

Über die Gleichgewichtsverteilung von Ionen an Phasengrenzen

Gerhard West

Arbeitsgruppe Biophysik und Thermodynamik, FB Physik, Philipps-Universität, Marburg

Z. Naturforsch. **33a**, 528–535 (1978); eingegangen am 5. Januar 1978

About the Distribution of Ions near a Phase-Boundary

For ideal-diluted electrolytes the concentration and potential profiles are calculated and the consequences of the deviation from the limiting law are discussed.

1. Einleitung

Die theoretische Behandlung der Prozesse an Membranen, insbesondere Nervenmembranen und Ionenaustauschermembranen, wie auch die Auswertung mancher Experimente setzt eine detaillierte Kenntnis des Potentialprofils und der Konzentrationsprofile in Elektrolytlösungen in der Nähe der Grenzflächen voraus. Das Problem ist schon für Gleichgewichtszustände in stark verdünnten Lösungen aufgrund der Wechselwirkungen zwischen Diffusionsdruck und elektrischem Feld kompliziert, insbesondere wegen der extremen Nichtlinearität der Differentialgleichungen. Bei zunehmender Konzentration, insbesondere den in biologischen Systemen vorliegenden Konzentrationsverhältnissen, können die Abweichungen vom idealen Verhalten — thermodynamisch gesprochen die Aktivitätskoeffizienten, kinetisch gesprochen die Korrelationen — nicht mehr vernachlässigt werden; über ihren Einfluß sind jedoch kaum mehr als qualitative Aussagen möglich.

Von Schröter [1] und Stormberg [2] wurden die Ionenverteilungen an Grenzflächen in linearer Näherung, also für sehr kleine Feldstärken und Konzentrationen, untersucht, von ersterem unter Einbeziehung der Korrelationen. Von Aono und Ohki [3] wurden univalente Elektrolytlösungen exakt, aber ohne Berücksichtigung der Abweichungen vom idealen Verhalten, untersucht; hier werden, an deren Arbeit anknüpfend, das Potentialprofil und die Konzentrationsprofile untersucht, für den idealverdünnten Elektrolyten in einem Spezialfall exakt, sonst in einer überschaubaren Näherung; der Einfluß der Abweichungen vom idealen Verhalten wird diskutiert.

2. Die Gleichgewichtsbedingungen

2.1. Die allgemeine Form der Gleichungen

Das untersuchte System sei eine vollständig dissoziierte Elektrolytlösung in einem statischen Zustand. Das Lösungsmittel sei durch den Index 0, die gelösten Stoffe seien durch die Indizes $j = 1, \dots, J$ gekennzeichnet, Festladungen durch Indizes $j > J$.

Im folgenden werden grundsätzlich SI-Einheiten verwendet; insbesondere sind molare Dichten in Mol m^{-3} anzugeben. Konkrete Zahlenangaben beziehen sich auf wäßrige Lösungen von 25 °C, auf eine Angabe der Dimension wird meist verzichtet.

Wenn sich die j -te Teilchenart im Gebiet V frei bewegen und verteilen kann, so wird die Gleichgewichtsverteilung dieser Teilchenart im Gebiet V unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes durch die räumliche Konstanz des elektrochemischen Potentials dieser Teilchenart im Gebiet V beschrieben [4]:

$$\bigwedge_{r \in V} (\mu_j + z_j F \varphi) = \text{const}, \quad 0 \leq j \leq J; \quad (2.1)$$

μ_j chemisches Potential der j -ten Teilchenart;
 z_j Ladungszahl der j -ten Teilchenart, $z_0 = 0$;
 F Faraday-Konstante.

Bezeichnet $n_j(\mathbf{r})$ die molare Dichte der j -ten Teilchenart, so muß, wenn sich diese Teilchenart in einem Gebiet V' nicht frei verteilen kann und somit nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, d.h. in V' nicht der Gl. (2.1) genügt, die Funktion $n_j(\mathbf{r})$ in V' explizit vorgegeben werden; diese Aussage gilt insbesondere für Festladungen.

Mit dem Potentialansatz für die dielektrische Verschiebung

$$\mathbf{D} = -\epsilon \partial_r \varphi \quad (2.2)$$

wird der elektrostatische Aspekt des Gleichgewichtszustandes durch die Poisson-Gleichung be-

Sonderdruckanforderungen an Dr. Gerhard West, Mainzer Gasse 33, D-3550 Marburg.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

schrieben:

$$-\partial_r \varepsilon \partial_r \varphi = \partial_r \cdot \mathbf{D} = F \sum z_j n_j; \quad (2.3)$$

$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ Dielektrizitätskonstante, $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ (ortsabhängige) relative Dielektrizitätskonstante; für Wasser von 25 °C \triangleq 298,2 K ist $\varepsilon_r = 78,25$.

Die Gln. (2.1) bzw. die explizit vorgegebenen molaren Dichtefunktionen, die Gln. (2.2) und (2.3), die explizit vorgegebene Funktion $\varepsilon_r(\mathbf{r})$ und geeignete Randbedingungen bilden zusammen ein eindeutig lösbares partielles Differentialgleichungssystem, das den statischen Zustand des untersuchten Systems vollständig beschreibt.

