Elektrokemisk potential

Vi har generelt $(-W_{add})_{max} = -\Delta G$

For transport af en species fra molalitet b_1 til b_2 (f. ex fra det indre til det ydre af en biologisk celle) har vi derfor (med $-w' \equiv (-W_{add})_{max}$)

$$W_c' = RT \ln \frac{b_2 \gamma_2}{b_1 \gamma_1}$$
$$= (\mu_0 + RT \ln b_2\gamma_2) - (\mu_0 + RT \ln b_1\gamma_1)$$
$$= \mu_2 - \mu_1$$

(for transport af 1 mol, når b_1 og b_2 er holdt konstante).

Transporteres speciell en ion, f. ex K^+, og er der en elektrisk potentialforskel $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ tilstede, får vi

$$w' = n(\mu_2 - \mu_1) + nzF(\phi_2 - \phi_1)$$

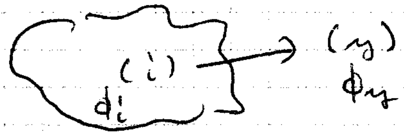
der kan skrives

$$w' = n(\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1)$$

(for n mol), hvor $\tilde{\mu} = \mu + zF\phi$ er det såkaldte elektrokemiske potential.

Eks: En biologisk celle har koncentrationerne 5 mmol/kg indeni cellen, 130 mmol/kg udenfor for ionen Cl^-. Tillige er $\Delta\phi = \phi_{ydre} - \phi_i = 80\,mV$

For transport af 1 mol Cl^- fra (i) til (y)



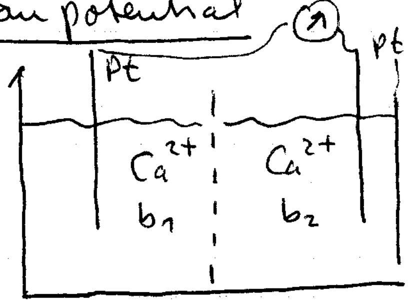
har vi

$$w' = RT \ln \frac{b_y}{b_i} + zF(\phi_y - \phi_i)$$
$$= 8{,}315 \cdot 310 \cdot \ln \frac{130}{5} + (-1)\,96500 \cdot 80 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{J}$$

For det reversible arbejde, hvis aktivitetskoefficienterne $\gamma_y \approx \gamma_i$.

Bemærk at z her skal regnes med fortegn, i modsætning til antallet (> 0) af elektroner i Nernstligningen.

Membranpotential



$$E = E_2 - E_1 + \Delta\phi = \Delta\phi$$

Man kan fremstille membraner, der selektivt tillader passage af f. eks. Ca^{2+}-ioner. Hvis $b_1 > b_2$, vil Ca^{2+} derfor passere mod højre i den elektrokemiske celle ovenfor. Herved opstår en ubalance mellem positive og negative ioner (der ikke kan passere) og kammer (2) oplades positivt. Dette modvirker imidlertid Ca^{2+} transporten, og ved ligevægt indtræder et membranpotential $\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1$ som vi kan beregne af

$$0 = w' = RT \ln \frac{b_2\gamma_2}{b_1\gamma_1} + zF(\phi_2 - \phi_1)$$

der giver

$$\boxed{\Delta\phi = \phi_2 - \phi_1 = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{b_2\gamma_2}{b_1\gamma_1}}$$

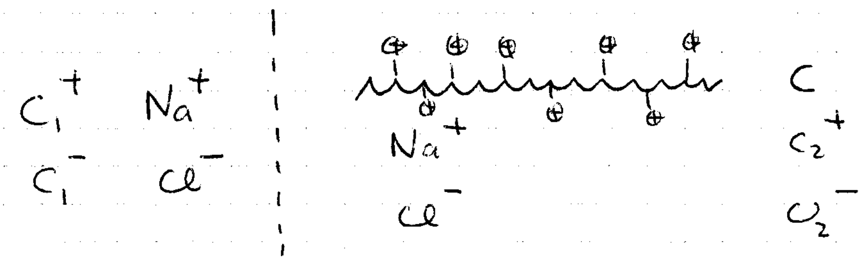
der også kan skrives

$$\boxed{\Delta\phi = -\frac{N}{z} \log \frac{b_2\gamma_2}{b_1\gamma_1}} \qquad (25^\circ C)$$

hvor N som sædvanlig er $RT \ln 10 / F = 0{,}05915$ V

Man kan bygge ion-specifikke elektroder baseret på sådanne ion-selektive membraner! Kendes $a_1 = b_1\gamma_1$ og måles $\Delta\phi$, kan $b_2\gamma_2$ beregnes, f. eks. i blod, eller i det indre af biologiske celler, for en række ioner som Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- m.m.fl.

Donnan ligevægt



F.eks.: (1) lymfe (2) blodplasma.

Membranen er gennemtrængelig for både Na^+ og Cl^-, men ikke for proteinet med koncentration c og ladning z.

Ligevægt mht Na^+ giver

I $$RT \ln \frac{a_2^+}{a_1^+} + (+1)F(\phi_2 - \phi_1) = 0$$

Ligevægt mht Cl^- giver

II $$RT \ln \frac{a_2^-}{a_1^-} + (-1)F(\phi_2 - \phi_1) = 0$$

Vi har $a_1^+ \simeq a_1^- = a_1$ og ved addition af I & II udgår $\Delta\phi$:

$$RT \ln \frac{a_2^+ a_2^-}{a_1^2} = 0 \qquad \text{dvs}$$

$$\frac{a_2^+ a_2^-}{a_1^2} = 1$$

Hvis begge opløsninger har ~ samme ionstyrke, vil der gælde $\gamma_2^+ \sim \gamma_1^+$ og $\gamma_2^- \sim \gamma_1^-$, så vi har

$$b_2^+ b_2^- = b_1^2$$

eller da det er meget fortyndede opløsninger

$$c_2^+ c_2^- = c_1^2$$

Fra elektronegativitetsprincippet har vi

$$c_2^+ + zc = c_2^- \qquad (\text{gælder for } z \gtrless 0)$$

så vi får $$c_2^+(c_2^+ + zc) = c_1^2 \qquad \text{dvs}$$

$$(c_2^+)^2 + zc(c_2^+) - c_1^2 = 0 \qquad \text{2. grad i } c_2^+$$

2 gradsligningen løses:

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

Hvis koncentrationen af protein $c \ll c_1 \equiv [Na^+]_i = [cl^-]_i$ og ladningen på proteinet er moderat, så der gælder

$\frac{|z|}{2}\frac{c}{c_1} \ll 1$ kan vi udnytte $\sqrt{1+x} \simeq 1+\frac{x}{2}+\ldots$

(Taylorrække af $\sqrt{1+x}$ fra $x=0$).

Det giver $\sqrt{1+\left(\frac{zc}{2c_1}\right)^2} \simeq 1+\frac{1}{2}\left(\frac{|z|c}{2c_1}\right)^2$ dvs

$$c_2^+ \simeq -\frac{zc}{2} + c_1 + \frac{z^2c^2}{8c_1}$$

Det giver et ligevægtspotential

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{(+1)F}\ln\frac{c_2^+}{c_1}$$

Vi har $\frac{c_2^+}{c_1} = -\frac{zc}{2c_1} + 1 + \frac{z^2}{8}\cdot\frac{c^2}{c_1^2}$

Hvis det sidste led er meget mindre end 1 fås

$$\frac{c_2^+}{c_1} \simeq 1-\frac{zc}{2c_1}$$ og dermed

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

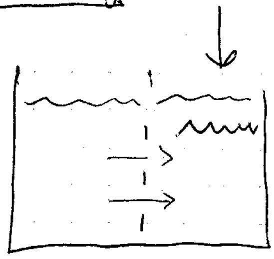
Vi kan udnytte en ny Taylor ekspansion $\ln(1+x) \simeq x$ for $|x| \ll 1$

Det giver

$$\Delta\phi \simeq -\frac{RT}{F}\left(-\frac{zc}{2c_1}\right)$$ og altså

$$\boxed{\Delta\phi \simeq \frac{RT}{2F}\frac{zc}{c_1}}$$

Kolloidosmotisk tryk Π presser vand tilbage



mere vand

$$\Pi = c R T$$

eller

$$\Pi = (c_2 - c_1) R T$$

Her:

$$\Pi = \left[(c_2^{+} + c_2^{-} + c) - 2c_1\right] RT$$

$$= \left[\left(-\frac{z\cancel{c}}{\cancel{2}} + \cancel{c_1} + \frac{z^2c^2}{8c_1}\right) + \left(\frac{z\cancel{c}}{\cancel{2}} + \cancel{c_1} + \frac{z^2c^2}{8c_1}\right) + c - \cancel{2c_1}\right] RT$$

$$= \left(c + \frac{z^2c^2}{4c_1}\right) RT$$

dvs

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