvolna procházet oběma směry. Membránu samu pokládáme za elektricky nevodivou (nebo alespoň podstatně méně vodivou, než je prostředí kolem ní).

- I když se (celkem rychle) ustálí samostatně rovnováha uvnitř buňky i vně, nemusí být rovnovážná koncentrace iontů uvnitř buňky stejná jako vně.
- Ionty nesou elektrické¹ náboje; různá koncentrace iontů uvnitř a vně buňky tedy způsobí i různou koncentraci náboje uvnitř a vně buňky.
- Membrána je nevodivá a odděluje dvě různě nabitá prostředí. Chová se tedy jako dielektrikum v nabitém kondenzátoru. Prostředí, která odděluje, jsou totéž co polepy v kondenzátoru a budou tedy mít vůči sobě jisté napětí. Kdybychom naopak toto napětí zvnějšku měnili, ovlivňovali bychom i rovnovážné koncentrace nábojů a tedy i rovnovážnou koncentraci draslíku na obou stranách membrány.

¹V celém článku mluvíme o nábojích a napětích jedine elektrických; pro stručnost budeme adjektivum *elektrický* zpravidla vynechávat.

V dalším se budeme zabývat rovnováhou iontu K^+ uvnitř a vně buňky v souvislosti na elektrickém napětí mezi vnitřkem a vnějším buňky.

2.2 Nernstova rovnice

Nernstova rovnice ve tvaru zjednodušeném pro naši potřebu zní takto:

$$U_{el} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[K^+]_{ext}}{[K^+]_{int}}, \quad (1)$$

kde U_{el} je rovnovážné *napětí* na membráně, tj. takový rozdíl potenciálů vně a uvnitř, při kterém budou koncentrace $[K^+]$ iontů na obou stranách membrány vůči sobě v rovnováze,

$R \doteq 8,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ je plynová konstanta,

$T (\sim 293 \text{ K})$ je termodynamická *teplota* buňky,

$Z (= 1)$ udává úhrnný *náboj* zkoumaného iontu (pro nás tedy draselného), měřený v elementárních nábojích (např. v nábojích elektronu), a to v absolutní hodnotě, tedy bez ohledu na znaménko náboje,

$F \doteq 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ je Faradayova konstanta, tj. náboj 1 mol elektronů,

$[K^+]$ je *koncentrace* draselných iontů uvnitř [int] a vně [ext] buňky; termín vzápětí upřesníme.

Již zde si však všimněme, že ve vzorci vystupuje pouze *poměr* koncentrací. Nezáviselo by tedy např. na tom, jde-li o počet částic na litr či na metr krychlový.

2.3 Přesnější vyjádření

- Slovo *koncentrace* je názorné, ale znamená něco trochu jiného, totiž *počet gramů na litr rozpouštědla*. Měli bychom proto používat přesnější termín *molární zlomek*, tj. poměr počtu molů zkoumané látky (ionty K^+) k celkovému počtu molů všech látek v systému.
- Nernst odvodil rovnici, která byla víceméně ekvivalentní s rov. (1). (Historickými aspekty se zde nezabýváme.) Předpokládal přitom pro zjednodušení, že ionty nacházející se v roztoku uvnitř i vně systému lze považovat za *ideální plyn*; to znamená, že lze zanedbat jejich vzájemné působení na sebe na dálku. Pokud bychom však toto působení zanedbat nemohli, můžeme si pro nepříliš silnou interakci iontů pomoci zavedením *aktivitního koeficientu* γ s tím, že místo samotného molárního zlomku K použijeme *aktivitu* $a = \gamma K$; platí $0 \leq \gamma \leq 1$. Při nízkých koncentracích je však takto vzniklý rozdíl celkem zanedbatelný, a navíc v případě potřeby lze vše snadno dodatečně napravit jednoduchou systematickou záměnou – doplněním γ .

3 Plyn jako vhodný model

3.1 Elektrolyt coby plyn

Obsah buňky je z našeho hlediska elektrolyt, podobně jako okolí buňky.

