

Elektrické jevy na membránách

1/19 $\mu 10$

Polopropustná (semipermeabilní) membrána (např. buněčná); fritá, diafragma propouští **ionty** \Rightarrow vzniká **el. napětí**

- různé koncentrace iontů na obou stranách
- různá propustnost/difuzivita pro různé ionty
- různý mechanismus:
 - iontově selektivní kanály
 - póry (propustnost \propto difuzivita)
 - sorpce+difúze (v polymeru – palivové články)

„ α “ = „je úměrný“

Zajímá nás **rovnováha** a membránový potenciál a koncentrace **v rovnováze**:

- prochází jen 1 ion – nulový difúzní tok (rovnováha okamžitě)
- některé ionty procházejí, jiné ne – Donnanova rovnováha

Membránový potenciál ve **stacionárním stavu** v průběhu difúze (**nevratný děj**):

- tenká membrána (např. buněčná): (bio)membránový potenciál (Goldmanův)
- tlustá membrána či kapalinové rozhraní: kapalinový (difúzní) potenciál

Jiný děj je **osmóza**, kde membrána propouští **rozpouštědlo** a vzniká rozdíl tlaků.

Rozvíčka: prochází jeden ion

[jkyv-g pic/nafiion.png] 2/19 $\mu 10$

- **HCl** o různé konc. na obou stranách membrány (sklo, Nafion, ...)
- membrána propouští jen kationty **H⁺**

Kationty se snaží difundovat do místa nižší koncentrace. Protože anionty nemohou, vznikne **membránový potenciál**.

V rovnováze je rozdíl chemických potenciálů vyrovnán elektrickým potenciálem $\Delta\phi$, též se značí E_s

$$\mu_{H^+}^{vpravo} - \mu_{H^+}^{vlevo} + zF\Delta\phi = 0$$
$$\Delta\phi = \phi^{vpravo} - \phi^{vlevo} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+}^{vpravo}}{a_{H^+}^{vlevo}} \approx -\frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{H^+}^{vpravo}}{c_{H^+}^{vlevo}}$$

$c^{vlevo} < c^{vpravo}$
 $\Delta\phi = \phi^{vpravo} - \phi^{vlevo}$

Elektrochemický potenciál zahrnuje jednotně chem. a el. potenciál:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (z_i \text{ je včetně znaménka})$$

V rovnováze stejné elektrochemické potenciály iontů (zde **H⁺**) **vpravo a vlevo**.

Pozn.: Makroskopické koncentrace **H⁺** (HCl) se nemění (elektroneutralita!), změní se jen koncentrace v rámci povrchových (dvoj)vrstev.

Donnanovy rovnováhy

3/19 $\mu 10$

vlevo :	vpravo
NaX :	NaCl
NaCl :	

anion **X⁻** neprochází membránou

Spočtu rozdíl elektrochemických potenciálů:

$$\bar{\mu}_{Na^+}^{vpravo} - \bar{\mu}_{Na^+}^{vlevo} = RT \ln \frac{c_{Na^+}^{vpravo}}{c_{Na^+}^{vlevo}} + F\Delta\phi \stackrel{\text{rovnováha}}{=} 0$$
$$\bar{\mu}_{Cl^-}^{vpravo} - \bar{\mu}_{Cl^-}^{vlevo} = RT \ln \frac{c_{Cl^-}^{vpravo}}{c_{Cl^-}^{vlevo}} - F\Delta\phi \stackrel{\text{rovnováha}}{=} 0$$

Rovnice sečtu \Rightarrow

$$c_{Na^+}^{vlevo} c_{Cl^-}^{vlevo} = c_{Na^+}^{vpravo} c_{Cl^-}^{vpravo}$$

Obecně pro sůl $K_{V_\oplus} A_{V_\ominus}$

$$(c_{V_\oplus}^{vlevo})^{V_\oplus} (c_{V_\ominus}^{vlevo})^{V_\ominus} = (c_{V_\oplus}^{vpravo})^{V_\oplus} (c_{V_\ominus}^{vpravo})^{V_\ominus}$$

Donnanovy rovnováhy – membránová hydrolyzá

4/19 $\mu 10$

V levém oddělení je $n = 0.01$ mol *p*-toluensulfonátu sodného (NaTsO) v $V^{vlevo} = 100$ mL vody, v pravém je čistá voda ($V^{vpravo} = 1$ L). Membrána nepropouští TsO^- . Jaké pH je v obou odděleních v rovnováze při 25 °C?

bilance	začátek	rovnováha
[mol]	vlevo : vpravo	vlevo : vpravo
TsO ⁻	n :	n :
Na ⁺	n :	n-x : x
OH ⁻	:	≈ 0 : x
H ⁺	:	x : ≈ 0

