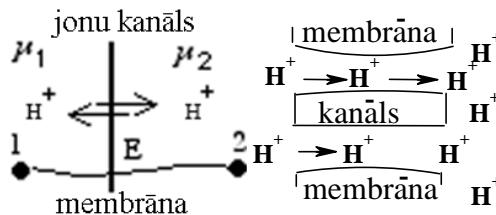


HOMEOSTĀZES koncentrācijas gradients membrānas potenciāls joniem H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

iekšpuse kreisā G₁ Membrāna G₂ labā ārpusē

Āris Kaksis asistents profesor Doct. chem.
Rīgas Stradiņa universitātē
Cilvēka fizioloģijas un bioķīmijas katedra
2017. Rīga



Viena mola nātrija jona ar lādiņu n=+1 pārnese virzienā no kreisās puses **šūnas iekšpuses** uz labo pusi cauri membrānas jonu kanālam, veidojot **šūnas ārpusē** nātrija jona koncentrāciju ir brīvās standarta enerģijas negatīva izmaiņa $-\Delta G^\circ$ vienāda ar darbu W_{darbs} , ko ķīmiskajā reakcijā dod viens mols H⁺ pārvietojoties no punkta 1 šūnas iekšpusē uz punktu 2 šūnas ārpusē šķīdumā pie elektroda potenciāla vērtības E.

Viena mola H⁺ lādiņš q ir jona lādiņš n=+1 reizināts ar Faradeja skaitli F=96485 C, respektīvi, $q = nF$, un darbs aprēķināms divos neatkarīgos veidos, kuru vērtības sakrīt $W_{\text{darbs}} = qE = nFE = -\Delta G^\circ = RT \ln K_{\text{eq}}$.

Membrānas līdzsvara konstanti var aprēķināt $K_{\text{eq}} = \frac{[H^+]_{\text{ārpusē}}}{[H^+]_{\text{iekšpusē}}}$, tāpēc membrānas potenciālu var aprēķināt

$$E_{\text{membrāna}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{[H^+]_{\text{ārpusē}}}{[H^+]_{\text{iekšpusē}}} \right)$$

un, redzams, ka $E=0$ ja $\frac{[H^+]_{\text{ārpusē}}}{[H^+]_{\text{iekšpusē}}} = 1$ un ja jonu koncentrācijas abās

membrānas pusēs ir vienādas $[H^+]_{\text{ārpusē}} = [H^+]_{\text{iekšpusē}}$.

Nernsta vienādojumā pāriet no naturālā (naturālais skaitlīse=2,7...) logaritma ln uz decimālo (decimālais skaitlis 10) logaritmu lg ar izteiksmi $\ln(a) = \ln(10) \cdot \lg(a) = 2,3 \dots \cdot \lg(a)$. Temperatūra standarta apstākļos ir T=298,15 K un universālā gāzu konstante R=8.3144 J/mol/K.

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{[H^+]_{\text{ārpusē}}}{[H^+]_{\text{iekšpusē}}} \right); \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F} = \frac{2.3 \cdot R \cdot T}{F} = 0,0591 \text{ V}; E = \frac{0.0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{[H^+]_{\text{ārpusē}}}{[H^+]_{\text{iekšpusē}}} \right),$$

kur n ir jona

lādiņš (nātrija katjonam H⁺ n=+1, kālija katjonam K⁺ n=+1, hlorīda anjonam Cl⁻ n=-1, bikarbonāta anjonam HCO₃⁻ n=-1 un ūdeņraža jonam H⁺ n=+1 utt.).

Ķīmisko potenciālu - otra pieeja membrānas potenciāla aprēķināšanai.

Mēs esam novērojuši viena mola n lādiņa jonu pārvietošanos no šūnas iekšpuses ar kopējo jonu lādiņu $q = nF$ cauri membrānas kanālam un iestājies līdzsvars, kad reaģenta kreisajā pusē un produkta labajā pusē ķīmisko potenciālu summa kļūst vienāda abās šūnas membrānu pusēs $\mu_{H^+, \text{iekšpusē}} + nFE = \mu_{H^+, \text{ārpusē}}$

bet katras vielas ķīmiskais potenciāls ir: $\mu = \Delta G^\circ + RT \ln(N_A)$, kur N_A ir vielas A koncentrācija mola daļās.

