

# TERMODINAMIKA U BIOMEHATRONICI

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL

Ako termodinamički sistem sa okolinom razmenjuje naelektrisane čestice (jone), promeniće se i unutrašnja energija sistema usled razmene materijalnih čestica i naelektrisanja (količine elektriciteta koju nose joni). Takva promena unutrašnje energije sistema naziva se **elektrohemijska energija**, a jednaka je proizvodu broja molova naelektrisanih čestica posmatrane i-te komponente  $\Delta n_i$  koju sistem prima (ili predaje) i odgovarajućeg **elektrohemijskog potencijala**  $\bar{\mu}_i$

$$\bar{\mu}_i \Delta n_i$$

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL

Elektrohemijski potencijal  $i$ -te komponente sistema jednak je:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + \mu_{ie}$$

gde je  $\mu_i$  hemijski potencijal  $i$ -te komponente i  $\mu_{ie}$  potencijal (energija) koji se pripisuje naelektrisanju istog znaka, a nosi ga  $i$ -ta komponenta.

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL

Svaki mol naelektrisanih delića (jona)  $i$ -te supstancije nosi naelektrisanje  $z_i F$ , gde je  $z$  broj jedinica naelektrisanja (valentnost jona) i  $F$  Faradajeva konstanta. Ako sistem ima električni potencijal  $E$  (u Voltima), a dobije naelektrisanje od  $z_i F \Delta n_i$  kulona (C), unutrašnja energija sistema će se uvećati za iznos električne energije:

$$\Delta W_{ie} = \mu_{ie} \Delta n_i = z_i F \cdot E \cdot \Delta n_i$$

jer je poznato da se rad pri pomeranju naelektrisanja od  $z_i F \Delta n_i$  kulona u polju potencijala  $E$  dobija kao njihov proizvod.

Ako se iz jednakosti drugog i trećeg člana skrati  $\Delta n_i$  dobija se:

$$\mu_{ie} = z_i F \cdot E$$

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL

Za sistem koji sadrži idealnu smešu, elektrohemijski potencijal i-te komponente ima oblik:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln c_1 + z_i F \cdot E$$

$c_1$  – molarna koncentracija

$R$  – gasna konstanta

$T$  – temperatura

$\mu_i^0$  - standardni hemijski potencijal za 1 mol supstancije pri standardnim uslovima ( $T = 298.13 \text{ K}$  i  $p = 101325 \text{ Pa}$ )

$$R = \frac{R_u}{M} \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right]$$

$$R_u = 8315 \frac{\text{J}}{\text{kmolK}}$$

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Opšti uslov ravnoteže u sistemu u kojem je razmenjivana supstancija (tj. hemijska energija) između podсистema, predstavljen je jednakošću hemijskih potencijala. Ako se u posmatranom sistemu između podсистema razmenjuje elektrohemijska energija, takav sistem u ravnotežnom stanju (analogno prethodnom) mora da ima iste elektrohemijske potencijale u svakom svom delu (sistema). To znači da za sistem, koji sadrži dva podсистema različitih elektrohemijskih potencijala

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

i u stanju ravnoteže, mora biti ispunjen uslov  $\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 = \Delta\bar{\mu} = 0$

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

$$\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2 = \Delta\bar{\mu} = 0$$

Ovaj uslov je značajan kod ispitivanja prolaza naelektrisanih čestica kroz ćelijske membrane. Za svaku biološku membranu izraz će važiti samo za one čestice koje prolaze kroz ćelijsku membranu, (tzv. difuzibilne čestice) pod uslovom da se biološki sistem u celini nalazi u ravnotežnom stanju.

# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

**Potencijal mirovanja.** U sistemu živa ćelija - okolna sredina često postoji razlika potencijala koja je nazvana **potencijal mirovanja**. Ovakva razlika potencijala postoji između naspramnih strana polupropustljive membrane neurona. Sa unutrašnje strane ćelijske membrane neurona (u aksoplazmi) koncentracija jona  $K^+$  je visoka, a jona  $Na^+$  niska, dok je sa spoljašnje strane obrnuto. Električnu neutralnost sistema obezbeđuje prisustvo jona  $Cl^-$  sa spoljašnje i unutrašnje strane membrane, kao i krupnih anjona (aminokiselina) u aksoplazmi.