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{Na^+}^{vpravo}}{c_{Na^+}^{vlevo}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{x/V^{vpravo}}{(n-x)/V^{vlevo}} = 0.256 \text{ V}$$
$$\frac{c_{Na^+}^{vlevo} c_{OH^-}^{vlevo}}{n-x} = \frac{c_{Na^+}^{vpravo} c_{OH^-}^{vpravo}}{x}$$
$$\frac{n-x}{V^{vlevo}} \cdot \frac{K_w}{x/V^{vlevo}} = \frac{c_{Na^+}^{vpravo} c_{OH^-}^{vpravo}}{V^{vpravo}}$$

Numerické řešení (v mol, dm⁻³; lze zpřesnit iterací)

$$x = \sqrt[3]{K_w(n-x)(V^{vpravo})^2} \approx \sqrt[3]{1 \times 10^{-14} \times 0.01 \text{ mol} \times 10} = 4.64 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$\text{pH}^{vlevo} = 4.3, \text{pH}^{vpravo} = 8.7$

Difúze soli (páru iontů) tlustou membránou, fritou aj.

6/19 $\mu 10$

Např.: ztráta napětí u článku s převodem na průlničité přepážce (kapalinový = difúzní potenciál)

$$\ominus \text{Ag} | \text{AgCl} | \text{HCl}(c^{vlevo}) ; \text{HCl}(c^{vpravo}) | \text{AgCl} | \text{Ag} \oplus$$

Pro sůl KA a $t_\oplus = t_\ominus$ je $\Delta\phi = 0$. Proto je v solných můstcích roztok s $t_\oplus \approx t_\ominus$ (např. KCl: $t_\oplus = 0.49, t_\ominus = 0.51$)

Zobecnění pro jednu sůl $K_{V_\oplus}^z A_{V_\ominus}^{z_\oplus}$:

$$\Delta\phi = \left(\frac{t_\oplus}{|z_\oplus|} - \frac{t_\ominus}{z_\ominus} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{vpravo}}{c^{vlevo}}$$

Nepřesné „odvození“ pro uni-univalentní sůl:
Proteče 1 mol nábojů ($1F$) \rightarrow = (t_\oplus aniontů \leftarrow) + (t_\ominus kationtů \rightarrow):

$$+t_\oplus \text{ aniontů } (c^{vlevo}) \quad \because -t_\oplus \text{ aniontů } (c^{vpravo})$$
$$-t_\ominus \text{ kationtů } (c^{vlevo}) \quad \because +t_\ominus \text{ kationtů } (c^{vpravo})$$
$$\Delta G = -t_\oplus RT \ln \frac{c^{vpravo}}{c^{vlevo}} + t_\ominus RT \ln \frac{c^{vpravo}}{c^{vlevo}} \stackrel{?}{=} -zF\Delta\phi \Rightarrow \Delta\phi = (t_\oplus - t_\ominus) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{vpravo}}{c^{vlevo}}$$

Ale $\Delta G \neq$ práce pro ireverzibilní proces – selže pro tenkou membránu

Kuchyňský pokus

[start movies/tlustamembranapokus.mp4] 7/19 $\mu 10$

- vlevo: kohoutková voda
- vpravo: roztok NaCl
- převod: filtrační papír (ubrousek)
- elektrody: tuha (inertní)
- $\lambda^\infty(\text{Na}^+) = 0.00501 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- $\lambda^\infty(\text{Cl}^-) = 0.00763 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- **Cl⁻** difunduje rychleji než **Na⁺**
- \Rightarrow vlevo je přebytek záporných Cl⁻
- \Rightarrow 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

$$\text{Cu}^0 + 3 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_3^- + 2 \text{e}^-$$

Difúze více iontů tenkou membránou

8/19 $\mu 10$

Např. buněčná (tloušťka $d = 4$ nm, $\epsilon_r = 4$, tu a tam pór). Pak $\lambda \gg d$ (v materiálu membrány) \Rightarrow elektrické pole je homogenní (ϕ je lineární funkcí vzdálenosti), protože „v tenké membráně se $\phi(x)$ nestačí zakřivit podle $d^2\phi/dx^2$ “

Po výpočtech (pouze pro univalentní ionty) vyjde tzv. Goldmanova rovnice

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\sum \text{kationty } P_i c_i^{vpravo} + \sum \text{anionty } P_i c_i^{vlevo}}{\sum \text{kationty } P_i c_i^{vlevo} + \sum \text{anionty } P_i c_i^{vpravo}}$$

kde P_i jsou propustnosti iontů.

Porovnání tenké a tlusté membrány

9/19 $\mu 10$

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

- potenciál se ustaví rychle
- nevratné děje

— **tenká membrána ($L \ll \lambda$)**
řídícím dějem je elektrické pole (určuje lokální koncentraci)

— **tlustá membrána ($L \gg \lambda$)**
řídícím dějem je difúze (elektrické síly jsou odstíněny)

Pro $t_\oplus = 1$ (procházejí jen kationty) obě rovnice přejdou na

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

Pro $t_\oplus = \frac{1}{2}$ je $\Delta\phi = 0$ (symetrie kationty:anionty)

Difúze iontů tlustou membránou, fritou, kapalinovým rozhraním aj.