ΔG° ir vielas A standarta brīvās enerģijas izmaiņa uz vienu molu veidojoties vielai no elementiem. Ķīmiskajā līdzsvarā dotā viela nātrija katjoniem šūnas iekšpusē un šūnas membrānas otrajā pusē ir vienādi $\Delta G^\circ_{H^+, \text{iekšpusē}} = \Delta G^\circ_{H^+, \text{ārpusē}}$ tāpēc starpība $\Delta G^\circ_{H^+, \text{ārpusē}} - \Delta G^\circ_{H^+, \text{iekšpusē}} = 0$ ir nulle.

Aprēķinot no $\Delta G^\circ_{H^+} + RT \ln(N_{H^+, \text{iekšpusē}}) + nFE_{\text{membrāna}} = \Delta G^\circ_{H^+} + RT \ln(N_{H^+, \text{ārpusē}})$ membrānas potenciālu

$E_{\text{membrāna}}$ ķīmisko potenciālu summa izteiksmē $\mu_{H^+, \text{iekšpusē}} + nFE_{\text{membrāna}} = \mu_{H^+, \text{ārpusē}}$:

$$E_{\text{membrāna}} = \frac{\Delta G^\circ_{H^+} - \Delta G^\circ_{H^+}}{nF} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{N_{H^+, \text{ārpusē}}}{N_{H^+, \text{iekšpusē}}} \right),$$

kur $\frac{\Delta G^\circ_{H^+} - \Delta G^\circ_{H^+}}{nF} = E_0$ ir standarta potenciāls.

Tā kā ir vienādi $\Delta G^\circ_{H^+, \text{iekšpusē}} = \Delta G^\circ_{H^+, \text{ārpusē}}$, tad membrānas standarta potenciāls ir $E_0 = 0$

$$E_{\text{membrāna}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{N_{H^+, \text{ārpusē}}}{N_{H^+, \text{iekšpusē}}} \right), \text{ jo } 0 = \frac{\Delta G^\circ_{H^+} - \Delta G^\circ_{H^+}}{nF}.$$

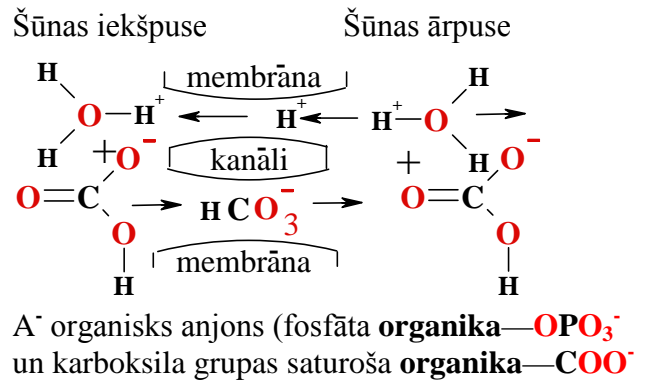
pārveidojot uz molārām koncentrācijām un uz decimālo logaritmu iegūst membrānas potenciāla izteiksmi $E_{\text{membrāna}}$ ķīmiskajam līdzsvaram:

$$H^+ \text{ iekšpusē} \xrightarrow{\text{membrānas KANĀLS}} H^+ \text{ ārpusē}; E_{\text{membrāna}} = \frac{0.0591}{n} \cdot \lg \left(\frac{N_{H^+, \text{ārpusē}}}{N_{H^+, \text{iekšpusē}}} \right).$$

$$\text{Fizioloģiskā temperatūra } T = 310.15 \text{ K un } E_{\text{membrāna}} = \frac{0.06154}{n} \cdot \lg \left(\frac{N_{H^+, \text{ārpusē}}}{N_{H^+, \text{iekšpusē}}} \right).$$

Tabula. Jonu koncentrācijas šūnas iekšpusē un ārpusē zīdītāju spinālā motora neuronos.