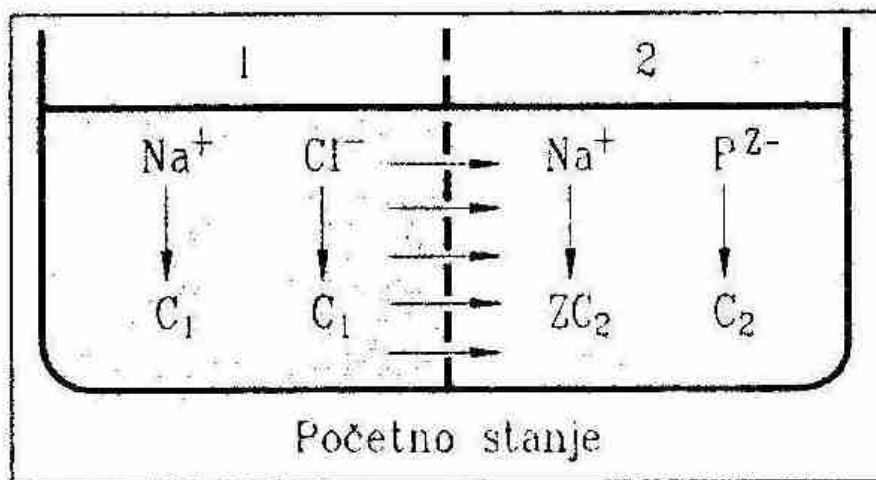


# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Za objašnjenje nastanka potencijala mirovanja (ili membranskog potencijala) može da posluži pogodan elektrohemijski sistem. Pritom se pod **elektrohemijskim sistemom** podrazumeva termodinamički sistem u kome se hemijska energija sistema može transformisati u električnu i obratno.

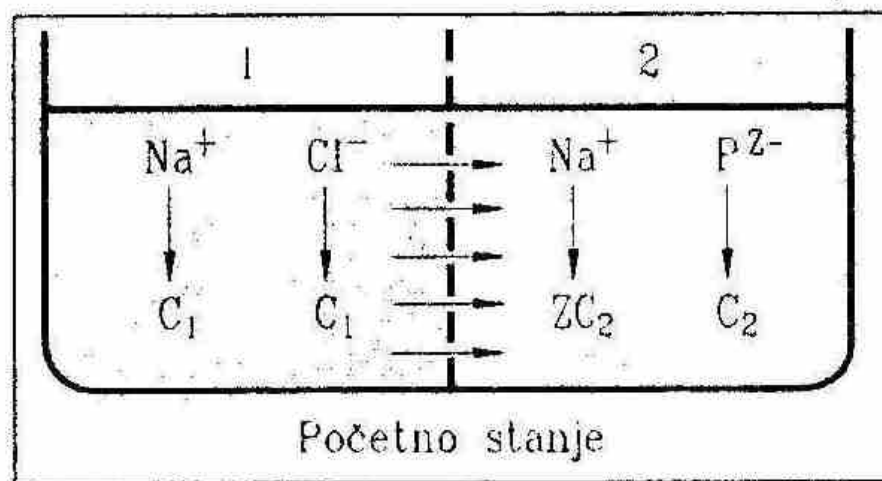
# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Neka je u odeljak 1 posmatranog elektrohemijskog sistema unesen rastvor NaCl, čija je molarna koncentracija  $c_1$ , a u isti toliki odeljak 2 koloidni rastvor natrijumove soli, npr. natrijum proteinat, čija je molarna koncentracija  $c_2$ .



# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Natrijumov proteinat ( $\text{Na}_z\text{P}$ ) je belančevina čije su karboksilne grupe zasićene natrijumom i čiji molekuli u vodenom rastvoru disosuju na  $z$  katjona  $\text{Na}^+$  i na krupan anjon  $\text{P}^{z-}$  :

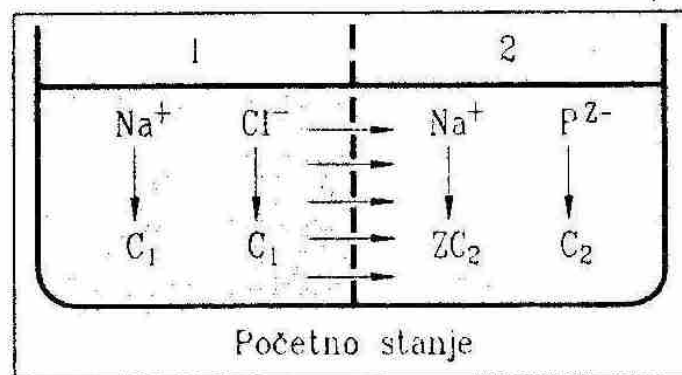


# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA



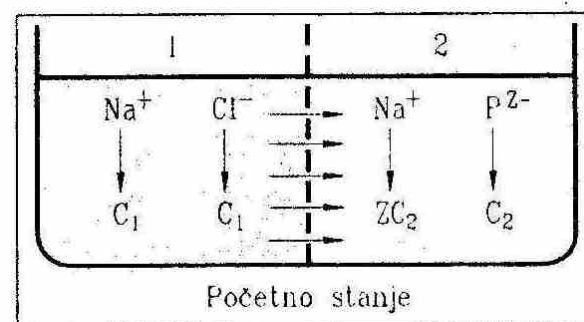
Ovde je  $z$  valentnost jona.

U odeljku 2 koncentracija jona  $\text{P}^{z-}$  je  $c_2$ , a koncentracija  $\text{Na}^+$  jona je  $z$  puta viša tj. iznosiće  $z \cdot c_2$ . S druge strane u odeljku 1 svaki molekul  $\text{NaCl}$  disosuje na pozitivan jon  $\text{Na}^+$  i negativan jon  $\text{Cl}^-$ . Koncentracije ovih jona su međusobno jednake i iznose  $c_1$ .



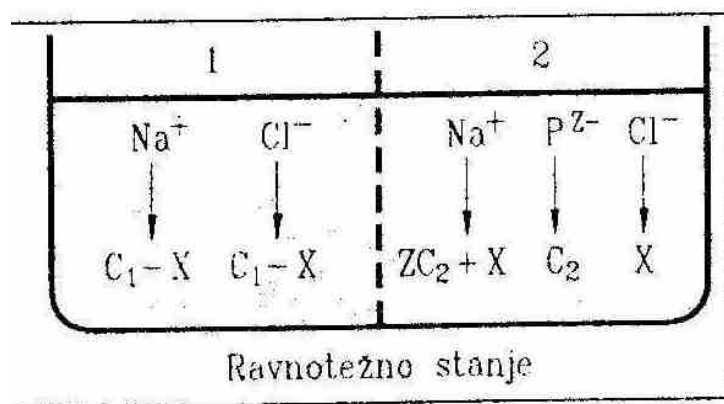
# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Polupropustljivost membrane između ovih odeljaka ogleda se u njenom svojstvu da propušta jone  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , a da krupne organske jone ne propušta. Pošto prikazano stanje ne mora da bude ravnotežno, spontano će doći do prolaska difuzibilnih jona  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  iz odeljka 1 kroz polupropustljivu membranu. Na taj način u odeljku 2 koncentracija jona  $\text{Na}^+$  će se uvećati npr. za  $x$ , a pojaviće se i joni  $\text{Cl}^-$  (koji su pratili jone  $\text{Na}^+$ ) čija će koncentracija takođe biti  $x$ .



