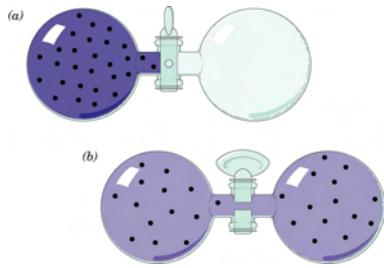


Thermodynamic Principles



熱力学の法則

1) エンタルピーの定義: $H = U + PV$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad \Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

(第一法則)

$$\Delta H = \Delta Q - \Delta W + P\Delta V = \Delta Q - \Delta W'$$

2) エントロピー: $S \quad dS = dQ/T$ (可逆過程)

水の蒸発の $\Delta H_{\text{vap}} = 40.7 \text{ kJmol}^{-1}$ で
 $T = 373 \text{ °K}$ であるから

蒸気になるときの
 エンタルピー変化

$$\Delta S_{\text{vap}} = 109.1 \text{ JK}^{-1}$$

3) ギブスの自由エネルギー: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (等温条件)}$$

$$1/2 \cdot mv^2 = 1/2 \cdot (2 \text{ kg}) \cdot (1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2 = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} = 1 \text{ Nm}$$

質量 2 kg が $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の速さで動いているものの
 運動エネルギーに 1J が対応

$$1 \text{ N} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$[\text{N} \cdot \text{m}] = [\text{J}]$$

$$0.24 \text{ cal} = 1 \text{ J} = 1 \text{ Kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

化学ポテンシャル

化学ポテンシャル
 (部分モル自由エネルギー)

out	in
A_0	A_i

$$\mu_0 = \mu^\circ + RT \cdot \ln A_0$$

$$\mu_i = \mu^\circ + RT \cdot \ln A_i$$

$$\Delta\mu = \mu_i - \mu_0 = RT \cdot \ln(A_0/A_i)$$

T: Kelvin 温度

R: ガス定数 ($2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

電気ポテンシャル

電気ポテンシャル --- 電荷を分子がもってい
 れば電位ができる

out	in
A_0^+	A_i^+
V_0	V_i

$$G_0 = zFV_0 + G^\circ$$

$$G_i = zFV_i + G^\circ$$

$$\Delta G = G_0 - G_i = zF(V_0 - V_i)$$

V: 電位

F: ファラデー定数 ($2.3 \times 10^4 \text{ cal} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 (96500 クーロン $\cdot \text{mol}^{-1}$)

z: 電荷数

電荷をもった物質の濃度差の持つエネルギー

$$\Delta\mu_A^{z\pm} = \Delta\mu + \Delta G = RT \cdot \ln(A_0/A_i) + zF(V_0 - V_i)$$

$V_0 = 0 \text{ mV}$ とすると

$$\Delta\mu_A^{z\pm} = -zF \cdot V_i + RT \cdot \ln(A_0/A_i)$$

ここで平衡時を考えると $\Delta\mu_A^{z\pm} = 0$

$$zF \cdot V_i = RT \cdot \ln(A_0/A_i)$$

$$V_i = RT/zF \cdot \ln(A_0/A_i) \text{ -----ネルンストの式}$$

$V_0 = 0 \text{ mV}$ としたときの平衡時の電気化学ポテンシャル

熱力学の単位と定数

Gas constant (R)

$$R = Nk_B$$

$$R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$R = 0.08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Avogadro's number (N)

$$N = 6.0221 \times 10^{23} \text{ molecules} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Coulomb (C)

$$1 \text{ C} = 6.241 \times 10^{18} \text{ electron charges}$$

Faraday (F)

$$1 \text{ F} = N \text{ electron charges}$$

$$1 \text{ F} = 96,494 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 96,494 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Kelvin temperature scale (K)

