SEMMELWEIS EGYETEM

Biofizikai és Sugárbiológiai Intézet,
Nanokémiai Kutatócsoport

Lágy Anyagok Laboratóriuma

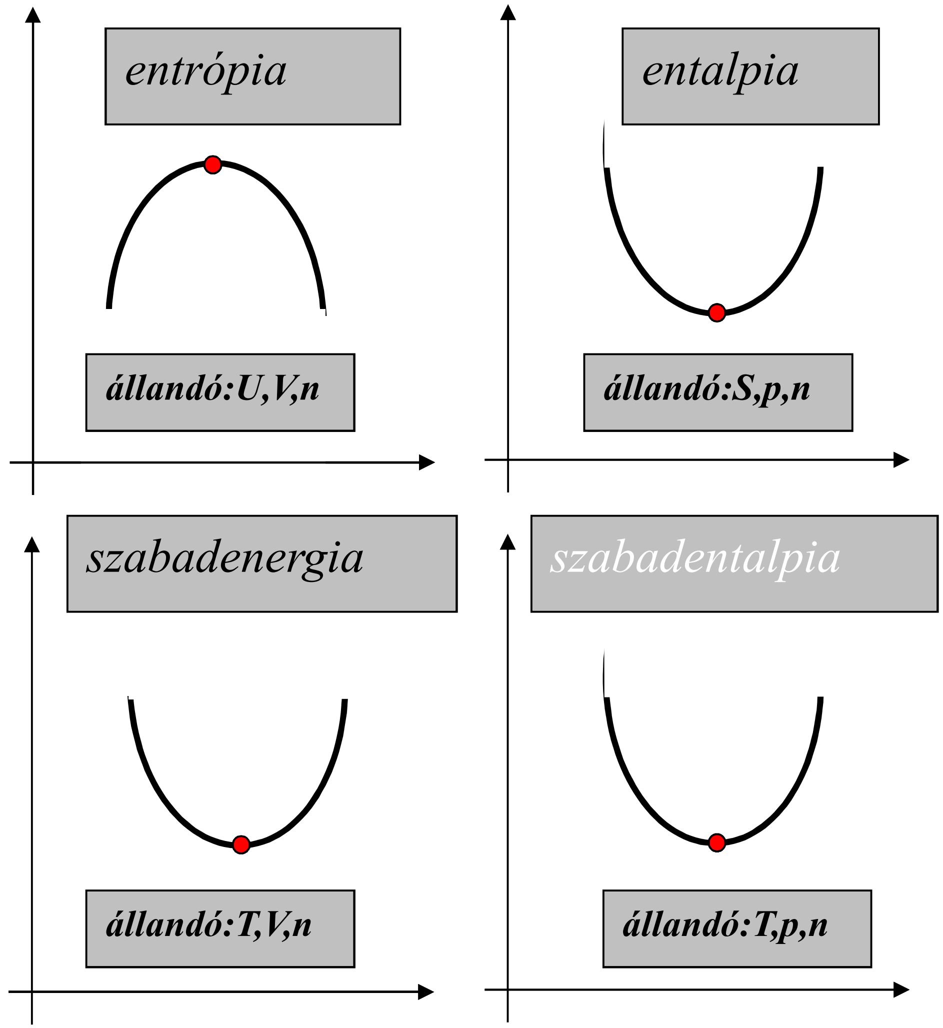
Transzportfolyamatok

Zrínyi Miklós

egyetemi tanár, az MTA rendes tagja

zrinyi.miklos@med.semmelweis-univ.hu

A termodinamikai egyensúly feltétele



RENDSZER TIPUSOK

rendszer

időben állandó

időben változó

egyensúlyi

stacionárius

nemegyensúlyi

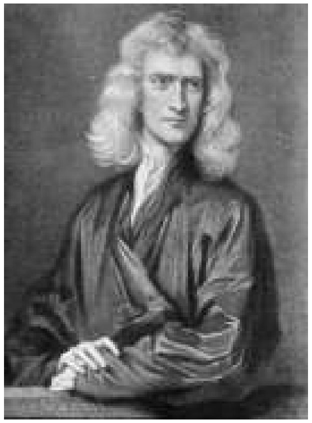
reaktív

transzportfolyamatok

diffúzió
hővezetés
impulzustranszport

reakciókinetika

TRANSZPORTFOLYAMATOK



Sir Isac Newton
(1642-1727)

Jean-Babtiste-JosephFourier
(1768-1830)

Adolf Eugen Fick
(1829-1901)

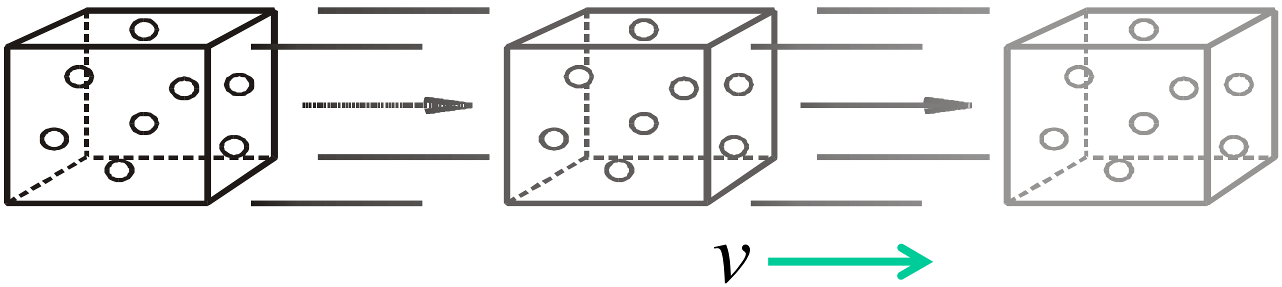
Lars Onsager)
(1903-1976)

Azokat a folyamatokat, amelyek során **energia, anyag, töltés** vagy valamilyen **más extenzív jellegű mennyiség** egyik helyről egy másik helyre jut el, **transzportfolyamatoknak** nevezzük.