Wir wollen zunächst nur den Fall ideal verdünnter Lösungen betrachten und die nichtidealen Terme im chemischen Potential vernachlässigen, also mit der Gaskonstanten R und dem Dimensionsfaktor $d = 1 \text{ Mol m}^{-3}$ ansetzen

$$\mu_j = \mu_j^*(\mathbf{r}, T) + RT \ln(n_j/d), \quad 1 \leq j \leq J. \quad (2.4)$$

Gleichung (2.4) setzt außerdem voraus, daß das Lösungsmittel praktisch inkompressibel ist, was wir im folgenden als erfüllt annehmen wollen; dann entfällt die Gleichgewichtsbedingung für das Lösungsmittel.

Der Term μ_j^* ist explizit ortsabhängig genau dann, wenn die Zusammensetzung des Lösungsmittels nicht räumlich konstant ist; insbesondere ist μ_j^* in Wasser und in Membranen verschieden. Weil Festladungen an einen materiellen Träger gebunden sein müssen, impliziert eine räumlich nicht konstante Festladungsdichte i. a. auch eine explizite Ortsabhängigkeit von μ_j^* .

Als Phase soll ein maximales Gebiet mit konstanter Temperatur und nicht ortsabhängigem μ_j^* , insbesondere auch mit konstanter Festladungsdichte bezeichnet werden.

2.2. Zwei Modelle

Im folgenden sollen das achsialsymmetrische Modell und das eindimensionale Vergleichsmodell untersucht werden; ersteres sei invariant unter Translationen längs der Symmetrieachse und unter Rotationen um diese, letzteres sei invariant unter Translationen in den beiden zur x -Achse senkrechten Richtungen.

Bezeichnet ' die Ableitung nach r bzw. x , so lauten die Gleichgewichtsbedingungen (links für das achsialsymmetrische, rechts für das eindimen-

sionale Modell):

$$\mathbf{D} = \frac{\mathbf{r}}{r} D(r), \quad \mathbf{r} = (x, y, 0), \quad \mathbf{D} = (D(x), 0, 0), \quad (2.5)$$

$$n_j = n_j(r), \quad n_j = n_j(x); \quad (2.6)$$

thermodynamische Gleichgewichtsbedingungen

$$RT \ln(n_j/d) + z_j F \varphi = \text{const}, \quad 1 \leq j \leq J; \quad (2.7)$$

Übergangsbedingungen für die Teilchensorten, die freien Durchtritt durch die Phasengrenzen haben

$$\{\mu_j^*\} + RT \{\ln(n_j/d)\} = 0; \quad (2.8)$$

Poisson-Gleichung

$$(rD)' = rF \sum z_j n_j, \quad D' = F \sum z_j n_j; \quad (2.9)$$

Übergangsbedingung für die dielektrische Verschiebung

$$\{D\} = \text{Flächenladungsdichte}; \quad (2.10)$$

explizit vorgegebene Verteilung der Festladungen

$$\sum_{v \geq 1} z_{J+v} n_{J+v} = f; \quad (2.11)$$

Potentialansatz

$$D = -\varepsilon \varphi'. \quad (2.12)$$

Nach Voraussetzung sind μ_j^* , f und ε in jeder Phase konstant; Flächenladungen können nur an Phasengrenzen auftreten.

Aus Gl. (2.7) erhält man die bekannte Boltzmannsche Beziehung:

$$n_j = c_j \exp\{-\beta_j \varphi\} \quad (2.13)$$

mit

$$\beta_j = z_j F / RT, \quad (2.14)$$

$$c_j = n_j^0 \exp\{\beta_j \varphi_0\}; \quad (2.15)$$

der Index 0 kennzeichnet die Funktionswerte an einem Bezugsort. Mit Gl. (2.9) und (2.12) erhält man die Poisson-Boltzmann-Gleichung

$$\left. \begin{aligned} r^{-1} \partial_r (r \partial_r \varphi) \\ \partial_x^2 \varphi \end{aligned} \right\} = -\varepsilon^{-1} F \sum_1^J z_j c_j \exp\{-\beta_j \varphi\} - \varepsilon^{-1} F f. \quad (2.16)$$

Weil die Integration der Gl. (2.16r) Schwierigkeiten bereitet, soll die Gl. (2.16x) weiterbehandelt werden und anschließend dargelegt werden, inwieweit diese Lösungen auch für das achsialsymmetrische Modell repräsentativ sind.

Weil n_j für ein endliches φ nur dann verschwinden kann, wenn n_j für alle φ verschwindet, die Teilchen-

art j also im System nicht vorhanden ist, können wir im folgenden voraussetzen, daß die Summe in Gl. (2.16) nur die vorhandenen Teilchenarten umfaßt und nicht leer ist.

