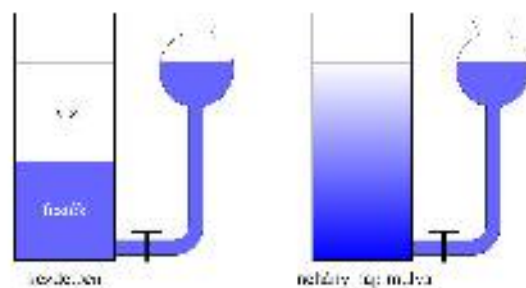
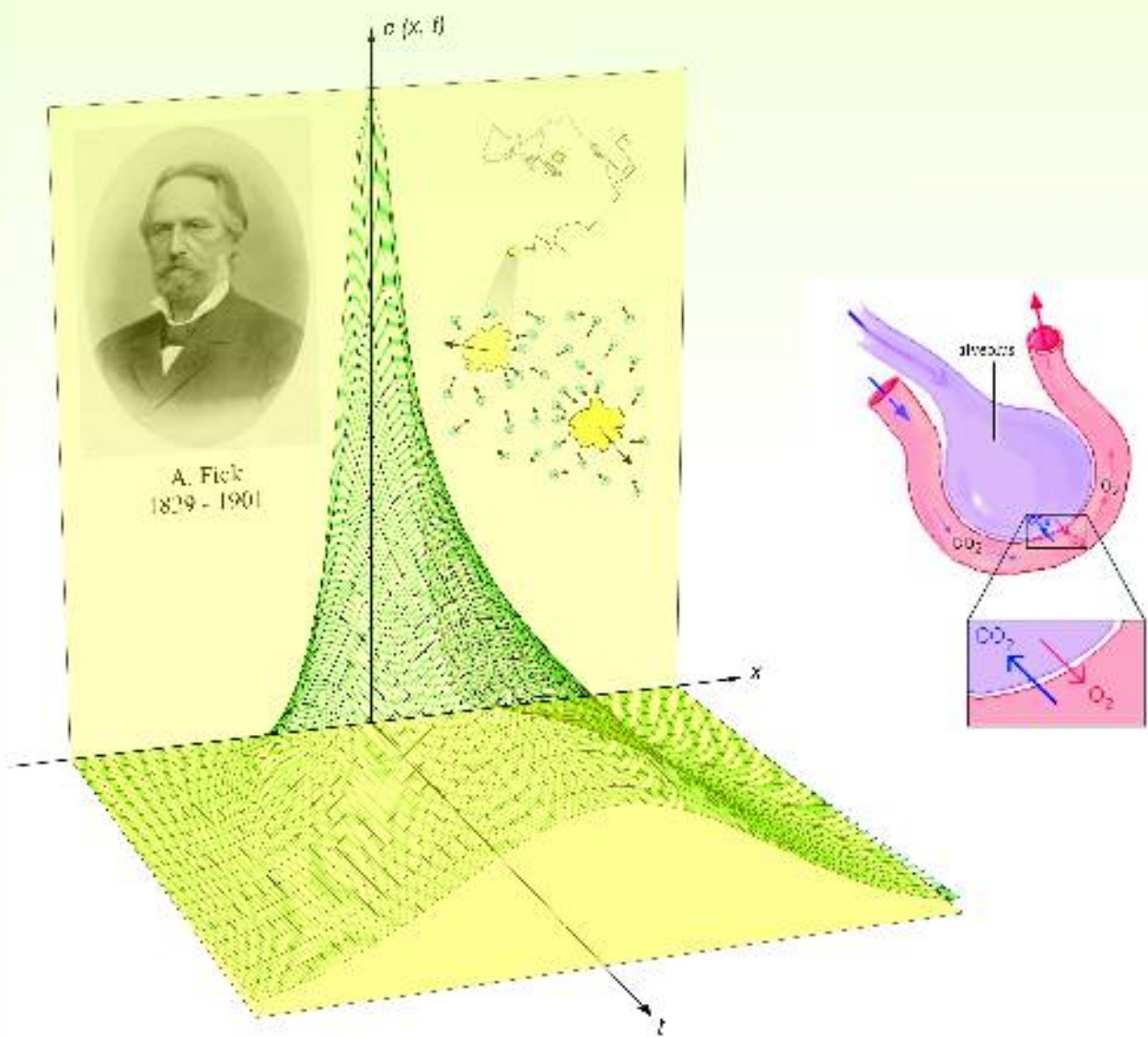


