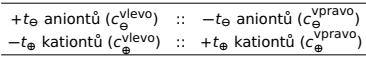


Kapalinový (difuzní) potenciál

11/19
AB22

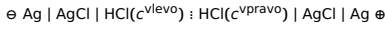
Interpretace pro uni-univalentní sůl (nerovnovážnost je malá, neplatí pro tenkou membránu):
Proteče 1 mol nábojů (1F) → (= t_⊖ aniontů ←) + (t_⊕ kationtů →):



Pro sůl 1:1 a t_⊖ = t_⊕ je ztráta napětí Δφ = 0. Proto je v solných mŕstcích roztok s t_⊖ ≈ t_⊕, např. KCl: t_⊖ = 0.49, t_⊕ = 0.51.

$$\Delta G_m = -t_{\ominus} RT \ln \frac{c_{\ominus}^{\text{vpravo}}}{c_{\ominus}^{\text{vlevo}}} + t_{\oplus} RT \ln \frac{c_{\oplus}^{\text{vpravo}}}{c_{\oplus}^{\text{vlevo}}} \stackrel{\text{skoro rovnováha}}{=} -zF\Delta\phi \Rightarrow \Delta\phi = (t_{\ominus} - t_{\oplus}) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

V článku s **převodem přes kapalinový rozhraní (liquid junction)** se Δφ sčítá s výsledkem Nernstovy rovnice, např. pro koncentrační článek citlivý na anionty



vyjde

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}} + \Delta\phi = -2t_{\oplus} \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

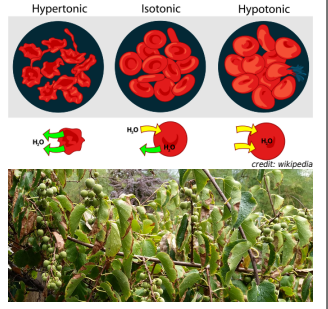
Lze také odvodit jako výše s tím, že reakci přibude 1 mol Cl⁻ vpravo a totéž ubude vlevo

pro t_⊖ = t_⊕ = 1/2 = Nernstova rovnice pro t_⊖ = 0 (procházejí jen reagující anionty) vyjde nula, protože membránový potenciál přesně kompenzuje potenciál článku

Osmóza

16/19
AB22

- extra/intracelulární prostor je izotonický
- ultrafiltrát (primární moč) vzniká reverzní osmózou (ultrafiltrací) krve v glomerulech – neprocházejí makromolekulární látky; diastolický tlak > osmotický tlak 30–60 mm Hg (podle zdroje)
- dialýza
- odsolování mořské vody reverzní osmózou
- stanovení molární hmotnosti
- nasávání vody rostlinami (javor)



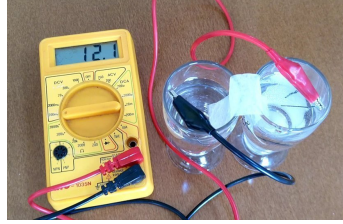
Příklad. Vypočítejte minimální tlak potřebný k odsolení mořské vody za teploty 300 K reverzní osmózou a minimální energii potřebnou k výrobě 1 m³ sladké vody. Koncentrace iontů v mořské vodě je 1.12 mol dm⁻³.

[M 8.2. J. Lep 82

Kuchyňský pokus

start movies/tlustamembranapokus.mp4 12/19
AB22

- vlevo: kohoutková voda
- vpravo: roztok NaCl
- převod: filtrační papír (ubrousek)
- elektrody: tuha (inertní)
- λ[∞](Na⁺) = 0.00501 S m² mol⁻¹
- λ[∞](Cl⁻) = 0.00763 S m² mol⁻¹
- Cl⁻ difunduje rychleji než Na⁺
- ⇒ vlevo je přebytek záporných Cl⁻
- ⇒ vpravo zůstane přebytek kladných Na⁺



Důležité je mít inertní elektrody, aby nedocházelo k reakcím. Např. při použití mědi jsem naměřil asi -140 mV, pravděpodobně díky oxidaci



Porovnání tenké a tlusté membrány

13/19
AB22

1:1 elektrolyt
c^{vpravo} : c^{vlevo} = 10

— **tenká membrána (L << λ)**
elektrické síly významnější – homogenní elektrické pole (určují průběh koncentrace)

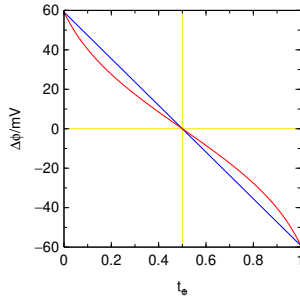
— **tlustá membrána (L >> λ)**

difuze významnější – homogenní gradient koncentrace (el. síly odstíněny)

Pro t_⊖ = 1 (procházejí jen kationty) obě rovnice přejdou na Nernstovu rovnici

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c^{\text{vpravo}}}{c^{\text{vlevo}}}$$

Pro t_⊖ = 1/2 je Δφ = 0 (symetrie kationty:anionty)



Příklad

17/19
AB22

Osmotický tlak roztoku enzymu ve vodě (25 °C) je

$\frac{c_w}{\text{g dm}^{-3}}$	1	2	3	4	5	6
$\frac{\Pi}{\text{Pa}}$	25	54	83	118	152	191

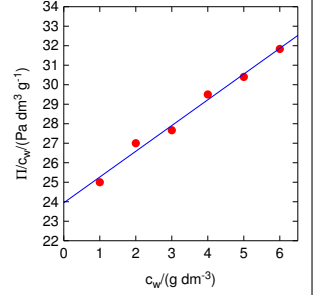
Vypočítejte molární hmotnost molekuly enzymu.