Hordozók:

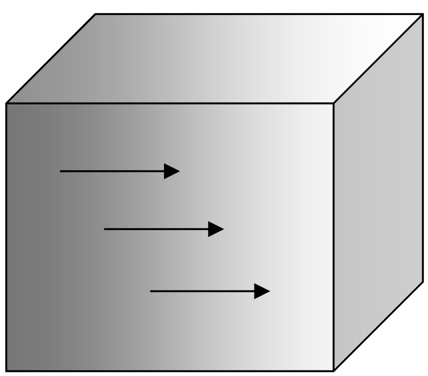
- **részecskék** (atomok, molekulák és ionok), amelyek anyagot, energiát, impulzust és töltést hordozhatnak,
- **elektronok**, amelyek energiát, impulzust és töltést hordozhatnak,
- **fotonok,** amelyek energiát hordozhatnak.

konvektív anyagtranszport: molekulahalmaz együttes elmozdulása

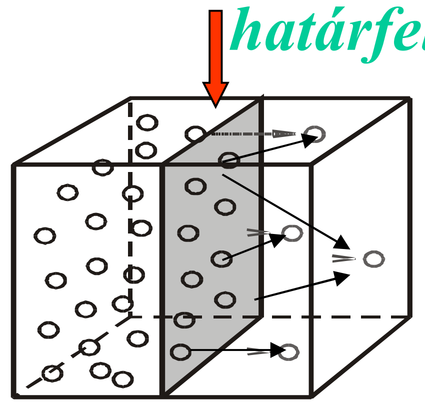


$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = A_s \cdot \rho \cdot v$$

konduktív anyagtranszport: molekulák elmozdulása "nyugvó közegben"

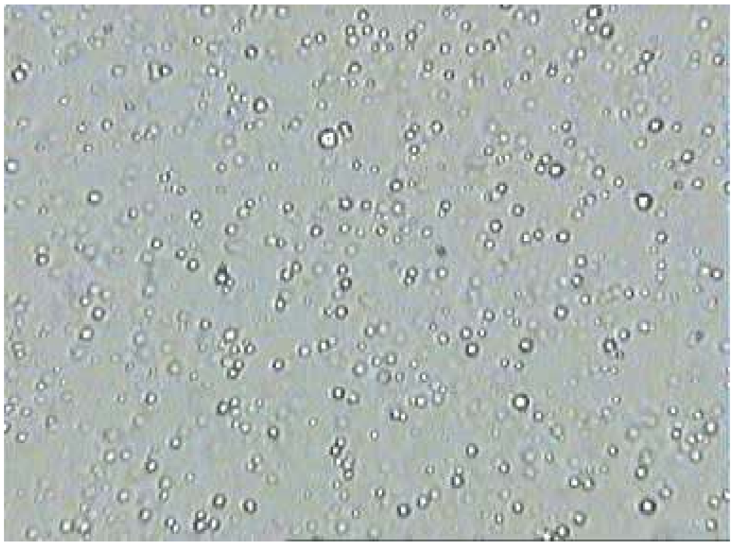


vezetéses transzport

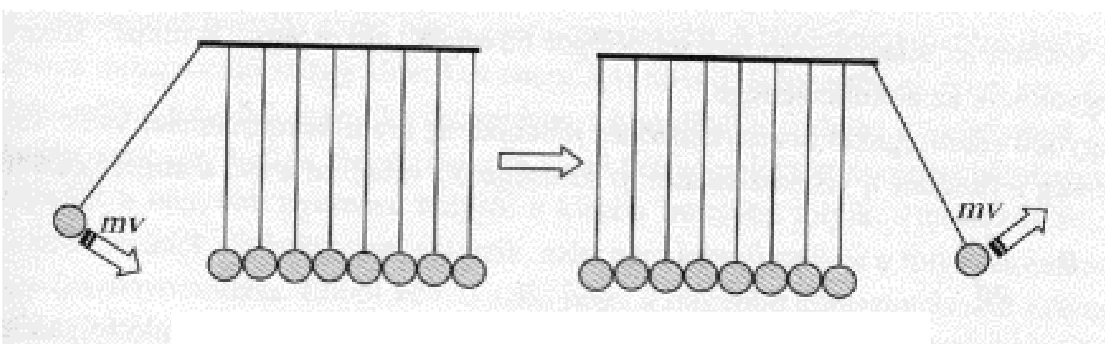


átadásos transzport

Példák a konduktív transzportra

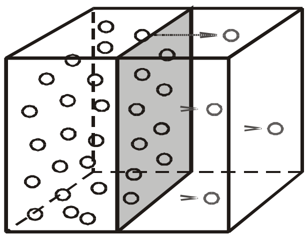


Brown mozgás
diffúzió



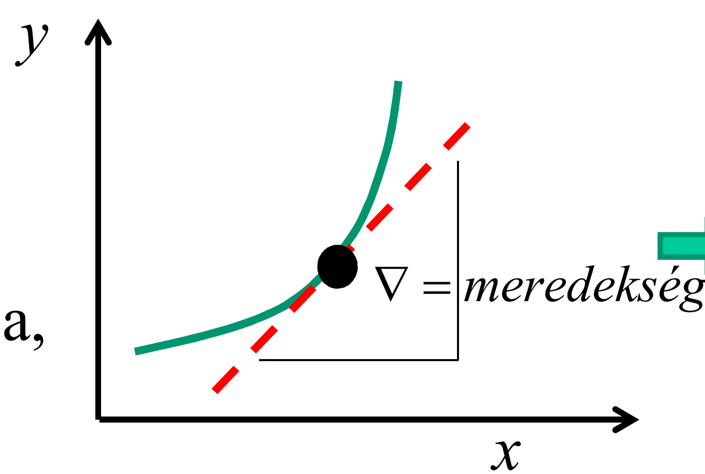
Impulzus transzport
reológia

Alapvető mennyiségek: → az extenzív mennyiség **árama**
→ intenzív mennyiség **hajtóereje**



	áram	**hajtóerő**
komponensáram sűrűség:	$j_n \left[\mathrm{mol\,m^{-2}s^{-1}}\right]$	∇c
energiaáram sűrűség:	$j_U \left[\mathrm{J}\ m^{-2}s^{-1}\right]$	∇T
impulzusáram sűrűség:	$j_i \left[\mathrm{kg}\ m^{-1}s^{-2}\right]$	∇v