3. Integration der Gleichgewichtsbedingungen

3.1. Erste Integration

Durch Multiplikation von Gl. (2.16x) mit φ' und Integration erhält man [3]

$$\varphi'^2 = \frac{2RT}{\varepsilon} \sum_1^J n_j^0 (\exp \{-\beta_j(\varphi - \varphi_0)\} - 1) - \frac{2Ff}{\varepsilon} (\varphi - \varphi_0) + \varphi_0'^2 \quad (3.1)$$

$$:= \psi(\varphi) \quad (3.2)$$

und für die Ortsableitungen von φ , dargestellt als Funktionen von φ , erhält man:

$$\begin{aligned} \varphi'^2 &:= \psi, \\ \varphi'' &= \frac{1}{2} \partial_\varphi \psi, \\ \varphi''' &= \frac{1}{2} (\partial_\varphi^2 \psi) \varphi', \\ \varphi'''' &= \frac{1}{2} (\partial_\varphi^3 \psi) (\varphi')^2 + \frac{1}{2} (\partial_\varphi^2 \psi) \varphi''; \end{aligned} \quad (3.3)$$

wie man sich allgemein durch vollständige Induktion überlegen kann, folgt aus dem Verschwinden von φ' das Verschwinden aller ungeraden Ableitungen von φ nach x . Verschwinden φ' und φ'' , so verschwinden alle Ableitungen von φ nach x ; entweder ist $\varphi(x)$ konstant, oder $\varphi(x)$ ist nicht konstant; weil im letzteren Fall keine wesentliche Singularität vorliegt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird, muß x für $\varphi' \rightarrow 0$, $\varphi'' \rightarrow 0$ divergieren.

Es ist

$$\partial_\varphi^2 \psi = (2F^2/\varepsilon RT) \sum_1^J z_j^2 c_j \exp \{-\beta_j \varphi\}. \quad (3.4)$$

Weil ψ definitionsgemäß nichtnegativ ist, und die zweite Ableitung von ψ nach φ wegen Gl. (3.4) positiv definit ist, kann $\psi(\varphi)$ nur eine der vier in Abb. 1 skizzierten Formen haben. Im ersten Fall

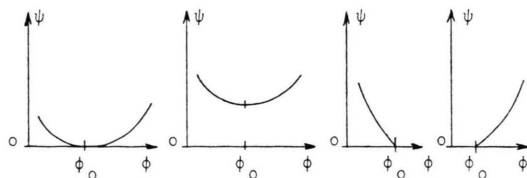


Abb. 1. Die vier möglichen Formen der Funktion $\psi(\varphi)$.

verschwinden ψ und $\partial_\varphi \psi$ im Minimum der Funktion, und damit wegen Gl. (3.3) alle Ableitungen von φ nach x .

3.2. Zweite Integration

Aus den Gln. (3.1) und (3.2) folgt

$$dx = (\psi(\varphi))^{-1/2} d\varphi \quad (3.5)$$

und somit

$$x - x_a = \pm \int_{\varphi_a - \varphi_0}^{\varphi - \varphi_0} \left[\frac{2RT}{\varepsilon} \sum_1^J n_j^0 \cdot (\exp \{-\beta_j u\} - 1) - \frac{2Ff}{\varepsilon} u + \varphi_0'^2 \right]^{-1/2} du. \quad (3.6)$$

Ein Vorzeichenwechsel der Wurzel kann nur in Verbindung mit einem Vorzeichenwechsel von du , also in einem Extremum der Funktion $\varphi(x)$ auftreten.

Für die weiteren Untersuchungen ist es zweckmäßig, als Bezugspotential φ_0 das Minimum von ψ zu wählen, auch wenn dieses nicht in der Phase liegt. Wenn ψ in φ_0 eine Nullstelle zweiter Ordnung hat, divergiert x für $\varphi \rightarrow \varphi_0$. Ein Vorzeichenwechsel tritt in Gl. (3.6) folglich genau dann und zwar für $\varphi = \varphi_0$ auf, wenn ψ dort eine Nullstelle erster Ordnung hat.

Mit Hilfe von Gl. (3.6) und Abb. 1 kann man die möglichen Formen von $\varphi(x)$ angeben, wie in Abb. 2 für $\varphi'(x_1) > 0$, $\varphi''(x_1) < 0$ geschehen ist. Als Phasengrenzen können beliebige Werte von x gewählt werden.

Weil φ in einer Phase (einschließlich der Grenzen) endlich sein muß, folgt:

- Wenn ψ keine Nullstelle zweiter Ordnung hat, ist die Phase endlich;

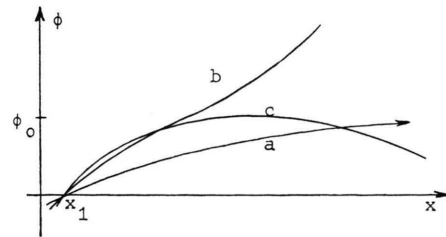


Abb. 2. Die möglichen Potentialkurven $\varphi(x)$ unter der Voraussetzung $\varphi'(x_1) > 0$, $\varphi''(x_1) < 0$. Kurve a entspricht dem linken Teil der Kurve in Abb. 1 a, für $x \rightarrow \infty$ gilt $\varphi \rightarrow \varphi_0$. Kurve b entspricht Abb. 1 b, in φ_0 hat sie einen Wendepunkt. Kurve c entspricht Abb. 1 c. Die Abb. 1 d entsprechende Potentialkurve wird durch obige Voraussetzung ausgeschlossen.

