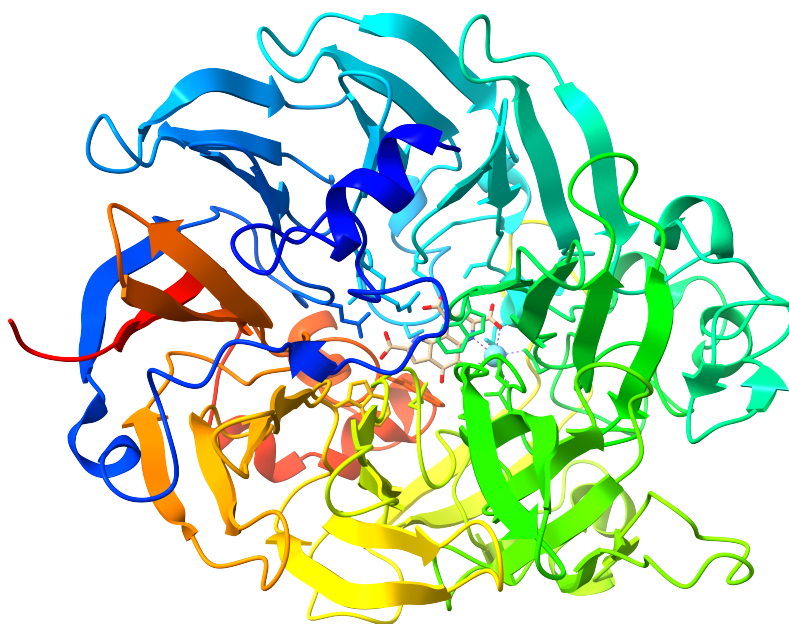


Studijní text k biochemickým úlohám 63. ročníku  
Chemické olympiády (kategorie AE)

## Základy elektrochemie pohledem biochemika



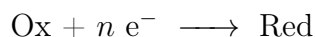
Tomáš Ovad, Matúš Friček  
2026

# 1 Redoxní reakce v biochemii

Reakce spojené s přenosem elektronu mají v biochemii zásadní význam: jsou základem buňčného dýchání, fotosyntézy nebo např. imunitní odpovědi. V letošním ročníku se zaměříme na redoxní reakce spojené s proteiny a jejich kofaktory. Na různé biochemické procesy se podíváme jako na systémy elektrochemických článků, které můžeme popsat pomocí Nernstovy rovnice. Cílem tohoto textu je shrnout potřebný fyzikálně-chemický základ a vysvětlit určitá specifika výpočtů v kontextu biochemických reakcí. Vše potřebné pro zvládnutí této části úloh letošního ročníku je popsáno v hlavním textu, který je doplněn příklady k procvičení (modré rámečky) a vysvětlením dalších souvislostí pro zájemce (zelené rámečky).

## 2 Popis redoxních reakcí: redukční potenciál

Nejprve se podíváme na jednoduchou přeměnu oxidované formy jedné látky (Ox) na její redukovanou formu (Red), které se účastní  $n$  elektronů:



Směr, kterým reakce bude samovolně probíhat, můžeme určit pomocí tzv. **redukčního potenciálu**. Tato veličina (obvykle označovaná  $E$ ) má rozměr elektrického napětí, tj. její základní jednotkou je 1 volt. Její hodnota závisí na aktuálním poměru koncentrací oxidované a redukované formy (označíme je hranatými závorkami,  $[\text{Ox}]$ ,  $[\text{Red}]$ ).<sup>1</sup> Vztah mezi tímto poměrem a hodnotou  $E$  popisuje **Nernstova rovnice**:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \quad (1)$$

kde  $n$  je počet přenesených elektronů,  $R$  univerzální plynová konstanta,  $T$  termodynamická teplota, při níž reakce probíhá, a  $F$  Faradayova konstanta. Veličina  $E^\ominus$  se nazývá **standardní redukční potenciál** daného redoxního páru a její význam odhalíme následující úvahou. Ve stavu termodynamické rovnováhy nabývá redukční potenciál nulové hodnoty ( $E = 0$ ) a koncentrace obou forem nabývají rovnovážných hodnot ( $[\text{Ox}]_{\text{eq}}$ ,  $[\text{Red}]_{\text{eq}}$ ). Z rovnice (1) tak získáme vztah

$$0 = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]_{\text{eq}}}{[\text{Ox}]_{\text{eq}}}$$

neboli

$$E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]_{\text{eq}}}{[\text{Ox}]_{\text{eq}}} \quad (2)$$

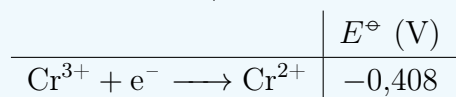
Tedy zatímco  $E$  je dáno aktuálním poměrem koncentrací obou forem (tj. i mimo rovnováhu),  $E^\ominus$  určuje, jakou hodnotu bude tento poměr mít, když reakce dospěje do rovnováhy. Vysoká hodnota  $E^\ominus$  znamená, že rovnováha daného redoxního páru je posunuta k redukované formě: oxidovaná forma je tedy *silným oxidačním činidlem*. Naopak nízká hodnota  $E^\ominus$  znamená, že v rovnováze převažuje oxidovaná forma – redukovaná forma je tedy *silným redukčním činidlem*.

