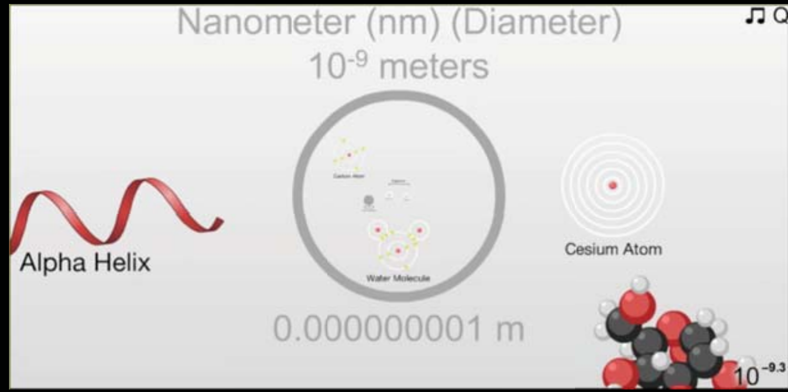
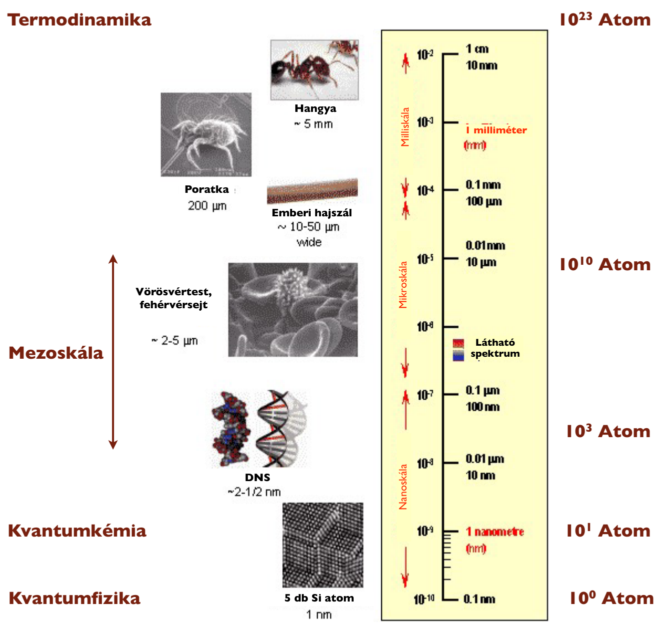
Transzportfolyamatok a mikroszkópikus méretskálán: Diffúzió, Brown-mozgás, ozmózis

Kellermayer Miklós

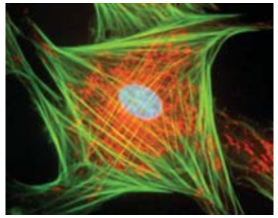


Cary and Michael Huang (http://htwins.net)

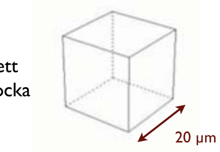
Biomolekuláris rendszerek méretskálája

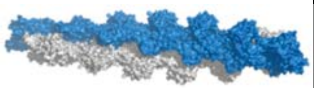


A sejt méretskálája

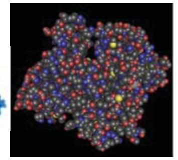


Sejt → Egyszerűsített sejtmodell: kocka

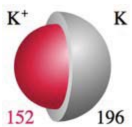




Aktin filamentum (d=7 nm)



G-aktin (monomer) (d=5 nm, cc~100 µM)



Kálium ion (d=0.15 nm, cc~150 mM)

Vízmolekula (d=0.32 nm, cc~33 M)

	Sejt: 20 µm oldalfalú kocka	Analógia - Tanterem: 20 m oldalfalú kocka
Aktinmolekula *mérete*	5 nm	5 mm
Aktinmolekulák *száma*	~500 ezer	~500 ezer
Aktin átlagos *távolsága*	~250 nm	~25 cm
Kálium ion *mérete*	0.15 nm	0.15 mm
Kálium ionok *száma*	$\sim 10^9$	$\sim 10^9$
Kálium ionok átlagos *távolsága*	~20 nm	~2 cm
Vízmolekula *mérete*	0.29 nm	0.29 mm
Vízmolekulák *száma*	$\sim 1.6 \times 10^{14}$	$\sim 1.6 \times 10^{14}$
Vízmolekulák átlagos *távolsága*	~0.4 nm	~0.4 mm