$$0 \text{ K} = \text{absolute zero}$$

$$273.15 \text{ K} = 0^\circ \text{C}$$

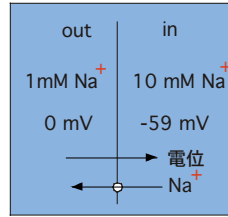
平衡電位を求める

$$RT/zF = \frac{\frac{\text{ジュール}}{\text{mol} \cdot \text{K}^\circ} \cdot \text{K}^\circ}{(z) \frac{\text{ジュール}}{\text{ボルト} \cdot \text{mol}}} = \text{ボルト}$$

$$\begin{aligned} \text{平衡電位 } (\Delta \Psi) &= RT/zF \cdot \ln(A_o/A_i) \\ &= \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96500} \times 2.303 \cdot \log(A_o/A_i) \\ &= 0.059 \cdot \log(A_o/A_i) \text{---volt} \end{aligned}$$

平衡膜電位の実例

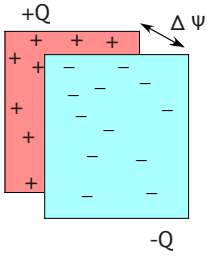
$$\begin{aligned} \text{平衡電位 } (\Delta \Psi) &= 0.059 \cdot \log(1/10) \\ &= -59 \text{ mV ---拡散電位} \end{aligned}$$



$$1 \Delta \text{pH} = -59 \text{ mV}$$

釣り合った状態 (平衡電位)

どのくらいのイオンが動くか?



$$C = Q/\Delta \Psi$$

Q: 電気量[C]
C: 電気容量[F]⇒ファラド
ΔΨ: 電位[V]

1[F]とは1[C]の電荷を蓄えたときの電位差が1[V]になる量

1[C]= 2つの等しい量の電荷を1m離して置いたときに9 x 10⁹ Nの力を及ぼしあう状態

1[V]= 1[C]の電荷をBからAまで移動させるのに1[J]の仕事をする必要とする電位差

Joule (J)

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ C} \cdot \text{V (coulomb volt)}$$

$$\therefore [J] = [V] \cdot [C]$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m (newton meter)}$$

神経軸索の電気容量

$$C = 1 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \text{ ----神経軸索の電気容量}$$

1 mVの電位差を作るためには

$$Q = C \cdot \Delta \Psi$$

$$= 1 \times 10^{-6} \times 10^{-3}$$

$$= 10^{-9} \text{クーロン}/\text{cm}^2$$

1価のイオン1モル=96500クーロン≒10⁵ であるから

$$Q = 10^{-9} \text{クーロン}/\text{cm}^2 \Rightarrow 10^{-14} \text{モル}/\text{cm}^2$$

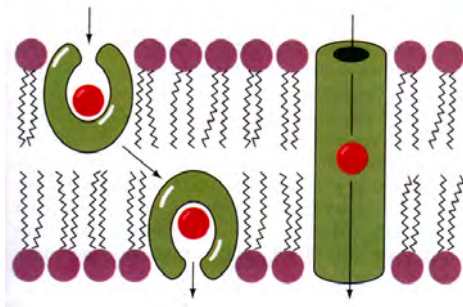
$$\therefore = 6 \times 10^9 \text{イオン}/\text{cm}^2$$

$$= 60 \text{イオン}/\mu\text{m}^2$$

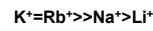
非常に少ないイオンの移動で電位は形成される。巨視的にはイオン濃度の変化はほとんどない。

イオノフォア

(a) Carrier ionophore (b) Channel-forming ionophore



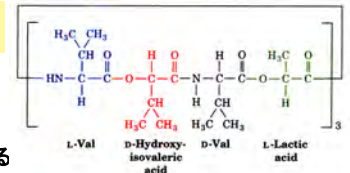
バリノマイシン



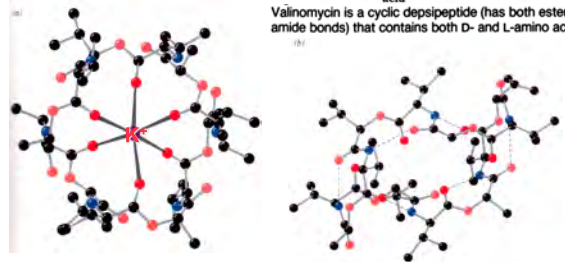
10⁴ K⁺ イオン/secで輸送

高い選択性

K⁺に酸素が配位している



Valinomycin is a cyclic decapeptide (has both ester and amide bonds) that contains both D- and L-amino acids.



