

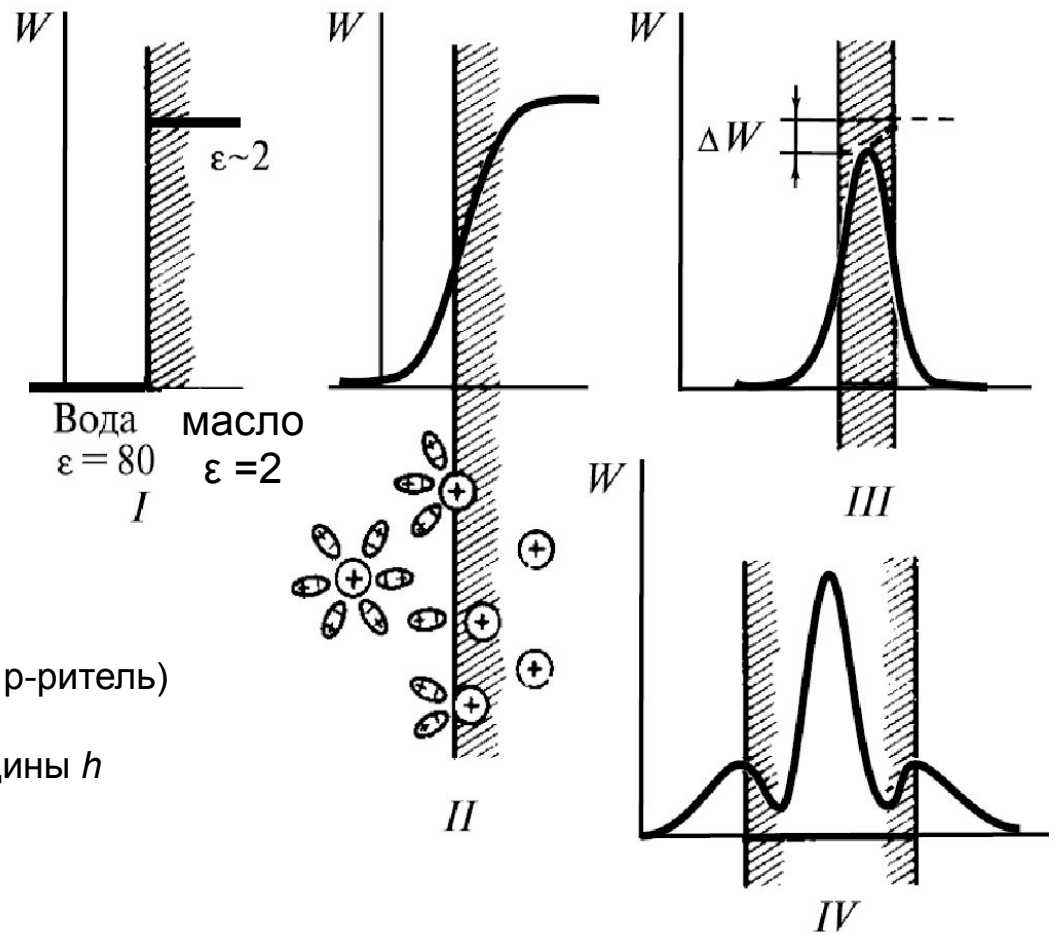
Энергия ионов в мембране и водных растворах

Электрохимический потенциал – показатель энергии иона

$$\bar{\mu} = \mu_0 + RT \ln c + zF\phi$$

μ_0 – взаимодействия иона с р-рителем.
Отсутствие связей – высокая энергия

- I* – в грубом масштабе (вода–неполярный р-ритель)
- II* – краевые эффекты (взаимодействия)
- III* – понижение барьера из-за малой толщины h
- IV* – связывание ионов с фикс. зарядами



Энергия иона в мембране и водных растворах

Низкая проницаемость БЛМ для ионов обусловлена высоким энергетическим барьером

μ_0 – отражает взаимодействия иона со средой.
Недостаток эл-стат связей повышает энергию

$$W = \int \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} E^2 dV$$

Единицы
измерения

$$\Phi/\text{м} \cdot \text{В}^2/\text{м}^2 \cdot \text{м}^3 = \Phi \cdot \text{В}^2 = \text{Кл} \cdot \text{В} = \text{Дж}$$