Részecske átlagos energiája és sebessége

Részecske átlagos kinetikai energiája (termikus egyensúlyban): $\frac{3}{2}k_BT$ Egy szabadsági fokra: $\frac{1}{2}k_BT$

k_B: Boltzmann állandó,
T: abszolut hőmérséklet,
k_BT: "termikus energia" (4.14 pn·nm)

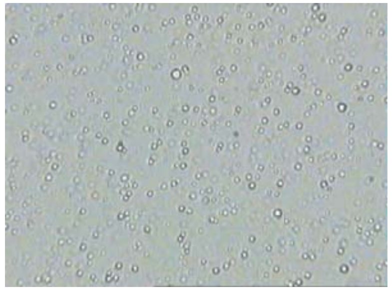
m tömegű részecske átlagos kinetikai energiája az *x*-tengely mentén: $\left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_BT$ → Átlagos sebesség: $\sqrt{\langle v_x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_BT}{m}}$

Részecske	Tömeg (kg)	Sebesség (m/s)	Sejten való áthaladási idő (μs)*
G-aktin (43 kDa)	7.2×10^{-23}	~8	~2.5
Kálium ion (39 Da)	6.5×10^{-26}	~240	~0.08
Vízmolekula (18 Da)	3×10^{-26}	~374	~0.05

*egyenes vonalú egyenletes mozgás vákuumban

A hőmozgást végző részecske útja random ütközésekkel tarkított

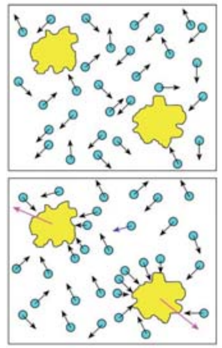
Brown-mozgás jelensége



Tejben szuszpendált zsírcseppek (0.5-3 μm)

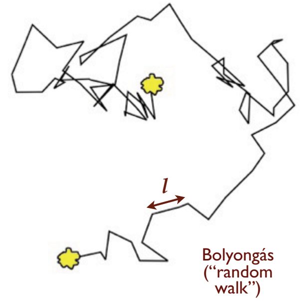
Robert Brown
(botanikus, 1773-1858)

Brown-mozgás magyarázata



A mikroszkópikus részecske mozgása a molekulákkal való véletlenszerű ütközések következménye.

Brown-részecske útvonala (trajektória)

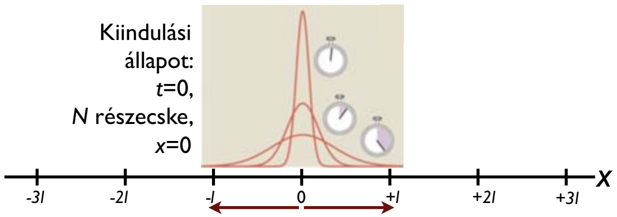


l = átlagos szabad úthosz (egymást követő ütközések közötti átlagos távolság)
v = a termikus mozgást végző részecske átlagos sebessége

Diffúzió: random hőmozgás miatt fellépő transzportfolyamat; szétterjedés.

Egydimenziós bolyongás - gondolatkísérlet

Kiindulási állapot: t=0, N részecske, x=0



Szabályok:

1. Minden részecske τ időközönként jobbra vagy balra mozdul $\pm v_x$ sebességgel, $l=\pm v_x\tau$ távolságra. Ebből az *n*-edik lépés után megtett távolság kiszámítható:

$$x_i(n) = x_i(n-1) \pm l$$

2. Jobbra mozdulás valószínűsége = balra mozdulás valószínűsége = 1/2. A részecskéknek nincs memóriája (az egymást követő lépések függetlenek).
3. A részecskék nem hatnak kölcsön egymással (vagy az oldószerrel).

Megfigyelések:

1. A részecskék átlagos helyzete nem változik!

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[x_i(n-1) \pm l\right]$$

2. A részecskék szétterjedése az idő négyzetgyökével nő!

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left[x_i^2(n-1) \pm 2lx_i(n-1) + l^2\right] = \langle x_i^2(n-1) \rangle + \boxed{l^2}$$

A szétterjedés lépésenként l^2-tel nő: $\langle x^2(n) \rangle = nl^2$

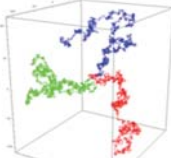
Mivel n az idővel arányos, $n=t/\tau$, ezért: $\langle x^2(t) \rangle = \left(\frac{l^2}{\tau}\right)t$