Jons	Koncentrācija (mmol/L ūdens)		Līdzsvara Potenciāls (mV)
	Šūnas iekšpuse	Šūnas ārpusē	
Na ⁺	15.0	150.0	+61.54
K ⁺	150.0	5.5	-88.35
10 ⁻⁷ ·cH ⁺	14.93	4.365	-32.87
Cl ⁻	9.0	125.0	-70.32
HCO₃⁻	27.0	8	+32.51
A ⁻	122.49	43.79	+27.49



Membrānas miera potenciāls E = -70 mV.) .

Membrānas potenciālu nātrija katjoniem Na⁺ aprēķina membrānas potenciāla izteiksmē.

$$\text{Membrānas potenciāls } E = \frac{0.06154}{+1} \cdot \lg\left(\frac{150}{15}\right) = +61.54 \text{ mV};$$

Membrānas potenciālu kālija K⁺ katjoniem aprēķina membrānas potenciāla izteiksmē.

$$\text{Membrānas potenciāls } E = \frac{0.06154}{+1} \cdot \lg\left(\frac{5.5}{150}\right) = -88.35 \text{ mV};$$

Membrānas potenciālu ūdeņraža H⁺ katjoniem aprēķina membrānas potenciāla izteiksmē.

$$\text{Membrānas potenciāls } E = \frac{0.06154}{+1} \cdot \lg\left(\frac{4.365}{14.93}\right) = -32.87 \text{ mV}$$

Var ārpusšūnas **pH=7.36**; C=4.365·10⁻⁷ M;

$$\text{Zīdītāju spinālā motora neuronos } \text{pH}_{\text{iekšpuse}} = \mathbf{6.826}; C = 14,93 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Membrānas potenciālu hlorīda Cl⁻ anjoniem aprēķina membrānas potenciāla izteiksmē.

$$\text{Membrānas potenciāls } E = \frac{0.06154}{-1} \cdot \lg\left(\frac{125}{9}\right) = -70.32 \text{ mV};$$

Membrānas potenciālu bikarbonāta **HCO₃⁻** anjoniem aprēķina membrānas potenciāla izteiksmē.

$$\text{Membrānas potenciāls } E = \frac{0.06154}{-1} \cdot \lg\left(\frac{8}{27}\right) = +32.51 \text{ mV};$$

Membrānas potenciālu organiskiem anjoniem A⁻ aprēķina membrānas potenciāla izteiksmē.

$$\text{Membrānas potenciāls } E = \frac{0.06154}{-1} \cdot \lg\left(\frac{122.49}{43.79}\right) = +27.49 \text{ mV}.$$

Tabula. Miera stāvokļa membrānas potenciāls zīdītājdzīvnieku skeleta muskuļos.¹

Jons	Koncentrācija c (mmol/L ūdenī H ₂ O)		Līdzsvara Potenciāls (mV)
	Šūnas iekšpuse	Šūnas ārpusē	
Na ⁺	12.0	145.00	+66.60
K ⁺	155.0	4.00	-97.74
10 ⁻⁵ ·cH ⁺	13.0	3.80	-32.87
Cl ⁻	3.8	120.00	-92.27
HCO₃⁻	27.0	8.00	+32.51
A ⁻	155.0	43.79	+33.78

Miera stāvokļa membrānas potenciāls E = -90 mV .

Aktīvas **Mitochondrijas** iekšpusē ir **pH = 7,36** un ārpusē starp membrānu telpā **pH = 5**.

