

Transzportfolyamatok

(transzport = szállítás, fuvarozás)

Jelentősége:

élőlények → anyagcsere

pl. légzés, vérkeringés, sejtek közötti és
sejten belüli anyagáramlás

Korábban szerzett felhasználható ismeretek:

– mechanika (mozgások)

– elektromosság

(elektromos áramerősség, $I_Q = \frac{\Delta Q}{\Delta t}$;[A])

– sugárzások

(energia áramerősség, $I_E = \frac{\Delta E}{\Delta t}$;[W];

energia áramsűrűség, $J_E = \frac{\Delta I_E}{\Delta A}$; $\left[\frac{W}{m^2}\right]$)

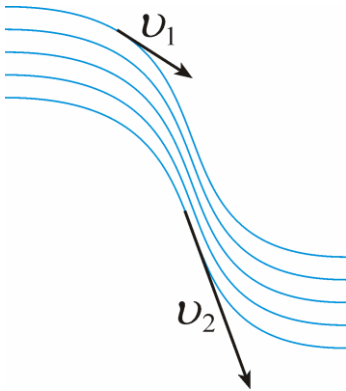
és matematika

Térfogati áramlás (csövekben)

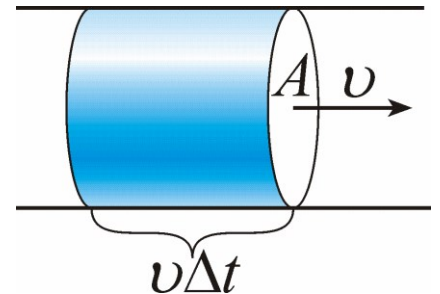
Áramló folyadékok (és gázok)



hidrodinamika



(áramvonalak;
időben állandó:
stacionárius áramlás)



térfogati áramerősség $I_V = \frac{\Delta V}{\Delta t}$; $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}} \right]$

térfogati áramsűrűség $J_V = \frac{\Delta I}{\Delta A}$; $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$

(áramlási sebesség)

Megjegyzések:

összenyomhatatlan áramló közeg esetén,

$$\text{tömeg áramerősség } I_m = \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{\Delta m}{\Delta V} = I_V \rho_m$$

reális folyadék

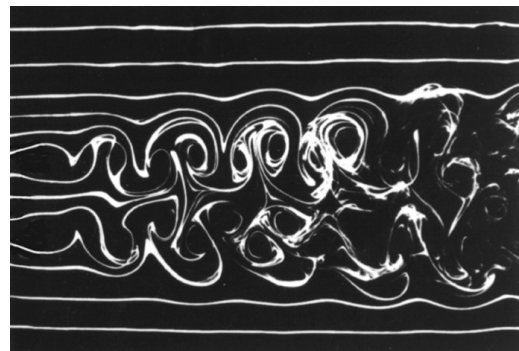
lamináris áramlás

(réteges)



turbulens áramlás

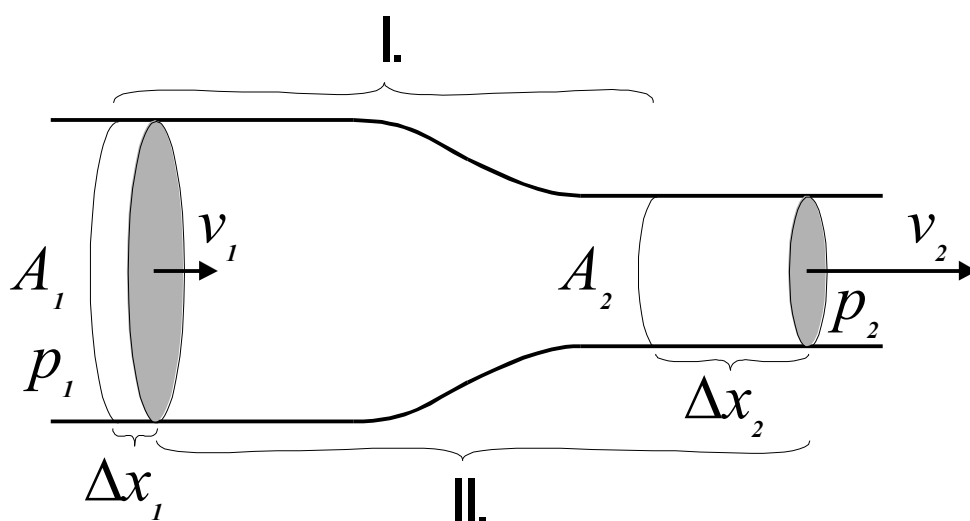
(gomolygó)



Kontinuitási törvény: $I_V = \text{állandó}$

$$I_V = \frac{\Delta V}{\Delta t} = A \frac{\Delta x}{\Delta t} = Av = \text{állandó} \quad \rightarrow \quad A_1 v_1 = A_2 v_2$$

(tömegmegmaradás, nincs forrás sem nyelő)



Pl. erek

érszakasz	átmérő (cm)	ágak száma	$A_{\text{ö}}$ (cm ²)	v (cm/s)
aorta	2,4	1	4,5	23
artériák	0,4	160	20	5
arteriolák	0,003	$5,7 \cdot 10^7$	400	0,25
kapillárisok	0,0007	$1,2 \cdot 10^{10}$	4500	0,022
venulák	0,002	$1,3 \cdot 10^9$	4000	0,025
vénák	0,5	200	40	2,5
venae cavae	3,4	2	18	6

Ideális folyadék:

- 1.) összenyomhatatlan (**inkompresszibilis**)
- 2.) a súrlódásától eltekintünk

Mechanikai energia megmaradás (munkatétel):

$$p_1 A_1 v_1 \Delta t - p_2 A_2 v_2 \Delta t = \frac{1}{2} \Delta m v_2^2 - \frac{1}{2} \Delta m v_1^2$$

$$(p_1 - p_2) \Delta V = \frac{1}{2} \Delta m v_2^2 - \frac{1}{2} \Delta m v_1^2 \quad \left(\frac{\Delta m}{\Delta V} = \rho_m \right)$$

Bernoulli törvény:

