Transporte através de membrana celular (Hill, 1977)

- Transporte ativo, contra gradiente de concentração
- 2 tipos de moléculas

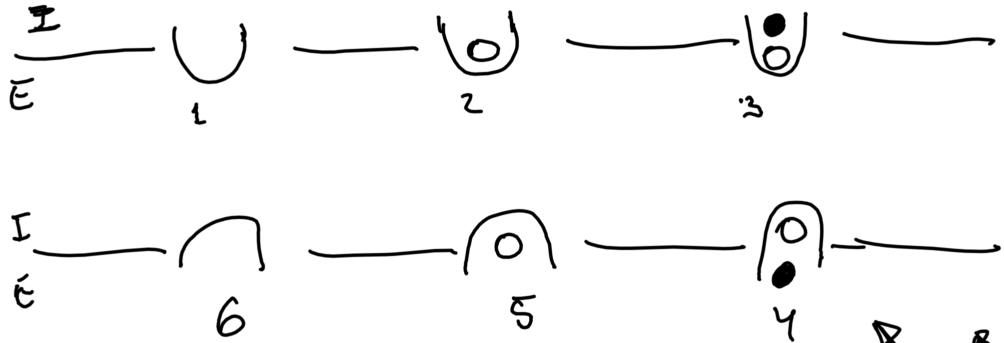
  A: ○

  B: ●

- Complexo de membrana com 2 estados

  (E – para fora; I – para dentro)

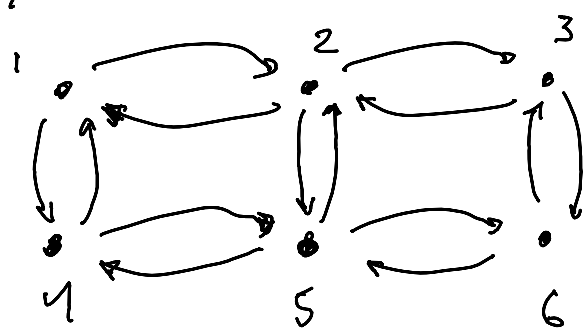
  → captura e libera as moléculas



c/ membrana

B só se liga com A presente

Transição entre estados



Taxas de transição

a_{ji} $(i \to j)$

- Consideramos taxas do complexo $E \to I$ igual a $I \to E$
- Sistema aberto, que troca moléculas com o meio.
- Ambos os lados são soluções diluídas, com potenciais químicos tais que

$$\rho \propto e^{\mu/kT}$$

$$\frac{a_{21}}{a_{12}} = e^{\mu_A^I/kT} \quad ; \quad \frac{a_{45}}{a_{54}} = e^{\mu_B^E/kT}$$

$$\frac{a_{32}}{a_{23}} = e^{\mu_D^I/kT} \quad ; \quad \frac{a_{56}}{a_{65}} = e^{\mu_A^E/kT}$$

• taxa de inversão do complexo

$$\frac{a_{16}}{a_{61}} = \frac{a_{25}}{a_{52}} = \frac{a_{34}}{a_{43}} = 1$$

→ equação mestra (p_i : prob do estado i)

$$\frac{dp_i}{dt} = \sum_j a_{ij} p_j - a_{ji} p_i \equiv \sum_j J_{ij}$$

Fluxo de moléculas através da membrana

$$J_A^I = J_{12} \quad ; \quad J_A^E = J_{65}$$

$$J_B^I = J_{23} \quad ; \quad J_B^E = J_{54}$$

No estado estacionário

$$J_A^I + J_A^E = 0$$

$$J_B^I + J_B^E = 0$$

Enquanto os potenciais químicos são distintos, o sistema permanecerá fora de equilíbrio e, portanto, haverá produção de entropia.

$$\frac{dS}{dt} = \Pi - \phi \quad ,$$ onde na última aula

$$\phi = \frac{k}{2} \sum_{ij}' J_{ij} \ln \frac{a_{ij}}{a_{ji}}$$

$$\ln \frac{a_{16}}{a_{61}} = \ln \frac{a_{25}}{a_{52}} = \ln \frac{a_{34}}{a_{43}} = 0$$

Sobram : a_{12}/a_{21} ; a_{65}/a_{56}

a_{32}/a_{23} ; a_{54}/a_{45}

São todos da forma: $\frac{\mu_q}{kT}$

$$\phi = \frac{k}{2} \Big\{ J_{12} \ln \frac{a_{12}}{a_{21}} + J_{21} \ln \frac{a_{21}}{a_{12}}$$

$$+ J_{32} \ln \frac{a_{32}}{a_{23}} + J_{23} \ln \frac{a_{23}}{a_{32}}$$

$$+ J_{65} \ln \frac{a_{65}}{a_{56}} + J_{56} \ln \frac{a_{56}}{a_{65}}$$

$$+ J_{45} \ln \frac{a_{45}}{a_{54}} + J_{54} \ln \frac{a_{65}}{a_{56}} \Big\}$$

$$\phi = \frac{1}{kT}\,\frac{k}{2}\Big\{ - J_{12}\,\mu_A^I + J_{21}\,\mu_A^I - J_{23}\,\mu_B^I + J_{32}\,\mu_B^I + J_{45}\,\mu_B^E - J_{54}\,\mu_B^E + J_{56}\,\mu_A^E - J_{56}\,\mu_A^E \Big\}$$

$$J_{ij} - J_{ji} = (a_{ij}\,p_j - a_{ji}\,p_i) - (a_{ji}\,p_i - a_{ij}\,p_j) = 2\,(a_{ij}\,p_j - a_{ji}\,p_i) = 2\,J_{ij}$$

$$\phi = -\frac{1}{RT}\,\cancel{R}\Big\{ J_{12}\,\mu_A^I + J_{23}\,\mu_B^I + J_{54}\,\mu_B^E + J_{56}\,\mu_A^E \Big\}$$

$$= -\frac{1}{T}\Big\{ J_A^I\,\mu_A^I + J_B^I\,\mu_B^I + J_B^E\,\mu_B^E + J_A^E\,\mu_A^E \Big\}$$

No estado estacionário

$$-J_A^E = J_A^I$$

$$-J_B^E = J_A^I \quad \text{e, portanto,}$$

$$\Pi = \phi = -\frac{1}{T}\left\{ J_A^I\left(\mu_A^I - \mu_A^E\right) + J_B^I\left(\mu_B^I - \mu_B^E\right)\right\}$$

$$= J_A X_A + J_B X_B$$

$$X_A = \frac{\mu_A^E - \mu_A^I}{T} \quad ; \quad X_B = \frac{\mu_B^E - \mu_B^I}{T}$$

X : "forças generalizadas"

- J_A e J_B são os fluxos das moléculas para o interior.

- $X_A > 0$ e $X_B > 0$ favorecem o fluxo do exterior para o interior

⇒ este modelo, no entanto, pode descrever o fluxo de B CONTRA o gradiente de concentração.

- Suponha que a concentração de B é maior no INTERIOR:

$$\begin{cases} \mu_B^I > \mu_B^E \\ X_B < 0 \end{cases}$$

- Desejamos $J_B > 0$

$\Rightarrow$ É possível manter

$$\Pi = J_A X_A + J_B X_B > 0$$

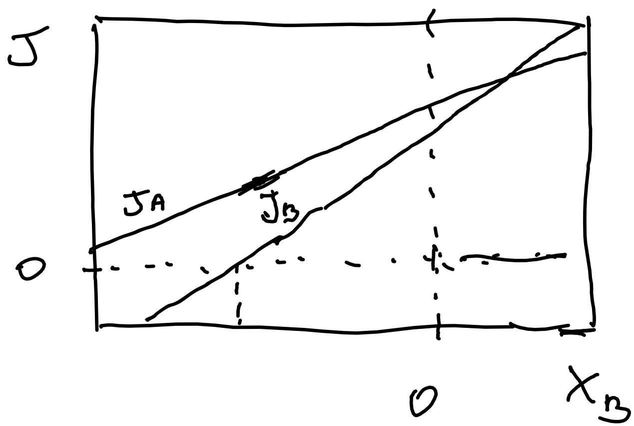
(estado estacionário)

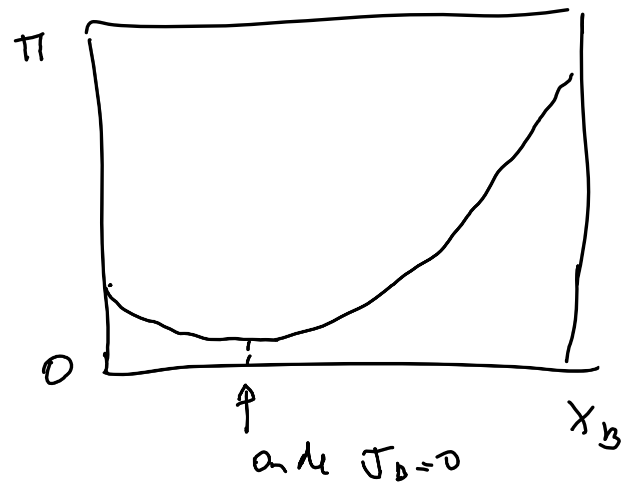
com $J_B > 0$ e $X_B < 0$, desde que

$$J_A X_A > J_B |X_B|.$$

Isto pode ocorrer com um gradiente de A suficientemente grande!

→ Os fluxos podem ser obtidos numericamente com $X_A = 0,7$





- Em equilíbrio termodinâmico tanto as forças X_A, X_B quanto os fluxos J_A, J_B se anulam.

Próximo ao equilíbrio, admitimos que os fluxos podem ser expandidos em termos das forças

$$J_A = L_{AA} X_A + L_{AB} X_B$$

$$J_B = L_{BA} X_A + L_{BB} X_B ,$$

onde os L_{ij} são os coeficientes de Onsager.

→ Se os coeficientes cruzados não se anulam, o fluxo de um tipo pode ser induzido pela força generalizada relativa ao outro.

→ De acordo com Onsager

$$L_{AB} = L_{BA}$$

↳ Relação de reciprocidade de Onsager.