5/19 $\mu 10$

Nevratný děj, obecně složitě (parc. dif.), zde zjednodušíme na:

- roztok stejné soli 1:1 na obou stranách membrány, c^{vlevo} a c^{vpravo}
- membrána je tlustá: (tloušťka membrány) \gg (Debyeova délka) \Rightarrow grad $c_\oplus =$ grad $c_\ominus =$ const. plyne z Poissonovy rovnice $d^2\phi/dx^2 = -\sum_i z_i F c_i / \epsilon$: $d^2\phi/dx^2$ na dlouhém intervalu je malé $\Rightarrow c_\oplus - c_\ominus \approx 0$ (nepatří pro víc druhů iontů)

tok kationtů: $J_\oplus = -D_\oplus \frac{dc_\oplus}{dx} - \frac{D_\oplus F}{RT} c_\oplus \frac{d\phi}{dx}$

tok aniontů: $J_\ominus = -D_\ominus \frac{dc_\ominus}{dx} + \frac{D_\ominus F}{RT} c_\ominus \frac{d\phi}{dx}$

V ustáleném stavu $J/F = \sum_i z_i j_i = J_\oplus - J_\ominus \stackrel{!}{=} 0, c_\oplus = c_\ominus = c \Rightarrow$

$$(D_\oplus - D_\ominus) \frac{dc}{dx} = (D_\oplus + D_\ominus) \frac{F}{RT} c \frac{d\phi}{dx} \quad \text{separace proměnných } c, \phi:$$
$$\frac{D_\oplus - D_\ominus}{D_\oplus + D_\ominus} \ln \frac{c^{vpravo}}{c^{vlevo}} = \frac{F}{RT} \Delta\phi \quad \Delta\phi = (t_\ominus - t_\oplus) \frac{RT}{F} \ln \frac{c^{vpravo}}{c^{vlevo}} \quad t_\pm = \frac{D_\pm}{D_\oplus + D_\ominus}$$

Osmóza

10/19 $\mu 10$

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

$$\mu_1^*(P_A) \stackrel{!}{=} \mu_1(P_B, x_{1B}) \stackrel{id.}{=} \mu_1^*(P_B) + RT \ln x_{1B} = \mu_1^*(P_B) + RT \ln(1 - x_{2B})$$
$$V_{1m} = \text{const}, x_2 \ll 1 \quad \mu_1^*(P_A) + V_{1m}(P_B - P_A) - RT x_{2B} \Rightarrow V_{1m} \Pi = RT \frac{n_2}{n}$$
$$\Rightarrow \Pi = \frac{n_2}{n V_{1m}} RT = \frac{n_2}{V} RT = c_2 RT$$

J. H. van 't Hoff, H. N. Morse
 n_2, c_2 jsou vč. příjp. disociace

Osmóza

11/19
μ10

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 ⇒ osmolalita ≈ 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:
$$\Pi = c_2RT(1 + Bc_2 + Cc_2^2 + \dots)$$

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):
$$\Pi = c_2RT \left[1 - \frac{2}{3} \frac{A I_c^{3/2}}{c_2} + \text{const} \times c_2 + \text{const}' \times c_2^{3/2} + \dots \right]$$

Ebulioskopie

16/19
μ10

látko 1 = rozpouštědlo
látko 2 = rozpouštěná netěkavá látka (vč. případné disociace)

Zvýšení teploty varu roztoku o ΔT kompenzuje Δp. Clausius-Clapeyron:
$$\frac{1}{p} \frac{\Delta p}{\Delta T} \approx \frac{\Delta_{\text{vyp}} H_m}{RT^2}$$

⇒
$$\Delta T \approx \frac{\Delta p}{p_1^s} \frac{RT_{\text{var},1}^2}{\Delta_{\text{vyp}} H_{1,m}} = K_E m_2$$

kde
$$K_E = \frac{RT_{\text{var},1}^2 M_1}{\Delta_{\text{vyp}} H_{1,m}} = \text{ebulioskopická konstanta}$$

Nebo ΔT = K_E m₂
m₂ = molalita pův. látky
i = van 't Hoffův faktor

Teplota varu roztoku je vyšší než čistého rozpouštědla za stejného tlaku

Příklad. Při jaké teplotě vře za normálního tlaku polévka s 1 hm.% NaCl? K_{E,voda} = 0.513 K kg mol⁻¹.
≈ 81 °C

Osmóza

12/19
μ10

- extra/intracelulární prostor je izotonický
- ultrafiltrát (primární moč) vzniká reverzní osmózou (ultrafiltrací) krve v glomerulech – neprocházejí makromolekulární látky; osmotický tlak 30–60 mm Hg (podle zdroje) > diastolický tlak
- 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] 8.7.8

Kryoskopie

17/19
μ10

Látka se (alespoň omezeně) rozpouští v rozpouštědle, ale v pevné fázi netvoří s rozpouštědlem tuhý roztok ⇒ pokles teploty tání.