DIFFÚZIÓ

ANYAGTRANSZPORT, DIFFÚZIÓS EGYÜTTHATÓ MEGHATÁROZÁSA



ÖSSZEFOGLALÁS:

DIFFÚZIÓ: A részecskék hőmozgás révén történő szétterjedését, anyagvándorlását diffúziónak nevezzük.

FICK I. TÖRVÉNYE: Az anyagáram sűrűség a koncentrációeséssel arányos, vagy $J_v = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x}$, 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:

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

azt adja meg, hogy amennyiben a koncentráció (térbeli) eloszlását ismerjük egy adott t időpontban $[c(x, t)]$, akkor egy kicsit későbbi $t + \Delta t$ időpontban milyen lesz az új eloszlás.

A részecskék szétterjedését, anyagvándorlását — a véletlenszerű hőmozgás révén — diffúciónak nevezzük. Diffúzió útján terjed szét például a cukor a kávéban (keverés nélkül is), vagy a rózsailat a szobában. Ez a folyamat termikus egyensúly esetén mindaddig tart (addig észlelhető), amíg a részecskék eloszlása többé-kevésbé 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 igen kis méretű molekula ugyancsak diffúzióval jut át a sejtmembránon.

A gyakorlat célja a diffúzióra vonatkozó törvényszerűségek megismerése és egy, az izomrostok modelljének tekinthető rendszeren a diffúziót jellemző paraméter (a diffúziós együttható) mérése.

ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÁS

A FICK TÖRVÉNYEK

A diffúzióval kapcsolatosan az egyik alapvető kérdés az, hogy mitől függ a diffúzió „erőssége”. Ennek jellemzésére használjuk az anyagáram sűrűségét:

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

ami azt adja meg, hogy egységnyi idő (Δt) alatt egységnyi felületen (ΔA) hány mólnyi anyag (Δv) jut keresztül, mértékegysége $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

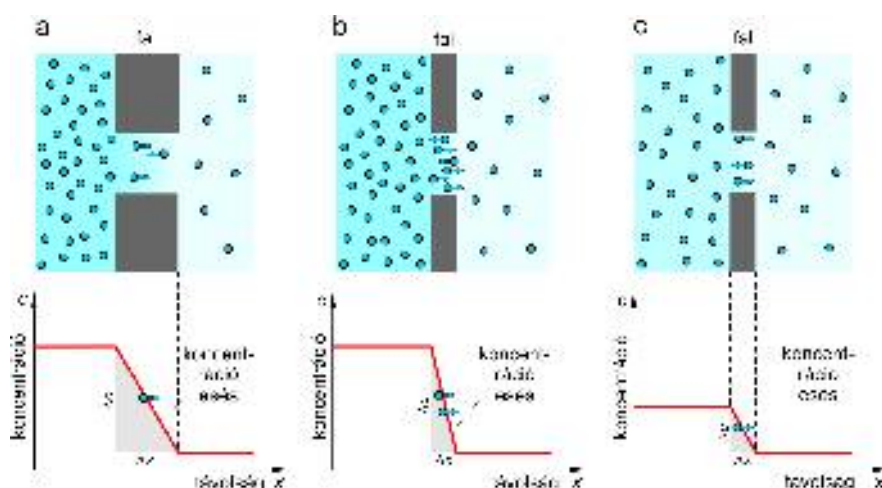
Kérdésünkre a választ Fick I. törvénye adja meg (stacionárius diffúzió esetén), ami a legegyszerűbb formában a következőképpen írható fel:

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

ahol $\Delta c/\Delta x$ jelentése az egységnyi távolságra eső koncentrációváltozás (az x -tengely mentén), vagy koncentrációesés. Tehát az anyagáram sűrűség a koncentrációeséssel 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: m^2/s . A diffúziós együttható függ a diffundáló részecske méretétől, alakjától, a közeg viszkozitásától, és hőmérsékletétől (lásd 1. táblázat). Gömb alakú részecskékre igaz az Einstein-Stokes összefüggés:

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

ahol r a részecske sugara, η a közeg viszkozitása, T a közeg hőmérséklete.