Zkoumané ionty (v elektrolytu) pokládáme za plyn.

Tato abstrakce je natolik často používaná, že stojí za to si ji rozmyslet podrobněji. Vyplyne nám z ní mj., proč je vlastně ideální plyn tak oblíbený v termodynamice a zejména ve všech jejích aplikacích.

Všímejte si pouze iontů, třebaže jsou v roztoku². Ignorujeme-li rozpouštědlo, pak samotné ionty zkoumané látky rozptýlené v buňce či jejím okolí opravdu připomínají spíše plyn³ než cokoli jiného, zvláště mají-li nízkou koncentraci.

Náš plyn je tedy soubor zkoumaných iontů; je popsán (jako obvykle u plynu) svým množstvím v molech n , objemem V , tlakem p , teplotou T , má jistou vnitřní energii⁴ U , entropii S atd. V prvním přiblížení ho popíšeme jako ideální plyn, tj. předpokládáme pro něj, že jeho tlak p , objem V a teplota T při počtu molů n spolu souvisejí termickou stavovou rovnicí

$$pV = nRT. \quad (2)$$

Dále nám kalorická stavová rovnice říká, že vnitřní energie U ideálního plynu nezávisí na objemu V , (což mimochodem již plyne z uvedené termické stavové rovnice, i když nikoli na první pohled), a závisí tedy jen na teplotě. Zavedme proto *molární tepelnou kapacitu* c_V při stálém objemu vztahem

$$dU = nc_V dT. \quad (3)$$

Ta udává, kolik tepla (kolik energie) je nutno dodat jednomu molu plynu, aby se jeho teplota zvýšila o 1 °C, přičemž jeho objem udržujeme stálý. Obvykle předpokládáme dokonce, že c_V nezávisí ani na teplotě (v technice se takovému ideálnímu plynu říká *dokonalý*), takže vnitřní energie je lineární funkcí teploty:

$$U = nc_V T + U_0.$$

²Bodry Žižkovák by řekl: „Náký rozpouštědlo? To je pro mě vzduch.“ Fyzik jde ještě dále: rozpouštědlo ignoruje úplně, bere ho jako vakuum. To *neznamená*, že zanedbává interakci iontů s jednotlivými molekulami či ionty rozpouštědla. Kladný iont K^+ je jistě silně odpuzován vodíky H^+ a přitahován kyslíky O^{2-} z vody H_2O kolem, předpokládáme však, že je kolem něj stejných iontů z rozpouštědla hodně a symetricky rozložených, takže se ve střední hodnotě jejich účinek vyruší. Situace vyžaduje podrobnější zkoumání poblíž stěn buňky, kde je tato symetrie narušena, takže dochází např. ke kapilárním jevům.

³Ještě lepším příměrem je vysokoteplotní plasma, rovněž tvořená nabitými částicemi. Od plynu se liší právě dalekodosahovou interakcí elektricky nabitých částic.

⁴Abeceda nám fyzikům občas nestačí. Odlišujte proto prosím vnitřní energii U od elektrického napětí U_{el} .

3.2 Práce vykonaná plynem

Uvažujme plyn ve válci s pístem, v rovnováze. Na píst působí vnější síla \mathbf{F}_{ext} . (Tuto sílu např. způsobuje vnější atmosférický tlak, vlastní váha pístu, na píst může působit zvenčí i pružina apod.) Má-li píst příčný průřez S a je-li právě pod ním sloupec plynu výšky h , je celkový objem plynu roven $V = hS$. Nechť má plyn ve válci tlak p . Pak plyn působí na píst úhrnnou silou o velikosti $F = pS$. Má-li však být plyn v rovnováze, musí mít tato síla stejnou velikost jako \mathbf{F}_{ext} a opačnou orientaci. Roztáhne-li se plyn a posune-li tím píst o délku dh , pak píst vykoná proti vnější síle práci $\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{h}$. Tento výraz⁵ můžeme však snadno upravit:

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{ext}} &= -\mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot d\mathbf{h} = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{h} = \\ &= F dh = pS dh = p dV. \end{aligned} \quad (4)$$

Toto byla práce, kterou plyn vykonal (dodal do okolí); jeho vlastní „zisk“ energie je záporný: $\delta W = -\delta W_{\text{ext}} = -p dV$. Tento výraz má strukturu stejnou jako z mechaniky známý výraz pro práci $\delta W = F dx$. Tak je tomu obecně:

$$\begin{aligned} \text{přírůstek práce} &= (\text{obecná síla}) \cdot (\text{přírůstek obecné souřadnice}) \\ \delta W &= A da, \text{ resp. obecněji} \\ \delta W &= \sum_i A_i da_i. \end{aligned} \quad (5)$$

Pro matematiky: Přeskrtnuté δ zdůrazňuje, že nejde z matematického hlediska o totální diferenciál, ale o lineární kombinaci diferenciálů (tzv. Pfaffova forma). Zápis dW by znamenal, že existuje jakási funkce $W(V, T)$ taková, že

$$?? \quad \delta W = dW = \left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V dT \quad ??$$

To však není pravda, protože platí

$$\delta W = -p dV \equiv -p(T, V) dV + 0 dT, \quad (6)$$

zatímco pro $W(V, T)$ by muselo platit $\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = 0$ a současně $\left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = -p$, tedy

$$\frac{\partial^2 W}{\partial T \partial V} = 0 \quad \neq \quad \frac{\partial^2 W}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

3.3 Spojené zákony termodynamické

První zákon termodynamiky říká, že teplo Q i práce W jsou dvě možné cesty přenosu energie U v uzavřeném systému (tj. v systému, ve kterém se nemění počet částic). Vystihuje obecný princip zachování energie ve své formulaci

$$U_{\text{fin}} = U_{\text{init}} + Q + W, \quad (7)$$

⁵Proč je zde znak δ přeskrtnutý? Viz petit na konci odstavce.

resp. v diferenciálním tvaru

$$dU = \delta Q + \delta W. \quad (8)$$

Druhý zákon termodynamiky tvrdí, že pro vratné děje lze δQ vyjádřit podobně: že totiž existují veličiny T (teplota) a S (entropie) takové, že platí

$$\delta Q = T dS. \quad (9)$$

„Spojené zákony termodynamické“ pro libovolný plyn charakterizovaný objemem V , tlakem p , teplotou T , entropií S a vnitřní energií U tvrdí, že při vratných dějích platí

$$dU = T dS - p dV; \quad (10)$$

pro nevratné děje platí jen nerovnost

$$dU < T dS - p dV.$$

4 Když se nám věci mění pod rukama

4.1 Chemický potenciál – energie zrození

Zatím jsme uvažovali jen *uzavřené* systémy, tedy takové, jejichž částice nezanikají ani nevznikají. Rov. (7), resp. (8) říkají, že energie uzavřeného systému se může měnit jen tím, že si systém vyměňuje se svým okolím teplo nebo práci (nebo obojí, pochopitelně).

Rozšířme nyní svůj zájem i na *otevřené* systémy, kde se počet částic mění. Způsoby, jak k tomu může dojít, jsou nejrůznější. Představme si sklenici s vodou a sledujme systém tvořený molekulami vody H_2O v *kapalné* fázi. Voda se může vypařovat do *plynné* fáze a tím ze sledovaného systému ubývat. Ale vody může ubývat např. chemickou reakcí či elektrolýzou, anebo také přibývat (jinou chemickou reakcí). V každém případě se nepochybně množství kapalné vody ve zkoumaném systému mění.

