

Potencjał Donnana

Opis zjawiska

Rozważmy naczynie przedzielone półprzepuszczalną membraną. W lewej L części naczynia znajduje się roztwór soli sodowej białka B. W wyniku dysocjacji otrzymujemy roztwór składający się z dużego anionu białka B^- oraz jonów Na^+ . Po prawej stronie naczynia P mamy roztwór składający się z anionów chloru Cl^- oraz kationów sodu Na^+ . Stężenia jonów sodu po obydwu stronach membrany są równe. Membrana jest przepuszczalna tylko dla małych jonów a jest nieprzepuszczalna dla białka.

Początkowy brak jonów chloru Cl^- w lewej części naczynia powoduje ich dyfuzję z prawej strony na lewą. Prowadzi to do pojawienia się nadmiaru ujemnego ładunku przeniesionego przez jony Cl^- po lewej stronie membrany w stosunku do strony prawej. Jednak przepływ anionów chloru nie doprowadzi do wyrównania jego stężeń po obydwu stronach membrany gdyż powstający w lewej części naczynia ujemny potencjał zatrzyma w wyniku elektrostatycznego odpychania dalszy napływ anionów chloru z prawej do lewej części naczynia. Oznacza to, że w prawej części będzie większe stężenie jonów chloru niż w lewej. Powstały po lewej stronie ujemny elektryczny gradient będzie powodował przechodzenie do lewej części kationów sodu z prawej części naczynia. W wyniku tego procesu ilość kationów sodu po lewej stronie będzie większa niż po stronie prawej. Powstały w ten sposób gradient stężenia jonów sodu uruchomi dyfuzyjny przepływ tych jonów z powrotem ze strony lewej do prawej części naczynia aż do wyrównania stężeń.

Powstała równowaga została osiągnięta w wyniku ruchów jednakowych stężeń obydwu jonów, Na i Cl , z jednej strony na drugą. Każda część naczynia jest teraz elektrycznie obojętna dzięki równym stężeniom anionów i kationów. Natomiast nie ma równych stężeń jonów dyfundujących przez membranę gdyż ilość jonów sodu Na^+ jest większa po stronie lewej a jonów chloru jest większa po stronie prawej. Prowadzi to do powstania potencjału nazywanego potencjałem Donnana.

Rozważania termodynamiczne.

Warunek równowagi w roztworze opisuje równość potencjałów chemicznych po obydwu stronach membrany co zapisujemy wzorem

$$\mu_{\text{NaCl}}^{\text{L}} = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{P}}$$

Ponieważ NaCl jest całkowicie zdysocjowany możemy napisać dla poszczególnych składników

$$\mu_{\text{Na}^+}^{\text{L}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{L}} = \mu_{\text{Na}^+}^{\text{P}} + \mu_{\text{Cl}^-}^{\text{P}}$$

Pamiętając o tym, że potencjał chemiczny roztworu zależy od stężenia możemy zapisać

$$\mu_r = \mu_0 + RT \ln x_r$$

gdzie: x to ułamek molowy,

W przypadku gdy cząsteczka jest naładowana to pojawia się dodatkowa siła elektrycznej natury lub dodatkowy składnik entalpii swobodnej w postaci

$$\Delta G = nZF\Delta\Phi$$

$$\Delta\Phi = \Phi_k - \Delta\Phi_p$$

gdzie n – liczba moli, Z – ładunek jonu, F – stała Faradaya, $\Delta\Phi$ – różnica potencjałów przez membranę, przyjmuje się, że jest różnica napięć prowadząca do transportu jonu ze stanu początkowego do stanu końcowego.

Tak więc możemy napisać, że potencjał chemiczny wynikający z różnicy napięć wynosi

$$\Delta\mu = ZF\Delta\Phi$$

Natomiast wartość potencjału chemicznego pochodząca z różnicy stężeń pomiędzy stronami naczynia wyraża się wzorem

$$\Delta\mu = RT \ln (c_k/c_p)$$

tak więc całkowity potencjał chemiczny jest wypadkową dwóch działających gradientów, stężeniowego i elektrycznego.

$$\Delta\mu_c = \Delta\mu_k - \Delta\mu_p = RT \ln (c_k/c_p) + ZF\Delta\Phi$$

Wzór ten pokazuje, że kierunek przepływu jonu będzie zależał od wzajemnego udziału poszczególnych gradientów.

Gdy wypadkowa wartość potencjału chemicznego wynosi zero to powstaje stan równowagi w układzie oznaczający brak przepływów związanych z obydwojma gradientami. Pozwala też policzyć wartość potencjału membranowego przy którym równowaga ta została osiągnięta.

$$\Delta\Phi = -RT \ln (c_k/c_p) / zF$$

Powyzsza zależność definiuje transmembranowy potencjał zwany potencjałem Donnana.