Проверка ф-лы максвеллова напряжения в случае плоского конденсатора:

$$\int E^2 dV = E^2 V = \frac{\varphi^2 S}{h} \quad W = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \varphi^2 S}{2h} = \frac{C\varphi^2}{2}$$

В случае одного иона
в непрерывной среде

$$E = \frac{F}{e} = \frac{ze}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R^2}$$

Элемент объема - тонкий слой толщиной dR на поверхности сферы радиусом R

$$dV = 4\pi R^2 dR \quad \text{Подставляем } \frac{E^2}{\epsilon_0} \text{ и } dV \text{ в исходную ф-лу}$$

$$\text{Интегрируем от } R = r \quad R = \infty$$

$$W = \frac{z^2 e^2}{8\pi r \epsilon \epsilon_0}, \quad \text{Ур-ие Борна}$$

r – радиус иона, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$

$$\Delta W = \frac{z^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right)$$

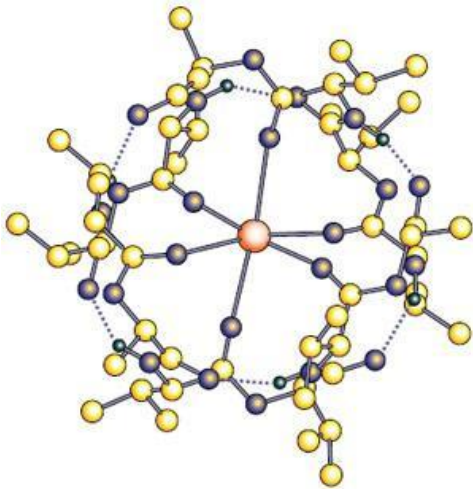
Упражнение: Рассчитать высоту энергетич. барьера для переноса одновалентного иона радиусом 0.1 нм из воды ($\epsilon = 80$) в неполярную фазу с $\epsilon = 3$. Выразить энергию в расчете на 1 моль ионов.

Физические механизмы действия ионофоров: переносчики

Высота энерг. барьера (на один ион)

$$\Delta W \equiv E^* = \frac{Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad j = k_0 \exp \frac{-E^*}{k_B T}$$

Переносчики: валиномицин – нейтр. переносчик K^+ , депсипептид (валин и орг к-ты)



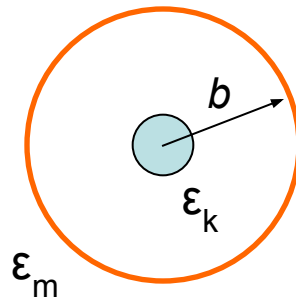
Заряд комплекса – такой же как у K^+ , но размер больше. Na^+ обладает меньшим размером, меньше связей, выше E^* (малое число связей – меньше эфф. значение ϵ_c).

В системе СГС (отличие в ф-лах на $4\pi\epsilon_0$):

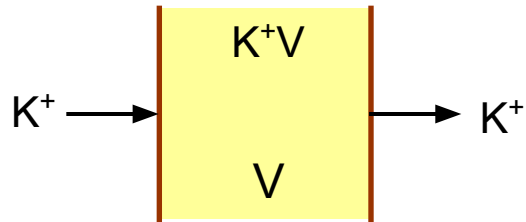
$$W = \frac{e^2}{2\epsilon_m b} + \frac{e^2}{2\epsilon_k} (1/r - 1/b)$$

Здесь учтено, что ион находится в среде (комплексе) радиусом b , а весь комплекс радиусом b находится в сплошной среде (мембране) с диэл постоянной ϵ_m .

ϵ_k – ϵ комплекса



Подвижные переносчики: валиномицин, динитрофенол



Скорость транспорта
лимитируется диффузией

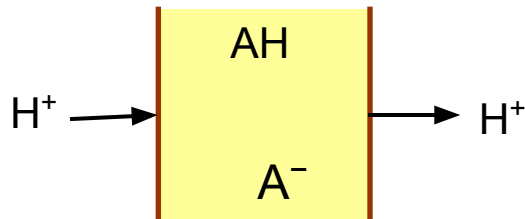
Характерное время диффузии
(случай одномерной диффузии)

$$x^2 = 2Dt$$

Упражнение: Рассчитать количество ионов, переносимых переносчиком через липидный бислой толщиной $h = 4$ нм в предположении, что коэф. диффузии ионофора в мембране составляет $D = 10^{-8}$ см²/с

Др. переносчики: нигерицин (H^+/K^+), моненсин (Na^+/H^+), A23187 ($Ca^{2+}/2H^+$).
Индукуют электронейтр. обмен, но есть минорные заряженные комплексы.