Je celkem přirozené předpokládat, že když přibydou nové částice v systému, změní se i energie systému, a to v závislosti jednak na tom, kolik a kterých částic přibude či ubude, jednak na okolní situaci. Pro konkrétní látku je přirozené předpokládat, že půjde o přímou úměrnost: čím víc částic přibude, tím víc přibude i energie⁶. Energii spojenou s 1 molem částic nazýváme *chemický potenciál* μ . Tato energie je obecně různá pro různé látky a jistě závisí i na stavu systému, do něhož se částice rodí. Je tedy

$$\mu = \mu\left(\frac{V}{n}, T\right) \quad \text{resp.} \quad \mu = \mu(p, T). \quad (11)$$

⁶Energie může samozřejmě i *ubýt*; pak prostě bude chemický potenciál záporný.

Termodynamika nám pomůže tuto závislost určit.

V každém případě můžeme nyní rov. (8) rozšířit na otevřené systémy. Pro jednosložkový systém složený z n molů částic jediného druhu s chemickým potenciálem μ budeme mít místo rov. (8) rovnici

$$dU = \delta Q + \delta W + \mu dn. \quad (12)$$

Máme-li systém složený z K složek, kde k -tá složka má chemický potenciál μ_k a je jí n_k molů, pak zřejmě

$$dU = \delta Q + \delta W + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k, \quad (13)$$

resp. pro jednoduchý systém (plyn popsáný jako dříve) a vratné děje

$$dU = T dS - p dV + \sum_{k=1}^K \mu_k dn_k. \quad (14)$$

4.2 Kdy je plyn v rovnováze

Uvažujme nyní systém \mathcal{S} tvořený dvěma částmi: vnitřkem buňky \mathcal{S}_{int} (interiér) a jejím okolím \mathcal{S}_{ext} (exteriér). Ty jsou navzájem odděleny polopropustnou membránou. Buňka s okolím budou navzájem v rovnováze jen tehdy, budou-li mít stejnou teplotu ($T_{\text{int}} = T_{\text{ext}}$) a tlak ($p_{\text{int}} = p_{\text{ext}}$). Představme si dále, že se počet částic v buňce mění tím, že jistá částice je právě uvnitř membrány a rozhoduje se, přesune-li se dovnitř \mathcal{S}_{int} buňky, anebo raději ven, do \mathcal{S}_{ext} . K tomu, aby systém byl v rovnováze, je zřejmě nutné, aby částici „bylo jedno, kam se narodí“, tj. aby z hlediska energie byly obě možnosti pro ni stejně výhodné: $\mu_{\text{int}} = \mu_{\text{ext}}$. A kdyby se systém skládal z několika složek (voda, líh, cukr, ...), pak toto musí zřejmě platit pro rozhodování částice libovolné složky.

Systém sestávající z několika složek a rozdělený do několika částí polopropustnými stěnami bude v termodynamické rovnováze, bude-li v každé jeho části táž teplota T a týž tlak p , a bude-li mít každá složka v různých částech systému týž chemický potenciál μ_k .

4.3 Entropie ideálního plynu

Přikročme nyní, po dosavadních všeobecných úvahách, ke konkrétnímu výpočtu entropie ideálního plynu. Vyjdeme ze stavových rovnic a „spojených zákonů“, a to v závislosti na teplotě T a objemu V , resp. tlaku p plynu.

Z rov. (10) vyjádříme přírůstek entropie a dosadíme do něj jednak vlastnosti ideálního plynu (3) a (2), jednak *molární objem* $v = V/n$, tedy objem jednoho molu plynu (za příslušného tlaku a teploty):

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV = nc_V \frac{dT}{T} + \frac{nRT/V}{T} dV = nc_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dv}{v}.$$

Tuto rovnici můžeme snadno integrovat, tj. ze vztahu pro přírůstky veličin df , dx dostat vztahy, kde již vystupují jen „celé“ veličiny f , x . Dostaneme

$$S = nc_V \ln \frac{T}{T^\circ} + nR \ln \frac{v}{v^\circ} + ns^\circ \quad (15)$$

Veličiny s indexem $^\circ$ udávají příslušné hodnoty veličin v jistém, libovolně zvoleném stavu S° s teplotou T° , tlakem p° , molárním objemem v° , entropií S° a molární entropií $s^\circ = S^\circ/n$. Použitím tlaku plynu p místo molárního objemu v a zavedením $c_p = c_V + R$ dostaneme konečně vztah

$$S = nc_p \ln \frac{T}{T^\circ} - nR \ln \frac{p}{p^\circ} + ns^\circ, \quad (16)$$

který pro nás bude v dalším zvláště výhodný.