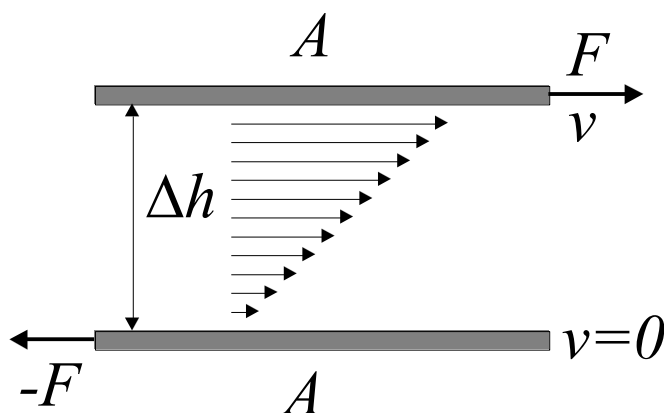
$$p_1 + \frac{1}{2} \rho_m v_1^2 = p_2 + \frac{1}{2} \rho_m v_2^2 = \text{állandó}$$

Példák

Viszkózus (reális) folyadék:

(Amikor a súrlódásától nem tekintünk el)

Newton-féle súrlódási törvény:



$$F = \eta A \frac{\Delta v}{\Delta h}$$

$\Delta v / \Delta h$ a **sebességesés**

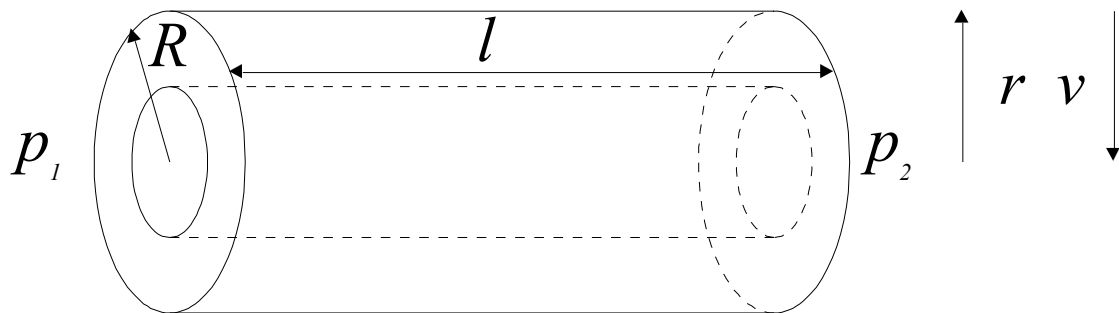
η [Pas] **belső súrlódási együttható** vagy **viszkozitás**

Néhány anyag viszkozitása normál állapotban mérve:

anyag	viszkozitás [Pas]
<u>levegő</u>	10^{-5}
<u>víz</u>	10^{-3}
<u>méz</u>	10^1
<u>bitumen</u>	10^8
<u>üveg</u>	10^{40}

Érvényesség: **newtoni folyadék** **nem newtoni folyadék**

Alkalmazás:



$$\Delta p r^2 \pi = -\eta 2r \pi l \frac{\Delta v}{\Delta r} \quad \rightarrow \quad \frac{\Delta v}{\Delta r} = -\frac{\Delta p r}{2\eta l} = -Kr$$

$$\frac{\Delta p}{2\eta l} = K$$

Ha $y = x^2$, akkor

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = 2x$$

Megoldás:

$$v(r) = -\frac{1}{2}Kr^2 + C; \quad v(R) = -\frac{1}{2}KR^2 + C = 0 \text{ (feltétel)}$$

$$v(r) = \frac{1}{2}K(R^2 - r^2); \quad v(r) = \frac{\Delta p}{2\eta l} \frac{1}{2}(R^2 - r^2)$$

(parabolikus sebességprofil)

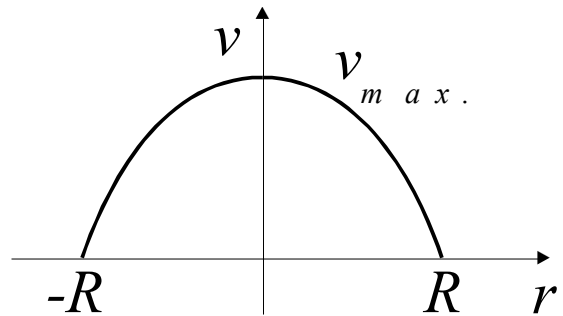
Mekkora a térfogati áramerősség?

$$I_V = v_{\text{átl.}} A = v_{\text{átl.}} R^2 \pi$$

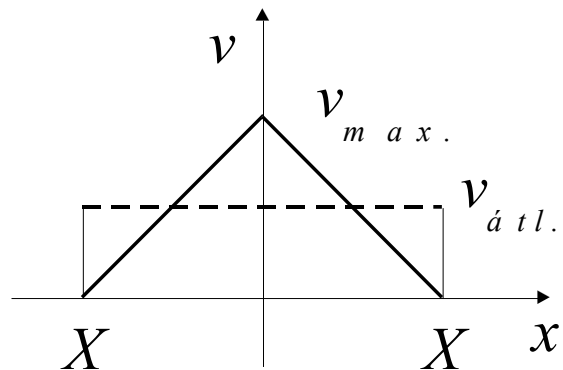
Mekkora $v_{\text{átl.}}$?

$$v(r) = \frac{\Delta p}{2\eta l} \frac{1}{2} (R^2 - r^2)$$

$$v(0) = v_{\text{max.}} = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2)$$



Új jelölés: $R^2 \equiv |X|$,
 $r^2 \equiv |x|$



$$v(x) = \frac{\Delta p}{2\eta l} \frac{1}{2} (|X| - |x|) \quad v_{\text{átl.}} = \frac{v_{\text{max.}}}{2}$$

Hagen–Poiseuille-törvény:

$$I_V = \frac{1}{2} \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2) R^2 \pi = \frac{\pi \Delta p}{8\eta l} R^4$$

Hogyan mozog a test viszkózus közegben?