diffúzió,
hővezetés,
folyadékok áramlása,
töltések áramlása,

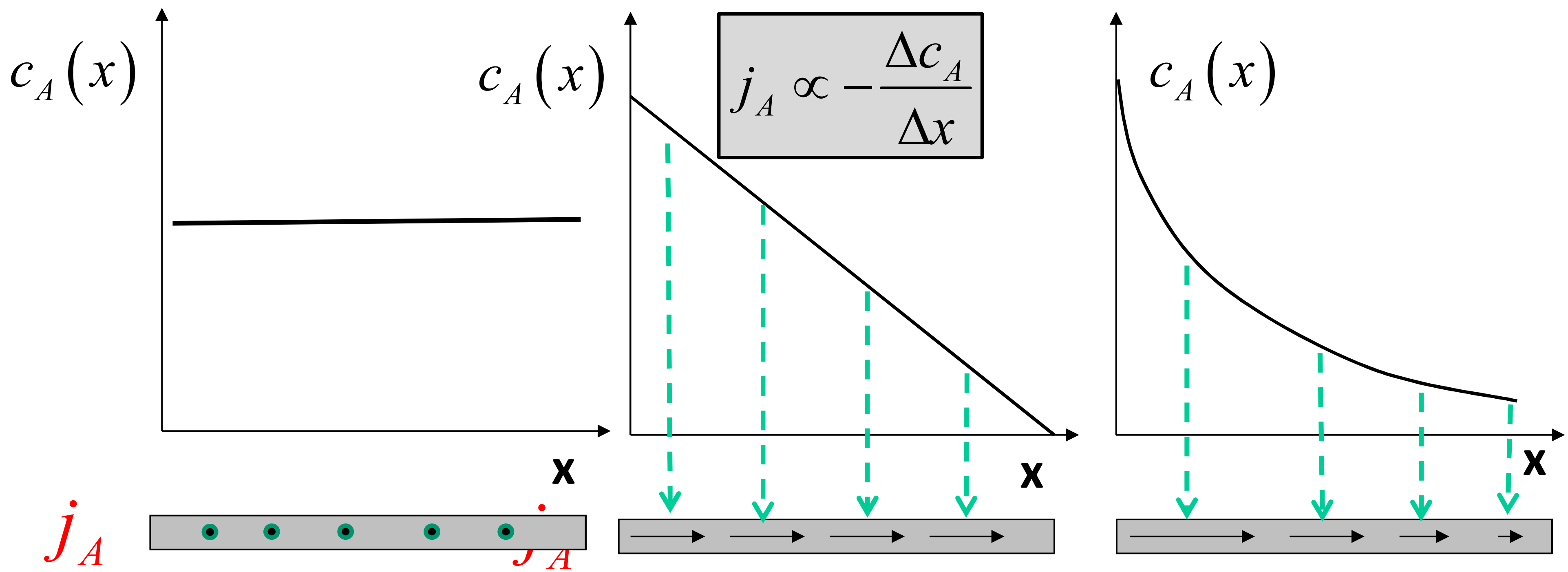


$\nabla = gradiens$

A **hajtóerő** az intenzív mennyiség térbeli változásának nagyságával arányos.

A komponens áramsűrűség és a koncentráció eloszlás kapcsolata

Az áramsűrűség arányos a koncentráció-változás gradiensének negatívjával.



Nincs hajtóerő

Helytől független, állandó nagyságú hajtóerő

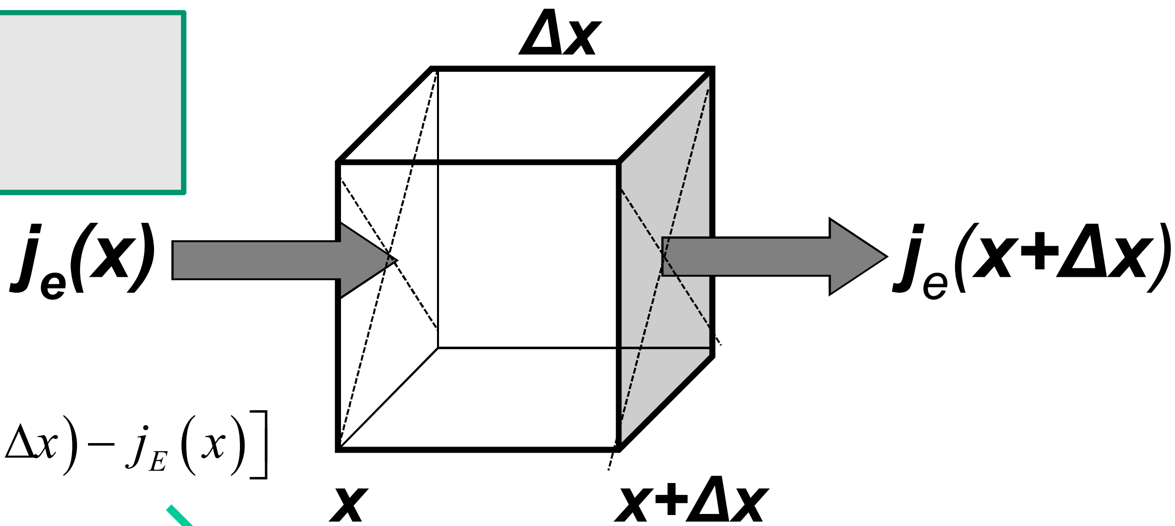
Helytől függő hajtóerő

Nincs transzport

Stacionárius eset

Megmaradó extenzív mennyiségek globális és lokális mérlegegyenlete

$$\boxed{\frac{\Delta E}{\Delta t} = I_{be} + I_{ki} = I}$$

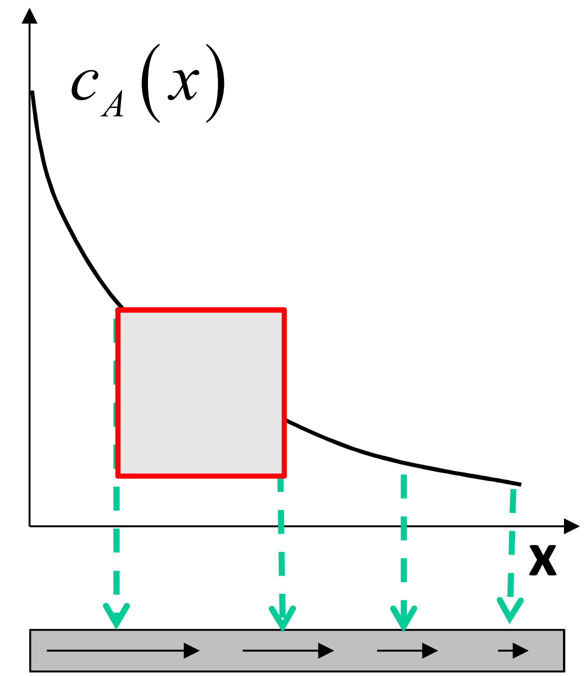


$$I = \left.\frac{\Delta E}{\Delta t}\right|_{(\Delta x)^3} = -(\Delta x)^2 \left[j_E(x+\Delta x) - j_E(x) \right]$$