4.4 Jiné druhy energie – termodynamické potenciály

Adiabaticky izolovaný systém je takový, který s okolím nevyměňuje teplo $\dot{d}Q$. Platí tedy $\dot{d}Q = 0$, při vratných dějích je $T dS = 0$ a odtud plyne $S = \text{konst.}$ (Při nevratných dějích entropie S roste.) Bude-li mít systém známý objem V i počet n molů, bude tím zřejmě určena jeho vnitřní energie $U = U(V, S, n)$ a ta bude proto zvláště vhodná pro jeho popis. Pro jiné situace máme jiné typy energie (zvané v tomto kontextu *termodynamické potenciály*), které jsou vhodnější než vnitřní energie U . Jsou to

- *entalpie* $H = U + pV$, vhodná pro systém adiabaticky izolovaný (dané S) a určený tlakem p (např. atmosférickým). Platí $dH = T dS + V dp$;
- *volná energie* $F = U - TS$, vhodná pro systém určený teplotou T a objemem V . Platí $dF = -S dT - p dV$, a konečně
- *Gibbsův potenciál* $G = U + pV - TS$, vhodný pro systém určený teplotou T a tlakem p . Platí $dG = V dp - S dT$.

Ověřme pro systém s pevným počtem částic n výraz pro diferenciál Gibbsova potenciálu z definice $G = U + pV - TS$ a z rov. (10):

$$dG = dU + V dp + p dV - S dT - T dS = V dp - S dT. \quad (17)$$

Gibbsův potenciál má tedy za své „přirozené“ proměnné p , T ; obě tyto veličiny jsou intenzivní.

Pro dokonalý plyn snadno zintegrujeme rov. (17) a vyjádříme Gibbsův potenciál jako

$$G = U + pV - TS = n c_V T + nRT - n c_V \ln \frac{T}{T^\circ} + nTR \ln \frac{p}{p^\circ} + nTs^\circ. \quad (18)$$

Má-li dále systém neproměnnou teplotu, je

$$dG = V dp = \frac{nRT dp}{p} = nRT d(\ln p)$$

a integrací od libovolně pevně zvoleného počátečního stavu S° dostáváme

$$G - G^\circ = nRT \ln \frac{p}{p^\circ} = nRT \ln p_r, \quad (19)$$

kde jsme zavedli relativní tlak plynu $p_r = p/p^\circ$.

4.5 Chemický potenciál

Chemický potenciál je pro libovolný termodynamický systém roven molárnímu Gibbsovu potenciálu $g = G/n$.

Proč je to právě Gibbsův potenciál G , a nikoli entalpie, vnitřní energie nebo volná energie? To proto, že jedině Gibbsův potenciál je funkcí intenzivních proměnných p , T , a závisí tedy na počtu molů n jen přímo, členem $n\mu$. Všechny tři ostatní energie závisí na n i zprostředkovaně, pomocí některé z extenzivních proměnných $S = ns$ nebo $V = nv$. Platí tedy jedině pro Gibbsův potenciál

$$g \equiv \frac{G(T, p, n)}{n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}, \quad (20)$$

takže pro dokonalý plyn platí

$$\mu(T, p) = \mu^\circ(T) + RT \ln(p/p^\circ) \quad (21)$$

4.6 Směs ideálních plynů

Pro směs ideálních plynů platí Daltonův zákon, podle něhož je úhrnný tlak p směsi roven součtu *parciálních* tlaků p_k jednotlivých složek, tj.