Липофильные слабые к-ты (2,4-динитрофенол, FCCP) – перенос H^+ в незаряженной форме

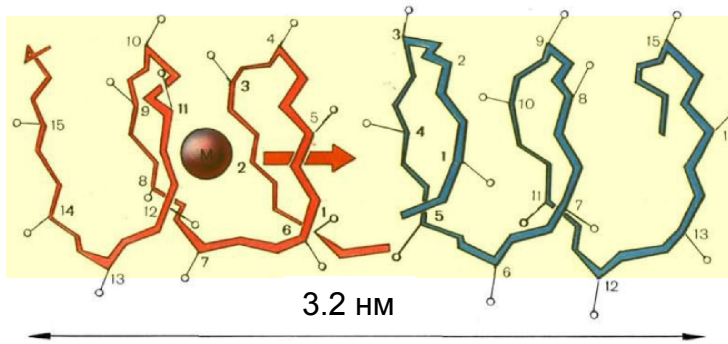


Физические механизмы действия ионофоров: каналы

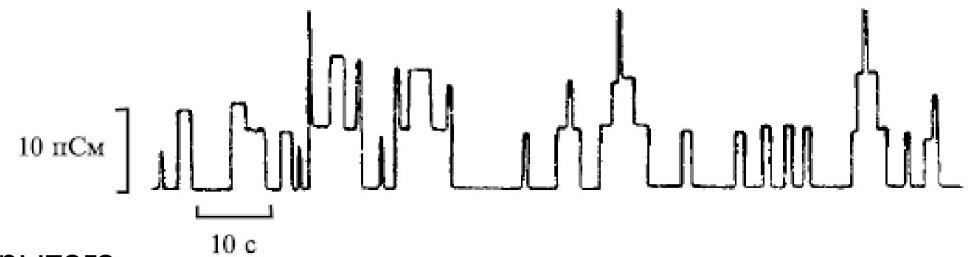
$$E^* = \frac{z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_m} - \frac{1}{\epsilon_w} \right)$$

Грамицидин А: пептид из 15 аминок-т

Канал обеспечивает замену
низкой ϵ_m на высокую ϵ_p (ϵ поры)
В канале ион взаимодействует с
полярными группами (энергия ↓)

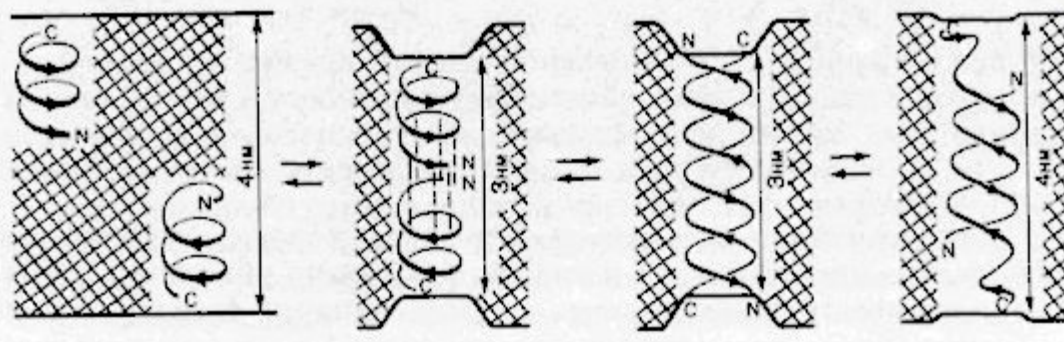


Длина димера ~ длины гидрофобной зоны



У ковалентно связанных димеров – время открытого
состояния составляет ~10 с (в норме 0.2 с)

Токи одиночных каналов грамицидина А.
При конц-иях ~ 10^{-12} М (ср.
микропипетки)