1. ábra. Fick I. törvényének szemléltetése: egy adott rendszerben a koncentrációesés ($\Delta c/\Delta x$) szabja meg a diffúzió „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 „erősségű” diffúziót eredményez.

Kapcsolódó részek:
Damjanovich-Fidy-Szöllösi:
III /2.1.

diffúzió
diffusion
Diffusion

diffúziós együttható
diffusion coefficient
Diffusionskoeffizient

diffundáló részecske (mol. tömeg)	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_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	$2,2 \cdot 10^{-11}$
dohánymozaik vírus (40 000 000)	víz	$4,6 \cdot 10^{-12}$

1. táblázat. Néhány anyag diffúziós együtthatója 20°C -on.

A diffúzióval kapcsolatos másik fontos kérdés az, hogy milyen gyorsan megy végbe a folyamat, pl. egy koncentráció kiegyenlítődés. Fick I. törvénye a koncentráció esetleges időbeli változását nem veszi figyelembe. Fick II. törvénye éppen ezt, nevezetesen a koncentráció térbeli-időbeli változását írja le:

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

Ez az összefüggés azt adja meg, hogy amennyiben a koncentráció (térbeli) eloszlását ismerjük egy adott t időpontban $[c(x, t)]$, akkor egy kicsit későbbi $t + \Delta t$ időpontban milyen lesz az új eloszlás.

Ez a bonyolult egyenlet nem oldható meg általánosan. Bizonyos speciális esetekben közelítő megoldások adhatók, de a leggyakrabban numerikus (számítógépes) módszereket alkalmaznak.

A DIFFÚZIÓS EGYÜTTHATÓ MEGHATÁROZÁSA

Kísérletünkben Fick II. törvényét használjuk fel K^+ , illetve Cl^- ionok (hidrát burokkal együtt értendő, nagyjából azonos) diffúziós együtthatójának meghatározására, méghozzá olyan speciális esetben, amikor az egyenlet megoldása viszonylag egyszerű (lásd 2. ábra). Ha

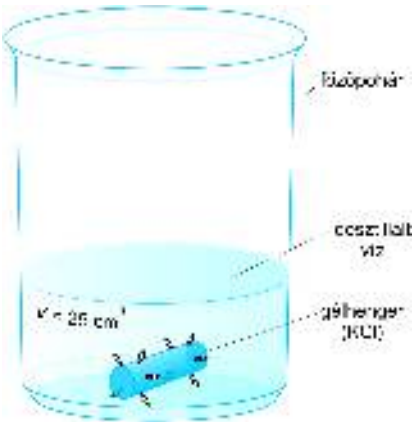
1. a kifelé irányuló diffúziós folyamat egy henger alakú gélben, illetve az azt körülvevő vízben játszódik le és feltesszük, hogy a diffúzió szempontjából a gélben uralkodó viszonyok a vízben uralkodókkal megegyezők, ami jó közelítéssel megfelel a valós helyzetnek;
2. a gél belsejében a kezdeti időpillanatban a koncentráció mindenhol c_0 és a palásthoz képest a véglapok felülete elhanyagolható (sugár irányú, hengerszimmetrikus diffúzió);
3. a hengertesten kívüli koncentráció állandóan zérus.

Kísérletünkben ezeket a feltételeket igyekszünk megvalósítani.