$$p = \sum_k p_k$$

a ty dále vyjádříme „koncentracemi“, přesněji řečeno *molárními zlomky* K_k , tj. poměrem počtu molů k -té složky k úhrnnému počtu molů všech složek:

$$p_k = pK_k.$$

Pro k -tou složku ve směsi plynů platí podle rov. (19)

$$G_k - G_k^\circ = nRT \ln(p_r)_k \quad (22)$$

a tedy

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln K_k. \quad (23)$$

5 Nebojíme se ani nábojů ...

5.1 Elektrický náboj a energie

Elektrochemie přibírá další fyzikální veličinu: elektrický náboj Q . Ten může být kladný i záporný. Nabité částice na sebe silově působí: částice se stejnými znaménky se odpuzují, s různými přitahují. Tato síla \mathbf{F} klesá podle Coulombova zákona se čtvercem vzdálenosti a má potenciál $\varphi(x, y, z)$, tj. platí

$$\mathbf{F}_x = - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_{y,z}$$

a analogicky cyklickou záměnou pro y a z . Elektrickou energii E_{el} nabitě částice v poli tedy můžeme vyjádřit jako $E_{\text{el}} = Q\varphi$. Člen tohoto typu proto musíme přičíst k výrazu pro každou celkovou energii, abychom v ní zahrnuli i příspěvek náboje.

5.2 Ionty jsou nabité

Víme, že atom má kladně nabitě jádro tvořené kladnými protony (a zhruba stejným počtem neutrálních neutronů), a dále elektronový obal. Elektron i proton mají náboj až na znaménko stejný, tzv. *elementární náboj* $q \doteq 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Náboj libovolného dílku atomu či molekuly – iontu – tedy bude vždy celistvým násobkem tohoto náboje. Podle počtu náboje budeme mluvit o iontu jednomocném (univalentním), dvojmocném atd. Toto *mocenství* značíme Z . Úhrnný náboj 1 molu elementárních nábojů činí

$$F \doteq 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 6,0 \cdot 10^{23} \doteq 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1},$$

a nazývá se *Faradayova konstanta*.

5.3 Vliv náboje na termodynamické potenciály

Narodí-li se částice s nábojem Q do prostředí s elektrickým potenciálem φ , přináší si tím s sebou i elektrickou energii $Q\varphi$. Abychom tuto energii zahrnuli do výpočtů, přepočteme ji na moly: n molů Z -mocných iontů má v poli

s potenciálem φ energii $nZF\varphi$. Tento člen je nutno přičíst ke všem termodynamickým potenciálům, studujeme-li nabitou částici v elektrickém poli. Chemický potenciál (coby molární Gibbsovu energii) tedy doplníme takto:

$$\begin{aligned}\mu(T, p) &= \mu(T^\circ, p^\circ) + ZF\varphi + RT \ln(p/p^\circ) \\ &= \mu^\circ + ZF\varphi + RT \ln(p/p^\circ).\end{aligned}\tag{24}$$

6 Nernstova rovnice

6.1 Odvození Nernstovy rovnice

Z rov. (24) snadno vyjádříme elektrický potenciál:

$$\varphi = \frac{\mu - \mu^\circ}{ZF} - \frac{RT}{ZF} \ln(p/p^\circ).$$

Vyjádříme-li nyní parciální tlaky jednotlivých plynů pomocí jejich „koncentrací“ (molárních zlomků) užitím $p_i = K_i p$, zabýváme-li se jen jedinou pro nás zajímavou i -tou složkou a vypustíme-li proto všude index i , dostaneme Nernstovu rovnici ve tvaru

$$\varphi = \frac{\mu - \mu^\circ}{ZF} - \frac{RT}{ZF} \ln(K/K^\circ) = \varphi^\circ(T) - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K}{K^\circ}.\tag{25}$$

Napětí U_{el} je rozdíl potenciálů; rozdíl potenciálů φ na obou stranách membrány dává

$$U_{\text{el}} = \varphi_{\text{ext}} - \varphi_{\text{int}} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_{\text{ext}}}{K_{\text{int}}},\tag{26}$$

shodný s rov. (1), jak jsme očekávali, značíme-li symbolem K „koncentraci“ (molární zlomek) pro nás zajímavého iontu K^+ v elektrolytech na obou stranách membrány. (Ionty na obou stranách membrány považujeme za plyn.)