- dafür, daß eine Phase einseitig unendlich ist, ist notwendig, daß ψ eine Nullstelle von zweiter Ordnung hat; wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, kann immer eine Phasengrenze ins Unendliche gelegt werden;
- dafür, daß eine Phase beidseitig unendlich ist, ist notwendig, daß φ in der Phase konstant ist.

Weil der Fall einer beidseitig unbegrenzten Phase trivial ist, werden wir unter „unendliche“ Phase immer eine einseitig unbegrenzte Phase verstehen.

3.3. Explizite Integration in einem Spezialfall

Das Integral (3.6) kann nur in Spezialfällen explizit ausgeführt werden; es sei die Phase unendlich, $x_0 = \infty$, $\varphi_0 = \varphi_\infty = 0$, $f = 0$ und der Elektrolyt univalent:

$$\Delta |z_j| = z; \quad (3.7)$$

mit

$$n_{\pm} = \sum \frac{|z_j| \pm z_j}{2 |z_j|} n_j, \quad (3.8)$$

$n_+^\infty = n_-^\infty = n^\infty$, $\beta = F/RT$, $s = \text{sign } \varphi$ und $\text{ch}(z\beta\varphi) = t$ erhält man

$$x - a = -s \sqrt{\frac{\varepsilon}{4RTn^\infty}} \int_{\varphi_a}^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{\text{ch}(z\beta\varphi) - 1}} \quad (3.9)$$

$$= -\frac{1}{2zF} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{n^\infty}} \int_{t_a}^t \frac{dt}{(t-1)\sqrt{t+1}}. \quad (3.10)$$

Nach [5] [212.9a] ist

$$\begin{aligned} \int \frac{dt}{(t-1)\sqrt{t+1}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \ln \frac{\sqrt{t+1} - \sqrt{2}}{\sqrt{t+1} + \sqrt{2}} \\ &= -\sqrt{2} \text{Arcth} \sqrt{\frac{t+1}{2}} \end{aligned} \quad (3.11)$$

und somit

$$\exp\{-\kappa_\infty(x-a)\} = \left(\frac{\chi-1}{\chi+1}\right)^{1/2} \left(\frac{\chi_a+1}{\chi_a-1}\right)^{1/2} \quad (3.12)$$

mit

$$\chi = \text{ch}(z\beta\varphi/2), \quad (3.13)$$

$$\kappa_\infty = zF \sqrt{\frac{2n^\infty}{\varepsilon RT}} (= 10^8 z \sqrt{n^\infty}); \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{2s}{\beta z} \text{Arch ch} \left[\kappa_\infty(x-a) \right. \\ &\quad \left. + \text{Arcth ch} \frac{z\beta\varphi_a}{2} \right]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Für eine praktische Anwendung ist Gl. (3.15) kaum geeignet, wie jedoch eine numerische Berechnung zeigt, ist die rechte Seite von Gl. (3.12) für $0 \leq y \leq 2$,

$$y = z\beta\varphi/2 \quad (= 19z\varphi) \quad (3.16)$$

praktisch linear in φ , und somit für $0 \leq |z\varphi| \leq 100$ mV. Diese Linearität wird eine Rechtfertigung für die im nächsten Abschnitt dargestellte Näherungsrechnung sein.

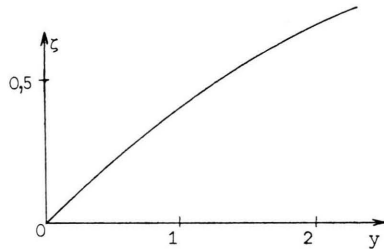


Abb. 3. Die Funktion $\zeta = (\text{ch } y - 1)^{1/2} (\text{ch } y + 1)^{-1/2}$.

3.4. Näherungslösung für das Potential

Entwickelt man den Radikanden in Gl. (3.6) nach $\delta = \beta u$ an $\delta = 0$, so erhält man mit

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \frac{\varepsilon}{2RT} \varphi_0'^2 (= 1,4 \cdot 10^{-3} \varphi_0'^2), \\ \tau_1 &= -\left(\sum_1^J z_j n_j^0 + f\right) \left(\frac{\varepsilon}{F} \varphi_0''\right), \\ \tau_2 &= \frac{1}{2} \sum_1^J z_j^2 n_j^0 \end{aligned} \quad (3.17)$$

nach [5] [231.8a]:

$$\begin{aligned} x - a &= -\frac{s}{F} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2}} \\ &\quad \cdot \int_{\delta_a}^{\delta} [\tau_0 + \tau_1 \delta + \tau_2 \delta^2]^{-1/2} d\delta \quad (3.18) \\ &= -\frac{s}{F} \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2\tau_2}} \ln (2 \sqrt{\tau_2(\tau_0 + \tau_1 \delta + \tau_2 \delta^2)} \\ &\quad + \tau_1 + 2\tau_2 \delta) \Big|_{\delta_a}^{\delta} \quad (3.19) \end{aligned}$$