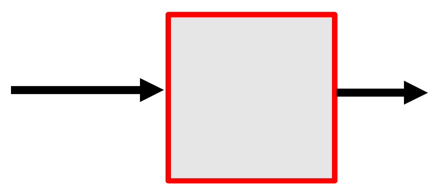
$$\frac{\Delta \rho_E}{\Delta t} = \frac{1}{V}\frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{1}{(\Delta x)^3} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta t} \longrightarrow \frac{\Delta \rho_E}{\Delta t} = -\frac{j_E(x+\Delta x) - j_E(x)}{\Delta x}$$

Kontinuitási egyenlet: $$\boxed{\frac{\Delta \rho_E}{\Delta t} = -\nabla j_E} \Longleftarrow \nabla j_E \equiv \frac{\Delta j_E}{\Delta x}$$

Megadja, hogy az intenzív mennyiség időbeli változása egy adott helyen, az extenzív mennyiség áramsűrűségének gradiensétől függ.



$$\frac{\Delta \rho_E}{\Delta t} = -\nabla j_E$$



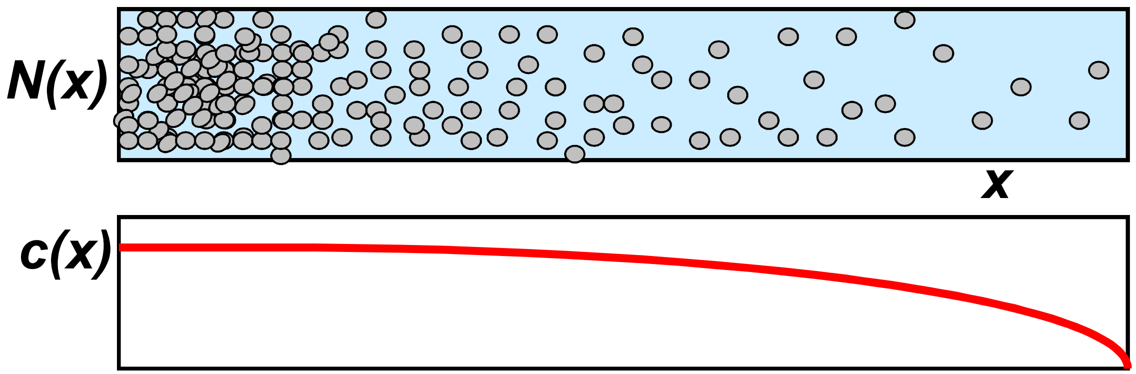
$$\boxed{\nabla j_E < 0 \qquad \frac{\Delta \rho_E}{\Delta t} > 0}$$

áramsűrűség
meredeksége

$$\nabla j_E > 0 \qquad \frac{\Delta \rho_E}{\Delta t} < 0$$

A diffúzió elmélete: Fick törvények

A diffúziós folyamatok mikroszkopikus leírása az *N* részecskeszámmal és a makroszkopikus leíráshoz használt *c(x)* lokális koncentráció-eloszlással.



megoldás:

$$c\left(x,t\right)$$

$$c\left(\mathbf{r},t\right)$$

Fick I. törvénye:

$$\mathbf{j}_A = -D \cdot \nabla c_A \quad \xrightarrow{1D} \quad j_A = -D \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x}$$

-a diffúzió anyagáram a koncentráció térbeli változásának a meredekségével arányos,

-a diffúziós áram a csökkenő koncentráció irányába folyik,

- $D > 0$

Csak óvatosan, mert nem ∇c az igazi hajtóerő !

A mérlegegyenlet és a hajtóerő kapcsolata a diffúzió példáján (Fick törvények)

$$\frac{\Delta c_A(\mathbf{r},t)}{\Delta t} = -\nabla j_n$$

$$j_A = -D\nabla c_A$$

Fick I

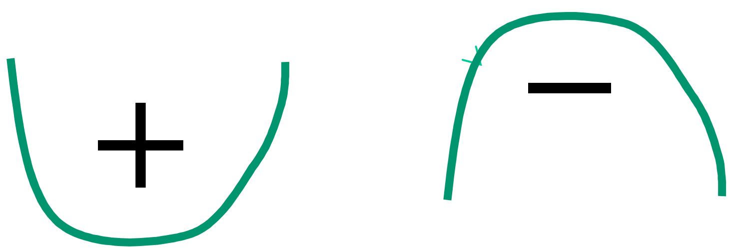
$$\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -\nabla\left(-D\nabla c_A\right)$$

$$\boxed{\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = D\nabla^2 c_A}$$