Becslés gömb esetén: $\leftarrow (F = \eta A \frac{\Delta v}{\Delta h})$

$$F \approx \eta 4\pi r^2 \pi \frac{v}{r} = 4\pi\eta r v$$

Stokes törvény:

$$F = 6\pi\eta r v$$

Lamináris áramlás ($F \sim v$)

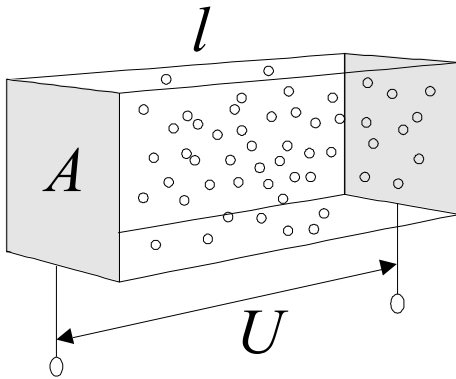
Turbulens áramlás ($F \sim v^2$)

$$v_{kritikus} = Re \frac{\eta}{\rho_m r}$$

Reynolds szám ($Re \approx 1000$ sima falú cső esetén)

Miért lép fel „súrlódás”? (mikroszkopikus kép)

(aluljáró pl.)



$$\bar{\varepsilon}_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

t idő alatt a véletlen ütközések száma i

$\tau = \frac{t}{i}$ az ütközések között eltelt **átlagos idő**

$d = v\tau$ az **átlagos szabad úthossz**

a töltött kitüntetett részecskékre $F = Eq$ erő hat

$$v_{\text{drift}} = \frac{F}{m} \tau$$

Az **u** mozgékonyssággal kifejezve:

$$v_{\text{drift}} = uF \left(u \text{ mértékegysége } \left[\frac{\text{m}}{\text{Ns}} \right] \right)$$

$$u = \frac{v_{\text{drift}}}{F} = \frac{\tau}{m},$$

amely azt fejezi ki, hogy egységnyi erő hatására mekkora sebesség alakul ki.

A korábbiak szerint gömb alakú részecskékre:

$$F_s = 6\pi\eta r v$$

ezért

$$u = \frac{1}{6\pi\eta r}.$$

Diffúzió

Oka az atomok, molekulák hőmozgása, amely közvetlenül a részecskék kis mérete miatt ugyan nem figyelhető meg, de közvetve igen

Brown-mozgás (pollensuszpenzió vizsgálata mikroszkóppal)

A **diffúzió** a részecskék hőmozgás miatti szétterjedése, amely addig „tart”, jobban mondva makroszkopikusan addig figyelhető meg, amíg az adott részecskék eloszlása egyenletessé nem válik az egész megfigyelt térfogatban.

A molekulák mozgásának leírása folyadék fázisban lényegesen bonyolultabb, mint gáz fázisban, mivel a folyadékokban a molekulák közötti kölcsönhatások jelentősebbek. Ezért a továbbiakban a **diffúzió törvényeinek** szemléletes bemutatását **gázokra** adjuk meg, de eredményeink az adott keretek között **folyadékokra is érvényesek lesznek**.

részecskeáram-erősség

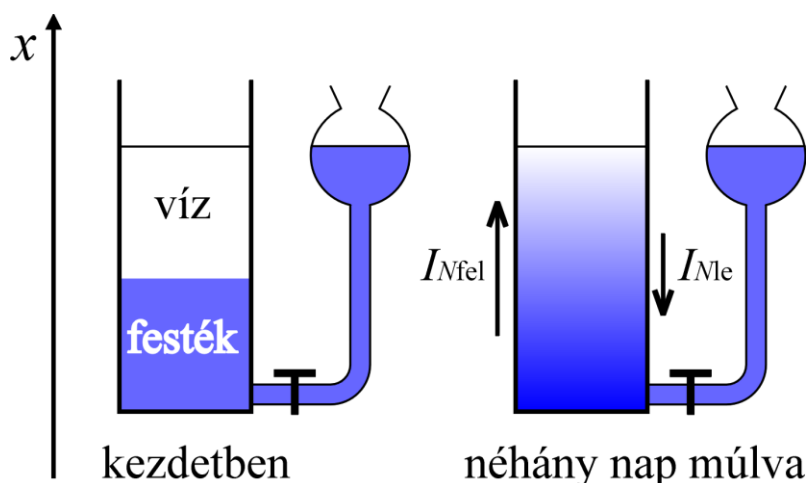
$$I_N = \frac{\Delta N}{\Delta t}$$

anyagáram-erősség

$$I_v = \frac{\Delta N}{N_A \Delta t} = \frac{\Delta \nu}{\Delta t}$$

anyagáram-sűrűség

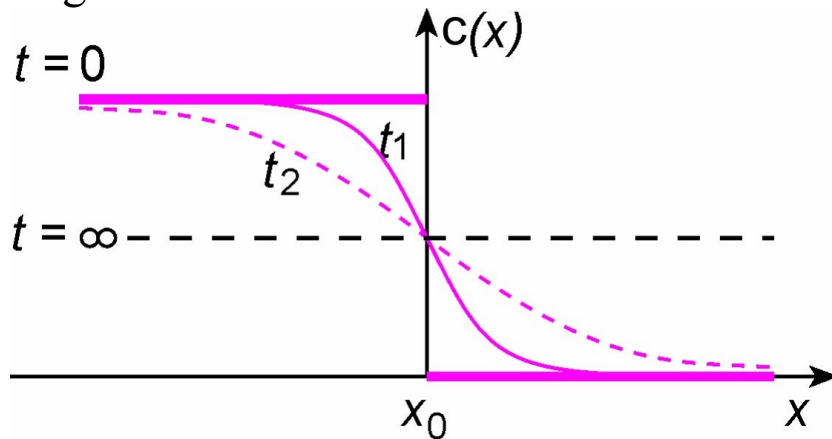
$$J_v = \frac{\Delta I_v}{\Delta A} = \frac{\Delta \nu}{\Delta t \Delta A}$$



Fick kísérlet

Fick a Brown-mozgás alapján magyarázta és írta le a jelenséget.

Kvalitatív megközelítés:



1. Fick I. törvénye:

Mitől függ a „nettó” anyagáram-sűrűség (J_v)?

$$\frac{1}{6}(c_{\text{lent}} - c_{\text{fent}})v\Delta tA = \Delta v$$

$$-\frac{1}{6}2d\frac{\Delta c}{\Delta x}v = -\frac{1}{3}dv\frac{\Delta c}{\Delta x} = -D\frac{\Delta c}{\Delta x} = J_v$$

$$J_v = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}$$

Ez Fick első törvénye.

A $\Delta c/\Delta x$ a koncentrációesés vagy koncentrációgradiens, D a diffúziós együttható, amelynek mértékegysége m^2/s .