Разные типы димеров
(одно и двухтяжевые)

Фотоинактивация ГрА каналов

Ионные равновесия. Электрохим равновесие между водными р-рами. Равновесный потенциал, ур-ие Нернста

$$\bar{\mu} = \mu_0 + RT \ln c + zF\varphi$$

μ_0 — одинаковы в обоих растворах (вода)

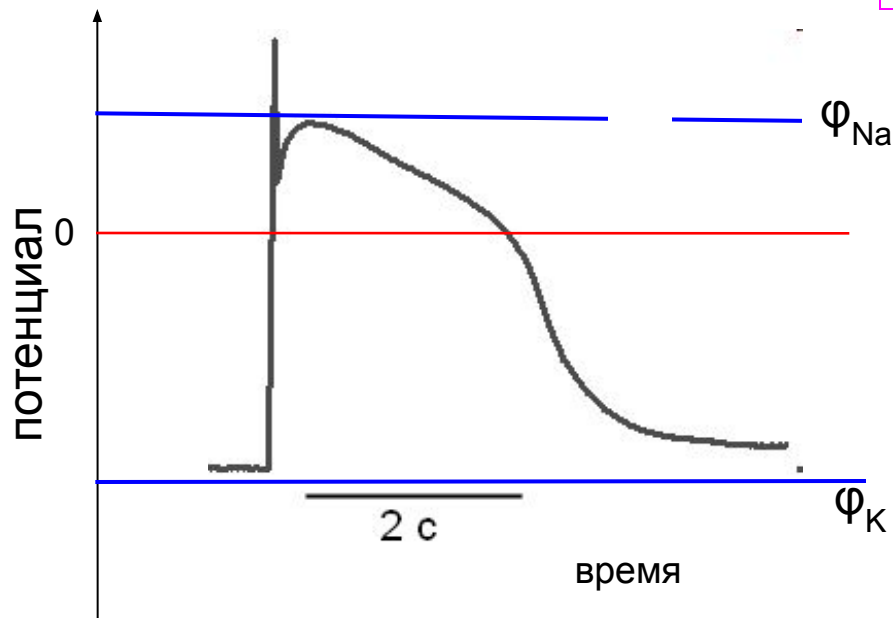
$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$$

$$\varphi_{in} - \varphi_{out} = \varphi_o = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_o}{c_i} = 2.3 \frac{RT}{zF} \lg \frac{c_o}{c_i}$$

Ур-ие Нернста

Для K^+ $c_{out}/c_{in} = 1/100$ $\varphi_K \approx -120$
Для Na^+ $c_{out}/c_{in} = 10/1$ $\varphi_{Na} \approx +60$ мВ

φ_K и φ_{Na} ограничивают диапазон изменений φ_m при условии незначительной роли электрогенного насоса.



После преобразования:

$$c_i = c_o \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right)$$

Ур-ие Больцмана

Ионные равновесия. Электрохим равновесие между водными р-рами. Равновесный потенциал, ур-ие Нернста

$$\bar{\mu} = \mu_0 + RT \ln c + zF\varphi$$

μ_0 — одинаковы в обоих растворах (вода)

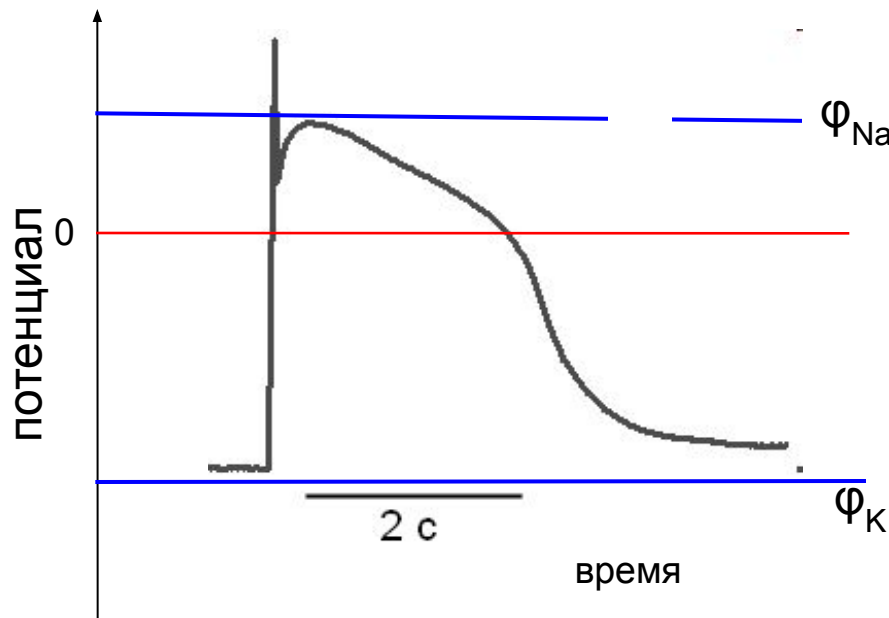
$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2$$