水素とアルカリ金属

	H	Li	Na	K
第一イオン化エネルギー (kcal/mol)	313	124	118	100
原子半径 (Å)	1.0	1.55	1.90	2.35
イオン半径 (Å)		0.64	0.95	1.33
標準水素エンタルピー (kJ/mol)	1090	520	405	321
水中イオンの移動速度 ($\times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	362	40	51	76

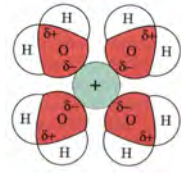
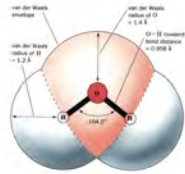
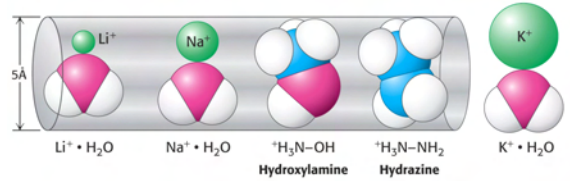
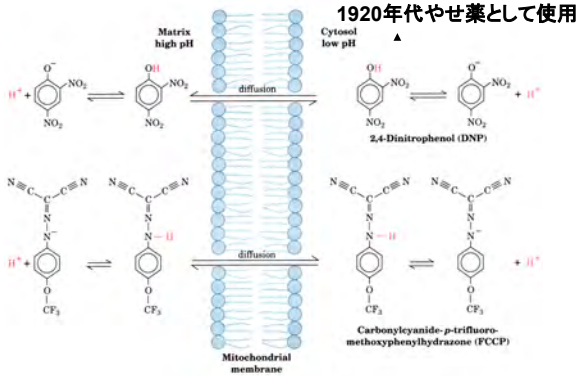


TABLE 13.2 Properties of alkali cations

Ion	Ionic radius (Å)	Hydration free energy in kcal mol ⁻¹ (kJ mol ⁻¹)
Li ⁺	0.60	-98 (-410)
Na ⁺	0.95	-72 (-301)
K ⁺	1.33	-55 (-230)
Rb ⁺	1.48	-51 (-213)
Cs ⁺	1.69	-47 (-197)

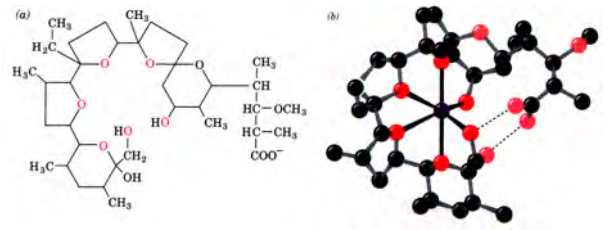


プロトノフォア(脱共役剤)



モネンシン

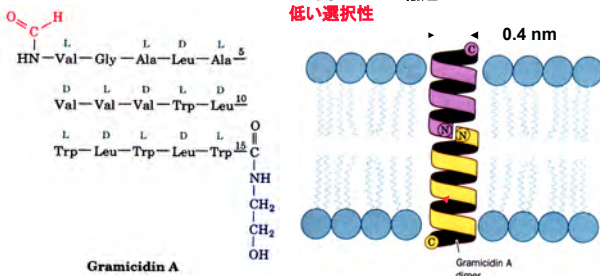
Na⁺と結合する線状ポリエーテルカルボン酸



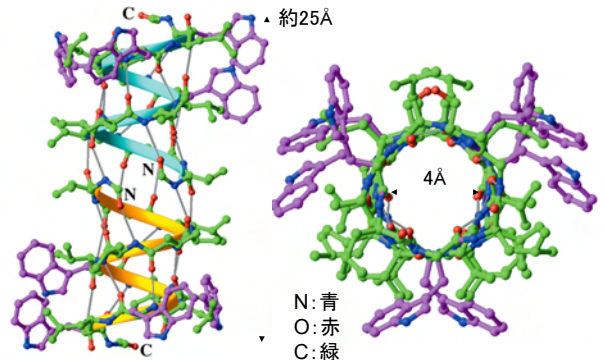
グラミシジン

15アミノ酸からなる直鎖ペプチド
チャネルを作って一価のカチオンを通す

10⁷ K⁺ イオン/secで輸送
低い選択性

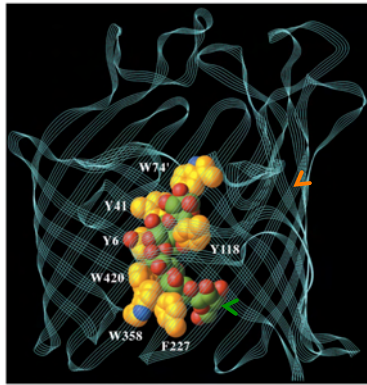


βヘリックス輸送
低い選択性



NMR structure of gramicidin A embedded in a dimyristoyl phosphatidylcholine bilayer.

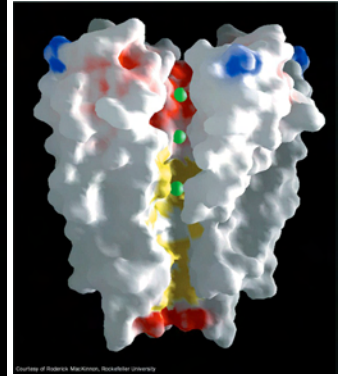
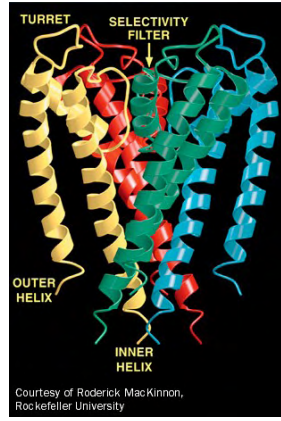
マルトポリンの構造



βバレル構造

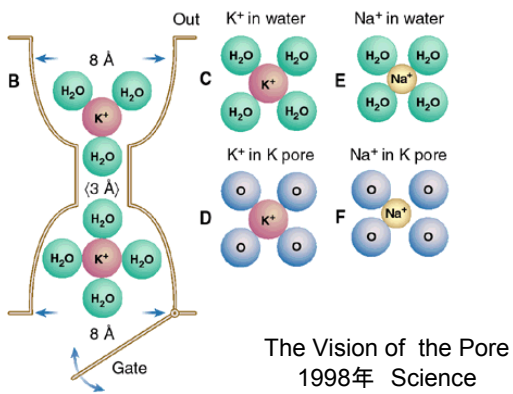
糖

Figure 10-3 © 2008 John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved.

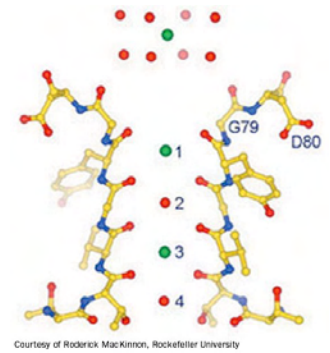
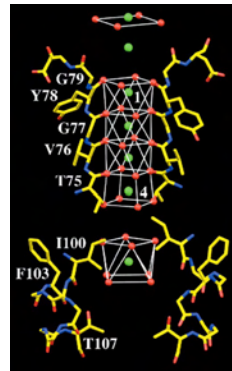


Science v. 280, p. 69 (1998)

X-Ray structure of the KcsA K⁺ channel from *Streptomyces lividans*.