---

<sup>1</sup>Správně bychom měli definovat např.  $[\text{Red}]$  jako bezrozměrnou veličinu vztahem  $[\text{Red}] = c_{\text{Red}}/c_0$ , kde  $c_0$  je jednotková koncentrace.

### Příklad č. 1

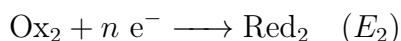
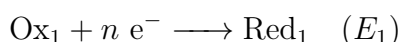
Standardní redukční potenciál páru  $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}$  má při teplotě 25 °C hodnotu:



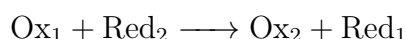
Vypočítejte hodnotu poměru  $[\text{Cr}^{2+}]/[\text{Cr}^{3+}]$  i) v rovnovážném stavu, ii) v systému, ve kterém je udržován redukční potenciál  $E = -0,5$  V.

[i)  $1,27 \cdot 10^{-7}$ , ii) 35,9]

Nyní se budeme zabývat případem, kdy dochází k přenosu  $n$  elektronů mezi oxidovanou a redukovanou formou jedné látky ( $\text{Ox}_1|\text{Red}_1$ ) a druhé látky ( $\text{Ox}_2|\text{Red}_2$ ). Jednotlivé poloreakce (zapsané ve směru redukce) popíšeme pomocí redukčních potenciálů  $E_1, E_2$ :



Celkovou reakci můžeme zapsat ve tvaru:



Pro výsledný redukční potenciál systému tvořeného oběma páry pak platí (v obecném stavu, tj. i mimo rovnováhu):

$$E_1 - E_2 = E_1^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} - E_2^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} = (E_1^\ominus - E_2^\ominus) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$$

V rovnovážném stavu bude mít tento rozdíl nulovou hodnotu ( $E_1 = E_2$ ), a proto:

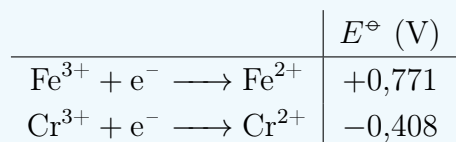
$$E_1^\ominus - E_2^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1]_{\text{eq}}[\text{Ox}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Ox}_1]_{\text{eq}}[\text{Red}_2]_{\text{eq}}}$$

Rozdíl standardních redukčních potenciálů ( $E_1^\ominus - E_2^\ominus$ ) je tedy spojen s rovnovážnou konstantou reakce:

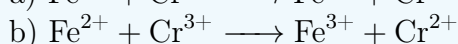
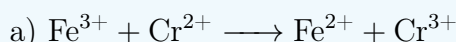
$$\boxed{E_1^\ominus - E_2^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K} \quad (3)$$

### Příklad č. 2

Standardní redukční potenciály párů  $\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}$  mají při teplotě 25 °C následující hodnoty:



Určete, která z následujících reakcí bude mít rovnováhu posunutou směrem k produktům a určete její rovnovážnou konstantu při 25 °C:



[reakce a),  $8,52 \cdot 10^{19}$ ]

### Vždyť $E$ je to samé jako $\Delta G$ !

Je to tak: redukční potenciál je vlastně jen reakční Gibbsova energie vyjádřená v jednotkách elektrického napětí. Nernstovu rovnici v elektrochemii obvykle odvozujeme tak, že vyjdeme ze vztahu<sup>a</sup>

$$\Delta G = -nFE \quad (4)$$

Reakční Gibbsovu energii pro reakci



bychom zapsali jako

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$$

kde  $\Delta G^\ominus$  je standardní reakční Gibbsova energie. Spojením s rovnicí (4) nyní získáme

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\underbrace{\frac{\Delta G^\ominus}{nF}}_{E^\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]} = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Red}_2]}$$

O samovolném směru reakcí tedy můžeme uvažovat jak pomocí  $E$ , tak pomocí  $\Delta G$ : reakce bude při daném složení reakční směsi probíhat směrem k produktům, pokud je hodnota  $\Delta G < 0$ , tedy pokud  $E > 0$  (a naopak). Zároveň jsme přirozeně zavedli standardní redukční potenciál ( $E^\ominus$ ), který vlastně není nic jiného než rovnovážná konstanta vyjádřená v jednotkách napětí:

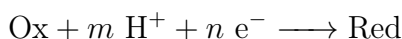
$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus = -RT \ln K \implies E^\ominus = \frac{RT}{nF} \ln K$$

<sup>a</sup>Čtenáře může právem znepokojovat přítomnost symbolu  $\Delta$  pouze na levé straně rovnice. Důsledněji bychom měli používat symbol  $\Delta E$ , protože hodnotu  $E$  vztahujeme k potenciálu referenčního systému: tuto hodnotu nicméně můžeme prohlásit za nulovou ( $\Delta E = E - E_{\text{ref}} = E - 0 = E$ ).

