Nernstova rovnice srozumitelně

Jan Obdržálek - verze 1.6.03

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 8
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 11

6 Nernstova rovnice 11
6.1 Odvození Nernstovy rovnice 11
6.2 Klasický elektrochemický děj: galvanický 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. Nezajímá nás proto ani řada jejích dalších aplikací v elektrochemii, ale 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 elektrické[1] 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.

[1] V celém článku mluvíme o nábojích a napětích jedině 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 vnějškem buňky.

2.2 Nernstova rovnice

Nernstova rovnice ve tvaru zjednodušeném pro naši potřebu zní takto:

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

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

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

$T (\doteq 293\,\mathrm{K})$ 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,

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

$[\mathrm{K}^+]$ 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 *aktivity* $a = \gamma K$; 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.

Všímejme si pouze iontů, třebaže jsou v roztoku[2]. Ignorujeme-li rozpouštědlo, pak samotné ionty zkoumané látky rozptýlené v buňce či jejím okolí opravdu připomínají spíše plyn[3] 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 energii[4] 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

$$pV = nRT. \tag{2}$$

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. Zaveďme proto *molární tepelnou kapacitu* c_V při stálém objemu vztahem

$$\mathrm{d}U \ = nc_V \,\mathrm{d}T. \tag{3}$$

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:

$$U \ = nc_V T + U_0.$$

[2] Bodrý Žižkovák by řekl: „Ňáký 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.

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

[4] Abeceda nám občas nestačí. Odlišujte 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 $\boldsymbol{F}_{\text{ext}}$. (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 $\boldsymbol{F}_{\text{ext}}$ a opačnou orientaci. Roztáhne-li se plyn a posune-li tím píst o délku $\mathrm{d}h$, pak píst vykoná proti vnější síle práci $đ W = \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{h}$. Tento výraz[5] můžeme však snadno upravit:

$$\begin{aligned} đ W_{\text{ext}} &= -\boldsymbol{F}_{\text{ext}} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{h} = \boldsymbol{F} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{h} = \\ &= F\,\mathrm{d}h = pS\,\mathrm{d}h = p\,\mathrm{d}V. \end{aligned} \tag{4}$$

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

$$\begin{aligned} \text{přírůstek práce} &= \text{(obecná síla)} \cdot \text{(přírůstek obecné souřadnice)} \\ đ W &= A\ \mathrm{d}a, \text{ resp. obecněji} \\ đ W &= \sum_i A_i\,\mathrm{d}a_i. \end{aligned} \tag{5}$$

Pro matematiky: Přeškrtnuté đ zdůrazňuje, že nejde z matematického hlediska o totální diferenciál, ale o lineární kombinaci diferenciálů (tzv. Pfaffova forma). Zápis $\mathrm{d}W$ by znamenal, že existuje jakási funkce $W(V,T)$ taková, že

$$??\qquad đ W = \mathrm{d}W = \left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V + \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T \qquad ??$$

To však není pravda, protože platí

$$đ W = -p\,\mathrm{d}V \equiv -p(T,V)\,\mathrm{d}V + 0\,\mathrm{d}T, \tag{6}$$

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

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

3.3 Spojené zákony termodynamické

První zákon termodynamiky říká, že *uzavřený* systém (tj. systém, ve kterém se nemění počet částic) může se svým okolím vyměňovat energii U dvojí cestou: může vyměňovat teplo Q nebo práci W (případně obojí současně, pochopitelně). Je to vlastně obecný princip zachování energie. Zapisujeme ho jako

$$U_{\text{fin}} = U_{\text{init}} + Q + W, \tag{7}$$

[5] Proč je zde znak đ přeškrtnutý? Viz petit na konci odstavce.

resp. v diferenciálním tvaru

$$\mathrm{d}U \;= đ\,Q + đ\,W. \tag{8}$$

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

$$đ\,Q = T\,\mathrm{d}S\ . \tag{9}$$

„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

$$\mathrm{d}U \;= T\,\mathrm{d}S \;- p\,\mathrm{d}V; \tag{10}$$

pro nevratné děje platí jen nerovnost

$$\mathrm{d}U \;< T\,\mathrm{d}S \;- p\,\mathrm{d}V. \tag{11}$$

Dříve se – pod vlivem toho, co nás zajímalo na parním stroji – značilo kladně to teplo, které bylo systému *dodané* a ta práce, která byla systémem *vykonaná*. Znaménko u W a $đ\,W$ bylo tedy proti našemu značení obrácené, tj. rov. (7) a (8) zněly

$$U_{\mathrm{fin}} = U_{\mathrm{init}} + Q - W \qquad , \qquad \mathrm{d}U \;= đ\,Q - đ\,W. \tag{12}$$

Pak bylo ovšem zase $đ\,W = +p\,\mathrm{d}V$, takže v každém případě rov. (10) i (11) zněly zase stejně.