$$\varphi_{in} - \varphi_{out} = \varphi_o = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_o}{c_i} = 2.3 \frac{RT}{zF} \lg \frac{c_o}{c_i}$$

Ур-ие Нернста

Для K^+ $c_{out}/c_{in} = 1/100$ $\varphi_K \approx -120$ мВ
 Для Na^+ $c_{out}/c_{in} = 10/1$ $\varphi_{Na} \approx +60$ мВ

φ_K и φ_{Na} ограничивают диапазон изменений φ_m при условии незначительной роли электрогенного насоса.

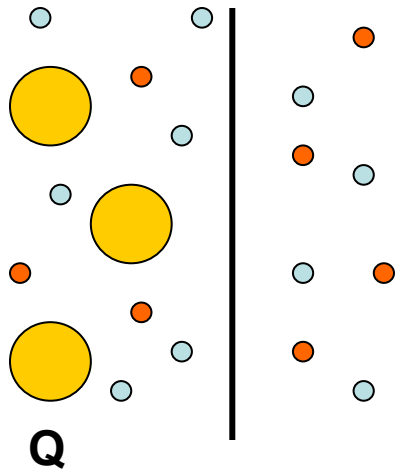


После преобразования:

$$c_i = c_0 \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right)$$

Ур-ие Больцмана

Доннановское равновесие



● - Непроницающие ионы (катионы с суммарным зарядом Q)

● - Свободно проникающие катионы

○ - Свободно проникающие анионы

В объеме чистого р-ра конц-ии c^+ ● и c^- ○ одинаковы: $c^+ = c^- = c$.

В доннановской фазе число анионов превышает число свободных катионов.

Из записи ур-ия Нернста для малых катионов и анионов, приравняв Ψ , получаем $c^+ \cdot c^- = c^2$.

Условие электронейтральности для доннановской фазы:

$$c^+ + Q = c^- . \text{ Отсюда получаем } c^+ \cdot (c^+ + Q) = c^2$$

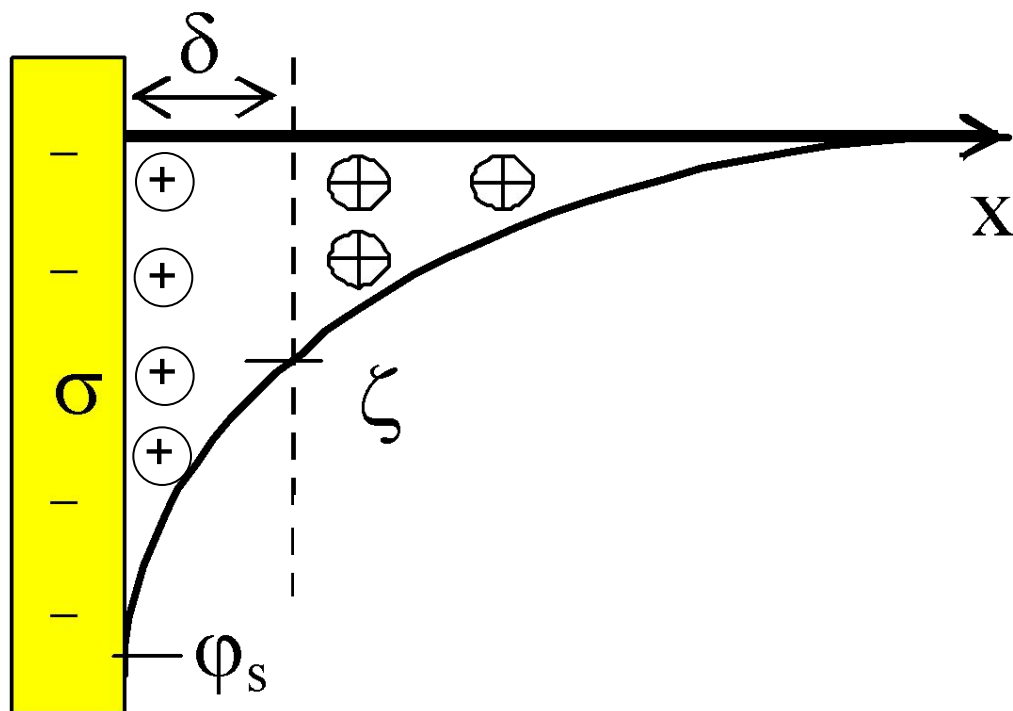
$$c_+ = -\frac{Q}{2} + \sqrt{c^2 + \frac{Q^2}{4}}$$