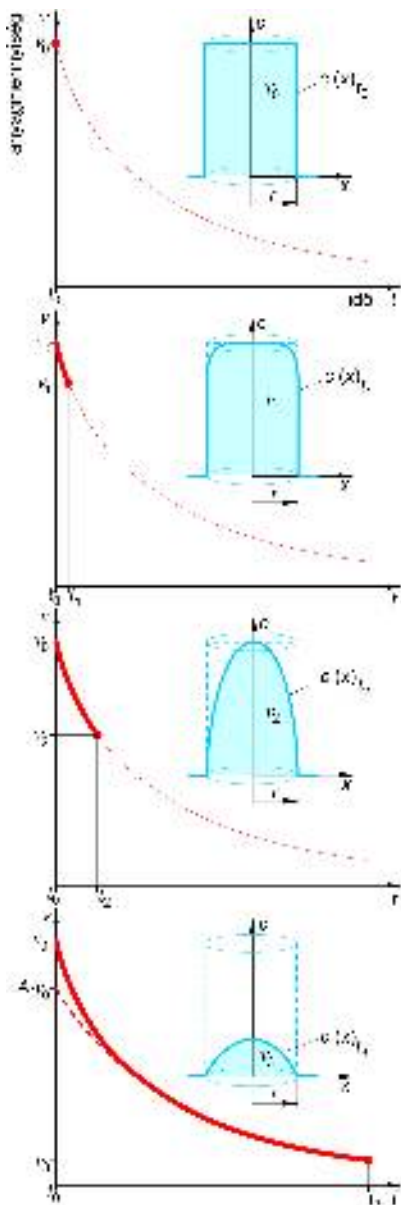
A gél belsejében lévő koncentrációk mérése egyszerű eszközökkel nem végezhető el. Ezért a kidiffundált anyagmennyiséget határozzuk meg, és ebből következtetünk a testben maradt anyagmennyiségre.

Megfelelően rövid időközönként cserélve a vizet — feltéve, hogy a megszakítási idők is elegendően rövidek — a diffúziós folyamat nyomon követésére lehetőség van. Meg kell jegyeznünk, hogy ez az eljárás az előírt 3. feltételt szigorúan véve nem, csak közelítőleg teljesítheti. Ha a mérésünket kellő gondossággal végezzük, láthatjuk, hogy így is jó eredményeket kaphatunk.

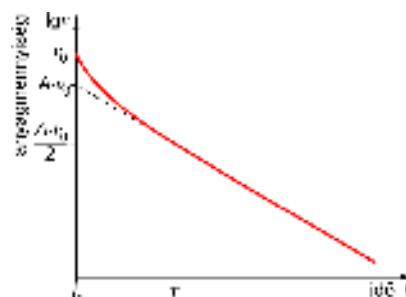
Ilyen körülmények között Fick II. törvényének megoldása alapján a következő eredményre jutunk, amit először csak a 3. ábrásor segítségével szemléltetünk.



2. ábra. A mérésben használt KCl-ot tartalmazó gélhenger.



3. ábra. A gélben maradó anyagmennyiség (v), és a gélen belüli koncentráció eloszlás $[c(x, t)]$ változása az idő függvényében.



4. ábra. A gélben maradó anyagmennyiség féllogaritmikus ábrázolásban. Az extrapolált szaggatott egyenes felel meg az (5) összefüggésnek.

A 4. ábrán látható féllogaritmikus grafikonból az olvasható le, hogy amennyiben a kiáramlás kezdetétől elég hosszú idő telt el, az anyagmennyiség változásának időbeli folyamata exponenciális jellegűvé válik. Ez a „váltás” nagyjából akkor következik be, amikor a gélen belül már állandósult a koncentrációeloszlás

„alakja”, tehát a diffúzió nemcsak a gél szélén (hengerpalástja mentén), hanem a közepén (a tengelye környékén) is javában folyik (lásd 3c. 3d. ábrák). Erre az esetre a gélben lévő anyagmennyiség (v) változása a következő függvény formájában írható fel:

$$v = A \cdot v_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (5)$$

ahol v_0 a kezdeti időpillanatban a gélben lévő anyagmennyiség ($A = 0,69$, állandó), τ a diffúziós együtthatótól, illetve a gél sugarától (r) függő időállandó:

$$\tau = \frac{0,12}{\ln 2} \cdot \frac{r^2}{D}. \quad (6)$$

Az egyszerűbb kiértékelés kedvéért τ helyett inkább a T felezési időt használjuk ($T = \ln 2 \cdot \tau$), ami a 4. ábráról olvasható le:

$$T = 0,12 \cdot \frac{r^2}{D}, \quad (7)$$

amiből a diffúziós együttható könnyen meghatározható (lásd 4. ábra):

$$D = 0,12 \cdot \frac{r^2}{T}. \quad (8)$$

A gél KCl oldatot tartalmaz és desztillált víz veszi körül, ilyenkor a kifelé irányuló diffúzió révén a vízbe került K^+ és Cl^- ionok a desztillált vizet vezetővé teszik. Minthogy az elektrolitok vezetőképessége függ a koncentrációtól, a kidiffundált anyagmennyiség meghatározása vezetőképesség mérésre vezethető vissza.