Udvození: (i pro ebulioskopii): 1 = rozpouštědlo, 2 = rozpouštěná látka

$x_1 = 1, T = T_{\text{tání}}: \mu_1^s(T_{\text{tání}}) = \mu_1^l(T_{\text{tání}})$
 $x_1 < 1, T = T_{\text{tání}} + \Delta T: \mu_1^s(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^l(T_{\text{tání}} + \Delta T, x_1)$

$$\mu_1^s(T_{\text{tání}} + \Delta T) = \mu_1^s(T_{\text{tání}}) + RT \ln x_1$$

$$\mu_1^s(T_{\text{tání}}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^s}{\partial T} \right) = \mu_1^l(T_{\text{tání}}) + \Delta T \left(\frac{\partial \mu_1^l}{\partial T} \right) + RT \ln(1 - x_2)$$

$$\Delta T \frac{\partial(\mu_1^s - \mu_1^l)}{\partial T} = \Delta T (-\Delta_{\text{tání}} S_m) = \Delta T \frac{-\Delta_{\text{tání}} H_m^*}{T} \equiv \Delta T \frac{-\Delta_{\text{tání}} H_{1,m}}{T} = -RT \ln(1 - x_2) \approx RT x_2 \approx RT M_1 m_2$$

$$\Delta T = -K_K m_2 \quad K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta_{\text{tání}} H_{1,m}} = \text{kryoskopická konstanta}$$

nebo K_f = -K_K
ΔT = K_f m₂ nedisoc.

Příklad. Kdy začne mrznout pivo? K_{K,voda} = 1.85 K kg mol⁻¹.
≈ 5 °C

Příklad

13/19
μ10

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 dosažení 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: $\frac{RT}{M} \approx 24 \text{ Pa g}^{-1} \text{ dm}^3 = 24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3$
$$M = \frac{8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{24 \text{ Pa kg}^{-1} \text{ m}^3} = 103 \text{ kg mol}^{-1} \equiv 103 \text{ kDa}$$

Osmometrie tlaku nasycených par

18/19
μ10

- z kapky čistého rozpouštědla se kapalina vypařuje
- roztok má menší tlak nasycených par, proto na něm páry kondenzují
- ⇒ rozpouštědlo se ochladí, roztok ohřeje
- rozdíl teplot ∝ koncentrace (koligativní vlastnost)

D.C. BRIDGE
credit: http://www.uticinc.com/model-833/

Vapor pressure osmometry

Van 't Hoffův faktor

14/19
μ10

Rovnice Π = c₂RT se někdy zapisuje ve tvaru
$$\Pi = i c_2 RT$$

kde c₂ je koncentrace původní látky a i je **van 't Hoffův faktor**, tj. průměrný počet molekul, na který se látka rozpadne (a které neprocházejí membránou), např.

i(glukosa) = 1
i(NaCl) = 2
i(CH₃COOH) = 1 + α

(pokud ani jeden ion neprochází membránou).

Koligativní vlastnosti – shrnutí

19/19
μ10

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

- zvýšení bodu varu (ebulioskopie), ΔT = K_E m₂ = K_E $\frac{m_2}{m_1 M_2}$
- snížení bodu tání (kryoskopie), ΔT = -K_K m₂ = -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, Π = c₂RT = $\frac{m_2}{V M_2} RT$
- tlak plynu, p = nRT/V = cRT = $\frac{m}{V M_2} RT$ (jen plyny či těkavé látky)

Použití: stanovení molárních hmotností

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

(+)-camphor

Snížení tlaku nasycených par nad roztokem

15/19
μ10

Raoultův + Daltonův zákon

$$p_i = p y_i = x_i p_i^s, \quad p = \sum_i p_i = \sum_i x_i p_i^s$$

Aplikujeme na:
látko 1 = rozpouštědlo
látko 2 = rozpouštěná netěkavá látka (x₂ ≈ 0 čili n₂ ≪ n₁)
pokud v ∅ disociuje, vztahují se n₂ a x₂ k disociované formě!

$$p_1 = x_1 p_1^s = p_1^s - x_2 p_1^s$$

neboli
$$\Delta p = -x_2 p_1^s = -p_1^s \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx -p_1^s \frac{n_2}{n_1} = -p_1^s \frac{n_2}{m_1/M_1} = -p_1^s m_2 M_1$$

Tlak nasycených par za [T] se nad roztokem snižuje