Vezessünk be egy ú.n. diffúziós állandót: $D = \frac{l^2}{2\tau}$

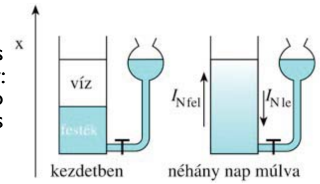
$$\boxed{\langle x^2 \rangle = 2Dt} \text{ és } \boxed{\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt}}$$

Diffúzió eredménye: a részecskék bejárják és kitöltik a rendelkezésre álló teret

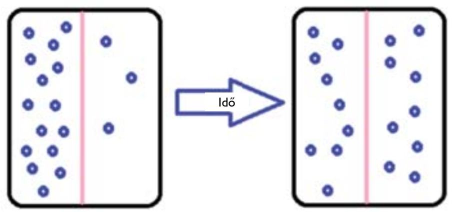
mikroszkopikus következmény: térfogat bejárása



makroszkopikus következmény: koncentráció kiegyenlítődés



Határfelületen (*A*):



Koncentrációesés (grádiens): $\Delta c/\Delta x$

Nettó részecskevándorlás: ΔN

Részecske-áramerősség:

$$I_N = \frac{\Delta N}{\Delta t} = \frac{1}{6}vA\boxed{\left(-2l\frac{\Delta n}{\Delta x}\right)} = -\frac{1}{3}vlA\frac{\Delta n}{\Delta x}$$

határfelületi részecskeszám-különbség az átlagos szabad úthossz (*l*) tartományán

Anyagáramerősség: $I_v = -\frac{1}{3}vlA\frac{\Delta c}{\Delta x}$

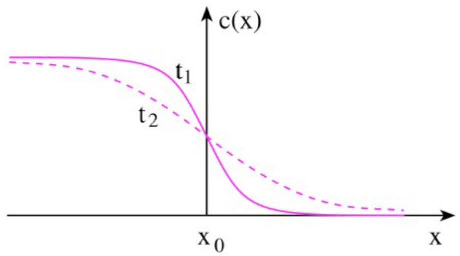
A diffúziós állandó másfajta bevezetésével: $D = \frac{1}{3}vl$

Anyagáram sűrűség (***Fick I. törvénye***): $\boxed{\frac{I_v}{A} = J_v = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}}$

A valóságban a koncentrációgrádiens alakja idővel változik

Fick II. törvénye

A koncentrációesés idővel csökken (a határfelület "elkenődik")



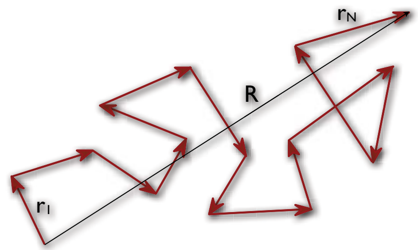
A koncentráció tér- és időbeli változása:

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

Ha ismerjük a koncentráció (*c*) térbeli eloszlását egy adott *t* időpontban [*c(x,t)*], akkor egy Δ*t*-vel későbbi időpontban is kiszámíthatjuk azt.

A diffúzió és bolyongó mozgás kapcsolata

Brown-mozgás - "random walk"



$$\langle R^2\rangle = Nl^2 = Ll$$

R = elmozdulás
N = elemi lépések száma
$l = |\vec{r}_i| =$ átlagos szabad úthossz
r_i = elemi lépés
Nl = *L* = teljes út

Átlagos részecske sebesség: $v=\frac{l}{\tau}$

Teljes bolyongási idő: $t = N\tau$

Diffúziós együttható: $D=\frac{1}{3}vl$

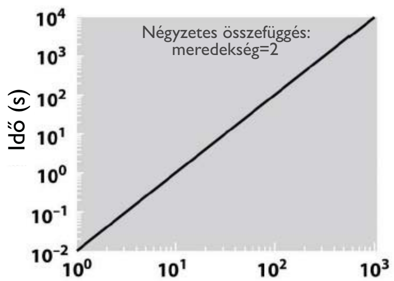
$$\langle R\rangle=\sqrt{Nl^2}=\sqrt{\frac{t}{\tau}l^2}=\sqrt{tvl}=\sqrt{3Dt}$$

Diffúziós állandó (m^2/s) értelme: molekuláris mozgékonyság

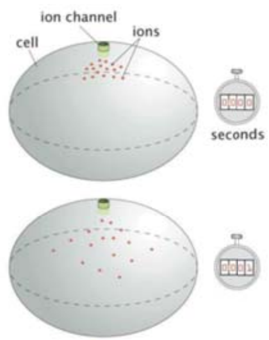
Diffúziós állandó gömb alakú részecskére: $D=\frac{k_BT}{6\pi\eta r}$