A KIDIFFUNDÁLT ANYAGMENNYISÉG MEGHATÁROZÁSA VEZETŐKÉPESSÉG MÉRÉSEL

Egy vezető huzal elektromos ellenállását a következő összefüggés alapján tudjuk meghatározni:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}, \quad (9)$$

ahol l a huzal hossza, A a keresztmetszete, ρ pedig a fajlagos ellenállása. Az ellenállás reciprok értékét ($1/R$) vezetőképességnek nevezzük, egysége siemens, ($S = \Omega^{-1}$):

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = \sigma \cdot \frac{A}{l}, \quad (10)$$

ahol σ a fajlagos vezetőképesség (a fajlagos ellenállás reciprok értéke), egysége: $S \cdot m^{-1}$. Tehát a (10) összefüggés alapján:

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}. \quad (11)$$

Valamely oldat (elektrolit) fajlagos vezetőképességén az egymástól 1 m-re levő, 1 m^2 felületű elektródok között levő oldat vezetőképességét értjük. Ezt a mennyiséget a konduktométerrel mért vezetőképesség ($1/R$) és az $l/A = \hat{C}$ ún. cellaállandó ismeretében az oldat fajlagos vezetőképessége kiszámíthatjuk:

$$\sigma_{\text{elektrolit}} = \frac{1}{R} \cdot \hat{C}. \quad (12)$$

(A cellaállandó minden egyes mérőcellának jellemző adata, amely ismert fajlagos vezetőképességű oldat segítségével, méréssel meghatározható. A cellaállandók értékeit az egyes mérőcellákon feltüntettük.)

Híg elektrolit oldat fajlagos vezetőképessége egyenesen arányos az oldat koncentrációjával. Az arányossági tényező az anyagra jellemző, az ionmozgékonyssággal kapcsolatos állandó. Elkészíthető tehát egy kalibrációs grafikon (lásd 6. ábra), vagy megadható egy meredekség, amelynek segítségével a mérés alapján nyert fajlagos vezetőképesség értékekhez tartozó koncentrációkat, illetve az adott térfogatban lévő anyagmennyiségeket meg tudjuk határozni.

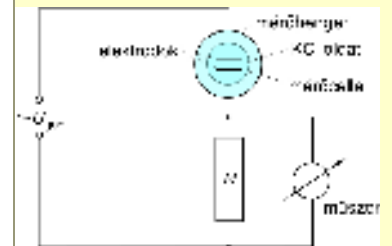
A gélben nem tudunk anyagmennyiséget mérni, ezért a mérés során a gélből kidiffundált anyagmennyiségből következtetünk a gélben maradt anyag-mennyiségre.

Konduktométer:

oldatok vezetőképességének mérésére szolgáló mérőeszköz.



A mérendő oldatba egy geometriailag jól definiált elektród párt (mérőcellát) merítünk és hozzákapcsoljuk a műszerhez. A mérés elvét az alábbi ábra mutatja.



A körben folyó áram erősségét, ill. az R ellenálláson eső feszültséget a mérőcella elektródjai közötti oldat vezetőképessége szabja meg mindaddig, amíg az elektrolit ellenállása jóval nagyobb R -nél. Ilyen esetben a műszer skálája vezetőképességre kalibrálható.

Az R ellenállással a mérőhatár változtatható. (Az elektrolitikus polarizáció kiküszöbölésére váltakozó feszültség-forrást használunk.)