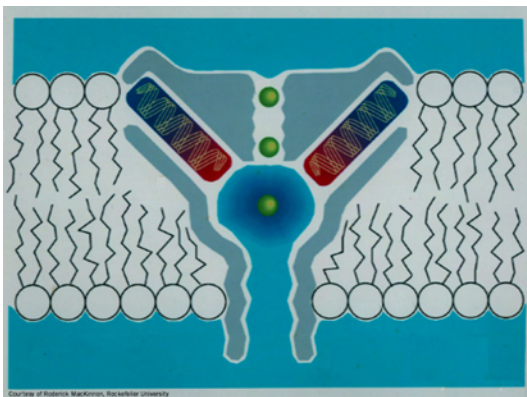


The Vision of the Pore
1998年 Science



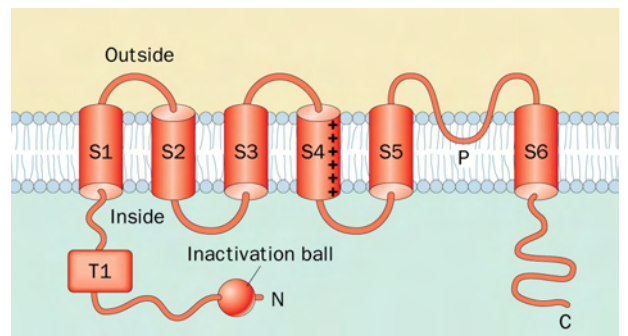
Courtesy of Roderick MacKinnon, Rockefeller University

Portions of the KcsA K⁺ channel responsible for its ion selectivity viewed similarly



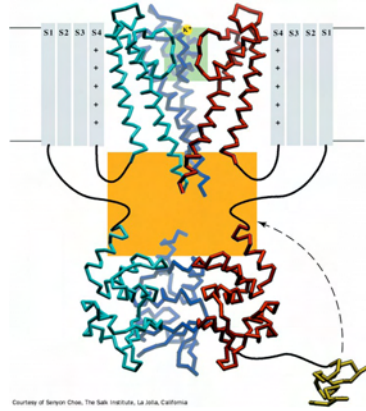
A schematic diagram of the KcsA K⁺ channel

Predicted secondary structure and membrane orientation of voltage-gated K⁺ channels.



Kvチャネル

Composite model of the KV channel.



電位依存KV channelのX線構造.

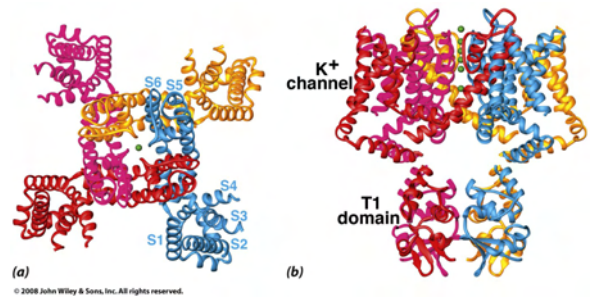


Figure 10-8

電位依存KV channelの膜貫通ドメインの動き.

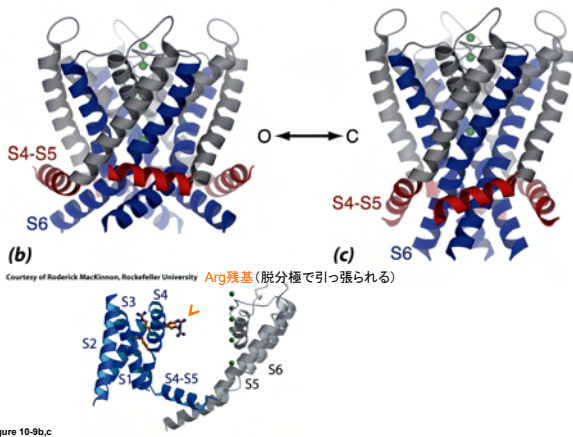


Figure 10-9b,c