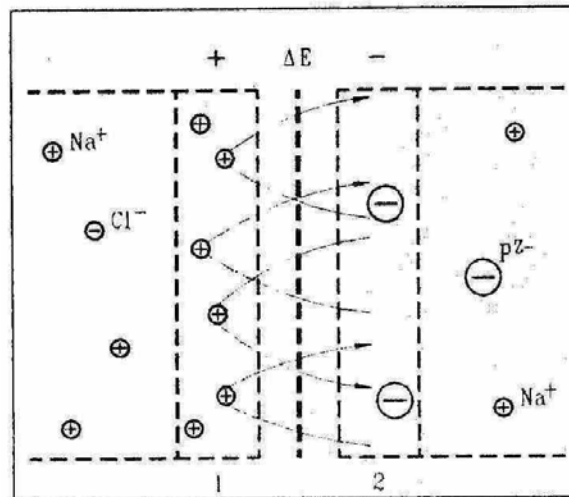
# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Zbog toga su i koncentracije jona  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  u odeljku 1 umanjene za  $x$ . Tako nastalo ravnotežno stanje pomenutih jonskih vrsta predstavlja Donanovu ravnotežu u posmatranom sistemu. Već se ovde može zapaziti da u odeljku 2 ima daleko više jona  $\text{Na}^+$  nego u odeljku 1. Između ovih odeljaka postoji potencijalska razlika, iako je iz odeljka 1 u odeljak 2 prešao isti broj pozitivnih i negativnih jona.



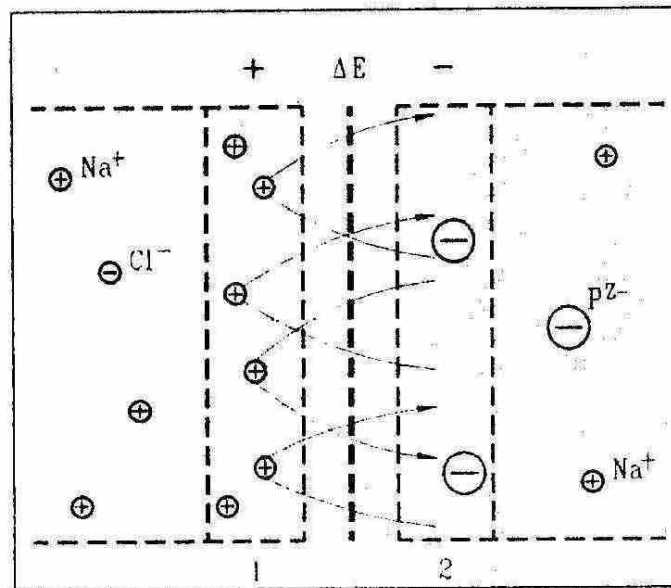
# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Iako su u stanju ravnoteže difuzibilni joni  $\text{Na}^+$  u odeljku 2 vezani za svoje suprotno naelektrisane jone, tada mogu usled svog haotičnog (toplotnog) kretanja i svoje relativno velike kinetičke energije prolaziti kroz membranu u odeljak 1, ali se ne mogu udaljavati od leve ivice membrane, jer ih privlače negativni joni iz odeljka 2.



# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

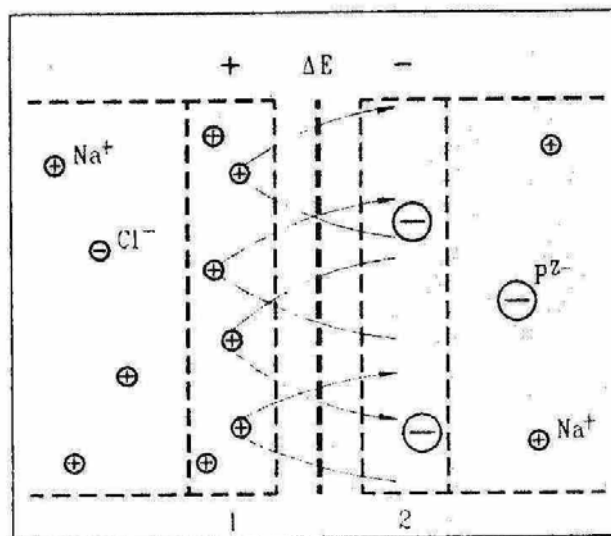
Tako se joni  $\text{Na}^+$  vraćeni u odeljak 2 neprekidno zamenjujuju novim jonima natrijuma iz odeljka 2 tj. oni se u odeljku 1 nalaze u stanju dinamičke ravnoteže.