Setzt man

$$\begin{aligned} E(x) &= \exp\{-\kappa_0(x-a)\}, \\ E_0 &= E(x_0), \\ \kappa_0 &= F \sqrt{\frac{2\tau_2}{\varepsilon RT}} (= 10^8 \sqrt{\tau_2}), \end{aligned} \quad (3.20)$$

so erhält man durch Einsetzen von $x = x_0$ in (3.19)

$$\tau_1 = 4 \tau_2 \delta_a E_0 / (1 - E_0)^2 \quad \text{für} \quad \tau_0 = 0, \quad (3.21)$$

$$\tau_0 = 4 \tau_2 \delta_a^2 E_0^2 / (1 - E_0^2)^2 \quad \text{für} \quad \tau_1 = 0. \quad (3.22)$$

Mit diesen Ergebnissen erhält man durch Auflösen von Gl. (3.19) nach $\delta = \beta(\varphi - \varphi_0)$, wobei die Näherungen im Fall $(x_0 - a) \gg 10^{-8} \tau_2^{-1/2}$ gelten:

$$\varphi - \varphi_0 = (\varphi_a - \varphi_0) \begin{cases} E & \text{wenn } \tau_0 = \tau_1 = 0, \\ \frac{(E - E_0)^2}{(1 - E_0)^2 E} \approx E(1 - E_0/E)^2 & \text{wenn } \tau_0 = 0, \tau_1 \neq 0, \\ \frac{E^2 - E_0^2}{(1 - E_0^2) E} \approx E(1 - (E_0/E)^2) & \text{wenn } \tau_0 \neq 0, \tau_1 = 0. \end{cases} \quad (3.23)$$

Alle drei Funktionen sind für die hier interessierenden Verhältnisse praktisch gleich und verschwinden für $(x - a) \gg \kappa^{-1}$; insbesondere ist (3.23a) im Fall des univalenten Elektrolyten ohne Festladungen für $|\varphi_a - \varphi_0| \leq 100$ mV eine gute Näherung für die exakte Lösung (3.15) (vgl. Gleichung (3.12ff.)) (bis auf (3.23a) und die beiden Näherungen in (3.23) sind alle Ausdrücke invariant unter einem Wechsel der Vorzeichen von $(x - a)$ und $(x_0 - a)$). Für $\tau_2 \rightarrow 0$, also verschwindende Konzentration der frei beweglichen Ionen, gilt an $x = x_0$

$$\varphi \approx \varphi_0 + \begin{cases} (\tau_1 F / 2 \varepsilon)(x - x_0)^2 + \sim (x - x_0)^4 & \text{wenn } \tau_0 = 0, \\ \varphi_0'(x - x_0) + \sim (x - x_0)^3 & \text{wenn } \tau_1 = 0. \end{cases} \quad (3.24)$$

Wir haben bisher den Verlauf des Potentials zwischen der Phasengrenze a und x_0 dargestellt; die zweite Phasengrenze b kann an einer beliebigen Stelle zwischen a und x_0 oder, wenn x_0 endlich ist, auf der anderen Seite von x_0 liegen. Die folgenden Aussagen gelten im ersteren Fall nur für a , im letzteren Fall analog für a und b . Sämtliche Lösungen des Dgls. (2.16x) zeigen die gleiche Eigenschaft, daß der Einfluß der beweglichen Ionen auf das elektrische Potential sich auf eine kleine Umgebung der Phasengrenze a bzw. Phasengrenzen a und b beschränkt; wenn genügend bewegliche Ionen vorhanden sind, ist das Potential in $(a + 10^{-7} \tau_2^{-1/2}, b)$ bzw. $(a + 10^{-7} \tau_2^{-1/2}, b - 10^{-7} \tau_2^{-1/2})$ praktisch konstant und hat den Wert φ_0 ; die Feldstärke verschwindet folglich in diesem Gebiet. Der Grenzfall verschwindender Konzentration beweglicher Ionen,

$\tau_2 \rightarrow 0$, ist nur in Verbindung mit verschwindenden Festladungskonzentration, $\tau_1 \rightarrow 0$, realisierbar; aus Gl. (3.24) folgt in diesem Fall, daß das Potential in der Umgebung von x_0 eine lineare Funktion des Ortes, die Feldstärke also konstant ist, und nur an a bzw. a und b , wenn $a < x_0 < b$ ist, treten Abweichungen von der konstanten Feldstärke durch Ionenansammlungen auf.

4. Abweichungen vom idealen Verhalten

4.1. Die Debye-Hückel-Näherung für das chemische Potential

Aus der Debye-Hückel-Theorie erhält man für eine stark verdünnte Elektrolytlösung [6] [Kap. 8.4.]:

$$\begin{aligned} \mu_j &= \mu_j^*(\mathbf{r}, T) + RT \ln(n_j/d) - z_j^2 \lambda \kappa, \\ \lambda &= F^2 / 8 \pi \varepsilon N_A = 9 \cdot 10^{-7}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2}{\varepsilon RT} \sum z_j^2 n_j} = 7,4 \cdot 10^7 \sqrt{\sum z_j^2 n_j}.$$

Die Summe in Gl. (4.1) erstreckt sich auch über die Festionen.