A MÉRÉS MENETE

A gélhenger elkészítése

A gélhenger előállítására 0,1 mol/l KCl-oldathoz 1,8 % agart teszünk. (Az agar tengeri moszatok megszártott terméke, amely vízzel géles állapotú, hálózatos szerkezetű anyagot alkot.) Ilyen gélekben a molekulák diffúziója közelítőleg olyan törvényszerűségeket követ, mint vizes oldatokban. A KCl-t tartalmazó gél melegítés után üvegsőbe önthető és miután megdermedt, a gélhenger kifújható a csőből. A méréshez olyan géldarabot használunk, amely körülbelül 100 μmol KCl-t tartalmaz (pontos értékét a gyakorlaton megadjuk) és amely előre elkészítve a gyakorlatokon rendelkezésre áll; sugarát (r) szintén megadjuk.

A gélrudat a 0 jelű száraz főzőpohárba tesszük. A további 8 db (1-től 8-ig megszámozott) főzőpohár mindegyikébe kimérünk 25 - 25 cm^3 desztillált vizet a rendelkezésre álló mérőhengerrel. Ezután kezdhetjük a kísérletet, aminek során a legfontosabb szabály az, hogy a **gél sohasem hagyhatja el a 0 jelű főzőpoharat**.

Az 1-es számú pohárból a géltre öntjük a vizet, majd 0,5 perc múlva visszaöntjük az oldatot az eredeti (1-es) pohárba (csak az oldatot, a gél marad). Ezután a 2-es számú pohárból öntjük a géltre a vizet, és 0,5 perc múlva ezt az oldatot is visszaöntjük az eredeti (most 2-es) pohárba. A további poharak esetében hasonlóképpen járunk el, azzal a különbséggel, hogy a géltre öntött víz rendre 1,5; 2,5; 5; 5; 10; 10 perc múlva öntjük vissza. Az áztatás (inkubáció) közben a poharakat enyhén mozgatjuk.

Amikor az inkubációs idő már elég hosszú (legalább 5 perc), jut idő a poharakba kiáramlott anyagmennyiségek meghatározására is. A vízbe kiáramlott KCl mennyiségét az egyes poharakban levő elektrolit oldat vezetőképességének mérésével határozzuk meg.

Ehhez a konduktométert bekapcsoljuk és kb. 5 percig várunk, amíg a készülék bemelegszik (lásd 5. ábra). Ezután a kalibrációs gombot benyomjuk (jobb szélső fekete gomb) és a kalibrálás alatt végig lenyomva tartva a "CALIBRATION" feliratú potenciométerrel a műszer mutatóját a piros jelre állítjuk.

Az oldatokat egymás után öntsük át a mérőhengerbe, majd úgy merítsük bele a mérőcellát, hogy az oldat mindhárom fekete gyűrűt (azaz a mérőelektrodákat) ellepje!