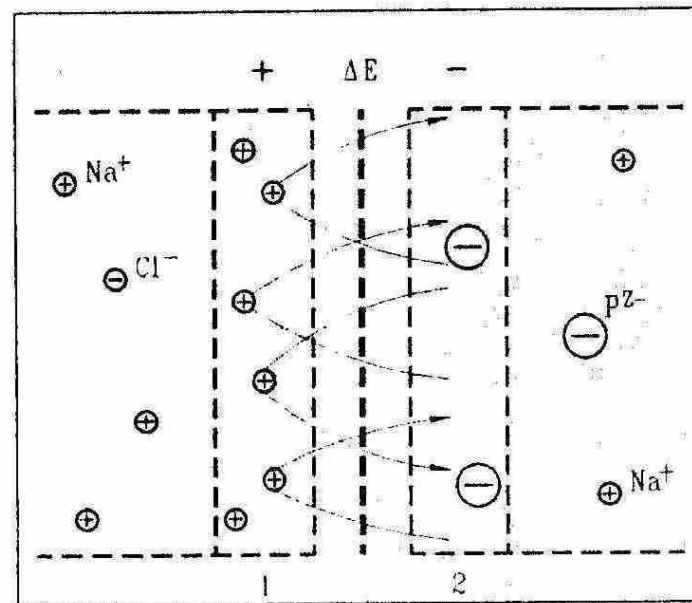
# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

S druge strane, pozitivni joni  $\text{Na}^+$  levo od membrane privlače suprotno naelektrisane jone iz odeljka 2 i s njima formiraju **električni dvojni sloj**, što ima za posledicu nastanak **potencijala mirovanja** između naspramnih strana membrane.



# ELEKTROHEMIJSKI POTENCIJAL U USLOVIMA TERMODINAMIČKE RAVNOTEŽE U BIOLOŠKIM SISTEMIMA

Slično se dešava i sa difuzibilnim negativnim jonima  $\text{Cl}^-$ , ali pošto je njihova koncentracija u odeljku 2 mnogo niža od koncentracije natrijumovih jona u istom odeljku, njihovo prisustvo u sistemu u ovom procesu se može zanemariti.



# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

U pasivnim procesima prenosa supstancije mehanizam transporta supstancije kroz membranu je takav, da je čisti fluks ili protok supstancije praćen gubitkom raspoložive energije sistema sve do postizanja njene minimalne vrednosti u stanju termodinamičke ravnoteže.

Pasivni transport se uvek odvija u smeru energetskih gradijenata kao što su: gradijent koncentracije, gradijent električnog potencijala, hidrostatički gradijent itd.

Pritom pasivni procesi ne zahtevaju utrošak spoljne energije, ali uvećavaju entropiju posmatranog sistema.

Pasivni transport supstancije nastaje kako u neživim, tako i u živim sistemima.

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

Kod živih sistema nije tipično njihovo trajno približavanje ravnotežnom stanju, već pre težnja da se u njima održi stacionarno stanje.

Pošto su u živom sistemu pasivni mehanizmi stalno prisutni, a oni teže da sistem dovedu u stanje termodinamičke ravnoteže, jasno je da žive ćelije ostvaruju stacionarno stanje na račun utroška sopstvene slobodne energije.

Izvori te energije su hemijski *metabolički procesi*, koji dovode do oslobađanja hemijske energije iz odgovarajućih organskih sastojaka.

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

Navešćemo dva važna procesa koji se odigravaju u živim organizmima:

oksidacijom glukoze oslobada se količina toplote od  $2,81 \cdot 10^9$  J/mol tj.



i

adenozintrifosfat hidrolizom prelazi u adenzindifosfat pri čemu se oslobada količina toplote od 3000 J/mol.