Die Herleitung der Gl. (4.1) beruht auf der Voraussetzung, daß sich die Konzentrationen in einem Gebiet vom Durchmesser κ^{-1} um den jeweils betrachteten Ort nicht wesentlich ändern; diese Voraussetzung ist aufgrund der Berechnungen im vorigen Kapitel sicher nicht erfüllt. Deshalb kann Gl. (4.1) bestenfalls die Richtung aufzeigen, in welche die Abweichungen vom idealen Verhalten (der κ -Term) die Funktion $\varphi(x)$ verschieben.

4.2. Einfluß auf die Näherungslösungen

Das bisherige Vorgehen kann wie folgt zusammengefaßt werden:

1. man löse Gl. (2.7) nach $\sum z_j n_j$ auf:

$$\sum_1^J z_j n_j = h(\varphi - \varphi_0);$$

2. man integriere Gl. (2.16x):

$$\frac{1}{2}(\varphi')^2|_0^1 = -\varepsilon^{-1} F H|_0^1 - \varepsilon^{-1} F f \varphi|_0^1 \quad (4.2)$$

mit $\partial \varphi H = h$;

3. man löse Gl. (4.2) nach dx auf:

$$dx = d\varphi [-2 F \varepsilon^{-1} (H(\varphi - \varphi_0) - H(0)) - 2 F f \varepsilon^{-1} (\varphi - \varphi_0) + \varphi_0'^2]^{-1/2}; \quad (4.3)$$

4. man entwickle H an $(\varphi - \varphi_0) = 0$ bis zur zweiten Ordnung.

Verfolgt man die Schritte rückwärts, so bedeutet die Entwicklung von H bis zur zweiten Ordnung eine Entwicklung von h bis zur ersten Ordnung, also einen linearen Zusammenhang zwischen $\sum z_j n_j$ und $(\varphi - \varphi_0)$

$$\sum_1^J z_j n_j = -(\varphi - \varphi_0) l + L; \quad (4.4)$$

unmittelbar folgt

$$L = \sum z_j n_j^0. \quad (4.5)$$

Die Näherungslösung von Gl. (4.3) ist wieder durch die Gln. (3.23) gegeben; die Konstante τ_0 bleibt ungeändert, die neuen Konstanten $\hat{\tau}_1$ und $\hat{\tau}_2$

sind noch zu bestimmen. Durch Vergleich von Gl. (4.3) mit Gl. (3.18) erhält man unter Berücksichtigung der Gln. (4.4) und (4.5):

$$\hat{\tau}_1 = -(L + f) = \tau_1, \quad (4.6)$$

$$\hat{\tau}_2 = RTl/2F. \quad (4.7)$$

Den linearen Zusammenhang (4.4) erhält man gemäß der Gln. (2.1) und (4.1) durch Entwickeln von

$$\begin{aligned} RT \ln(n_j/n_j^0) - z_j^2 \lambda (\kappa - \kappa(0)) \\ = -z_j F(\varphi - \varphi_0) \end{aligned} \quad (4.8)$$

nach n_j an n_j^0 bis zur ersten Ordnung:

$$RT \left\{ \frac{n_j}{n_j^0} - 1 \right\} - \frac{z_j^2 \lambda F^2}{2 \varepsilon RT \kappa(0)} \sum z_i^2 (n_i - n_i^0) = -z_j F(\varphi - \varphi_0). \quad (4.9)$$

Unter Verwendung der im Anhang angegebenen Formel erhält man

$$\sum_1^J z_j n_j = -\frac{F}{RT} (\varphi - \varphi_0) \left\{ \sum_1^J z_j^2 n_j^0 + \frac{k \nu^2}{1 - k \xi} \right\} + L, \quad (4.10)$$

also

$$\begin{aligned} \hat{\tau}_2 &= \tau_2 + \frac{1}{2} \frac{k \nu^2}{1 - k \xi}, \\ k &= \frac{\lambda F^2}{2 \varepsilon (RT)^2 \kappa(0)} (\approx 10^{-2} (\frac{1}{2} \sum z_j^2 n_i^0)^{-1/2}), \\ \nu &= \sum_1^J z_j^3 n_j^0, \quad \xi = \sum_1^J z_j^4 n_j^0. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Für einen einwertigen Elektrolyten verschwindet der Korrekturterm in (4.11), im allgemeinen ist er im Gültigkeitsbereich von Gl. (4.1) für die in der Physiologie interessierenden Konzentrationsverhältnisse klein gegen τ_2 . Für das in der Neurophysiologie viel verwendete Meerwasser [7] [11-5] ist der Bereich der Brauchbarkeit des Korrekturterms in Gl. (4.1) bereits überschritten, man muß halbempirische Korrekturterme verwenden (z.B. [8] [Gl. III.104 u. Fig. III.3]), oder, was sich oft als besser erweist, auf einen Korrekturterm völlig verzichten. Für die im menschlichen Blut herrschenden Konzentrationsverhältnisse [7] ist der Korrekturterm kleiner als 10/100 von τ_2 . Damit bleibt die Feststellung, daß nur in einer Schicht der Dicke ($10^{-7} \tau_2^{-1/2}$) an der Phasengrenze die elektrische Feldstärke nicht konstant ist und, wenn τ_2 groß genug ist, nicht verschwindet, gültig. Um τ_2 zu bestimmen, genügt es, die Konzentrationsverhältnisse irgendwo außerhalb dieser Grenzschicht zu