Einstein-Stokes összefüggés:
k_B = Boltzmann-állandó
T = abszolút hőmérséklet
η = oldat viszkozitása
r = részecske sugara

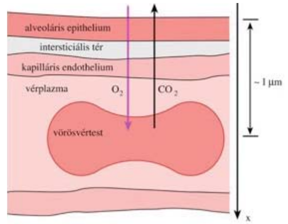
A diffúzió csak rövid méretsálán gyors



Ioneloszlás a sejtben:

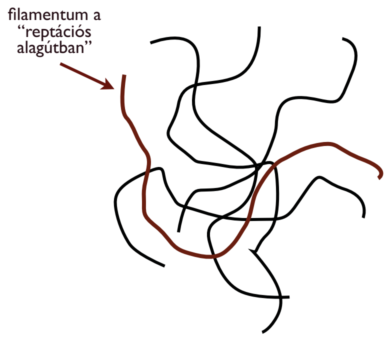


Légzési gázcsere a tüdőkapillárisokban:

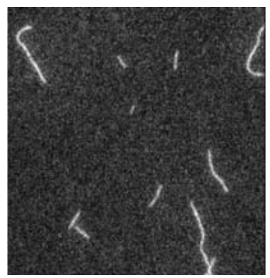


A diffúzió speciális esete: reptáció

Reptáció: polimér hálóban történő "kígyószerű" diffúzió.
(*Reptilia*: hüllők)

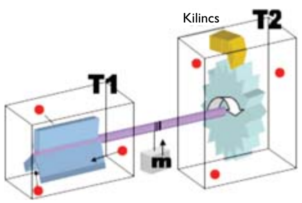


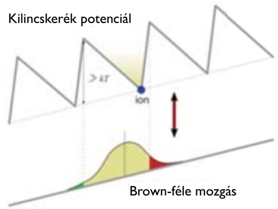
polimér mátrix: "entanglement" (összegabalyodás)

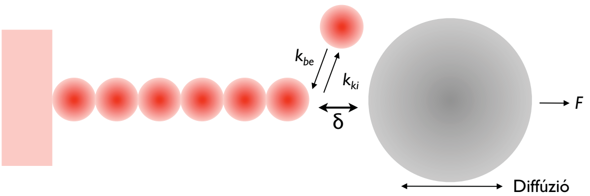


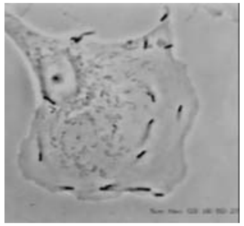
Aktin filamentumok metil-cellulóz mátrixban. "Egyenirányított diffúzió"

A diffúzió speciális esete: Brown-féle kilincskerék









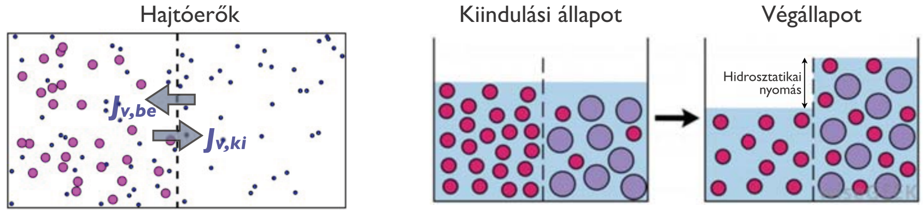
Listeria monocytogenes intracelluláris mozgása aktin polimerizációval

$$K(F) = K_c e^{\frac{F\delta}{k_B T}}$$

K(F) = erő jelenlétében fennálló disszociációs állandó - az a monomer koncentráció, amelynél a nettó filamentum növekedés 0.
K_c = kritikus koncentráció (0 erőnél); *F* = erő; δ = diszkrét növekedés egyetlen monomer beépülésekor. $k_B T$ = termikus energia.
N.B.: *F* lehet + vagy -. A folyamat lehet ***reakcióvezérelt*** (a k_{be}-hez képest túl gyors diffúzió) vagy ***diffúzióvezérelt*** (a k_{be}-hez képest lassú diffúzió).

A diffúzió speciális esete: ozmózis

Diffúzió útján történő egyirányú ***oldószer*** áramlás



$J_{v,be}$ hajtóereje: oldószer koncentrációkülönbség

$J_{v,ki}$ hajtóereje: nyomáskülönbség

Ozmotikus egyensúly: $J_{v,be} = J_{v,ki}$

Ozmózis nyomás: $p_{ozmózis} = cRT$

van't Hoff-törvény:
c = oldott anyag koncentrációja
R = egyetemes gázállandó
T = abszolút hőmérséklet

Ozmózis jelentősége: sejt-duzzadás, ödémák, hemodialízis, hashajtás.