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

*Aktivni membranski transport* predstavlja transformaciju energije iz metaboličkih procesa tj. biohemijskih reakcija u energiju prenosa delića kroz membranu. Pritom *aktivne sile* ovog transporta po pravilu deluju protivno elektrohemijskim gradijentima, tj. gradijentu koncentracije i gradijentu električnog potencijala.

Primer aktivnog transporta je kretanje jona natrijuma kroz membranu aksona (nervnog vlakna).

Pošto natrijum izlazi iz aksona, protiv elektrohemijskog gradijenta na membrani, mora se pretpostaviti da se tu javlja dopunska *aktivna sila* kojom bi se takav prenos delića objasnio.

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

Pošto je ispitivanje pojava na membrani vrlo složeno i još uvek nedovoljno ispitano, o mehanizmu aktivnog transporta se ovde neće govoriti.

Međutim, biće prikazan Usingov kriterijum koji omogućuje da se utvrdi da li je određeni transport materije kroz membranu čisto pasivan, ili pored pasivnog postoje i aktivni membranski transport.

Zbog toga je potrebno definisati čist fluks naelektrisanih čestica kroz membranu za pasivni jednodimenzioni transport.

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

Već je opisan je pasivni transport rastvorenih naelektrisanih čestica (jona) kroz membranu. Kada vrednosti elektrohemijskog potencijala  $\bar{\mu}$  posmatrane supstancije „i” nisu iste s jedne i druge strane membrane, nastaje transport supstancije u smeru elektrohemijskog gradijenta tj. sa mesta višeg ka mestu niže koncentracije naelektrisanih delića.

Za jednodimenzionu difuziju čist fluks naelektrisanih čestica proporcionalan je elektrohemijskom gradijentu i lokalnoj koncentraciji  $c_i$  odakle su delići krenuli, tj.

$$J_i = -u_i c_i \frac{\Delta \bar{\mu}_i}{\Delta x}$$

gde koeficijent  $u_i$  karakteriše pokretljivost delića supstancije „i”



# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

Ako se izraz za elektrohemijski potencijal:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln c_i + z_i F \cdot E$$

diferencira i matematički diferencijal zameni totalnim dobija se:

$$\frac{\Delta \bar{\mu}_i}{\Delta x} = RT \frac{1}{c_i} \frac{\Delta c_i}{\Delta x} + z_i F \frac{\Delta E}{\Delta x}$$

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

$$\mathbf{J}_i = -\mathbf{u}_i \mathbf{c}_i \frac{\overline{\Delta\mu_i}}{\Delta\mathbf{x}}$$

$$\frac{\overline{\Delta\mu_i}}{\Delta\mathbf{x}} = \mathbf{RT} \frac{1}{\mathbf{c}_i} \frac{\Delta\mathbf{c}_i}{\Delta\mathbf{x}} + \mathbf{z}_i \mathbf{F} \frac{\Delta\mathbf{E}}{\Delta\mathbf{x}}$$

$$\mathbf{J}_i = -\mathbf{u}_i \mathbf{RT} \frac{\Delta\mathbf{c}_i}{\Delta\mathbf{x}} + \mathbf{u}_i \mathbf{c}_i \mathbf{z}_i \mathbf{F} \frac{\Delta\mathbf{E}}{\Delta\mathbf{x}}$$

koji predstavlja opšti izraz za jednodimenzionu difuziju supstancije „i“ kroz membranu i za slobodni rastvor gde se kao uzročnici difuzije javljaju gradijent koncentracije  $\Delta\mathbf{c}_i / \Delta\mathbf{x}$  i gradijent električnog potencijala  $\Delta\mathbf{E}/\Delta\mathbf{x}$ .