6.2 Klasická ilustrace elektrochemie: elektrický článek

Nernstovu rovnici jsme právě odvodili, a to dokonce už ve tvaru (1), který jsme na začátku uvedli pro buňku. Přesto bude snad užitečné ilustrovat ji i na jiném příkladě, jednodušším a bližším elektrochemii, totiž na galvanickém článku.

Uvažujme zinek. Jádra jeho atomů ${}_{30}\text{Zn}$ jsou tvořena 30 protony⁷; mají tedy kladný náboj +30 (v elementárních jednotkách). Ke každému neutrálnímu atomu přísluší 30 elektronů; z nich 28 drží ve vnitřních vrstvách s jádrem natolik pevně, že se nám je nepodaří prakticky nikdy oddělit.⁸ Zbývající dva elektrony jsou odpovědné za chemické chování zinku: vytvářejí totiž chemickou vazbu

⁷V jádru Zn je ještě 30 až 42 neutronů, ale ty nás teď nezajímají.

⁸Setkáváme se tedy nanejvýš s ionty Zn^{2+} , ochuzenými (vůči neutrálnímu zinku) o zmíněné 2 elektrony a majícími tedy kladný náboj +2.

v zinečnatých solích. V kovovém zinku se sice podílejí na silách, které drží krystalovou mříž dohromady, ale jinak mají celkem „volno“: nemohou se sice dostat ven z kladné mříže iontů tvořících kov, ale bloudí v ní celkem volně, bez ohledu na to, od kterého atomu vlastně odešly, a podílejí se podstatnou mírou na elektrické i tepelné vodivosti kovového zinku.⁹

Na elektrony v kovu můžeme nahlížet jako na *elektronový plyn*. Díky tomu, že jsou elektrony lehké a že jich je v kovu na malém objemu nesmírně mnoho, má tento plyn některé výrazně kvantové vlastnosti (mluvíme o *degenerovaném* plynu). Tím se však zabývá spíše teorie kovů při výkladu elektrické vodivosti; nás se to zde týkat nebude. Elektron může z kovu vyletět, dodáme-li mu alespoň energii rovnou *výstupní práci* $E_0 = q\varphi_0$, neboli vytáhneme-li ho z kovu ven napětím alespoň φ_0 (řádově: volty).

Rámcově řečeno, pokud je tyčka samotná, drží atomy zinku pohromadě. Jisté množství zinku se z povrchu vypaří, je však za obvyklých teplot zanedbatelné, protože energie, kterou musí získat iont, aby se vytrhl z mřížky, je dosti velká. Jakmile jsme však tyčku vnořili do vody, působí na zinkové atomy na povrchu tyčky také přitažlivé síly iontů OH^- z vody. Tyto atomy opustí ve formě iontů Zn^{2+} tyčku a přejdou do roztoku. Dva zbylé elektrony zůstanou v tyčce a zvětšují její záporný náboj v takto vzniklém *poločlánku* tvořeném zinkovou tyčkou a okolním roztokem obohaceným nyní ionty Zn^{2+} . Toto napětí U_{Zn} *není* bezprostředně měřitelné. Můžeme však do roztoku vnořit např. měděnou tyčku, vytvořit tak druhý poločlánek (platí $U_{\text{Cu}} < U_{\text{Zn}}$) a měřit mezi zinkem a mědí napětí $U_{\text{Zn-Cu}} = U_{\text{Zn}} - U_{\text{Cu}}$.