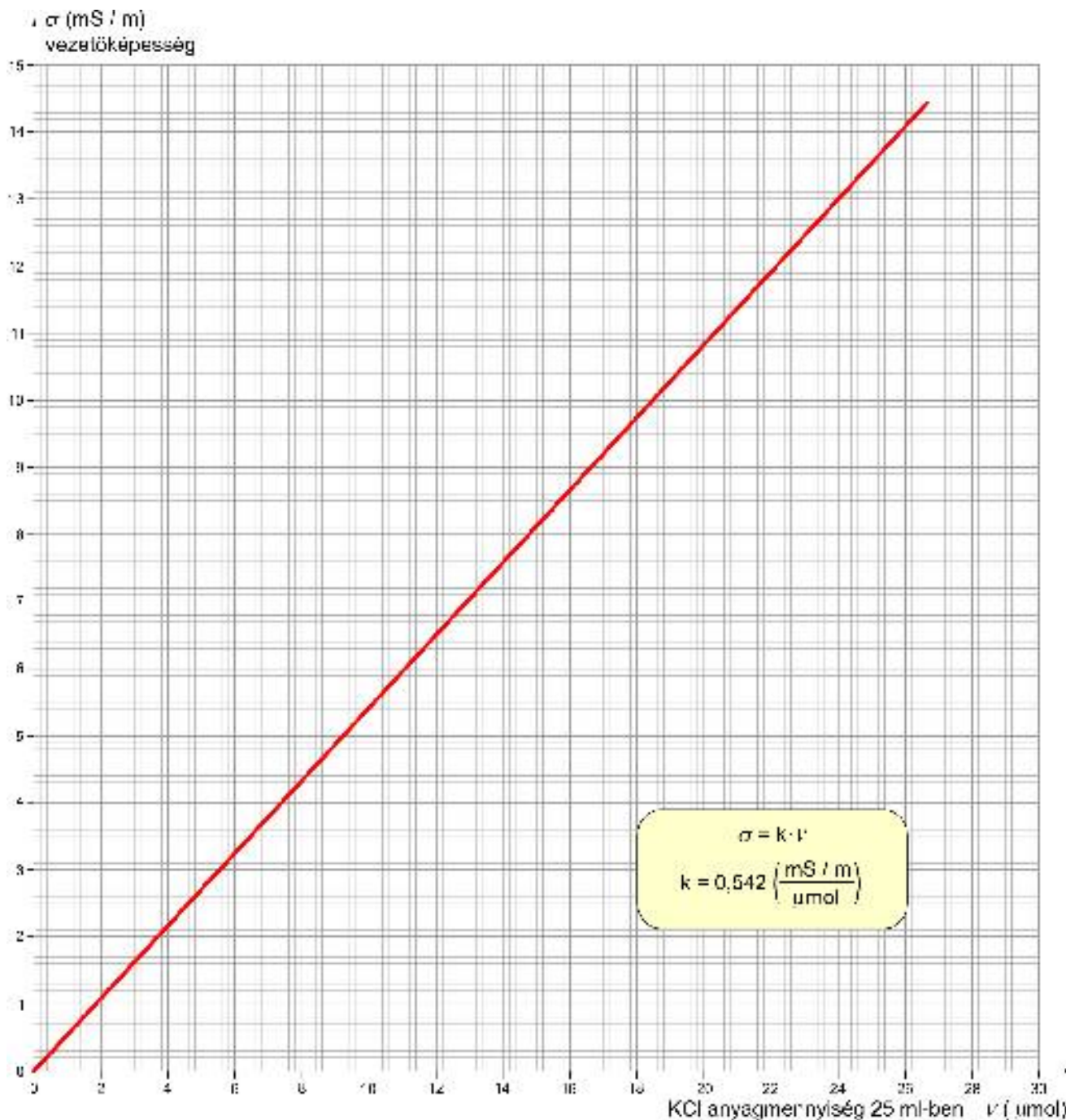


5. ábra. A konduktométer előlapja.

A méréshez a méréshatárt úgy állítjuk be, hogy a mutatott érték jól leolvasható legyen. (Ne mutasson a mutató a 0-hoz túl közelre, ekkor ugyanis nagyon pontatlan a leolvasott érték, de ne mutasson a skálán kívülre se, mert akkor meg nincs mit leolvasni.) Azt, hogy melyik skálán kell leolvasni az értékeket értelemszerűen a méréshatárváltó gomb állása határozza meg. (Például 50 μS -es méréshatáron az 5-értékű végkitérés jelent 50 μS -et, a 150 μS -es méréshatáron pedig a 15-ös érték jelent 150 μS -et.)

A μS -ben mért vezetőképesség ($1/R$) értékeket átváltjuk mS -be, majd a cellaállandóval megszorozva megkapjuk a fajlagos vezetőképességeket (σ -kat) mS/m -ben.

Az ezeknek megfelelő KCl anyagmennyiségeket a 6. ábrán lévő grafikonról olvassuk le (vagy a megadott k meredekség segítségével számítjuk ki), ahol a függőleges tengelyen a fajlagos vezetőképesség értékek (σ) mS/m -ben, a vízszintes tengelyen pedig a 25 cm^3 oldatban lévő KCl mennyiségek (v) μmol -ban vannak feltüntetve.



6. ábra. A KCl -oldat fajlagos vezetőképességre vonatkozó kalibrációs görbe.

A diffúziós állandó meghatározásához a gélben lévő (a benne maradó) KCl anyagmennyiséget kell ábrázolnunk a kiáramlási idő (a diffúzió kezdete óta eltelt idő) függvényében. Minthogy a folyamatot „részletekben” vizsgáltuk, a diffúzió kezdete óta eltelt időt az egyes részinkubációs idők összegeként kapjuk. Valamely t időpontban a gélben maradt KCl mennyiséget pedig úgy kapjuk meg, hogy ehhez az időponthoz tartozó kiáramlott KCl mennyiséget levonjuk az előző időponthoz tartozó gélben lévő KCl mennyiségből.