# AKTIVNI MEMBRANSKI TRANSPORT

$$\mathbf{J}_i = -\mathbf{u}_i \mathbf{RT} \frac{\Delta \mathbf{c}_i}{\Delta \mathbf{x}} + \mathbf{u}_i \mathbf{c}_i \mathbf{z}_i \mathbf{F} \frac{\Delta \mathbf{E}}{\Delta \mathbf{x}}$$

Specijalno, ako u sistemu nema gradijenta električnog potencijala ( $\Delta E = 0$ ) ili ako se radi o difuziji nenaelektrisanih čestica ( $z = 0$ ):

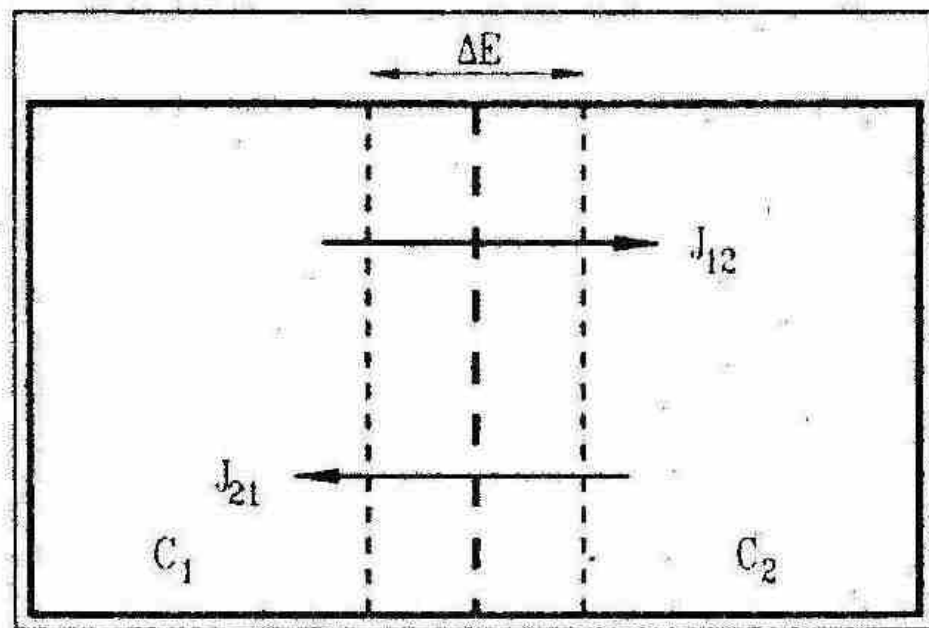
$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \frac{\Delta \mathbf{c}}{\Delta \mathbf{x}}$$

što predstavlja I Fikov zakon za pasivni transport,

gde je  $\mathbf{D} = \mathbf{u}_i \mathbf{RT}$ .

# USINGOV KRITERIJUM

Pod pretpostavkom da u jednodimenzionoj difuziji rastvorene naelektrisane čestice ne reaguju međusobno i da je kroz membranu realizovan jednosmerni fluks jedne vrste čestica  $J_{12}$ , kao i jednosmerni fluks iste vrste u suprotnom smeru  $J_{21}$ .



# USINGOV KRITERIJUM

*Using* je matematički i eksperimentalno pokazao da za pasivne prenose važi relacija:

$$\frac{J_{21}}{J_{12}} = \frac{c_2}{c_1} \exp\left(\frac{z_i F}{RT} \Delta E\right)$$

Izraz predstavlja *Usingov kriterijum* za određivanje transporta naelektrisanih čestica kroz membranu. Ako se, dakle, za određeni proces prenosa pokaže da udovoljava Usingovom kriterijumu zaključuje se da se ovakav transport kroz membranu vrši pasivno. Ako, pak, ove saglasnosti nema, znači da su se u proces prenosa uključile i druge sile, pa je tada verovatno prisutan i aktivni prenos supstancije.

# USINGOV KRITERIJUM

Praktično, jednosmerni fluksevi se mogu izmeriti pomoću radioaktivnih izotopa. Dovoljno je da se sa jedne strane membrane unese radioaktivni izotop one vrste supstancije čiji se jednosmerni fluks traži, i prati dinamika njenog pojavljivanja na suprotnoj strani membrane.

