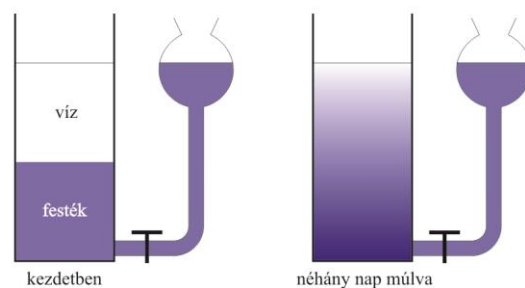
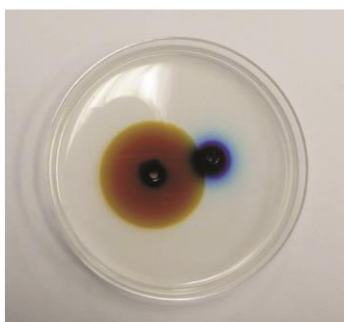
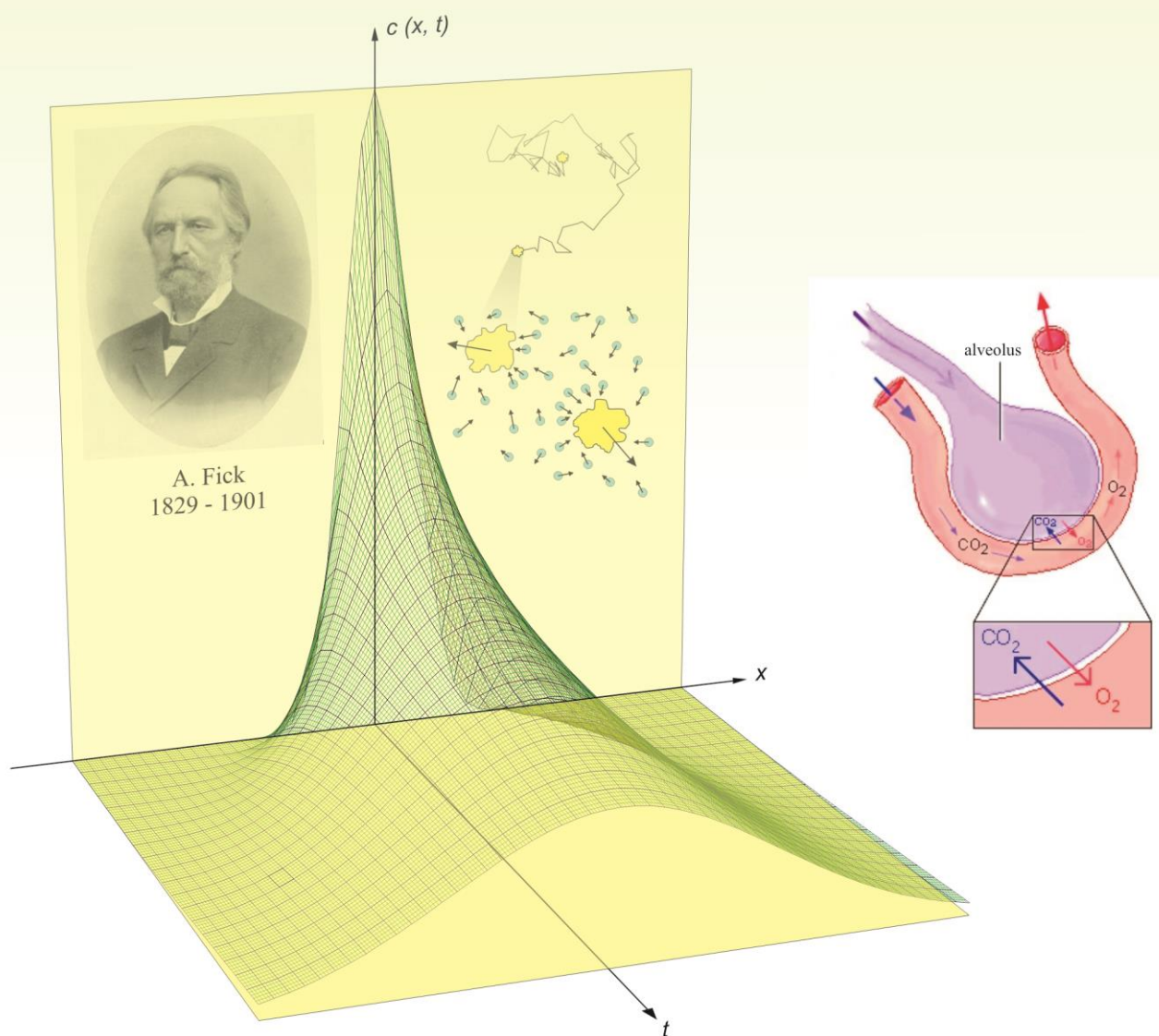