Zauważmy, że w przypadku gdy wszystkie jony są przepuszczalne dla membrany to wyrównanie stężeń po obydwu jej stronach prowadzi do zerowego potencjału w stanie równowagi. Sytuacja będzie zupełnie inna gdy w układzie pojawi się jon nieprzepuszczalny dla membrany. Jony przepuszczalne zgodnie z wyżej podanymi prawami będą dążyć do wyrównania swoich potencjałów chemicznych. Obecność nieprzepuszczalnego jonu prowadzi do powstania gradientu potencjału elektrycznego a w konsekwencji nowego rozdziału jonów w stanie równowagi co prowadzi do pojawienia się potencjału transmembranowego (Donnana).

po podstawieniu i kolejnych przekształceniach otrzymamy wyrażenie opisujące warunek równowagi w układzie:

$$m_{Na^+}^L * m_{Cl^-}^L = m_{Cl^-}^P * m_{Na^+}^P$$

który można zapisać w innej postaci jako:

$$m_{Na^+}^L / m_{Na^+}^P = m_{Cl^-}^P / m_{Cl^-}^L$$

Oznacza to, że iloczyn stężeń jonów przeciwnych znaków po obydwu stronach membrany musi być jednakowy lub, że stosunek stężeń jonów po obydwu stronach naczynia jest stały. Zauważmy, że zapis ten różni się od wyjściowego warunku równości potencjałów chemicznych chlorku sodu po obydwu stronach membrany chociaż obydwa zapisy są poprawne.

W wyniku obecności dużego nieprzenikliwego jonu otrzymujemy zjawisko polegające na tym, że po obydwu stronach membrany powstaje potencjał elektryczny. Napięcie to nazywamy potencjałem Donana.

Wartość tego napięcia obliczamy korzystając z równania Nernsta co prowadzi do wzoru:

$$U_D = RT/zF \ln (c_L/c_P)$$

gdzie c_L i c_P są to stężenia jonu związanego z makromolekułą, w tym wypadku Na^+ .

Zauważmy, że znak napięcia będzie zależał od ładunku makromolekuły i związanego z nią jonu.

Interpretacja termodynamiczna

Z termodynamicznego punktu widzenia dla roztworu jest korzystniejsze przeprowadzenie samorzutnego zjawiska jakim jest dyfuzja niż wydatkowanie energii na utrzymanie rozdziału bądź przenoszenie ładunków elektrycznych przeciwko polu elektrycznemu. Tak więc do lewego naczynia przechodzą jednocześnie jony chloru i sodu. Trwa to dopóki nie wyrówna się potencjał chemiczny chlorku sodu po obydwu stronach membrany.

Przykład liczbowy.

Początkowe stężenie $[\text{Na}_4\text{P}^{4-}]$ wynosi 10^{-3} M, a stężenie $[\text{NaCl}]$ po prawej stronie membrany wynosi 10^{-2} M. Oblicz końcowe stężenia składników.

Oznaczmy stężenie jonów chloru Cl^- , które przeszły na lewą stronę jako x wtedy pozostałe stężenia wynoszą odpowiednio

$$[\text{Na}^+]_{\text{L}} = 4 \cdot 10^{-3} + x$$

$$[\text{Na}^+]_{\text{P}} = 10^{-2} - x$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{L}} = x$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{P}} = 10^{-2} - x$$

Korzystając z równania na warunek równowagi Donana otrzymujemy:

$$(4 \cdot 10^{-3} + x)/(10^{-2} - x) = (10^{-2} - x) / x$$

$$\text{skąd } x = 4.17 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

co daje następujące stężenia jonów w stanie równowagi termodynamicznej:

$$\begin{array}{l} [\text{Na}^+]_{\text{L}} = 8.17 \cdot 10^{-3} \\ [\text{Cl}^-]_{\text{L}} = -4.17 \cdot 10^{-3} \\ [\text{P}^-]_{\text{L}} = -4.00 \cdot 10^{-3} \\ 0 \end{array} \quad U_{\text{D}} = +2.34 \cdot 10^{-3} \quad \begin{array}{l} [\text{Na}^+]_{\text{P}} = 5.83 \cdot 10^{-3} \\ [\text{Cl}^-]_{\text{P}} = -5.83 \cdot 10^{-3} \\ 0 \end{array}$$

Obliczenia wykazują obecność nadmiarowego ładunku dodatniego w lewej części układu zarówno w stosunku do jonów sodu w prawym naczyniu jak i w stosunku do jonów chloru w lewym naczyniu. Jednak całkowity ładunek elektryczny dla każdej strony naczynia pozostaje elektrycznie neutralny.