Specijalno, ako su čestice nenaelektrisane ( $z_i = 0$ ) ili između naspramnih strana membrane nema potencijalske razlike ( $\Delta E = 0$ ), izraz za Usingov kriterijum se svodi na:

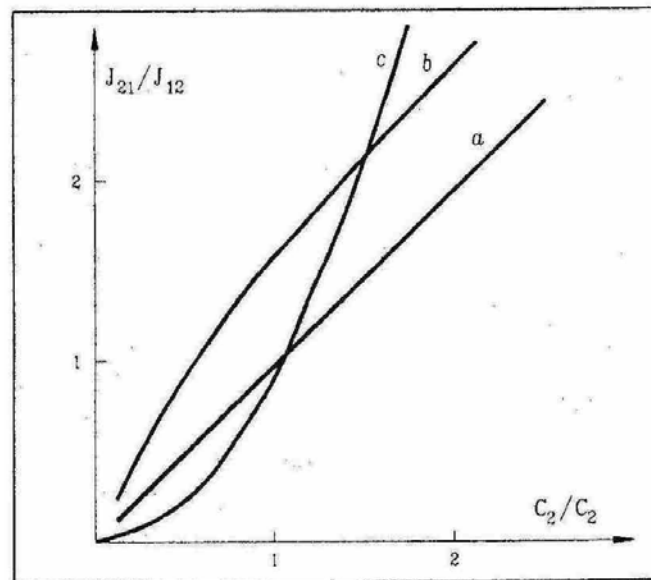
$$\frac{J_{21}}{J_{12}} = \frac{c_2}{c_1}$$

što takođe predstavlja *Usingovu jednačinu*, ali za nenaelektrisane čestice.

# USINGOV KRITERIJUM

Na slici su prikazane eksperimentalno dobijene krive količnika protoka kroz membranu  $J_{21}/J_{12}$  zavisnosti od količnika koncentracija jedne vrste nenaelektrisanih čestica  $c_2/c_1$  sa leve i desne strane membrane u tri različita prenosa:

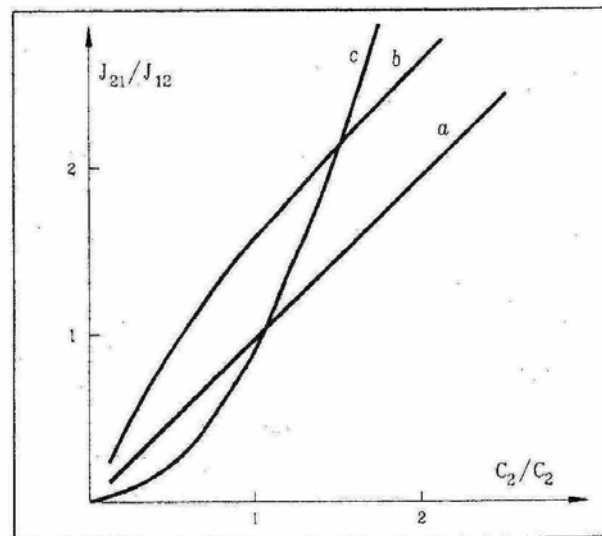
a) jednodimenziona difuzija koja zadovoljava Usingov kriterijum i predstavlja pasivni transport,



# USINGOV KRITERIJUM

Na slici su prikazane eksperimentalno dobijene krive količnika protoka kroz membranu  $J_{21}/J_{12}$  zavisnosti od količnika koncentracija jedne vrste nenaelektrisanih čestica  $c_2/c_1$  sa leve i desne strane membrane u tri različita prenosa:

b) aktivni transport supstancije koji je karakterističan i po tome što i za iste koncentracije sa leve i desne strane membrane ( $c_2/c_1 = 1$ ), količnik odgovarajućih protoka nije jednak jedinici.





# USINGOV KRITERIJUM

Na slici su prikazane eksperimentalno dobijene krive količnika protoka kroz membranu  $J_{21}/J_{12}$  zavisnosti od količnika koncentracija jedne vrste nenaelektrisanih čestica  $c_2/c_1$  sa leve i desne strane membrane u tri različita prenosa:

c) difuzija kroz uske pore, gde je zadovoljen Usingov kriterijum samo za  $c_2 = c_1$