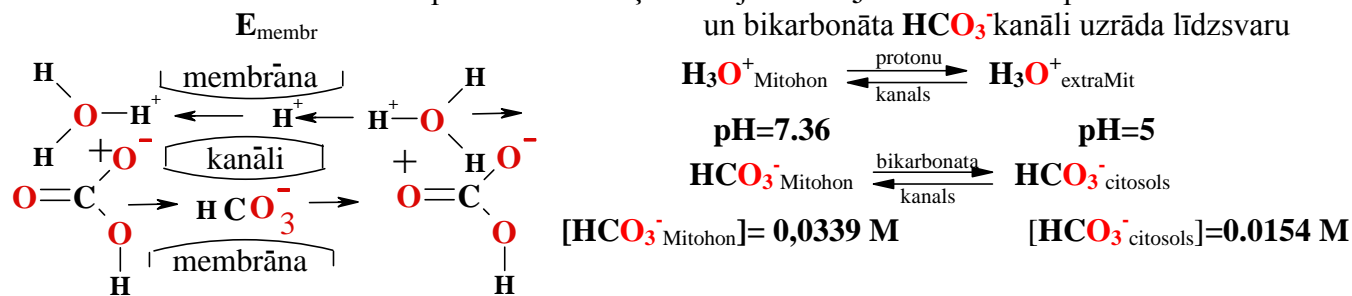
Bikarbonāta koncentrācija **цитосолā** un **asinīs** ir $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] = 0.023 \text{ M}$ un $[\text{HCO}_3^-] = 0.0154 \text{ M}$ un Hendersona Haselbalha vienādojumā izskaitļot CO_2 koncentrāciju $[\text{CO}_2]$ mēs varam izskaitļot izteiksmē: $\text{pH} = \text{pK} + \lg([\text{HCO}_3^-]_{\text{цитосолs}} / [\text{CO}_2])$; $7,36 = 7,0512 + \lg([\text{HCO}_3^-]_{\text{цитосолs}} / [\text{CO}_2])$ un anti logaritmējot $10^{7,36 - 7,0512} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{цитосолs}} / [\text{CO}_2] = 2,036 = 0.0154 \text{ M} / [\text{CO}_2]$ kur $[\text{CO}_2] = 0.0154 \text{ M} / 2,036 = 0.0076 \text{ M}$ ir aprēķinātā oglekļa(IV) oksīda koncentrācija **asinīs**, **цитосолā**, bet **mitochondrijā**, respektīvi, kuros **pH = 7.36** $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2] = 0.023 \text{ M} + 0,02527 \text{ M} = 0,05054 \text{ M}$ un

$$[\text{HCO}_3^-] = 0.033892 \text{ M}; [\text{CO}_2] = 0,05054 - 0.033892 = 0,01665 \text{ M}$$

$10^{7,36 - 7,0512} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} / [\text{CO}_2] = 2,36 = [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} / 0.01665 \text{ M}$ **Mitochondrijas** iekšpusē **Bikarbonāta** koncentrācija ir reizes 2,2 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} / [\text{HCO}_3^-] = 0,0338919 \text{ M} / 0,0154 \text{ M} = 2,2$ lielāka. Cilvēka ķermeņa temperatūra $t = 37^\circ \text{C}$; $T = 310.15^\circ \text{K}$. $0,02754 \text{ M} + 0.023 \text{ M} = 0,05054 = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2]$

$10^{7,36 - 7,0512} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} / [\text{CO}_2] = 2,036 = [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} = x / (0,05054 - x)$; $\text{pH} = 7,36$
 $x = 2,036 * (0,05054 - x) = 2,036 * 0,05054 - 2,036 * x = x$; $x(1 + 2,036) = 2,036 * 0,05054$; tā tad $x = [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}$
 $[\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} = x = 2,036 * 0,05054 / (1 + 2,036) = 0,10289944 / 3,036 = 0,0338919 \text{ M} = [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}} = x$

Membrānas potenciāls Ūdeņražakatjoniem H_3O^+ membrānas protonu H^+ kanālos un bikarbonāta HCO_3^- kanāli uzrāda līdzsvaru



$$\text{protona } E_{\text{H}^+_{\text{membr}}} = P \cdot \lg(10^{-\text{pH}_{\text{extraMit}}} / 10^{-\text{pH}_{\text{Mitohon}}}) = 0.06154 \cdot \lg(10^{-5} / 10^{-7.36}) = P \cdot \lg(10^{2.36}) = 0,14523 \text{ V} .$$

aktuālais membrānas potenciāls un bikarbonāta anjonu līdzsvaram $\text{HCO}_3^-_{\text{Mitohon}} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-_{\text{цитосолs}}$ ir $E_{\text{HCO}_3^-_{\text{Mitohon}}} = -P \cdot \lg([\text{HCO}_3^-]_{\text{цитосолs}} / [\text{HCO}_3^-]_{\text{Mitohon}}) = -0,06154 \cdot \lg(0,0154 / 0,0338919) = 0,0210821 \text{ V} ,$

$$\text{kur } P = \frac{\ln(10) \cdot R \cdot T}{F} = \frac{2,3 \cdot 8,3144 \text{ (J / mol / K)} \cdot 310,15^\circ \text{K}}{96485 \text{C}} = 0.06154 \text{ V, cilvēka ķermeņa } t = 37^\circ \text{C}; T = 310.15^\circ \text{K}.$$

Ūdeņraža un bikarbonāta $0,14523 \text{ V} + 0.0210821 \text{ V} = E_{\text{membr}} = 0,1663 \text{ V}$ ir membrānas potenciālu summa..