D kifejezhető a mobilitás segítségével is:

$$D = ukT$$

gömb alakú részecskékre

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

Ez a **Stokes-Einstein** összefüggés

Néhány anyag diffúziós együtthatója 20°C-on.

diffundáló részecske (molekulatömeg)	közeg	D (m ² /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 ₂ O (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	$2,2 \cdot 10^{-11}$
dohánymozaik vírus (40 000 000)	víz	$4,6 \cdot 10^{-12}$

2. Általánosított kontinuitási törvény:

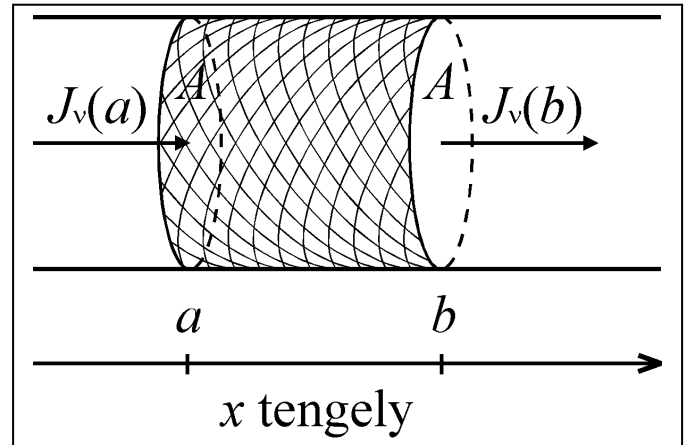
A $I_N =$ állandó mintájára:

$$J_v(a)A\Delta t - J_v(b)A\Delta t = 0$$

Ha $J_v(a) > J_v(b)$

akkor több részecske lép be az adott térfogatba, mint amennyi kilép.

Ez a többlet anyagmennyiség az adott térfogatban a c koncentrációt fogja növelni.



$$c = \frac{\Delta v}{\Delta V}$$

$$\text{and } c(t+\Delta t) > c(t)$$

Legyen $a = x$ és $b = x + \Delta x$ két közeli hely az x tengely mentén.

$$[J_v(x) - J_v(x + \Delta x)]A\Delta t = [c(t + \Delta t) - c(t)]A\Delta x$$

ahol $A\Delta x = \Delta V$

$$-\frac{\Delta J_v}{\Delta x} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

3. Fick II. törvénye:

Helyettesítsük Fick I. törvényét az általánosított kontinuitási törvénybe:

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

$$\left(D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \right)$$

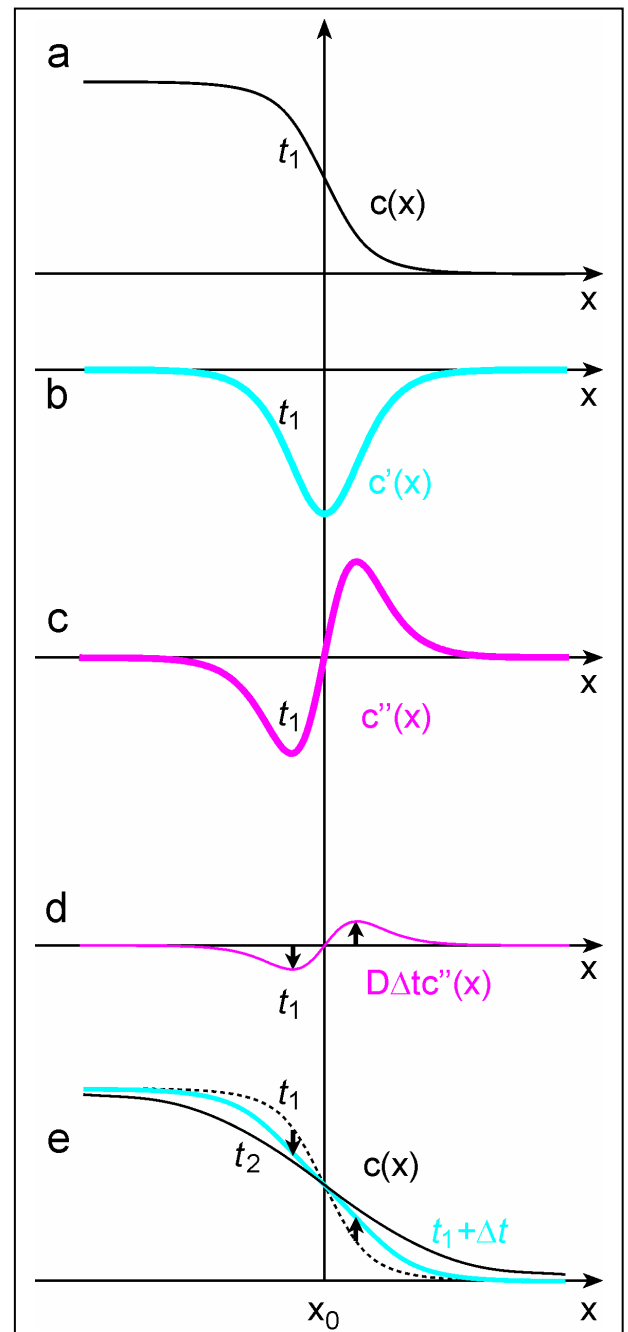
Ez Fick II. törvénye (gyakorlat)

Magyarázat:

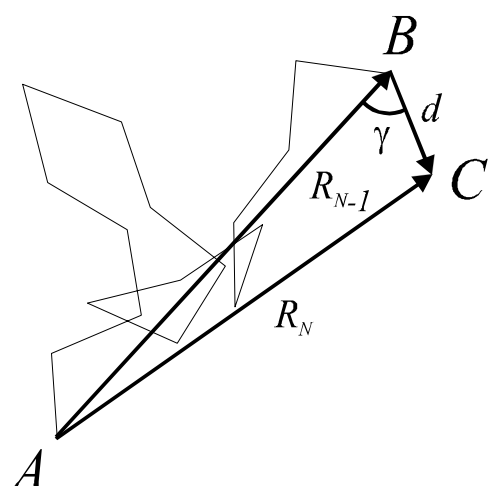
$$c(t) + D\Delta t \frac{\Delta \left(\frac{\Delta c}{\Delta x} \right)}{\Delta x} = c(t + \Delta t)$$

$$c(t) + c'' D\Delta t = c(t + \Delta t)$$

Mit mond ez az összefüggés?