## 3 Nernstova rovnice v biochemii

Standardní redukční potenciály v elektrochemii obvykle vztahujeme k tzv. **termodynamickému standardnímu stavu**, v němž jsou koncentrace všech částic rovny 1 mol dm<sup>-3</sup>. To je pro biochemické reakce poněkud problematický předpoklad: v případě iontů H<sup>+</sup> by byl referenčním stavem roztok o nulovém pH, který není s děním v živém organismu příliš slučitelný. Pro reakce, kterých se účastní ionty H<sup>+</sup>, proto bývají v biochemických tabulkách uváděny standardní redukční potenciály vztažené k tzv. **biologickému standardnímu stavu**, kdy je referenčním stavem roztok o pH = 7.

Abychom tyto hodnoty rozlišili, budeme v tomto textu (i letošních úlohách) značit pomocí  $E^\ominus$  standardní redukční potenciál vztažený k termodynamickému standardnímu stavu a pomocí  $E^{\ominus'}$  potenciál vztažený k biologickému standardnímu stavu. Obě hodnoty mezi sebou můžeme snadno přepočítat. Začneme opět s obecnou poloreakcí, které se účastní  $m$  iontů H<sup>+</sup> a  $n$  elektronů:



Vztah mezi termodynamickým ( $E^\ominus$ ) a biologickým ( $E^{\ominus'}$ ) standardním redukčním potenciálem je:

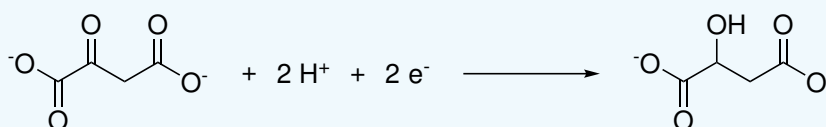
$$E^{\ominus'} = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^m \quad (5)$$

přičemž  $[H^+]$  je koncentrace iontů  $H^+$ , při které definujeme biologický standardní stav (tedy obvykle  $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ). Nernstovu rovnici pro naši poloreakci pak zapíšeme ve tvaru:

$$E = E^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

### Příklad č. 3

Redukci oxalacetátu na malát můžeme popsat rovnicí:

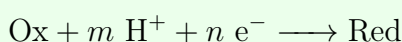


V biochemické literatuře pro tento pár najdeme hodnotu standardního redukčního potenciálu  $E^{\ominus'} = 166 \text{ mV}$ , vztaženou k biologickému standardnímu stavu  $\text{pH} = 7$  (při teplotě  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Přepočítejte tuto hodnotu na termodynamický standardní stav ( $E^\ominus$ ) a vypočítejte rovnovážný poměr koncentrací [malát]/[oxalacetát].

$$[580 \text{ mV}, 4,1 \cdot 10^5]$$

### Proč zrovna takto?

Redukční potenciál reakce



bychom vzhledem k termodynamickému standardnímu stavu ( $E^\ominus$ ) zapsali vztahem

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}$$

Biologický standardní stav nyní zavedeme tím, že část argumentu obsahující koncentraci iontů  $[H^+]$  zahrneme do nové hodnoty  $E^{\ominus'}$ , kterou budeme považovat za standardní redukční potenciál při dané hodnotě  $\text{pH}$ :

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m} = E^\ominus + \underbrace{\frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^m}_{E^{\ominus'}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} = E^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Zajímá-li nás směr reakce nebo výpočet rovnovážného složení, musíme samozřejmě získat stejné výsledky, ať už počítáme s  $E^\ominus$  nebo  $E^{\ominus'}$ . Je třeba dbát pouze na to, že v druhém případě už v argumentu logaritmu nevystupuje koncentrace  $[H^+]$ .<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Při zběžném pohledu může náš postup působit poněkud nečestně, poněvadž se tváříme, že koncentraci  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  nahrazujeme  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Symbol v hranatých závorkách by totiž správně neměl označovat přímo koncentraci, ale aktivitu vzhledem ke zvolenému standardnímu stavu. Pokud použijeme pro ion  $H^+$  standardní stav vztažený ke koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  (tj. jako pro všechny ionty), pak aktivita číselně koncentraci odpovídá (předpokládáme-li pro jednoduchost jednotkový aktivitní koeficient). Pokud však zavedeme standardní stav koncentrací  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , pak bude aktivita jednotková právě pro roztok iontu o koncentraci  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ .