

Elektrokemisk potential, membranpotential og

Donnanligevægt

Elektrokemisk potential: $\tilde{\mu}$

Når en elektrisk ladning, q , transporteres i et ydre elektrisk felt fra potentialet ϕ_1 til ϕ_2 , er det tilhørende elektrisk arbejde, w_{el} :

$$w_{\text{el}} = q(\phi_2 - \phi_1) \quad (1)$$

Hvis denne transport består af en transport af n mol ioner med ladningstallet z (og dermed den elektriske ladning $q=nzF$) fra sted 1 til sted 2 er w_{add} summen af et kemisk og elektrisk arbejde:

$$w_{\text{add}} = w_{\text{kem}} + w_{\text{el}} = n(\mu_2 - \mu_1) + nzF(\phi_2 - \phi_1) \quad (2)$$

Bemærk at z her (i modsætning til Nernst-ligningen) kan være både positiv og negativ.

Definerer vi det kombinerede *elektrokemiske potential* , $\tilde{\mu}$ ved

$$\tilde{\mu} \equiv \mu + zF\phi \quad (3)$$

kan nyttearbejdet ved en *reversibel* transport af de n mol ioner udtrykkes ved (PC8 3.37)

$$\Delta G = w_{\text{add,max}} = n(\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1) = n\Delta\tilde{\mu} \quad (4)$$

Ved ligevægt med hensyn til denne transport er ændringen i systemets Gibbs-energi, ΔG lig nul, dvs. $\Delta\tilde{\mu}=0$ eller

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 \quad (5)$$

Membranpotential:

Når to elektrolytopløsninger med forskellig sammensætning adskilles af en membran, der har forskellig permeabilitet for de forskellige ioner i elektrolytopløsningen, vil der i almindelighed være en potentialdforskel mellem de to opløsninger. Hvis membranen er impermeabel for en eller flere, men dog ikke for alle de forekommende ioner, kan der indstille sig en ligevægt, hvor der findes et veldefineret ligevægt-*membranpotential*. Som et vigtigt eksempel kan nævnes membranpotentialer i biologiske cellers membraner.

Vi betragter to opløsninger med de molale koncentrationer b_1 og b_2 og aktiviteter a_1 og a_2 af komponent nr j bestående af en ion M_j^{z+} , med ladningstallet z , adskilt af en membran, *der kun er permeabel for ionen M_j^{z+}* . Det kemiske potential, μ for ionen i f. eks. opløsning nr. 1 er (PC8 5.53)

$$\mu_j = \mu_j^\ominus + RT \ln a_1 = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_1 b_1}{b^\ominus} \quad (6)$$

hvor aktiviteten, a_1 , i elektrolytopløsningen er udtrykt ved aktivitetskoefficienten γ og den molale koncentration (PC8 5.54). Ligevægt med hensyn til transport af ionen M_j^{z+}

fra opløsning nr. 1 til opløsning nr. 2 kan udtrykkes ved hjælp af (3), (5) og (6) som:

$$\mu_j^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_1 b_1}{b^\ominus} + zF\phi_1 = \mu_j^\ominus + RT \ln \frac{\gamma_2 b_2}{b^\ominus} + zF\phi_2 \quad (7)$$

Membranpotentialet, $\Delta\phi \equiv \phi_2 - \phi_1$ kan nu findes ud fra (7):

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{\gamma_2 b_2}{\gamma_1 b_1} \quad (8)$$

For fortyndede elektrolytopløsninger kan man anvende Debye-Hückel's udtryk for aktivitets-

koefficienten, γ .

Der er ofte en elektrisk spændingsforskel på 50-100 mV mellem de to sider af membranvæggen i en biologisk celle, idet indervæsken typisk er negativ i forhold til ydervæsken.

Væggene er permeable for visse ioner (f. eks. K^+) og næsten impermeable for andre (f. eks. Na^+ og visse immobile negative polyelektrolytioner). Kendes potentialforskellen mellem den indre og den ydre væske, $\Delta\phi = \phi_i - \phi_y$, kan forholdet mellem aktiviteterne i indervæsken og ydervæsken af en *permeerende* ion beregnes ved (8), når der er indtrådt *ligevægt* med hensyn til transport af denne ion.

Eksempel 1: Over en kaliumpermeabel membran har man målt membranpotentialet $\phi_i - \phi_y = -90$ mV. Hvis der er ligevægt med hensyn til passage af K^+ gennem membranen, kan man beregne aktivitetsforholdet mellem *i* og *y* ved hjælp af (8). For $T=37^\circ C$ og for aktivitetskoefficienter $\gamma = 1$ får man:

$$\ln \frac{b_i(K^+)}{b_y(K^+)} = zF(\phi_y - \phi_i)/RT = 3,367 \quad (9)$$

hvilket betyder at der ved ligevægt med hensyn til K^+ er ca

$$\frac{b_i(K^+)}{b_y(K^+)} = e^{3,367} \approx 30 \quad (10)$$

tredive gange så høj en koncentration af K^+ inde i cellen som uden for cellen. For en monovalent permeerende anion som f. eks. chloridionen, Cl^- gælder det modsatte, her er koncentrationen uden for cellen ca tredive gange så høj som inde i cellen.

Donnan-ligevægt

Både i naturen og i laboratoriet er ligevægte ved membraner, der kun tillader små, men ikke store molekyler eller ioner at passere, af stor betydning.

Vi betragter en opløsning af ikke-permeerende molekyler på den ene side og rent solvent eller en opløsning af udelukkende permeerende komponenter på den anden side. Begge opløsninger er ved den samme temperatur og så kan der, som vi så i afsnit PC8: 5.5e om *osmotisk tryk*, kun være ligevægt med hensyn til transport af solvent og eventuelle permeerende solutter, når der er en bestemt trykforskel, det osmotiske tryk, Π , mellem de to opløsninger. Når makromolekylet er ladet betegnes trykket: det *kolloidosmotiske tryk* og det giver ikke alene anledning til et overtryk, men også til en potentialforskel mellem de to opløsninger. I det foregående afsnit så vi nemlig, at hvis der på de to sider af en membran, der har forskellig permeabilitet for de forskellige ioner, er en forskel i ionkoncentrationen, så vil der kun være ligevægt ved en bestemt elektrisk potential forskel, *membranpotentialet*, ϕ .

Ved *donnan-ligevægt* kombineres disse to effekter, idet man ved en donnan-ligevægt forstår en transportligevægt over en membran, hvor der på den ene side er en opløsning,

der blandt andet indeholder makroioner, som ikke kan gå gennem membranen, og på den anden side er en opløsning uden sådanne makroioner (eller eventuelt en opløsning med en anden koncentration af makroioner). Donnan-ligevægten er en partiel ligevægt i analogi med osmotisk ligevægt. Ved ligevægten er der både en trykforskel, idet trykket er højest på makromolekylernes side, og en elektrisk potentialforskel (donnan-potentialet), idet fortegnet på makromolekylernes side er det samme som fortegnet for disses ladninger. Dette er helt i analogi med membranpotentialet, hvor fortegnet også er den samme som fortegnet på ladningerne af den ikke-permeerende ion, (evt., hvor den findes i den højeste koncentration).

Makroionernes *molære* koncentration betegnes c , og vi antager at de findes i opløsning 2. I begge opløsninger 1 og 2 findes desuden permeerende monovalente kat- og anioner i koncentrationerne henholdsvis c_1^+, c_1^- og c_2^+, c_2^- . De to førstnævnte, $c_1^+ = c_1^-$, er lige store på grund af elektroneutralitet i opløsningerne. (Derimod er $c_2^+ \neq c_2^-$ i opløsning 2. Der gælder der at $c_2^+ + zc = c_2^-$). Vi betegner den fælles værdi af koncentrationerne i opløsning 1: $c_1 (= c_1^+ = c_1^-)$.

Selve udledningen af formelen for det kolloidosmotiske tryk (11) og donnanpotentialet er udledt i det efterfølgende *Appendix*. Som vist i *Appendix* bliver det kolloidosmotiske tryk Π afhængigt ikke blot af c , men også af c_1 , og kan ved små værdier af størrelsen $|z| c/2c_1 \ll 1$ udtrykkes ved

$$\Pi = RTc\left[1 + \frac{z^2c}{4c_1}\right] \quad (11)$$

og donnanpotentialet kan tilsvarende udtrykkes ved

$$\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 = \frac{RTzc}{2Fc_1} \quad (12)$$

Bemærk at fortegnet af donnanpotentialet (og af membranpotentialet) er bestemt af *summen z af ladninger af de ioner der ikke permeerer*. For $z=0$ findes $\Delta\phi = 0$ og $\Pi = RTc$, som tidligere udledt for uladede molekyler (PC8: 5.40)

Eksempel 2: En opløsning af et protein med molvægt 10^5 g/mol og massekoncentration 10 g/l og en pH-værdi, ved hvilken $z = 10$, er i donnanligevægt med en saltopløsning med $c_1 = 0.01\text{M}$ ved 25°C . De to koncentrationer omregnes først til mol/m^3 :

$c = 10/10^5 \text{ mol/l} = 0.1 \text{ mol/m}^3$ og $c_1 = 10 \text{ mol/m}^3$. Det kolloidosmotiske tryk er

$$\Pi = RTc\left[1 + \frac{z^2c}{4c_1}\right] = 8.31 \times 298 \times 0.1\left(1 + \frac{100 \times 0.1}{4 \times 10}\right) = 309\text{Pa} \quad (13)$$

og donnanpotentialet er

$$\Delta\phi = \frac{RTzc}{2Fc_1} = \frac{8.31 \times 298 \times 10 \times 0.1}{2 \times 96486 \times 10} = 1.28\text{mV} \quad (14)$$

Opgave 1: En muskelcelle (i) og den omgivende væske (y) indeholder ioner i de anførte koncentrationer:

ion	c_i/M	c_y/M
Na^+	0.012	0.145
K^+	0.155	0.0049

Cl^-	0.0038	0.120
HCO_3^-	0.008	0.027

Potentialforskellen $\phi_i - \phi_y$ målt til -90 mV ved 30 °C.

a) For hvilke af ionerne er der ligevægt med hensyn til transport gennem cellevæggen?

(Alle aktivitetskoefficienter sættes til 1.00).

b) Hvor stor er ΔG for transport af et nanomol Na^+ fra (i) til (y).

c) Samme spørgsmål vedrørende 1 nmol K^+ .

d) Man kan måle, at der per sekund transporteres 2.4 nmol Na^+ ud gennem muskelmembranerne i 1 g muskel i hvile. Ud fra oxygenforbruget kan man beregne, at der samtidigt sker et stofskifte i cellen svarende til et maksimalt udført nyttearbejde på $-w_{\text{add,max}} = 170 \mu\text{J}$ per sekund. Hvis dette stofskifte alene tjener til at ”pumpe” natriumioner ud af cellen,- hvad er da nyttevirkningen af denne såkaldte ”natriumpumpe”?

Opgave 2: En anionpermeabel membran adskiller to vandige calciumchlorid opløsninger, med koncentrationerne henholdsvis: 0.100 og 0.001000 M, og temperaturen på 25 °C.

a) Find membranpotentialet $\Delta\phi$, idet aktivitetskoefficienterne sættes lig 1.00 og man antager, at membranen er helt impermeabel for kationen.

b) Samme opgave, idet membranen erstattes af en ideelt kationpermeabel membran.

Opgave 3: Der foreligger en forholdsvis fortyndet opløsning af en binær elektrolyt (dvs. en elektrolyt af kun to ionarter) og en membran, som enten er anionpermeabel eller kationpermeabel. En del af elektrolytopløsningen fortyndes til det dobbelte rumfang, og man måler ved 25 °C spændingsforskellen mellem den oprindelige og den fortyndede opløsning, når de er i kontakt gennem membranen. Det viser sig, at potentialforskellen er 10 ± 1 mV med den tynde opløsning positiv. Hvad kan man slutte heraf?

Appendix: Udledning af formel (11) og (12)

Som ovenfor nævnt er $c_1^+ = c_1^- \equiv c_1$, hvilket er en konsekvens af elektroneutralitetsprincippet for opløsning 1. Anvendes dette princip også på opløsning 2, fås:

$$c_2^+ + zc = c_2^- \quad (15)$$

der gælder for såvel $z > 0$ som $z < 0$

De to opløsningers osmotiske tryk kan udledes ved de nævnte koncentrationer ved hjælp af ligning PC8 5.40:

$$\Pi = cRT \quad (16)$$

hvor c er den molære koncentration af den ikke-permeerende solut. Ved at gennemgå udledningen af denne formel kan man se at det osmotiske tryk skyldes en *samlet koncentrationsforskel* mellem alle opløsningens soluter på hver side af membranen, dvs formlen skulle snarere skrives som:

$$\Pi \equiv \Pi_2 - \Pi_1 = \left[\sum_j c_2(j) - \sum_j c_1(j) \right] RT \quad (17)$$

Ved at benytte dette udtryk kan vi nu umiddelbart opskrive formlen for det kolloidosmotiske tryk:

$$\Pi = \Pi_2 - \Pi_1 = (c_2^+ + c_2^- + c - 2c_1)RT \quad (18)$$

De tre af koncentrationerne, c_2^+ , c_2^- og c_1 , der indgår i denne ligning er imidlertid "forbunde" idet der er elektrokemisk ligevægt med hensyn til de permeerende ioner:

Båndet- eller sammenhængen mellem c_2^+ , c_2^- og c_1 kan findes ud fra ligningen (5) for elektrokemisk ligevægt:

$$\tilde{\mu}_1^+ = \tilde{\mu}_2^+ \quad (19)$$

$$\tilde{\mu}_1^- = \tilde{\mu}_2^- \quad (20)$$

eller ved anvendelse af (3):

$$\tilde{\mu}_2^+ - \tilde{\mu}_1^+ = \mu_2^+ - \mu_1^+ + F(\phi_2 - \phi_1) = 0 \quad (21)$$

$$\tilde{\mu}_2^- - \tilde{\mu}_1^- = \mu_2^- - \mu_1^- - F(\phi_2 - \phi_1) = 0 \quad (22)$$

Ved addition af de to ligninger (21) og (22) forsvinder de to led med potentialforskellen, $\phi_2 - \phi_1$, og man får:

$$\mu_2^+ - \mu_1^+ + \mu_2^- - \mu_1^- = 0 \quad (23)$$

eller ved at anvende (6):

$$RT \ln \frac{a_2^+ a_2^-}{a_1^+ a_1^-} = 0 \quad (24)$$

Det betyder at sammenhængen mellem de fire aktiviteter kan skrives som

$$\frac{a_2^+ a_2^-}{a_1^+ a_1^-} = 1 \quad (25)$$

Ser man bort fra aktivitetskoefficienternes afvigelse fra 1 tilnærmer man den molale koncentration med den molære koncentration er båndet mellem de tre koncentrationer:

$$c_2^+ c_2^- = c_1^2 \quad (26)$$

c_2^- i (15) kan elimineres ved at benytte (26) og man få en andengradsligning i c_2^+ :

$$c_2^{+2} + z c c_2^+ - c_1^2 = 0 \quad (27)$$

med løsningen

$$c_2^+ = -\frac{zc}{2} + \sqrt{c_1^2 + \frac{z^2 c^2}{4}} = -\frac{zc}{2} + c_1 \sqrt{1 + \left(\frac{zc}{2c_1}\right)^2} \quad (28)$$

Når $|z| c / 2c_1 \ll 1$ kan man omskrive kvadratroden i formel (28) ved at benytte rækkeudviklingen af en kvadratrod og kun medtage første led:

$$\sqrt{1+x} \approx 1 + \frac{x}{2} \quad (29)$$

Benyttes denne tilnærmelse får man

$$c_2^+ \approx -\frac{zc}{2} + c_1 + \frac{z^2 c^2}{8c_1} \quad (30)$$

og c_2^- kan, ved at indsætte (30) i (15), skrives som:

$$c_2^- = c_2^+ + zc \approx \frac{zc}{2} + c_1 + \frac{z^2 c^2}{8c_1} \quad (31)$$

Ved at indsætte disse to udtryk i formel (18) for det kolloidosmotiske tryk får man (11):

$$\Pi = RTc \left[1 + \frac{z^2 c}{4c_1} \right] \quad (32)$$

Donnanpotentiallet kan nu findes ved at benytte (8) for f. eks. den permeerende kation:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2^+}{c_1^+} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_2^+}{c_1} \quad (33)$$

og indsættes (30) i (33) får man:

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln\left(-\frac{zc}{2c_1} + 1 + \frac{(zc)^2}{8c_1^2}\right) \quad (34)$$

Det sidste led i (34) er meget mindre end de to andre led (da $c \ll c_1$) og vi kan derfor tilnærme donnanpotentialet til

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln\left(1 - \frac{zc}{2c_1}\right) \quad (35)$$

Formlen (12) fremkommer ved en yderligere tilnærmelse, hvor man benytter rækkeudviklingen af logaritmefunktionen:

$$\ln(1+x) \approx x \quad (36)$$

for $|x| \ll 1$.

For $|z|c/2c_1 \ll 1$ får man formel (12) for donnanpotentialet.

$$\Delta\phi \approx \frac{RTzc}{2Fc_1} \quad (37)$$