Vraťme se však k zinkovému poločlánku. Každý další iont Zn^{2+} uvolněný do roztoku má více práce s opuštěním stále zápornější zinkové tyčky. Poločlánek brzy dosáhne dynamické rovnováhy, kdy jeho potenciál právě vyrovnává snahu iontů Zn^{2+} „emigrovat“ do roztoku. Tuto rovnováhu můžeme však narušit v obou směrech. Jestliže vodivě propojíme zinek a měď obou poločlánků (např. přes žárovíčku), budou elektrony ochotně přecházet ze zinku na měď (a cestou ještě vykonají pro nás užitečnou práci v žárovíčce). Tím se ovšem snižuje záporný náboj zinkové tyčky, další ionty Zn^{2+} ji tedy budou opouštět, a nakonec se může celá zinková tyčka rozpustit v roztoku. Jestliže naopak zapojíme mezi zinek a měď vhodný elektrický zdroj tak, aby se jím nabíjel zinek záporně, bude ionty Zn^{2+} z roztoku přitahovat na tyčku. Tak získáme z roztoku na tyčku kovový zinek elektrolyzou roztoku obsahujícího ionty Zn^{2+} , lhotejnosto zda uvolněné před tím ze zinkové tyčky anebo dodané do roztoku formou nějaké

⁹Tady elektronům poněkud křivdíme; na jazyce emocí řečeno, elektrony nejen nejsou, ale ani nemohou být „nevděční“ svým „původním“ atomům. Jakožto kvantové částice (podléhající Fermiho-Diracově statistice) jsou totiž elektrony jeden od druhého naprosto nerozlišitelní do té míry, že nemají žádnou vlastní individualitu. Spojíme-li systém 3 elektronů se systémem 2 elektronů, dostáváme systém 5 elektronů; ten můžeme opět rozdělit na nový systém 2 elektronů a druhý systém 3 elektronů. Nelze však zjistit, zda jsou opět spolu tytéž elektrony, které byly spolu na začátku, a přesněji řečeno, nemá vůbec smysl otázka, které z elektronů to byly. Přibude-li vám ve spojitelně na konto 100 Kč od táty a 100 Kč od mámy a vy pošlete 100 Kč sestře, nemá smyslu uvažovat a přít se, zda jí přišla stokoruna matčina nebo tátova.

rozpuštěné zinkové soli, např. $\text{Zn}^{2+}\text{SO}_4^-$.

7 Interpretace a shrnutí

Získaný výsledek, tedy Nernstova rovnice (1) i (26),

$$U_{\text{el}} = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{K_{\text{ext}}}{K_{\text{int}}},$$

je jednoduchý a jeho interpretace je snadná.

Je přirozené, že různě rozložené náboje na obou stranách membrány vyvolají na membráně napětí, stejně jako obráceně – napětí mezi oběma stranami membrány může „pumpovat“ ionty z jedné strany na druhou. Není už samozřejmé, že napětí, které zde figuruje, závisí na teplotě, a to tak, že pro model elektrolytu coby dokonalého plynu je *přímo úměrné* termodynamické *teplotě* (nezapomeňte ji proto vyjádřit v kelvinech a nikoli ve stupních Celsia). To jsme museli odvodit termodynamickým postupem.

Rovněž je přirozené, že napětí roste s tím, jak se liší koncentrace nabitého iontu na obou stranách membrány. Ale až termodynamický rozbor nám odhalil, že napětí závisí na *podílu* koncentrací (a ne třeba na rozdílu) a že je *přímo úměrné* jeho *logaritmu*; pokud bychom tedy měřili koncentraci logaritmicky, bylo by napětí přímo úměrné rozdílu logaritmů koncentrací.

Uvedená jednoduchá závislost vznikla ovšem i díky volbě jednoduchého modelu elektrolytu coby dokonalého plynu (tj. plynu ideálního, a navíc s měrným teplem nezávislým na teplotě). Změřením skutečné závislosti napětí na rovnovážných koncentracích a teplotě můžeme proto obráceně ověřovat, do jaké míry na sebe působí či nepůsobí zkoumané ionty na dálku. Makroskopické měření napětí nám zde vypovídá něco o mikroskopickém chování iontů.