Az ozmózis mechanizmusa

van't Hoff's gáztörvény mechanizmus

Általános gáztörvény $pV = RT$

$$p = \frac{1}{V}RT$$

Ozmotikus nyomás $p_{osm} = \pi = cRT$

p = nyomás
V = térfogat
R = gázállandó (8,3 J/mol.K)
T = abszolút hőmérséklet
c = moláris koncentráció

Példa:
Mekkora az ozmotikus nyomása egy 0.1 M (0.1 mol/dm³) cukor oldatnak?

π = 8.3 (J/mol.K) x 293 (K) x 0.1 (mol/dm³) = 243 kPa ~ 2.4 atm.

Megjegyzés: híg oldatokra érvényes

Az ozmózis jelentősége

Féligáteresztő hártya jellemzője: ***reflexiós együttható*** (σ)

Tökéletes féligáteresztő hártyára:

$$\Delta P = \Delta\pi \quad \text{és} \quad \sigma = \frac{\Delta P}{\Delta\pi} = 1$$

A valóságban:

$$\Delta P < \Delta\pi \quad \text{és} \quad \sigma = \frac{\Delta P}{\Delta\pi} < 1$$

$$0 < \sigma < 1$$

Ozmotikus munka:

$$-L = nRT\ln\frac{c_1}{c_2} = nRT\ln\frac{\pi_1}{\pi_2}$$

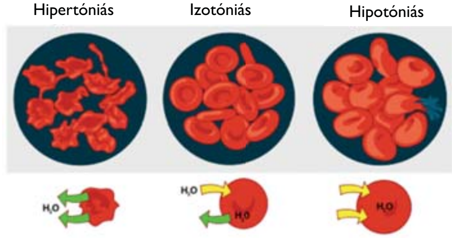
R = gázállandó
n = toldott anyag móljainak száma
c_1 = oldat kezdeti moláris koncentrációja
c_2 = fvégső moláris koncentráció (egyensúly)
π_1 = kezdeti ozmotikus nyomás
π_2 = végső ozmotikus nyomás (egyensúly)

Ekvivalens ozmotikus nyomás (ozmotikus koncentráció): heterogén oldatrendszerrel egyensúlyban levő nem-elektrolit oldat koncentrációja.

Mértékegység: mmol/kg = mOsmol/kg = mOsm

A vérplazma ozmotikus nyomása ~ 300 mOsm.

Onkotikus nyomás: kolloid ozmózis nyomás
Kolloid makromolekulák oldatának ozmotikus nyomása.



Termodinamikai áramok

- Ha a rendszer különböző pontjain különbségek vannak az intenzív mennyiségekben, áramok (termodinamikai áramok) lépnek fel.
- A termodinamikai áramok az egyensúly helyreállítására irányulnak.

Termodinamikai áram	*Áramot fenntartó intenzív mennyiség-különbség*	*Áramsűrűség*	*Törvény*
Hőáram	Hőmérséklet (*T*)	$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$	Fourier
Térfogati áram	Nyomás (*p*)	$J_V = -\frac{R^2}{8\eta}\frac{\Delta p}{\Delta x}$	Hagen-Poiseuille
Elektromos áram	Elektromos potenciál (φ)	$J_Q = -\frac{1}{\rho}\frac{\Delta \varphi}{\Delta x}$	Ohm
Anyagáram (diffúzió)	Kémiai potenciál (μ)	$J_n = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$	Fick

Onsager-féle lineáris törvény

- Lars Onsager (1903-1976), Nobel-díj (1968)
- Transzportfolyamatok általános összefüggése.

$$J = LX$$

Áramló extenzív mennyiség áramsűrűsége (termodinamikai áram, *J*) $J = \frac{\Delta x_{ext}}{A\Delta t}$	**=**	Vezetési együttható (termodinamikai koefficiens, *L*)	**x**	Intenzív mennyiség esése ("grádiens", termodinamikai erő, *X*) $X = -\frac{\Delta y_{int}}{\Delta x}$

Egy-egy termodinamikai áramot több intenzív mennyiség is befolyásolhat. Pl. termodiffúzió (hőmérséklet-különbség hatására fellépő anyagáram).

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \qquad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

L_{11}, L_{22} = "egyenes" vezetési együtthatók

L_{12}, L_{21} = "kereszt" vezetési együtthatók