Частные случаи: $Q \ll c^+$ и $Q \gg c^+$

См. учебник Биофизика т. 2. (но есть типографские ошибки в отдельных ф-лах).

Конц-ия в доннановской фазе

Ионное равновесие в области двойного эл. слоя



$$\frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0}$$

Ур-ие Пуассона

Поверхностный потенциал

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

Ур-ие Пуассона [В/м²] – распределение φ

$\rho = zF(c^+ - c^-)$ плотность зарядов [Кл/м³] на расстоянии x ;
 z – абс значение z : 1, 2

$$c_x = c_0 \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right)$$

Распределение
Больцмана

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{zF}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(c_0 \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) - c_0 \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right)$$

Ур-ие Пуассона – Больцмана



При малых x : $e^x \approx 1 + x$; $e^{-x} \approx 1 - x$

Ур-ие Пуассона-Больмана упрощается до **ур-ия Дебая**

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2z^2 F^2 c_0}{RT \varepsilon \varepsilon_0} \varphi$$

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \kappa^2 \varphi$$

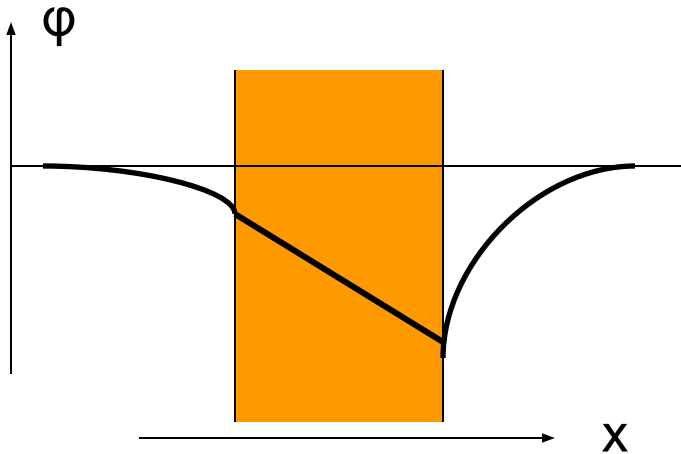
Решение: $\varphi = \varphi^0 \exp(-x/\lambda)$,

$$\lambda = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{RT \varepsilon \varepsilon_0}{2z^2 F^2 c_0}}$$

Длина экранирования,
дебаевская длина

Упражнение: Рассчитать толщину дебаевского слоя возле мембраны в 0.1 М растворе KCl и в дистиллированной воде

Разность поверхностных потенциалов создает эл поле в мембране: как её обнаружить?



Профиль эл потенциала при разных конц-иях с в растворах с двух сторон

Решение ур-ия Дебая говорит о том, как меняется потенциал с расстоянием, позволяет рассчитать λ , но не говорит о величине ϕ_s .

Потенциодинамические кривые тока:

В отсутствии внутримембранного поля минимум тока при $\phi=0$ (нет электрострикции)

При наличии внутримембранного поля минимум тока сдвинут по отношению к $\phi=0$ (минимум тока при компенсации внешнего и внутреннего эл поля).