Fick II

$$\nabla^2 c$$

A koncentráció - hely
függvény görbülete



konvex

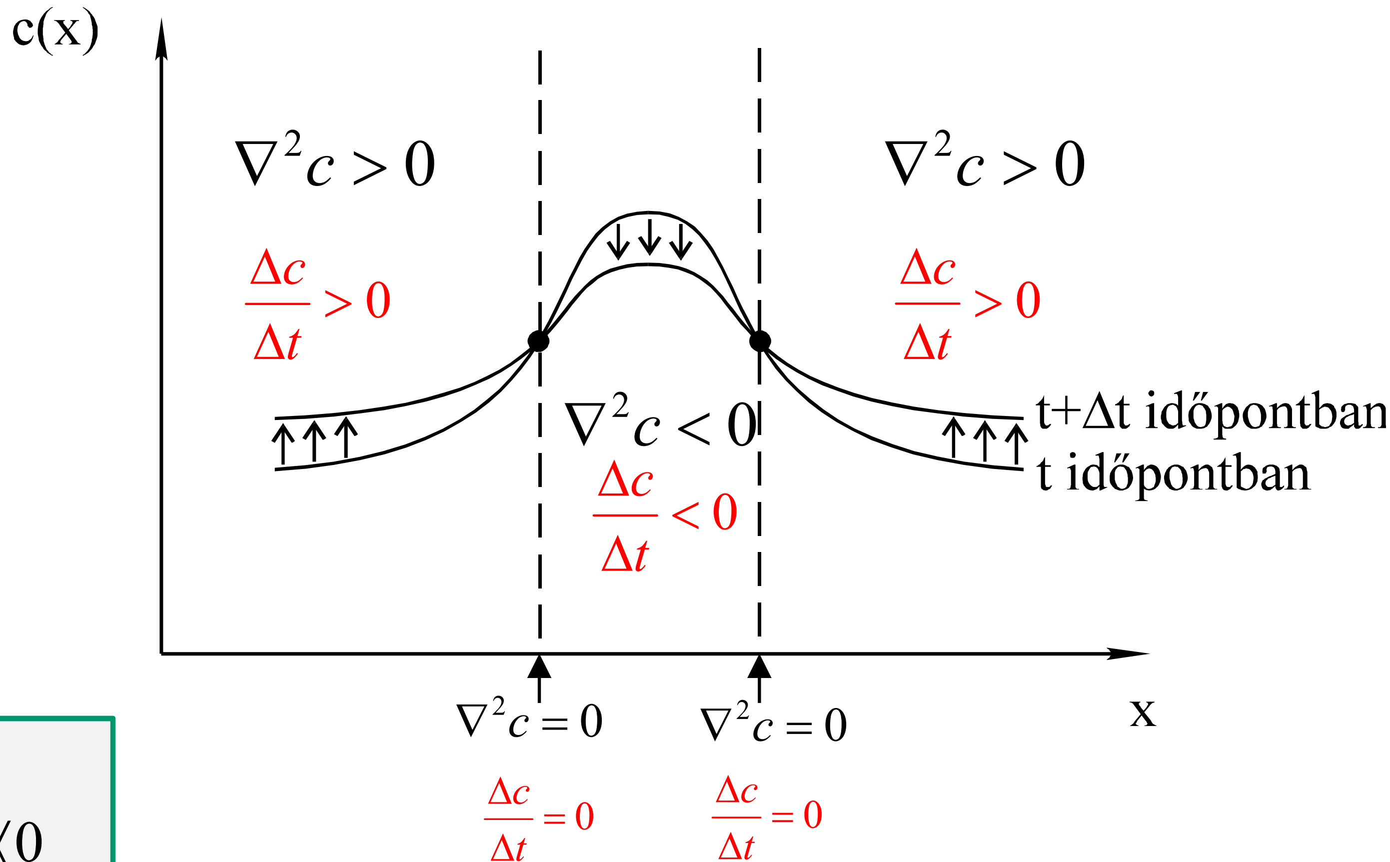
konkáv

$$j_A = -D \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta x}$$

Fick I. törvénye

$$\left(\frac{\Delta c_A}{\Delta t}\right)_x = D\nabla^2 c_A$$

Fick II. törvénye

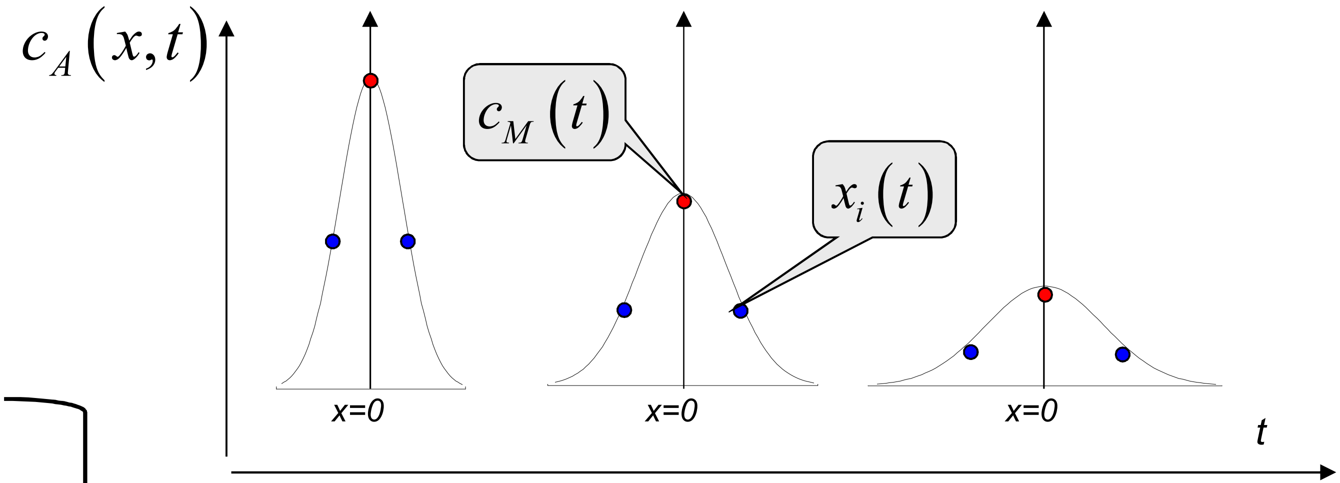


$$\frac{\Delta}{\Delta t} \cdot \left|\nabla^2 c_A\right| \langle 0$$

„Simulási törvény”

A diffúzió nem kedvez a mintázatok kialakulásának! **Morfogenézis !?**

Koncentráció-zóna egydimenziós szabad diffúziója



$$c_M(t) = \frac{c_o \delta_x}{(4\pi D)^{1/2}} \cdot t^{-1/2}$$

$$x_i(t) = \sqrt{2D} \cdot t^{1/2}$$

$$c_i(t) = c_M(t) \cdot \frac{1}{\sqrt{e}}$$

Tisztán diffúziós jelenségeknél a karakterisztikus távolságok az idő négyzetgyökével arányosan változnak!

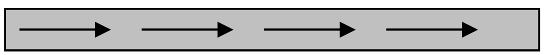
Diffundáló anyag	Közeg	D, m²/s
I_2	hexán (L)	$4{,}05\cdot10^{-9}$
I_2	benzol (L)	$2{,}13\cdot10^{-9}$
H_2O (L)	H_2O (L)	$2{,}25\cdot10^{-9}$
H_2O (V)	H_2O (V)	$2{,}80\cdot10^{-5}$
NH_3 (L)	H_2O (L)	$1{,}49\cdot10^{-9}$
NH_3 (V)	H_2O (V)	$1{,}98\cdot10^{-5}$
H^+	H_2O (L)	$9{,}30\cdot10^{-9}$
OH^-	H_2O (L)	$5{,}30\cdot10^{-9}$
H_2 (V)	Fe (S)	$1{,}10\cdot10^{-13}$
Al (S)	Cu (S)	$1{,}30\cdot10^{-34}$

12.2.1. TÁBLÁZAT ■ Néhány anyag diffúziós együtthatója 20 °C-on

Stacionárius diffúzió:

Stacionárius eset

j_A

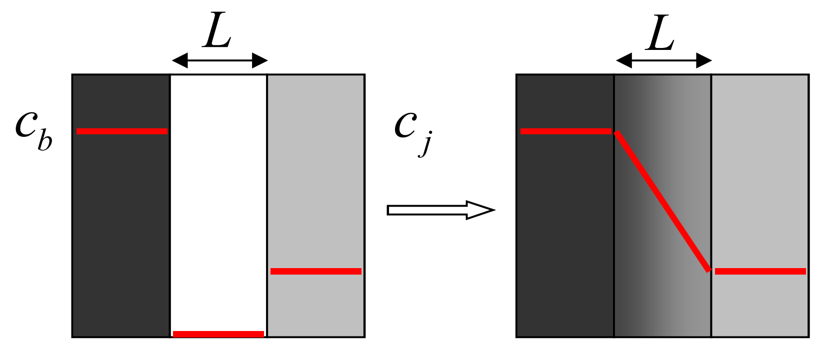


$$\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = -\nabla j_n \quad \Leftarrow \quad \left(\frac{\Delta c_A}{\Delta t}\right)_x = D\nabla^2 c_A$$

$$\nabla j_n = 0 \qquad \frac{\Delta c_A}{\Delta t} = 0$$

$$\nabla^2 c_A = 0$$

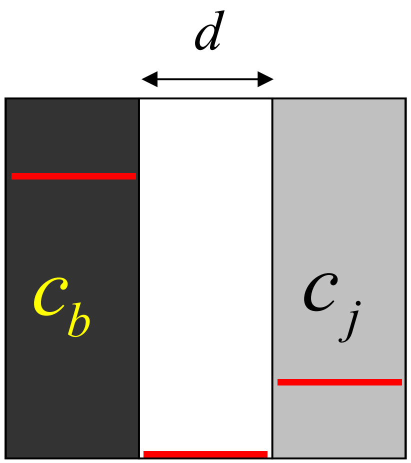
$$\nabla c_A = \acute{a}lland\acute{o}$$



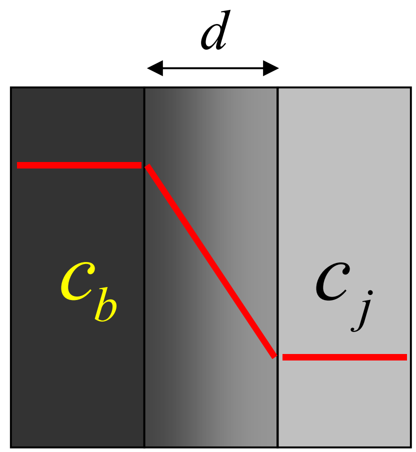
$$c(x) = -\frac{c_b - c_j}{L} x + c_b$$

A koncentráció a hely függvényében lineárisan változik!

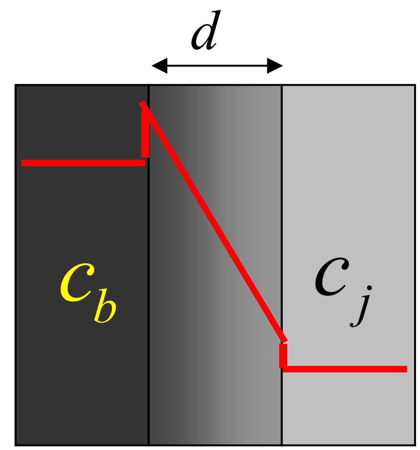
Koncentráció eloszlás stacionárius diffúziónál



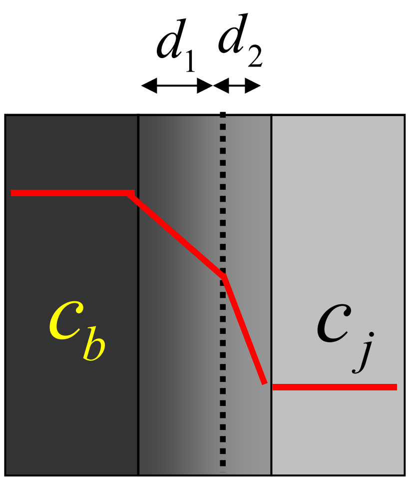
$c_h = 0$ vagy $K_m = 0$



$K_m = 1$



$K_m > 1$



$D_1 > D_2$

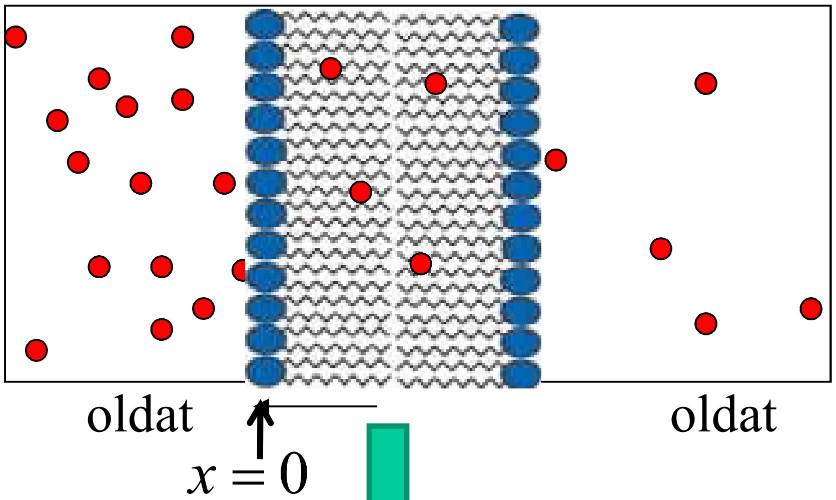
$K_m = 1$

$$j_{\mathbf{n,1}} = j_{\mathbf{n,2}}$$

$$-D_1 (\nabla c)_1 = -D_2 (\nabla c)_2$$

Többrétegű membrán esetén

Megoszlás a membrán és az oldat között

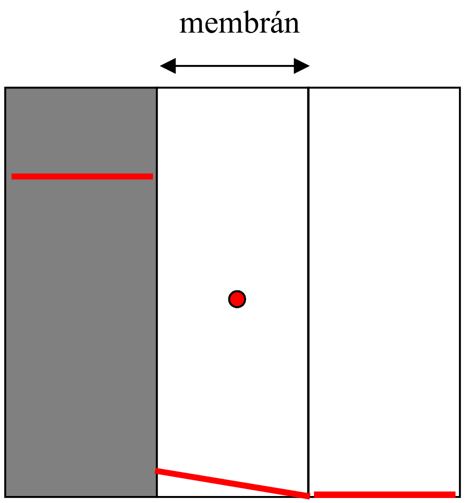


$$K_m = \frac{c_{dh}}{c_d}$$ Megoszlási hányados

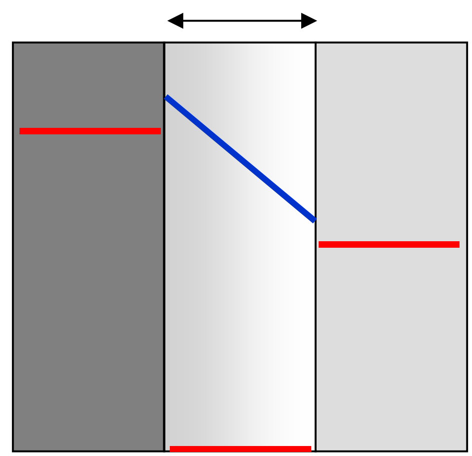
$$c_m\left(x=0\right) = K_m \cdot c_o\left(x=0\right) \cdot$$