Elektriskā $\Delta G = -E_{\text{membr}} \cdot F \cdot n_{\text{(jona_lādiņš } \pm 1)}} = -0,1663 * 96485 * (1) = -16,045 \text{ kJ/mol}$ brīvās enerģijas izmaiņa. $\Delta G_{\text{H}^+} = RT \ln([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{extraMit}} / [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Mitohon}}) = RT \ln(10^{-5} / 10^{-7,36}) = 8,3144 * 310,15 * \ln(10^{2,36}) = -14,013 \text{ kJ/mol}$ brīvās enerģijas izmaiņa koncentrācijas gradienta virzītai cauri protonu H^+ kanālam šķērsojot lipīdu dubultslāņa membrānu. $\Delta G = \Delta G_{\text{membr}} + \Delta G_{\text{kanāls}} = -16,0454 \text{ kJ/mol} - 14,013 \text{ kJ/mol} = -30,05846 \text{ kJ/mol}$ vienam molam protonu H^+ virzīta ATPāze veic darbu 19 reizes efektīvāk par H_3O^+ , jo viena mola protona H^+ masa viens grams virziena no ekstra (ārpus) membrānas telpas ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{extraMit}}$) uz mitochondrijas matricas (iekšpusē) telpu ($\text{H}_3\text{O}^+_{\text{Mitohon}}$).

Protonu H^+ koncentrācijas gradienta $\Delta G = \Delta G_{\text{membr}} + \Delta G_{\text{kanāls}} = -30,058 \text{ kJ/mol}$ summārā elektroķīmiskā brīvās enerģijas izmaiņa virza ATPāzes nano dzinēju sintezēt ATF (adenozīna trifosfāta) molekulas.

Abubrīvo enerģiju negatīvās izmaiņas summa uz vienu ATF molu ir $4 * -30,058 \text{ kJ/mol} = -120,232 \text{ kJ/mol}$, patērējot četrus protonus 4 H^+ , virza ATPāzes nano rotoru sintezēt vienu ATF molekulu. Viena mola ATF producēšanā 503 grami patērējas 4 grami kā četri moli protonu. Brīvās enerģijas izmaiņa ir $\Delta G = -120 \text{ kJ/mol}$. Makro erģiskā ATF fosfātu anhidrīda saite hidrolizē atbrīvo brīvo enerģiju $\Delta G = -53.47 \text{ kJ/mol}$ cilvēka eritrocītā (<http://aris.gusc.lv/BioThermodynamics/BioThermodynamics.pdf> 13.lapa). ATF akumulētā ķīmiskā brīvā enerģijas lietderība ir 44,6% (-53.47 kJ/mol) no teorētiski iespējamās 100% (-120 kJ/mol). Oksidatīvā fosforilēšana no četrus protonu hemi osmozes enerģijas 55,4% patērē ATPāzes rotora berzes siltuma producēšanai un ATF kustībai citosolā ūdens vidē veidojot koncentrācijas gradientu lipīdu dubultslāņa membrānas šķērsošanai kā brīvās enerģijas avotu, lai virzītu ATF molekulu transportu.

Acīm redzami cita lādēta katjona molekula, piemēram, Na^+ katjons 23 reizes smagāks vai kālija katjons K^+ 39 reizes smagāks un to relatīvā lietderība ar vienu gramu masu pārvietošanu ir 23 reizes vai 39 reizes mazāk efektīva ATF sintēzei salīdzinot ar lādēta protona H^+ pārvietošanos cauri membrānas kanāliem.

Dzīvie organismi evolūcijā ieguvuši visefektīvāko ar mazu: **izmēru, masu** un lielāko iespējamo **vienasvienības pozitīva lādiņa** protona H^+ izvēli.