Bolyongás (kísérlet KMnO_4)



$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + d^2 - 2 R_{N-1} d \cos \gamma$$

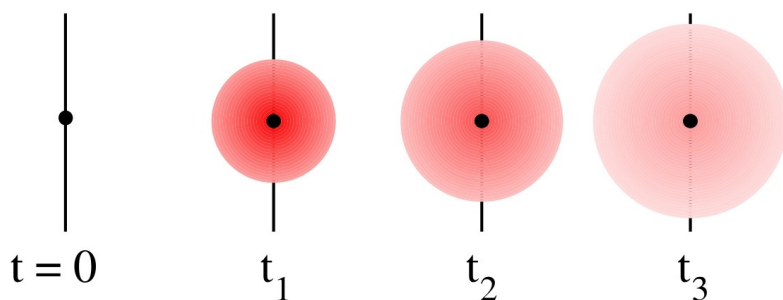
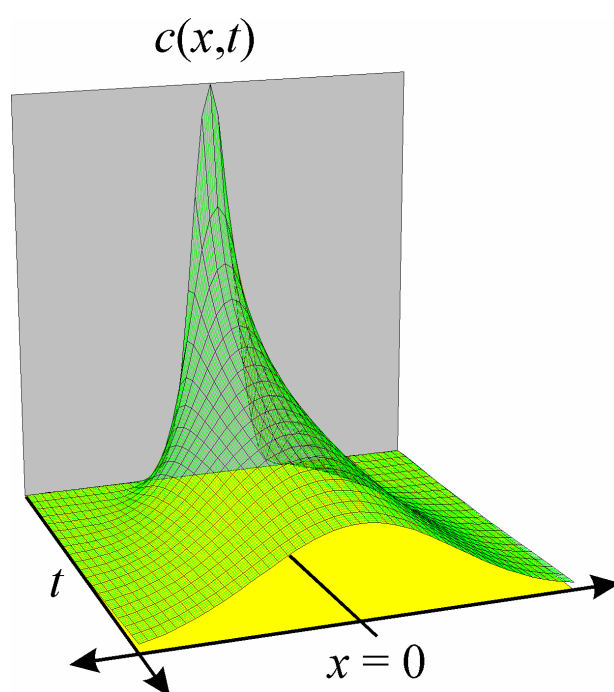
$$R_N^2 = N d^2 \quad \text{és} \quad N = \frac{t}{\tau}$$

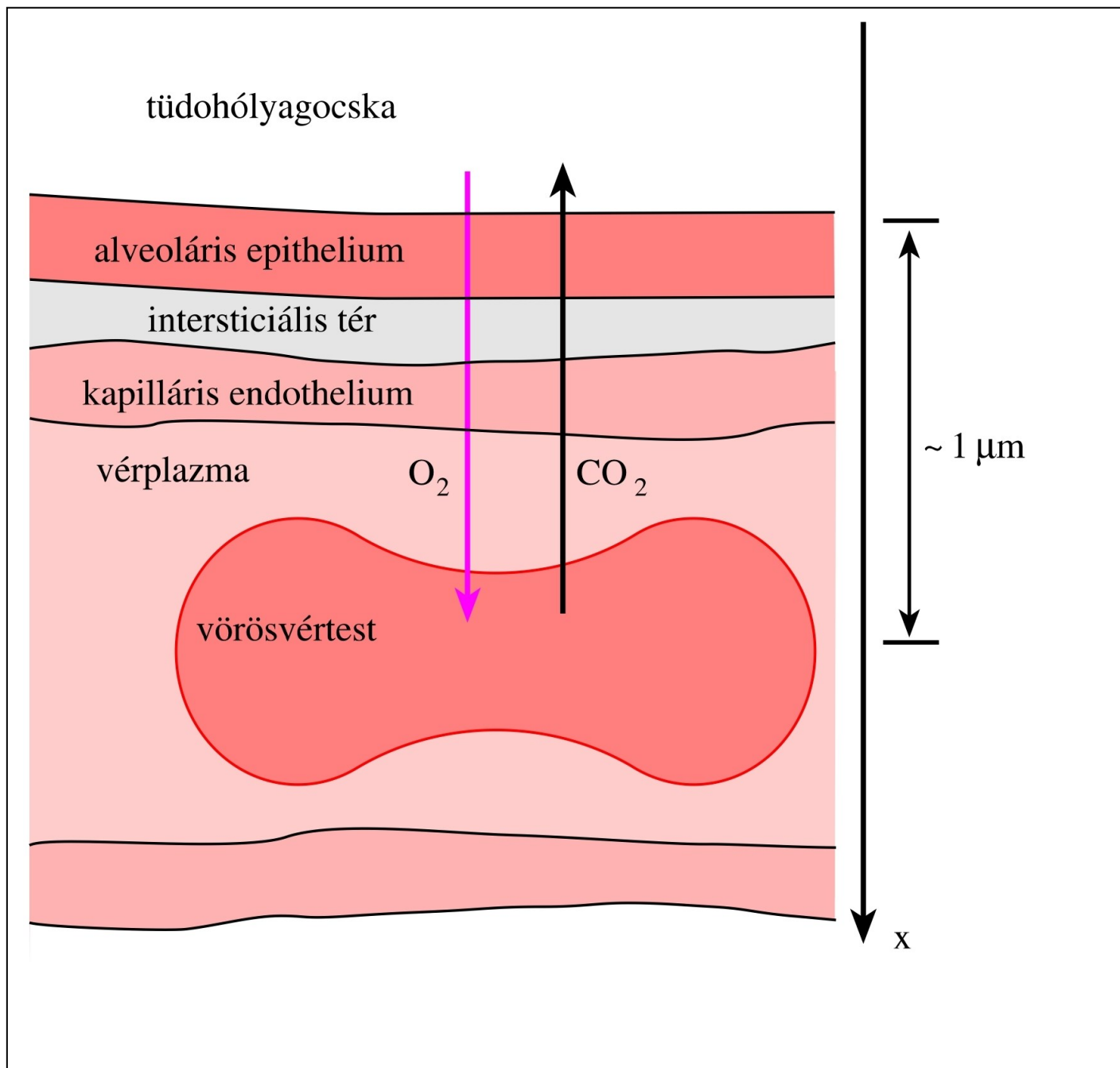
$$R(t) = \sqrt{\frac{t}{\tau}} d \sim \sqrt{Dt}$$

$c(x,t)$ grafikus szemléltetés:

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{2\pi\sigma(t)}} e^{-\frac{x^2}{2[\sigma(t)]^2}}$$

$$\sigma(t) \sim \sqrt{2Dt}$$





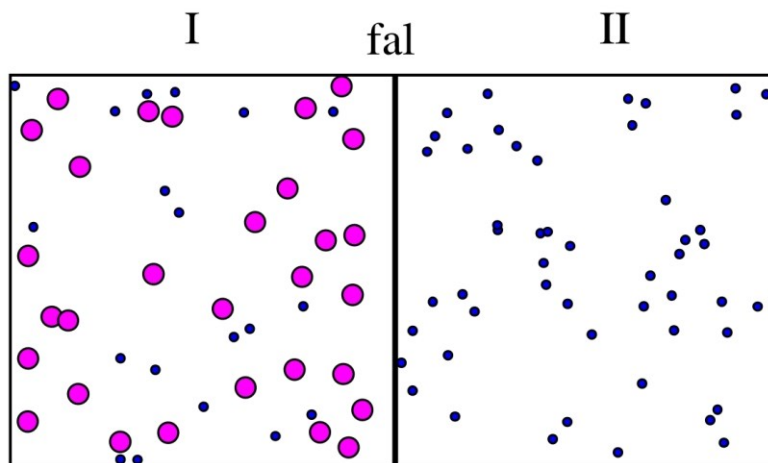
A diffúziós együtthatók ismeretében

($D[O_2] \approx 10^{-9} m^2/s$; $D[CO_2] \approx 6 \cdot 10^{-9} m^2/s$)

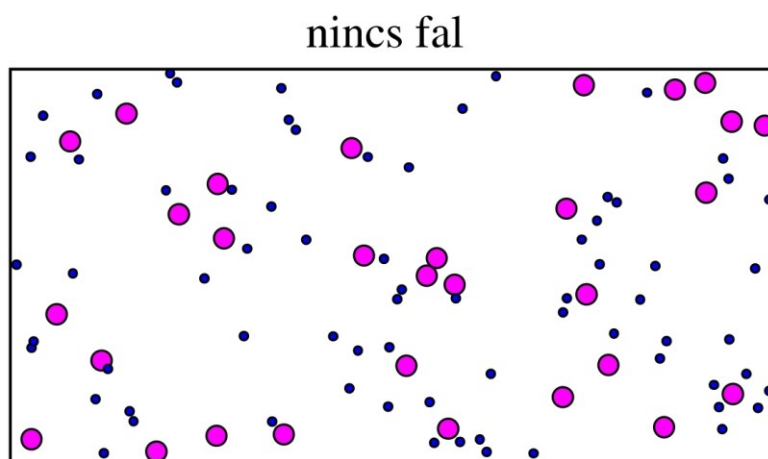
megbecsülhető az az idő, amely ahhoz szükséges, hogy a gázmolekulák diffúzió révén megtegyék a körülbelül $1 \mu m$ távolságot a hatékony gázcsere érdekében. Ez az átlagos időtartam körülbelül $500 \mu s$ az oxigén, illetve $80 \mu s$ a szén-dioxid esetében.

Ozmózis

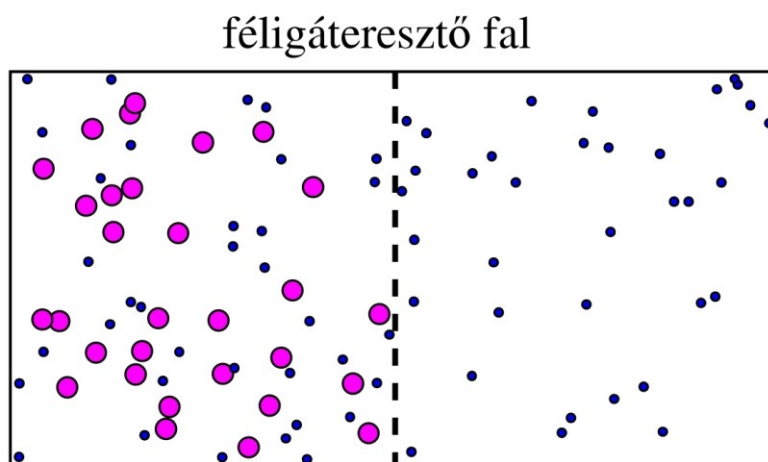
4. Van't Hoff-törvény



a



b



c

$$p_{\text{ozmózis}} = cRT.$$

Termodiffúzió és hővezetés

A Ludwig–Soret-effektus

$\Delta c = c_2 - c_1 = 0$, de T nem állandó, tehát $\Delta T = T_2 - T_1 \neq 0$ így **a részecskék sebességkülönbségének következményeként lesz nettó anyagáram**, ugyanis a gyorsabban mozgó részecskékből ugyanannyi idő alatt több jut át az adott felületen

$$J_v = -L_T \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

5. Fourier törvény

Ha $J_v = 0$, tehát nincs nettó anyagáram, **termikus energiaáram** „diffúzió” útján még mindig lehetséges (a részecskék magukkal viszik az energiájukat):

Δt idő alatt $\Delta N = N_2 - N_1 = 0$ részecske lép át az A felületen, de

$$\Delta E = N_2 \frac{3}{2} k T_2 - N_1 \frac{3}{2} k T_1 \neq 0$$

$$(J_E = \frac{\Delta E}{\Delta t \Delta A})$$

$$J_E = -\lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

A transzportfolyamatok termodinamikai vonatkozásai

Termodinamika: energetikai kölcsönhatások folytán fellépő folyamatok ill. egyensúlyok tudománya.

V, Q, N, E

$$p\Delta V, \varphi\Delta Q, \mu\Delta N \rightarrow \Delta E \quad (\mu?)$$

Termodinamikai rendszer (és környezet): „sok”
(egymással kölcsönható) részecske
(makroszkopikus)

Felosztás:

Típusa	Anyag	Energia
	csere	
Izolált	–	–
Zárt	–	+
Nyitott	+	+

Jellemző mennyiségek:

extenzív mennyiségek: (pl. V , Q , N , E)

- arányosak a rendszer méretével,
(a részrendszerekre vonatkozó mennyiségek összege megegyezik a teljes rendszerre vonatkozó mennyiséggel; pl. $\sum_i V_i = V_{teljes}$)
- összeadódnak
- áramlanak

intenzív mennyiségek: (pl. p , φ , μ , T)

- függetlenek a rendszer méretétől
- kiegyenlítődnek
- különbségük áramot hajt

Általánosítás:

Onsager egyenlet:

$$J = LX$$

ahol

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta x_{ext}}{\Delta t}$$

$$X = -\frac{\Delta y_{int}}{\Delta x}$$

Ha $X = 0 \rightarrow J = 0 \rightarrow$ EGYENSÚLY
(dinamikus)