# DIFFÚZIÓ

## ANYAGTRANSZPORT, DIFFÚZIÓS EGYÜTTHATÓ MEGHATÁROZÁSA



## ALAPFOGALMAK

**DIFFÚZIÓ:** A részecskék hőmozgás révén történő szétterjedése, anyagvándorlása.

**FICK I. TÖRVÉNYE:** Az anyagáramsűrűség a koncentrációeséssel arányos:  $J_v = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$ , ahol a  $D$  arányossági tényező a diffúziós együttható.

**DIFFÚZIÓS EGYÜTTHATÓ ( $D$ ):** Arányossági tényező, amely megadja az egységnyi idő alatt, egységnyi felületen átdiffundált anyag mennyiségét, ha a koncentrációesés is egységnyi volt. Mértékegysége:  $m^2/s$ .

**FICK II. TÖRVÉNYE:** A diffúzió során a koncentráció térbeli-időbeli változását írja le:

$$D \cdot \frac{\Delta \left( \frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t},$$

Megadja a koncentráció térbeli és időbeli *változását*.

**BROWN-MOZGÁS:** a részecskék hőmozgásból és ütközésekből adódó véletlenszerű, korrelálatlan (a részecskék mozgása között nincs összefüggés) mozgása.

**ÁTLAGOS NÉGYZETES ELMOZDULÁS (MSD):** (Mean Squared Displacement) a részecskék kezdőponttól ( $x_0$ ) való átlagos elmozdulása négyzetének a mértéke ( $m^2$  mértékegységű):

$$MSD = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (x_0 - x_i)^2$$

Szokás ennek a gyökét mint egy átlagos távolságot is definiálni, mivel a gyökvonás után hosszúság egységű lesz az eredmény (azonban ez nem „valódi” átlag, csak egy azt megközelítő érték).

**ÁLTALÁNOS TRANSZPORT TÖRVÉNY (Onsager):** Egy adott (intenzív) termodinamikai mennyiség inhomogenitása egy hozzá kapcsolható extenzív mennyiség transzportját váltja ki, mely transzport által a kezdeti inhomogenitás kiegyenlítődni igyekszik. Ezt a  $J=L \cdot X$  összefüggéssel adhatjuk meg, ahol  $J$  a transzport áramsűrűség, míg  $X$  a kiváltó grádiens,  $L$  pedig a transzport együttható. Diffúzió esetén  $X$  a koncentráció- vagy a kémiai potenciál grádiens,  $L$  pedig a diffúziós együttható. (megállapodás szerint itt a negatív előjelet az  $X$ -be vonjuk bele, tehát  $X = -\Delta c/\Delta x$ )

A részecskék szétterjedését, anyagvándorlását — a véletlenszerű hőmozgás révén — diffúzióknak nevezzük. Diffúzió útján terjed szét például a cukor a kávéban (keverés nélkül is), vagy a rózsáillat a szobában. Ez a folyamat termikus egyensúly esetén mindaddig tart, amíg a részecskék eloszlása egyenletes nem lesz az egész térfogatban. A diffúzió rendkívüli jelentőséggel bír az élő szervezetekben. Diffúzióval történik például a légzési gázok ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) cseréje az alveolusok és a kapillárisok között, illetve a kapillárisok és a felhasználó sejtek között. A víz, mint kisméretű molekula ugyancsak diffúzióval jut át a sejtmembránon. A **gyakorlat célja** a diffúzióra vonatkozó törvényszerűségek megismerése és egy, a diffúziót jellemző paraméter (a diffúziós együttható) meghatározása.

## ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÁS

### A FICK TÖRVÉNYEK

A diffúziós *transzportjelenség* jellemzésére használjuk az anyagáram-sűrűséget:

$$J_v = \frac{\Delta v}{\Delta t \Delta A}, \quad (1)$$

ami azt adja meg, hogy egységnyi idő ( $\Delta t$ ) alatt egységnyi felületen ( $\Delta A$ ) hány mólnyi anyag ( $\Delta v$ ) jut keresztül. Mértékegysége  $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ .

Adott inhomogenitás (koncentráció gradiens) esetén fellépő **kezdeti (pillanatnyi)** anyagáramot a Fick I. törvény adja meg:

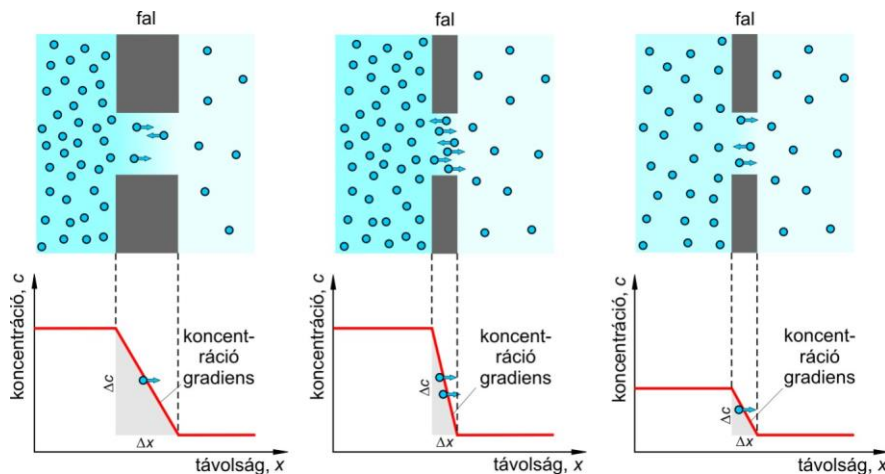
$$J_v = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}, \quad (2)$$

ahol  $\Delta c/\Delta x$  az egységnyi távolságra eső koncentrációváltozás (az  $x$ -tengely mentén), más néven koncentrációesés vagy koncentrációgradiens. Tehát az anyagáram sűrűség a koncentráció-eséssel arányos (lásd 1. ábra). A  $D$  arányossági tényező az ún. diffúziós együttható.  $D$  megadja az egységnyi idő alatt, egységnyi felületen átdiffundált anyag mennyiségét, ha a koncentrációesés is egységnyi. Mértékegysége:  $\text{m}^2/\text{s}$ .

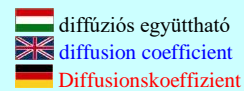
A diffúziós együttható függ a diffundáló részecske méretétől, alakjától, a közeg viszkozitásától, és hőmérsékletétől (lásd 1. táblázat). *Speciális esetként* gömb alakú részecskékre, szabad 3-dimenziós mozgásra igaz az Einstein-Stokes összefüggés:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (3)$$

ahol  $r$  a részecske sugara,  $\eta$  a közeg viszkozitása,  $T$  a közeg abszolút hőmérséklete,  $k$  pedig a Boltzmann állandó. Ezt gyakran használják lokális viszkozitás mérésre is, ismert méretű (nano)-részecske diffúzióját megfigyelve.



**1. ábra.** Fick I. törvényének szemléltetése: egy adott rendszerben a koncentrációesés ( $\Delta c/\Delta x$ ) szabja meg a diffúzió intenzitását („erősségét”). Az a) és b) ábrán ugyanakkora a koncentrációkülönbség, de különböző távolságon történik a változás; a b) és c) ábrán ugyanakkora távolságon különböző mértékű a koncentráció változás. Az a) és c) ábra összehasonlításából az látszik, hogy ugyanakkora koncentrációesés (azonos meredekség), ugyanolyan intenzitású diffúziót eredményez.

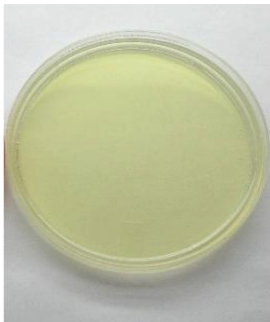


diffundáló részecske (mol. tömeg)	közeg	$D$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$H_2$ (2)	levegő	$6,4 \cdot 10^{-5}$
$O_2$ (32)	levegő	$2 \cdot 10^{-5}$
$CO_2$ (44)	levegő	$1,8 \cdot 10^{-5}$
$H_2O$ (18)	víz	$2,2 \cdot 10^{-9}$
$O_2$ (32)	víz	$1,9 \cdot 10^{-9}$
glicin (75)	víz	$0,9 \cdot 10^{-9}$
szérum albumin (69 000)	víz	$6 \cdot 10^{-11}$
tropomiozin (93 000)	víz	$2,2 \cdot 10^{-11}$
dohánymózaik vírus (40 000 000)	víz	$4,6 \cdot 10^{-12}$

**1. táblázat.** Néhány anyag diffúziós együtthatója  $20^\circ\text{C}$ -on.

A diffúziós együttható definíciós egyenletének a Fick II. törvénye is tekinthető, ebben is a  $D$  az arányossági tényező.

A Fick I. törvény mindig az adott koncentráció-gradienshez tartozó kezdeti anyagáram-sűrűséget adja meg, azonban az anyagáram azonnal a koncentráció, és ezáltal a koncentráció-gradiens megváltozását is okozza.



2. ábra. A mérésben használt agar-agar gél felszín

A diffúzióval kapcsolatos másik fontos kérdés az, hogy milyen gyorsan megy végbe a folyamat, pl. a koncentráció különbség kiegyenlítődése. Fick I. törvénye a koncentráció időbeli változását nem veszi figyelembe (így időben változó gradiens esetében önmagában nem használható). Fick II. törvénye éppen ezt, nevezetesen a koncentráció térbeli-időbeli változását írja le:

$$D \cdot \frac{\Delta \left( \frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (4)$$

**Az egyenlet csupán a változást írja le:** a koncentráció időbeli és térbeli megváltozása egymással szoros kapcsolatban van, a kapcsolatot a D adja meg.

Ez a bonyolult egyenlet nem oldható meg általánosan, azaz a koncentráció időbeli és térbeli alakulását leíró  $c(x,t)$  függvény nem mindig kapható meg képlet formájában. Általános esetben számítógépes módszerrel kis  $\Delta x$  és  $\Delta t$  lépésekben oldjuk meg az egyenletet, ezt hívjuk „numerikus” megoldásnak.

## A DIFFÚZIÓS EGYÜTTHATÓ MEGHATÁROZÁSA

Kísérletünkben Fick II. törvényét használjuk fel  $K^+$  és a színes (lila)  $MnO_4^-$  ionok, illetve protonok diffúziójának egy kétdimenziós felszínen (agar-agar gél felszíne, 2. ábra) történő vizsgálatára. A 0,5 m/m%-os agaróz gél hidratált felszínén (illetve a vékony gélrétegben elrendezéstől függően) az ionok közel szabad diffúziója valósul meg, egy kezdeti pontból kiindulva. A (4) egyenlet ebben a speciális esetben zárt (képlettel megadható) alakban is megoldható. Ennek az a feltétele, hogy a kísérlet kezdetén a diffundáló anyag egy nagyon kicsi (elhanyagolható méretű) pontban legyen összegyűjtve. Két esetet vizsgálunk meg, melyek orvosi szempontból fontosak:

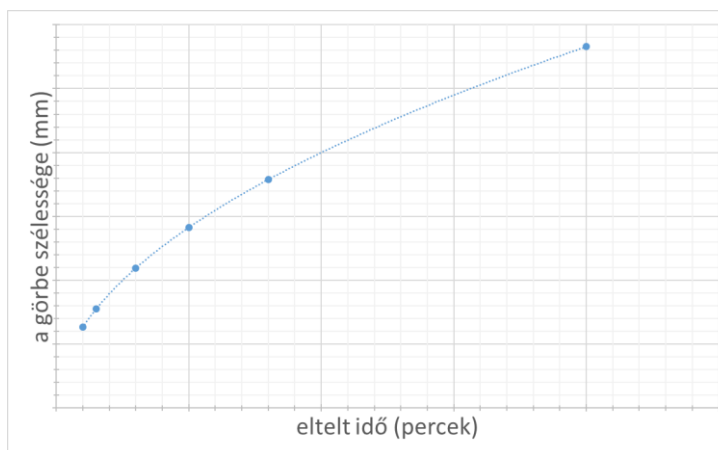
- Adott mennyiségű anyag diffundál szét a térben a kezdeti felszabadulási pontból. (pl. neurotranszmitter a szinapszisban)
- Egy arányaiban nagy tárolóból diffúzióval jut ki az anyag, tehát a kezdőpontban a koncentráció állandó. (pl.  $Ca^{2+}$  felszabadulás,  $Na^+$  ionok transzportja a membránon keresztül)

Az első esetben egy haranggörbe jellegű megoldást kapunk (3. ábra, fent). A konkrét képlet függ a dimenziószámtól is, tehát hogy síkban vagy térben történik-e

a folyamat. Kétdimenziós esetben a koncentrációeloszlás  $c(r,t) = \frac{e^{\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right)}}{4\pi Dt}$  képlettel

adható meg, melyben D a diffúziós állandó. Mivel ebben az esetben az össz-anyagmennyiség állandó, ezért a haranggörbe alatti terület állandó nagyságú. Ahogy a görbe szélesedik, laposodik is, tehát a központban a koncentráció csökken, míg messze növekedik. A második esetben a kezdőpontban a koncentráció állandó (ezt a nagy tároló biztosítja), így a görbék alatti terület folyamatosan növekszik, ahogy a kидiffundált anyag mennyisége emelkedik (3. ábra, lent)

**Mindkét esetben a görbék szélessége (w), azaz a felt átmérője az eltelt idő négyzetgyökével arányos.**



4. ábra. A görbék szélességének alakulása az idő függvényében négyzetgyök függvényt követ.

A görbék szélességét a színes folt átmérőjével (pl. azzal a mérettel, ahol a folt színének erőssége az 1%-ára csökken le) tudjuk jellemezni. Ez a  $D$  diffúziós együtthatóval a következő kapcsolatban áll:

$$w = 6 \cdot \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \quad (\text{állandó anyagmennyiség esetén}) \quad (5)$$

$$w = \sqrt{8\pi \cdot D \cdot t} \quad (\text{állandó középponti koncentráció esetén}) \quad (6)$$

Ha ezt úgy tekintjük mint az  $x=\sqrt{t}$ -hez tartozó  $w(x)$  függvényt, akkor ennek képe egyenes, melynek meredekségéből kiszámítható a diffúziós állandó. Ehhez nem kell mást tenni, mint a folt átmérőjét meghatározni néhány időpontban, majd az idő négyzetgyökét használva független változónak a folt növekedésére egyenest illeszteni, a meredekség négyzete a diffúziós állandóval egyenesen arányos lesz.

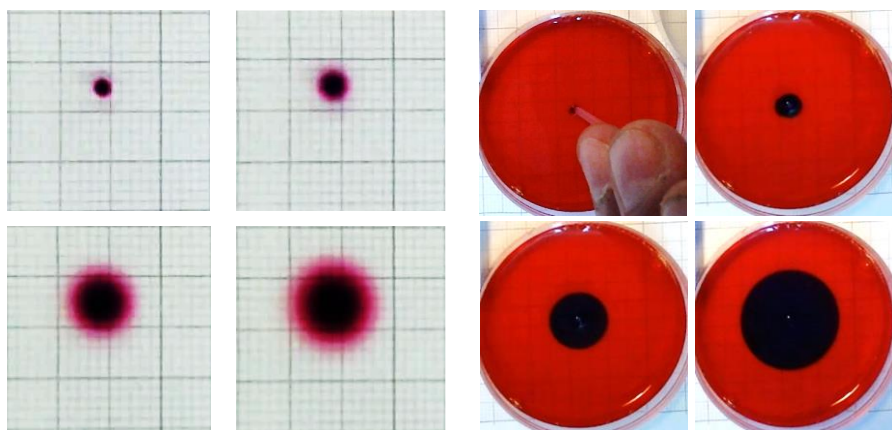
Ahogy az egyenletből is látszik a diffúziós együttható mértékegysége távolság négyzete osztva az idővel ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Az egyes molekulák által átlagosan megtett távolság ( $R$ ) – azaz átlagosan milyen messzire jutnak  $t$  idő alatt a kezdőponttól – a diffúziós állandó segítségével kiszámolható, és ez nem függ attól hogy melyik esetről van szó, csupán a dimenzió-szám függvénye:

$$R_{\text{átlag}} = \sqrt{6 \cdot D \cdot t} \quad (7)$$

(A megadott összefüggés 3 dimenziós diffúzióra vonatkozik)

Néhány minta képet az 5. ábra mutat be, kétféle kísérleti elrendezés esetében.



**5. ábra** Néhány kép diffúziós kísérletekről (balra kálium permanganát agar-agar gél felszínén, jobbra protonok diffúziója indikátorral kevert gél felszínén) különböző időpontokban felvéve.

A képeket egy web-kamerával vettük fel. Képanalízis segítségével meghatározható a koncentráció térbeli eloszlása is. Ehhez a kamerát kalibrálni kell, amit a diffúziós edény alatt lévő mm-skála segítségével lehet megtenni.

Legegyszerűbb értékelésként a folt átmérőjét a kameraképről le tudjuk olvasni úgy, hogy a felvett képet kinagyítjuk a képernyőn akkorára, hogy a folt széle jól látható legyen, majd a mm-es rácshálózat segítségével meghatározzuk a folt átmérőjét.

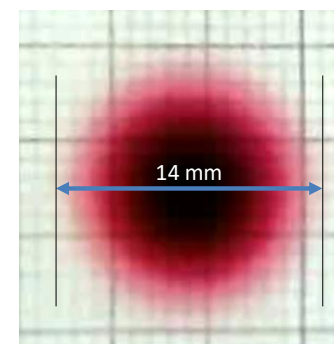
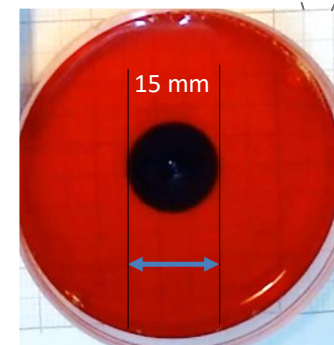
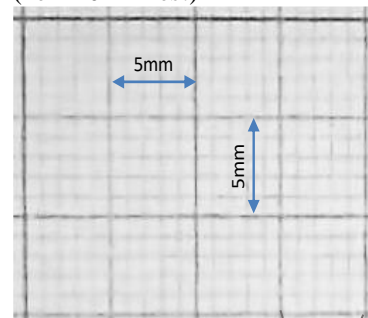
Ha a kísérletet kongóvörös indikátorral színezett gél segítségével végezzük, és a kiindulási pontba tömény savat cseppentünk, akkor a protonok diffúzióját követhetjük nyomon: ahova a protonok (az indikátor átcsapási koncentrációjánál nagyobb koncentrációban) eljutottak, ott a kongóvörös sötét lilára vált, így a folt széle könnyen meghatározható. Mivel ekkor csak az átcsapási szélet látjuk, így a koncentráció térbeli eloszlása nem követhető, csak a folt terjedése látható. A diffúziós állandó azonban ebből is meghatározható az (5) egyenlet segítségével: a „ $w$ ” folt-átmérő ekkor a sötét korong átmérője.

A kísérlet megkezdése előtt ellenőrizni kell a kamera-beállítást, és hogy a teljes agar-gél látható a képen. Ha szükséges kérjen segítséget az oktatótól. Ellenőrizze, hogy a megvilágítás egyenletes, és nincs sehol erős reflexió a képen.