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).

Rozšiřme 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 $\mathrm{H_2O}$ 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 přibyde či ubyde, jednak na okolní situaci. Pro konkrétní látku je přirozené předpokládat, že půjde o přímou úměrnost: čím víc částic přibyde, tím víc přibyde i energie[6]. Energii spojenou s 1 molem částic nazýváme *chemický potenciál*

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

μ. Tato energie je obecně různá pro různé látky a jistě závisí i na stavu systému, do něhož se částice rodí. Je tedy

$$\mu = \mu\left(\frac{V}{n}, T\right) \qquad \text{resp.} \qquad \mu = \mu(p, T). \tag{13}$$

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

$$\mathrm{d}U \;=\; đ\,Q + đ\,W + \mu\,\mathrm{d}n. \tag{14}$$

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

$$\mathrm{d}U \;=\; đ\,Q + đ\,W + \sum_{k=1}^{K} \mu_k\,\mathrm{d}n_k, \tag{15}$$

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

$$\mathrm{d}U \;= T\,\mathrm{d}S \;- p\,\mathrm{d}V \;+ \sum_{k=1}^{K} \mu_k\,\mathrm{d}n_k. \tag{16}$$

4.2 Kdy je plyn v rovnováze

Uvažujme nyní systém $\mathcal{S}$ tvořený dvěma částmi: vnitřkem buňky $\mathcal{S}_{\mathrm{int}}$ (interiér) a jejím okolím $\mathcal{S}_{\mathrm{ext}}$ (exteriér). Ty jsou navzájem odděleny polopropustnou membránou. Buňka s okolím budou navzájem v rovnováze jen tehdy, budou-li mít stejnou teplotu ($T_{\mathrm{int}} = T_{\mathrm{ext}}$) a tlak ($p_{\mathrm{int}} = p_{\mathrm{ext}}$). 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 $\mathcal{S}_{\mathrm{int}}$ buňky, anebo raději ven, do $\mathcal{S}_{\mathrm{ext}}$. 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: $\mu_{\mathrm{int}} = \mu_{\mathrm{ext}}$. 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):

$$\mathrm{d}S \;= \frac{\mathrm{d}U}{T} + \frac{p}{T}\,\mathrm{d}V \;= nc_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + \frac{nRT/V}{T}\,\mathrm{d}V \;= nc_V \frac{\mathrm{d}T}{T} + nR\frac{\mathrm{d}v}{v}.$$

Tuto rovnici můžeme snadno integrovat, tj. ze vztahu pro přírůstky veličin $\mathrm{d}f$, $\mathrm{d}x$ dostat vztahy, kde již vystupují jen „celé“ veličiny f, x. Dostaneme

$$S \;= nc_V \ln\frac{T}{T^\circ} + nR\ln\frac{v}{v^\circ} + ns^\circ \tag{17}$$

Veličiny s indexem $^\circ$ udávají příslušné hodnoty veličin v jistém, libovolně zvoleném stavu $\mathcal{S}^\circ$ 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

$$S \;= nc_p \ln\frac{T}{T^\circ} - nR\ln\frac{p}{p^\circ} + ns^\circ, \tag{18}$$

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 $đQ$. Platí tedy $đQ = 0$, při vratných dějích je $T\,\mathrm{d}S \;= 0$ a odtud plyne $S = \mathsf{konst.}$ (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 $\mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S \;+ V\;\mathrm{d}p$;
- *volná energie* $F = U - TS$, vhodná pro systém určený teplotou T a objemem V. Platí $\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V$, a konečně
- *Gibbsův potenciál* $G = U + pV - TS$, vhodný pro systém určený teplotou T a tlakem p. Platí $\mathrm{d}G = V\;\mathrm{d}p - S\;\mathrm{d}T$.