A termodinamika főtételei

0.) Ha a rendszer intenzív mennyiségeinek térbeli eloszlása homogén, akkor a rendszer egyensúlyban van.

$$\text{I.) } \Delta E = Q_E + W \quad \rightarrow \quad W = -p\Delta V$$

több lehetséges kölcsönhatás

$$W_Q = \varphi\Delta Q; \quad W_N = \mu\Delta N$$

A μ fizikai jelentése (hasonló az elektromos potenciálhoz): energiaváltozás;

(Új töltetlen részecske megjelenése növeli a rendszer mozgási energiáját, továbbá a többi részecskével való kölcsönhatások miatt a helyzeti energia is megváltozik.)

$$W_Q \text{ és } W_N \text{ összevonható, mert} \quad \Delta Q = zq\Delta N$$

$$W_{NQ} = (\mu + zq\varphi)\Delta N \quad [W_{NQ} = (N_A\mu + zF\varphi)\Delta \nu]$$

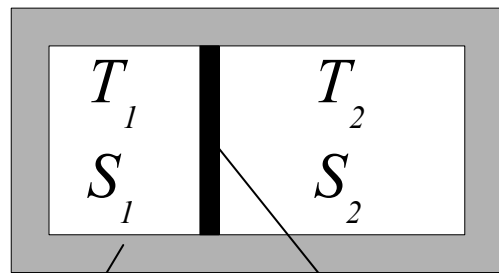
$$\text{További általánosítás:} \quad W^{(i)} = y_{int}^{(i)} \Delta x_{ext}^{(i)}$$

(a termikus kölcsönhatás kitüntetett)

II.) A spontán folyamatok irányára vonatkozó kvalitatív megállapítás; T kiegyenlítődik.

A kvantitatív megfogalmazáshoz szükséges az **entrópia** (S) bevezetése; formálisan: $Q_E = T\Delta S$

Hogyan változik az entrópia (S) a kiegyenlítődési folyamat során?



izolált

hővezető

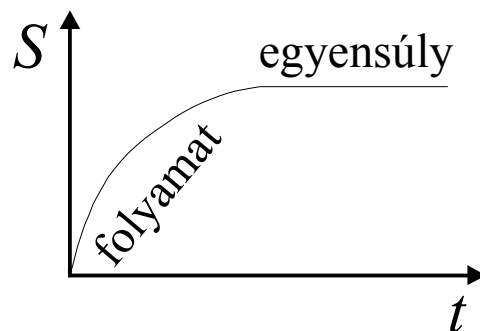
$$\Delta E = 0 \rightarrow \Delta E_1 = -\Delta E_2$$

$$\Delta E_1 = T_1 \Delta S_1 ; \quad \Delta E_2 = T_2 \Delta S_2$$

$$\Delta S = \frac{\Delta E_1}{T_1} + \frac{\Delta E_2}{T_2} = \Delta E_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\Delta S \geq 0$$

S nem megmaradó
mennyiség!



Az entrópia statisztikus értelmezése (Mi az entrópia valójában?)

Láttuk, hogy a formálisan bevezetett **entrópia növekszik**.

Van-e olyan **más mennyiség**, ami ugyanígy viselkedik?

Mikroállapot: a rendszer összes részecskéjének mikroszkopikus paramétereit (pl. helyét, sebességét) ismerjük.

(egyformán valószínűk)

Makroállapot: a makroszkopikus paraméterek (pl. hőmérséklet, nyomás, sűrűség, **energia**) eloszlását kell ismernünk.

Egy makroállapothoz tartozó mikroállapotok száma a makroállapot **termodinamikai valószínűsége**: Ω

Lássunk egy példát!

A termodinamikai rendszer: a tanteremben lévő levegő

$$\Omega_{AB} = \Omega_A \Omega_B$$

kiegyenlítődési folyamat során növekszik, de Ω nem additív

$$\ln \Omega_{AB} = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B$$

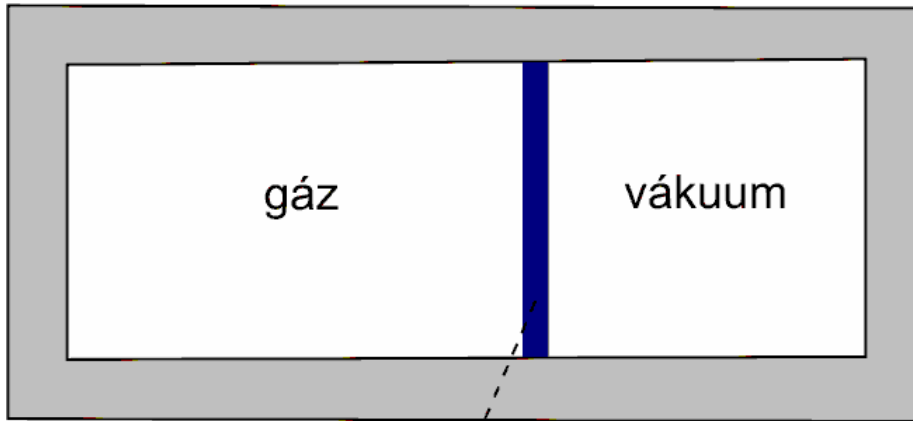
$$\mathbf{S = k \ln \Omega} \quad \left(\Omega = e^{\frac{S}{k}} \right)$$

III. Egykomponensű kristályosodó anyagok entrópiája 0 K-n zérus.

$$S = k \ln \Omega = k \ln 1 = 0$$

Egy fontos példa: gáz „szabad” tágulása

$$\Delta S > 0 \quad W = 0 \quad Q = 0$$



A mozgatható falat eleresztjük

$\Delta E = Q + W$ igaz összefüggés

$\Delta E = T\Delta S - p\Delta V$ igaz összefüggés, **de**

$T\Delta S \neq Q$ és $-p\Delta V \neq W$

$\Delta E = 0$ és $T\Delta S = p\Delta V$

nincs munkavégzés, nincs hőcsere, de a térfogat és az entrópia növekszik

A rendszer entrópiája a környezettől felvett hő következtében és a rendszerben lejátszódó megfordíthatatlan (irreverzibilis) folyamatok révén változik meg.