Řešení. Po dosazení c₂ = c_w/M do Π = c₂RT(1 + Bc₂) dostaneme:

$$\frac{\Pi}{c_w} = \frac{RT}{M} + \frac{RTB}{M^2} c_w$$

Z grafu: $\frac{RT}{M} \hat{=} 24 \text{ Pa g}^{-1} \text{ dm}^3 = 24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3$

$$M = \frac{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3} = 103 \text{ kg mol}^{-1} \hat{=} 103 \text{ kDa}$$



Osmóza

14/19
AB22

Membrána propouští **rozpuštědlo** (příp. i malé molekuly). Výsledkem snahy rozpouštědla přejít do místa s nižším chemickým potenciálem je **osmotický tlak**

1 = rozpouštědlo

$$\mu_1^*(p_A) \hat{=} \mu_1(p_A, 1)$$

$$\mu_1^*(p_A) \hat{=} \mu_1(p_B, x_{1B}) \stackrel{\text{id.}}{=} \mu_1^*(p_B) + RT \ln x_{1B} = \mu_1^*(p_B) + RT \ln(1 - x_{2B})$$

$$V_{1m} = \text{const.}, x_{2B} \ll 1 \Rightarrow \mu_1^*(p_A) + V_{1m}(p_B - p_A) - RTx_{2B} \hat{=} \mu_1^*(p_B) + RT \ln(1 - x_{2B}) \Rightarrow V_{1m}\Pi = RT \frac{n_2}{n}$$

⇒ $\Pi = \frac{n_2}{nV_{1m}} RT = \frac{n_2}{V} RT = c_2 RT$

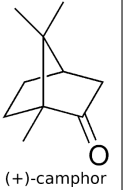
J. H. van 't Hoff, H. N. Morse
n₂, c₂ jsou vč. příp. disociace

Koligativní vlastnosti – shrnutí

19/19
AB22

Odezva závisí jen na **počtu molekul** (molů) rozpuštěných látek

- zvýšení bodu varu (ebulioskopie), $\Delta T = K_E m_2 = K_E \frac{m_2}{m_1 M_2}$
- snížení bodu tání (kryoskopie), $\Delta T = -K_K m_2 = -K_K \frac{m_2}{m_1 M_2}$
např. kafr (camphor): K_K = 40 K kg mol⁻¹, t_{tání} = 176 °C
- osmotický tlak, $\Pi = c_2 RT = \frac{m_2}{V M_2} RT$
- tlak plynu, $p = nRT/V = cRT = \frac{m}{VM_2} RT$ (jen plyny či těkavé látky)



Použití: stanovení molárních hmotností

Přesnost: ebulioskopie < kryoskopie < osmetrie tlaku nasycených par < membránová osmetrie

Osmóza

15/19
AB22

Osmotický tlak je **koligativní vlastnost** – závisí na počtu částic

Osmolarita = látkové množství částic (neprocházejících membránou) v jednotce objemu

Osmolalita = látkové množství částic (neproch. memb.) na jednotkovou hmotnost rozpouštědla

Příklad. Jaká je osmolalita roztoku 0.15 mol NaCl v 1 kg vody?

To je 0.3 mol iontů v 1 kg vody, osmolalita = 0.3 osmol kg⁻¹

Přibližně ρ = 1 kg dm⁻³ ⇒ osmolarita ≈ 0.3 osmol dm⁻³

„postaru nebo v biologii“ 0.15 M ∅ NaCl = 0.3 Osm ∅ NaCl

Osmotický tlak přesněji

Pro nenabitě rozpouštěnce a nabitě koloidní částice v iontovém roztoku, který prochází membránou:

$$\Pi = c_2 RT(1 + Bc_2 + Cc_2^2 + \dots)$$

B = druhý osmotický viriálový koeficient – interakce dvojic rozpouštěnců pro koloidní částice určen hlavně vyloučeným objemem (pak B > 0)

C = třetí osmotický viriálový koeficient (interakce trojic částic)

Pro iontový roztok, ionty neprocházejí membránou (c₂ = c_{ionty}, I_c = iontová síla, A = konstanta Debyeova-Hückelova zákona):

$$\Pi = c_2 RT \left[1 - \frac{2}{3} A I_c^{3/2} / c_2 + \text{const} \times c_2 + \text{const}' \times c_2^{3/2} + \dots \right]$$