Eltérő oldhatóság K_m

$$\boxed{c\left(x\right) = -K_m \frac{c_b - c_j}{d} x + K_m \cdot c_b}$$



$K_m << 1$

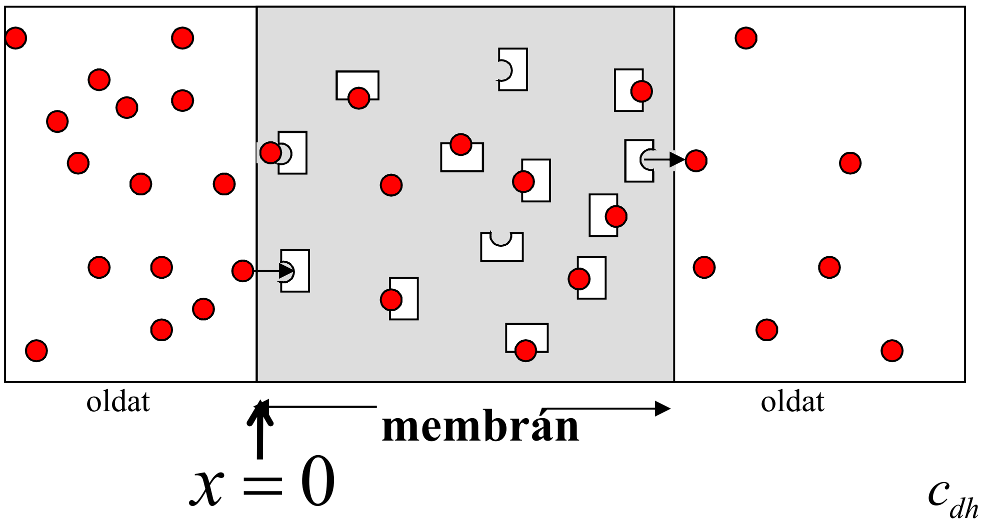


$K_m > 1$

Közvetített diffúzió

(Facilitated diffusion)

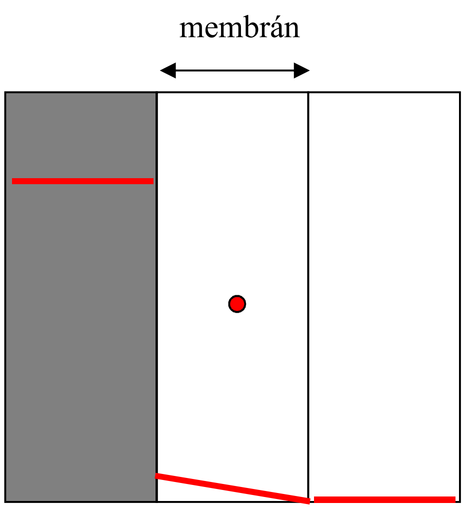
diffundáló molekula c_d komplexképző c_h molekulakomplex c_{dh}