A könnyebb megértés céljából álljon itt a következő táblázatos példa (fiktív mérési eredményekkel), amely számadatok nélkül jegyzőkönyv tervezetnek is tekinthető (lásd 2. táblázat). (A táblázatban a $t=0$ pillanatban a gélhenger KCl tartalmát $v_0 = 100 \mu\text{mol}$ -nak vettük, a valódi értéket a gyakorlaton megadjuk. A fajlagos vezetőképességeket pedig $\hat{C} = 100 \text{ m}^{-1}$ cellaállandóval számoltuk ki.)

poharak jelzése	részidő (perc)	$\frac{1}{R}$ mért vezetőképesség (μS)	$\sigma = \frac{1}{R} \hat{C}$ fajlagos vezetőképesség (mS/m)	(kalibrációs görbéből) kiáramlott KCl (μmol)	a diffúzió kumulatív ideje t (perc)	a gélben lévő KCl v (μmol)
0.	-	-	-	-	0	100
1.	0,5	40	4,0	7,4	0,5	92,6
2.	0,5	34	3,4	6,3	1,0	86,3
3.	1,5	48	4,8	8,9	2,5	77,4
4.	2,5				5	
5.	5				10	
6.	5				15	
7.	10				25	
8.	10				35	

2. táblázat.

Ábrázoljuk féllogaritmikus koordináta-rendszerben a gélben lévő KCl anyagmennyiségét (v) a diffúzió idejének függvényében (t) (lásd a táblázat utolsó két oszlopát)!

Ha jól mértünk, a grafikon két élesen nem elválasztható részből tevődik össze: az első kb. 10 percig elhúzódó rész görbült, majd ezt egy már nagyjából egyenes szakasz követi. E második rész felel meg az (5) összefüggésben leírt exponenciális szakasznak. A diffúziós együtthatót is ennek a résznek a meredekségéből kaphatjuk meg, a legegyszerűbben úgy, hogy meghatározzuk a felezési időt majd a (8) összefüggés segítségével kiszámítjuk a diffúziós együtthatót.

FELADATOK:

1. Az 1.-8.-ig számozott főzőpoharakba mérjük ki $25\text{-}25\text{ cm}^3$ kétszer desztillált vizet!
2. Az egyes poharakhoz tartozó részinkubációs idők legyenek: 0,5; 0,5; 1,5; 2,5; 5; 5; 10; 10 perc! **Óvatosan öntsük le az oldatot a gélről, kézzel ne érintsük se a gél, se a poharak belső felületét, se pedig az elektródharangot!**
3. A vezetőképesség méréséhez a **mérőhengerbe** töltjük az oldatot, és óvatos föl-le mozzgatással homogenizáljuk azt a mérőelektródok felületén is. Mérjük meg sorban az egyes poharakban lévő elektrolit vezetőképességét és a cellaállandó ismeretében számoljuk ki a fajlagos vezetőképességeket a (12) összefüggés segítségével!
4. Olvassuk le a grafikonról a fajlagos vezetőképesség értékeinkhez tartozó (25 cm^3 oldatban levő) KCl anyagmennyiségeket!
5. A részidők összegeként állítsuk elő a diffúziós időket és a megfelelő kivonások elvégzésével számítsuk ki a gélben maradt KCl mennyiségeket (a 2. táblázat mintájára)!
6. Félogaritmikus koordináta-rendszerben ábrázoljuk a diffúziós idő függvényében a gélben maradt KCl mennyiségeket és az egyenes szakasz adatait felhasználva a (8) összefüggés segítségével számítsuk ki a diffúziós együtthatót, D -t!
7. Számítsuk ki a K^+ -ion (hidrátburokkal együtt mért) ún. Stokes sugarát a (3) összefüggés alapján! A víz viszkozitását (szobahőmérsékleten) vegyük 1 mPas -nak!