messen. Wenn ($10^{-7} \tau_2^{-1/2}$) sehr viel kleiner als der Innenradius r_i des achsialsymmetrischen Modells ist, gelten die Aussagen auch für dieses. Für die biologisch relevanten Ionenkonzentrationen bedeutet dies $r_i \gg 4 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 4 \text{ nm}$, eine Bedingung, die für praktisch alle Zellen erfüllt ist.

Es ist nicht zu erwarten, daß eine sorgfältigere Behandlung der Abweichungen stark verdünnter Elektrolyte vom idealen Verhalten zu wesentlichen Abweichungen von diesen Ergebnissen führt.

5. Der Ruhezustand des Axons

Der zylindrische Fortsatz von Nervenzellen, das Axon, kann durch das achsialsymmetrische Modell beschrieben werden; die zylindrische Nervenmembran, deren Dicke sehr viel kleiner als ihr Radius ist, trennt die innere von der (im Modell) unendlich ausgedehnten äußeren Phase.

Nach Aono und Ohki [3] befinden sich auf den beiden Membranoberflächen Flächenladungen, die jeweils die Ladung der angrenzenden Volumenphase kompensieren, so daß das Membraninnere, das als lokal elektroneutral angenommen wird, feldfrei ist (Abbildung 4). In diesem Modell unterscheiden sich die Konzentrationen der Ionen an den Phasengrenzen wesentlich von den Konzentrationen in einiger Entfernung von der Phasengrenze, und zwar nach Gl. (2.13) um einen Faktor $\exp\{-\beta_j u_a\}$ bzw. $\exp\{-\beta_j u_i\}$; für $v = -70$ mV ist der erstere Faktor sicher größer als 50 für $z_j = 1$, kleiner als 0,02 für $z_j = -1$. Das System kann nicht vereinfacht als „Membrankondensator“ dargestellt werden, wie es im Rahmen der konventionellen Theorie üblich ist. Aono und Ohki haben obige Faktoren in ihrer Gl. (10) nicht beachtet, weshalb deren Vergleich zwischen ihrer Theorie und dem Experiment nicht mehr haltbar ist.

Nach der konventionellen Theorie spielen Oberflächenladungen keine Rolle. Es sollen der Einfachheit halber nur die drei einwertigen Ionenarten Cl^- , K^+ , Na^+ und z -fach geladene Festionen im Innern des Axons berücksichtigt werden; es soll ferner angenommen werden, daß die Lösungen ideal sind und die Festionen keinen Einfluß auf μ_j^* haben. Die Ionenkonzentrationen am Ort der Symmetrieachse seien durch den Index 0 gekennzeichnet; Cl^- und K^+ mögen sich im Gleichgewicht zwischen beiden Phasen befinden ($\varphi = \varphi_0 - \varphi_\infty$):

$$\begin{aligned} n_1^0 &= n_1^\infty e^{\beta\varphi} & \text{für } \text{Cl}^-, \\ n_2^0 &= n_2^\infty e^{-\beta\varphi} & \text{für } \text{K}^+. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Folglich ist

$$n_1^0 n_2^0 = n_1^\infty n_2^\infty \quad (5.2)$$

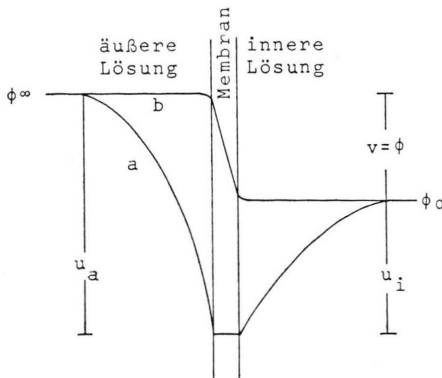


Abb. 4. Das Potentialprofil nach der Oberflächenladungstheorie (a) und nach der konventionellen Theorie (b) (nach Aono und Ohki [3], geändert).

und aus der Elektroneutralitätsbedingung ($\tau_1^\infty = 0$)

$$n_1^\infty = n_2^\infty + n_3^\infty \quad (5.3)$$

folgt

$$n_1^0 n_2^0 = (n_2^\infty + n_3^\infty) n_2^\infty. \quad (5.4)$$

Aus Symmetriegründen muß die Feldstärke und damit φ' auf der Symmetrieachse des Systems verschwinden; wie die Behandlung des eindimensionalen Modells zeigte, kann man hierfür als Näherung Elektroneutralität am Ort der Symmetrieachse annehmen:

$$n_1^0 = n_2^0 + n_3^0 + f; \quad (5.5)$$

damit folgt mit (5.1 b) aus (5.4)

$$\begin{aligned} 2n_2^\infty \operatorname{sh} \beta \varphi &= n_3^\infty (1 - e^{\beta\varphi}) + \Delta n, \\ \Delta n &= n_3^0 - n_3^\infty + f. \end{aligned} \quad (5.6)$$

Eine graphische Darstellung der beiden Funktionen in Gl. (5.6) zeigt die eindeutige Auflösbarkeit der Gleichung nach φ bei gegebenem Δn , und aus $\Delta n = 0$ folgt $\varphi = 0$. Folglich ist Δn die Ursache des „Membranpotentials“ (genauer der Potentialdifferenz) $\varphi = \varphi_0 - \varphi_\infty$.