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

$$\mathrm{d}G = \mathrm{d}U \ + V\,\mathrm{d}p + p\,\mathrm{d}V \ - S\ \mathrm{d}T - T\,\mathrm{d}S \ = V\ \mathrm{d}p - S\ \mathrm{d}T. \tag{19}$$

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

Pro dokonalý plyn snadno zintegrujeme rov. (19) a vyjádříme Gibbsův potenciál jako

$$G = U \ + pV - TS = nc_V T + nRT - nc_V \ln\frac{T}{T^\circ} + nTR\ln\frac{p}{p^\circ} + nTs^\circ. \tag{20}$$

Má-li dále systém neproměnnou teplotu, je

$$\mathrm{d}G = V\ \mathrm{d}p = \frac{nRT\,\mathrm{d}p}{p} = nRT\,\mathrm{d}(\ln p)$$

a integrací od libovolně pevně zvoleného počátečního stavu $\mathcal{S}^\circ$ dostáváme

$$G - G^\circ = nRT\ln\frac{p}{p^\circ} = nRT\ln p_\mathrm{r}, \tag{21}$$

kde jsme zavedli relativní tlak plynu $p_\mathrm{r} = p\ /p^\circ$.

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 závisejí na n i zprostředkovaně, pomocí některé z extenzivních proměnných $S = ns$ nebo $V = nv$. Platí tedy jedině pro Gibbsův potenciál

$$g \equiv \frac{G(T,p,n)}{n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}, \tag{22}$$

takže pro dokonalý plyn platí

$$\mu(T,p) = \mu^\circ(T) + RT\ln(p/p^\circ) \tag{23}$$

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. (21)

$$G_k - G_k^\circ = nRT \ln(p_\mathrm{r})_k \tag{24}$$

a tedy

$$\mu_k = \mu_k^\circ + RT \ln K_k. \tag{25}$$

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 $\boldsymbol{F}$ klesá podle Coulombova zákona se čtvercem vzdálenosti a má potenciál $\varphi(x, y, z)$, tj. platí

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

a analogicky cyklickou záměnou pro y a z. Elektrickou energii E_el nabité částice v poli tedy můžeme vyjádřit jako $E_\mathrm{el} = Q\varphi$. 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 nabité jádro tvořené kladnými protony (a neutrálními neutrony), a kolem jádra se rozprostírá záporně nabitý elektronový obal. Elektron i proton mají náboj až na znaménko stejný, tzv. *elementární náboj* $q \doteq 1{,}6{\cdot}10^{-19}\,\mathrm{C}$. 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

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

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 na svět 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:

$$\begin{aligned} \mu(T,p) &= \mu(T^\circ,p^\circ) + Z\ F\varphi + RT\ln(p/p^\circ) \\ &= \mu^\circ + Z\ F\varphi + RT\ln(p/p^\circ). \end{aligned} \tag{26}$$

6 Nernstova rovnice

6.1 Odvození Nernstovy rovnice

Z rov. (26) snadno vyjádříme elektrický potenciál:

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

Vyjádříme-li nyní parciální tlaky jednotlivých plynů[7] 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

$$\varphi = \frac{\mu-\mu^\circ}{ZF} - \frac{RT}{ZF}\ln\frac{K}{K^\circ} \equiv \varphi^\circ - \frac{RT}{ZF}\ln\frac{K}{K^\circ}. \tag{27}$$

Napětí U_{el} je rozdíl potenciálů; značíme-li symbolem $[\mathrm{K}^+]$ „koncentraci“ (molární zlomek) pro nás zajímavého iontu K^+ v elektrolytech na obou stranách membrány, je rozdíl potenciálů φ na obou stranách membrány roven

$$U_{\mathrm{el}} = \varphi_{\mathrm{ext}} - \varphi_{\mathrm{int}} = \frac{RT}{ZF}\left(\ln\frac{K_{\mathrm{ext}}}{K^\circ} - \ln\frac{K_{\mathrm{int}}}{K^\circ}\right) = \frac{RT}{ZF}\ln\frac{[\mathrm{K}^+]_{\mathrm{ext}}}{[\mathrm{K}^+]_{\mathrm{int}}}, \tag{28}$$

podle očekávání shodně s rov. (1).

6.2 Klasický elektrochemický děj: galvanický článek

Ilustrujme souvislost napětí a koncentrace nabitých iontů na příkladě jednodušším a bližším elektrochemii, totiž na galvanickém článku.

Uvažujme zinek. Jádra jeho atomů ${}_{30}\mathrm{Zn}$ jsou tvořena 30 protony[8]; mají tedy kladný náboj +30 (v elementárních jednotkách). Ke každému neutrálnímu

[7] Připomeňme, že podle kap. 3.1 popisujeme ionty v elektrolytu jako (dokonalý) plyn.
[8] V jádru Zn je ještě 30 až 42 neutronů, ale ty nás teď nezajímají.

atomu přísluší 30 elektronů; z nich 28 drží ve vnitřních vrstvách s jádry natolik pevně, že se nám je nepodaří prakticky nikdy oddělit.[9] Zbývající dva elektrony jsou odpovědny za chemické chování zinku: vytvářejí totiž chemickou vazbu 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.[10]