*A diffúziós kísérlet egy mintaképe a mérés elején.*

A kalibrációs rácshálózat mindkét irányban 5mm-es vastag rácsozatú. (nem 10 mm-es!)



*a folt átmérőjének meghatározása*

a kísérlet kezdetétől eltelt idő (perc)	a kép készítéséig eltelt (valódi) idő (sec)	az eltelt idő / s gyöke	felt átmérője (mm)
0,5			
1			
1,5			
2			
2,5			
3			
4			
5			
7			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			

1. táblázat: a mérési adatok egy lehetséges elrendezése.

## A KÍSÉRLET MENETE

A diffúzió azonnal megkezdődik amint a kicsiny  $\text{KMnO}_4$  kristályt a gél felszínére ejtjük, vagy a pipettával a gél közepén lévő lyukba tömény savat juttatunk. Ezzel egyidőben indítjuk az időmérést is (stopperrel vagy mobiltelefonnal). Az előre megadott időközökben képeket készítünk a digitális kamerával, majd azokat kiértékeljük.

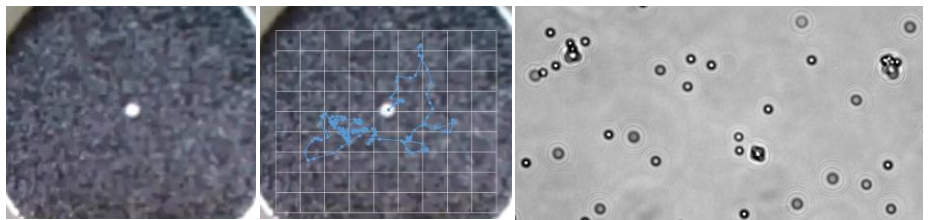
A mérési adatok táblázatának egy lehetséges elrendezését mutatja az 1. táblázat.

## FELADATOK

### 1. Bemutató mérések:

Megfigyeljük a makroszkópikus modellen a véletlenszerű bolyongó mozgást. Ebben a modellen egy hungarocell golyócska mozgását okozzák a neki ütődő fluidizált mákszemcsék (a mákszemcsék, mint oldószer-molekula modellek olyan gyorsan mozognak, hogy a képen elmosódnak).

Megfigyeljük mikroszkóp alatt a Brown-mozgását néhány  $1\mu\text{m}$  átmérőjű gyöngynek. Az Airy-korongok is látszódnak, 100x-os olaj-immersiós objektív használatával.



makroszkópikus és mikroszkópikus bolyongó mozgás megfigyelése

### 2. Egyéni mérés:

A kísérlet kezdete előtt ki kell próbálni a felvétel készítést, és ellenőrizni kell, hogy minden jól látható legyen a képen, a kép éles legyen, és zavaró türeztől mentes. A kísérlet kezdetén ügyeljünk arra, hogy amíg a mérőpár egyik tagja elindítja a mérést azzal, hogy a pipettával tömény savat cseppent a kialakított lyukba a gél közepén, a másik az időmérést azonnal indítsa el. Az első néhány perc után elkezdhetjük a képeket kiértékelni amíg a következő felvételre várunk.

### 3. Kiértékelés:

Olvassa le a foltok átmérőjét a kameraképek alapján! Ábrázolja a folt átmérőt az idő négyzetgyökének függvényében! Határozza meg a meredekséget. **Használja az (5) egyenletet a diffúziós állandó kiszámolásához! Ügyeljen az SI mértékegységre!**

Számítsa ki a protonok gél felszínén megvalósuló diffúziós állandóját ( $D$ )!

Ehhez az (5) egyenlet átrendezve:

$$w = 6 \cdot \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \rightarrow D = \frac{\text{meredekség}^2}{72}$$

Határozza meg mennyi idő szükséges a protonoknak néhány megadott távolságra történő eljutásához!

A kísérletben valójában a kétféle modell keveredik: a kísérlet elején a középponti koncentráció majdnem konstans, amíg a bevitt anyag nagyrésze a középpont közvetlen környezetében van. Később a konstans anyagmennyiség modell lesz domináns, ezért a számoláshoz az (5) egyenletet célszerű használni.