Die Potentialänderung $\delta\varphi$ bei einer kleinen Änderung von n_2^∞ um δn_2^∞ ergibt aus Gl. (5.6)

$$\begin{aligned} 2\delta n_2^\infty \operatorname{sh} \beta \varphi + 2n_2^\infty \beta \delta \varphi \operatorname{ch} \beta \varphi \\ = -n_3^\infty \beta \delta \varphi e^{\beta\varphi}, \end{aligned} \quad (5.7)$$

also

$$\begin{aligned} -\beta \delta \varphi &= \delta n_2^\infty (1 - e^{-2\beta\varphi}) \\ &\cdot (n_3^\infty + n_2^\infty (1 + e^{-2\beta\varphi}))^{-1}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

und für die Änderung von n_2^0 folgt aus Gl. (5.1):

$$\delta n_2^0 = e^{-\beta\varphi} (\delta n_2^\infty - n_2^\infty \beta \delta \varphi) \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} &= \delta n_2^\infty e^{-\beta\varphi} \frac{n_3^\infty + 2n_2^\infty}{n_3^\infty + n_2^\infty + n_2^\infty \exp(-2\beta\varphi)} \\ &= \delta n_2^\infty e^{\beta\varphi} \frac{n_3^\infty + 2n_2^\infty}{\exp(2\beta\varphi)(n_3^\infty + n_2^\infty) + n_2^\infty} \\ &\begin{cases} < \delta n_2^\infty e^{-\beta\varphi} \left(1 + \frac{n_2^\infty}{n_2^\infty + n_3^\infty}\right) & \text{wenn } \varphi > 0, \\ = \delta n_2^\infty & \text{wenn } \varphi = 0, \\ < \delta n_2^\infty e^{\beta\varphi} \left(2 + \frac{n_3^\infty}{n_2^\infty}\right) & \text{wenn } \varphi < 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Es ist physikalisch sinnlos, aus der Gl. (5.1 b) herauslesen zu wollen, daß das Konzentrationsverhältnis der K^+ -Ionen die Ursache des Membranpotentials ist und es sich deshalb um ein „Kalium-

Potential“ handelt. Wie zu erwarten, beginnt auch ein Spike (d.h. Nervensignal) mit einem Na-Ionenstrom.

Weil die Dielektrizitätskonstante der Membran ungefähr gleich einem sechzehntel der von Wasser ist, fällt fast das ganze Membranpotential an der Membran ab (vgl. Abbildung 4). Deshalb sind die durchgeführten Näherungen für die konkreten Rechnungen in Abschn. 3.4 sicher gut.

In einer genauen Analyse der Verhältnisse an Axonmembranen ist nicht nur zu berücksichtigen, daß sich die K-Ionen nicht exakt im Gleichgewicht, sondern in einem stationären Zustand zwischen Pumpwirkung der Na-K-Pumpe und Leckstrom befinden, sondern auch, daß die Membran nicht homogen sein kann; denn Ionen können nur dann

mit nichtverschwindender Wahrscheinlichkeit durch die Membran hindurchtreten, wenn sie entweder vor dem Hindurchtreten elektrisch neutralisiert werden, die „Carrier“ also negativ geladen sind, oder aber die Dielektrizitätskonstante der Membran am Ort und zur Zeit des Durchtritts ungefähr gleich der des Wassers ist.

Anhang

Sei

$$\sum_l \{\delta_{jl} - k_j z_l\} y_l = -r_j, \quad (1)$$

so ist, wie man leicht nachrechnet

$$y_l = - \sum_m (\delta_{lm} + k_l z_m (1 - \sum_n k_n z_n)^{-1}) r_m. \quad (2)$$

- [1] J. Schröter, Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. **76**, 1198 (1972).
- [2] H.-P. Stormberg, Z. Naturforsch. **31a**, 1298 (1976).
- [3] O. Aono u. S. Ohki, J. Theor. Biol. **37**, 273 (1972).
- [4] V. Freise, Chemische Thermodynamik. Bibliographisches Institut, Mannheim 1969.
- [5] W. Gröbner u. N. Hofreiter, Integraltafel (Unbestimmte Integrale), Springer-Verlag, Wien 1957.
- [6] H. Falkenhagen, Theorie der Elektrolyte, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1971.
- [7] W. D. Keidel (ed.), Kurzgefaßtes Lehrbuch der Physiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- [8] P. M. V. Résibois, Electrolyte Theory, Harper & Row, London 1968.