Atomy zinku drží v tyčce pohromadě. Jisté množství zinku se z povrchu vypaří, je však za obvyklých teplot zanedbatelné, protože energie, kterou musí získat atom (iont), aby se vytrhl z mřížky, je dosti velká. Jakmile však tyčku vnoříme do vody, působí na zinkové atomy na povrchu tyčky (ve formě iontů Zn^{2+}) také přitažlivé síly iontů OH^- z vody. Některé atomy proto opustí tyčku a přejdou ve formě iontů Zn^{2+} do roztoku. „Jejich“ dva zbylé elektrony zůstanou v tyčce a zvětšují záporný náboj tyčky v takto vzniklém *poločlánku* tvořeném zinkovou tyčkou a okolním roztokem obohaceným nyní ionty Zn^{2+}. Napětí U_{Zn} mezi zinkovou tyčkou a elektrolytem ji obklopujícím *není* bezprostředně měřitelné. Můžeme však do roztoku vnořit např. měděnou tyčku a vytvořit tak druhý, analogický poločlánek. Mezi oběma kovy již můžeme bez problémů napětí měřit, a protože $U_{Cu} < U_{Zn}$, naměříme mezi zinkem a mědí napětí $U_{Zn-Cu} = U_{Zn} - U_{Cu}$.

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 záporný potenciál tyčky 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 žárovičku), budou elektrony ochotně přecházet ze zinku na měď (a cestou ještě vykonají pro nás užitečnou práci v žárovičce). Tím ovšem ubývá záporný náboj na zinkové tyčce, budou ji tedy opouštět další ionty Zn^{2+} a nakonec se může všechen zinek rozpustit v roztoku. Elektrodu, kterou z poločlánku odcházejí elektrony, nazýváme katodou. Zinek je tedy v této situaci *katodou*, protože na něm probíhá oxidace (neutrálních atomů Zn na ionty Zn^{2+}) a odcházejí jím pryč elektrony. Měď je *anodou*, protože na ní probíhá redukce (iontů Cu^{2+} na Cu) a mědí vcházejí do poločlánku elektrony.

Jestliže naopak zapojíme mezi zinkovou a měděnou tyčku vhodný elektrický

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

[10] Tady 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 jako na začátku, a přesněji řečeno, nemá vůbec smysl otázka, které z elektronů to byly. Přibude-li vám ve spořitelně 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.

zdroj tak, aby se jím nabíjel zinek záporně, bude ionty Zn^{2+} z roztoku přitahovat na tyčku. Zinek se tím stane anodou a měď katodou. Na zinkovou tyčku se z roztoku obsahujícího ionty Zn^{2+} elektrolyzou usazuje zinek, lhostejno zda byly jeho ionty uvolněny před tím ze zinkové tyčky anebo byly dodány do roztoku formou nějaké rozpustné zinkové soli, např. $Zn^{2+}SO_4^{=}$, a naopak měď bude ve formě iontů Cu^{2+} přecházet z tyčky (která se nyní stala katodou) do roztoku.

7 Interpretace a shrnutí

Nernstova rovnice pro draslíkové ionty na membráně, tedy rov. (1) i (28)

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

je jednoduchá a její interpretace je snadná. Zopakujme, že:

U_{el} je napětí mezi dvěma prostředími – elektrolyty (zde tedy mezi vnitřkem a vnějškem buňky)

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

$T(\doteq 293\,\mathrm{K})$ je termodynamická *teplota* buňky,

$Z(=1)$ je absolutní hodnota úhrnného náboje zkoumaného iontu (zde draselného), měřená v elementárních nábojích

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

$[\mathrm{K}^+]$ je koncentrace (přesněji: molární zlomek) draselných iontů uvnitř [int] a vně [ext] buňky.

> Změnou koncentrace nabitých iontů K^+ v buňce vůči jejímu okolí se mění rovnovážné napětí na membráně, která buňku od jejího okolí odděluje.

Je přirozené, že různě rozložené náboje na obou stranách membrány vyvolají na membráně napětí, stejně jako obráceně – že napětí mezi oběma stranami membrány ovlivňuje „pumpování“ iontů z jedné strany na druhou. Není už samozřejmé, že napětí, které zde figuruje, závisí na teplotě, a to tak, že pro elektrolyt modelovaný dokonalým plynem 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 udávali koncentraci logaritmicky, bylo by napětí přímo úměrné rozdílu logaritmů koncentrací.

Uvedená jednoduchá závislost byla odvozena 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 v roztoku.