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \sigma, \text{ ahol } \sigma > 0$$

Termodinamikai potenciálok

Hess tétele:

adott kezdeti és végállapot közötti átalakulásnak megfelelő átalakulási hőök összege független az átalakulás közbeni állomásaitól, csakis a kezdeti és végállapottól függ

Kitérő: a szorzat (pl. xy) kis megváltozásáról

$$\Delta xy = (x + \Delta x)(y + \Delta y) - xy = x\Delta y + y\Delta x$$

mert $\Delta x \Delta y$ ezek mellett elhanyagolhatóan kicsi

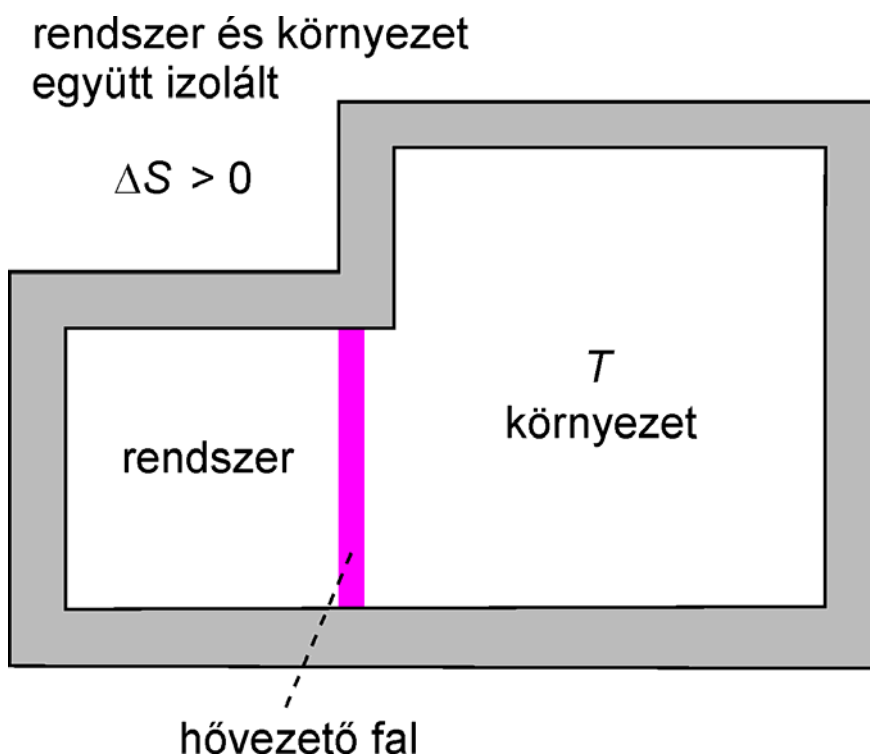
A kémiai reakciók többsége állandó nyomáson zajlik ($\Delta p = 0$)

$$\Delta E = Q + W \quad \rightarrow \quad \Delta E = Q - p\Delta V,$$

$$\text{de } p\Delta V = \Delta p V, \text{ mivel } V\Delta p = 0$$

ezért $\Delta E + \Delta p V \equiv \Delta(E + pV) \equiv \Delta H = Q$ **entalpia** változás

A folyamatok iránya nem izolált rendszerekben



$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_k > 0$$

$$\Delta S_k = \frac{-Q}{T}$$

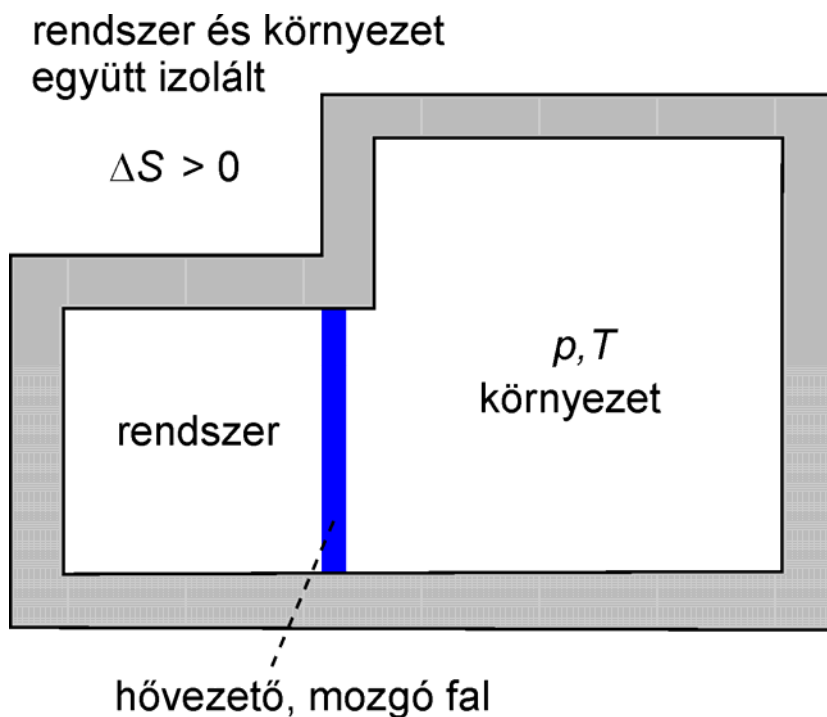
$$\Delta S_r - \frac{Q}{T} > 0$$

$$T\Delta S_r > Q = \Delta E_r$$

$$0 > \Delta E - T\Delta S, \text{ de } \Delta T = 0$$

$$\Delta(E - TS) \equiv \Delta F < 0$$

szabadenergia változás



$$\Delta S = \Delta S_r + \Delta S_k > 0$$

$$\Delta S_k = \frac{-Q}{T}$$

$$\Delta S_r - \frac{Q}{T} > 0$$

$$T\Delta S_r > Q = \Delta E_r + p\Delta V$$

$$0 > \Delta E - T\Delta S + p\Delta V,$$

$$\text{de } \Delta T = 0 \text{ és } \Delta p = 0$$

$$\Delta(E - TS + pV) = \Delta(H - TS) \equiv \Delta G < 0$$

szabadentalpia változás

Mennyi energia fordítható munkavégzésre?

Példa: akkumulátor (állandó hőmérsékleten, $T = \text{állandó}$)

$$\Delta E = Q + W, \quad \text{módosítás} \quad \Delta E = Q - W_{le},$$

ahol W_{le} az akkumulátor által végzett munka

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + \sigma = \frac{\Delta E + W_{le}}{T} + \sigma > \frac{\Delta E + W_{le}}{T}$$

$$W_{le} < -\Delta(E - TS) = -\Delta F$$

Elnevezés: „szabad” energia.

A belső energia sohasem fordítható teljes mértékben munkára.