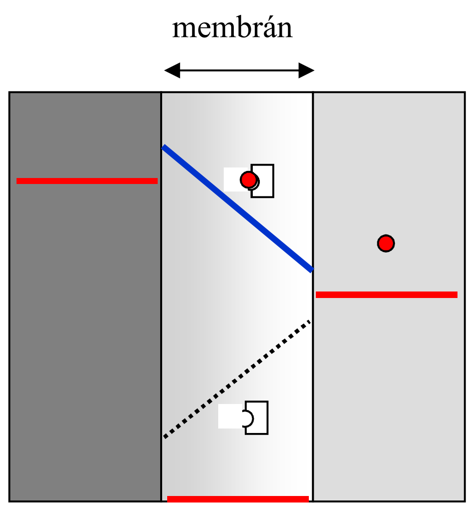


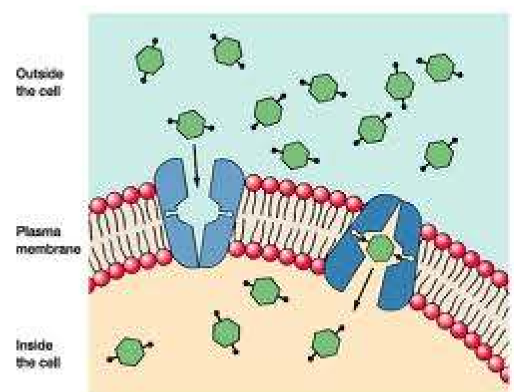
$$D + H \rightleftharpoons DH$$

$$K_k = \frac{[DH]}{[D][H]}$$

$$c_{dh}(x=0) = K_k \cdot c_d(x=0) \cdot c_h(x=0)$$

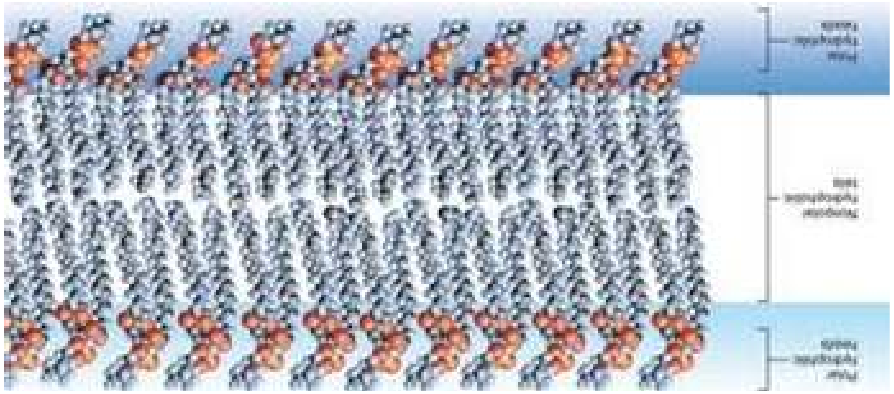






Membrán permeábilitás: P_{erm}

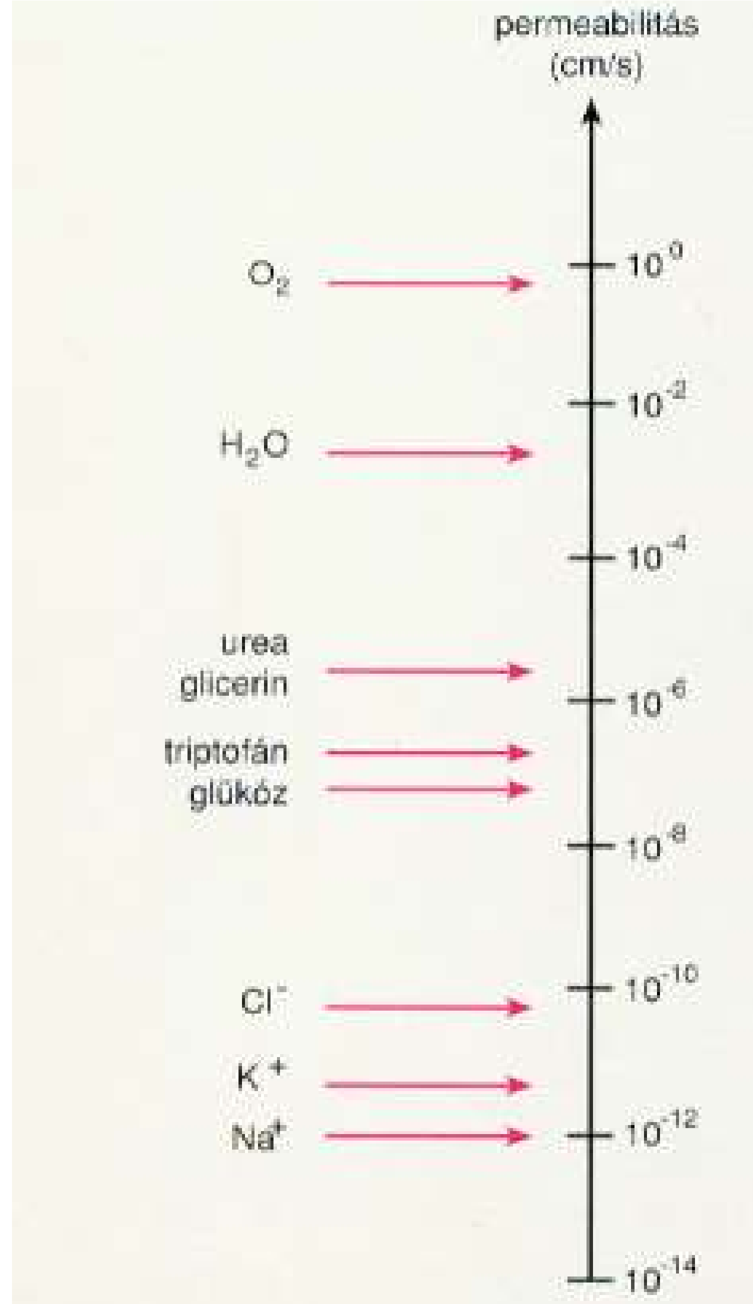
d



$$j_n = -D\nabla c \qquad \nabla c = \frac{K_m\left(c_j - c_b\right)}{d} = -\frac{K_m \Delta c}{d}$$

$$P_{erm} = \frac{j_n}{\Delta c} = \frac{K_m D}{d}$$

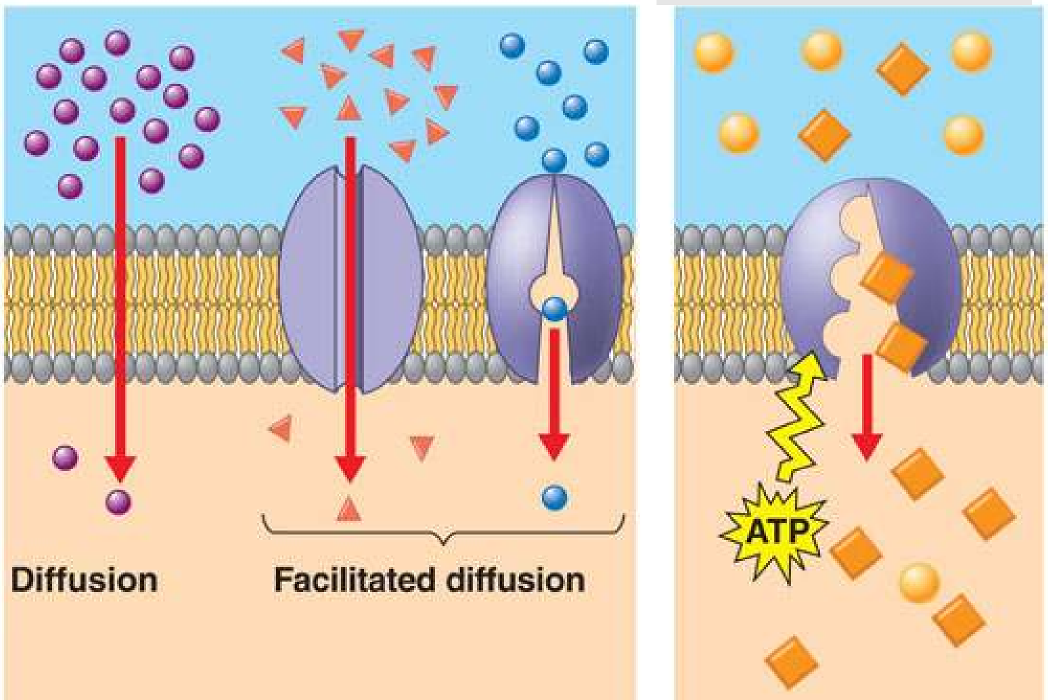
K_m: *megoszlási hányados*



III.25. ábra. Mesterséges membránok kis molekulákra vonatkozó permeabilitási állandói

Aktív és passzív transzport

Passzív transzport | **Aktív transzport**



A diffúziós áram a csökkenő koncentráció irányába folyik.

Anyagtranszport a koncentráció gradiens irányában!

A diffúziós áram a növekvő koncentráció irányába folyik.

(nátrium – kálium pumpa)

Ionok diffúziója

Ionok individuális diffúziós együtthatója nem határozható meg!

$$j_i = -D_i \cdot \left(\frac{\Delta c_i}{\Delta x} + c_i \frac{z_i F}{RT} \frac{\Delta \psi}{\Delta x} \right)$$

Nernst-Planck egyenlet

$$c_- = c_+ \qquad \frac{\Delta c_-}{\Delta x} = \frac{\Delta c_+}{\Delta x} \qquad j_+ = j_-$$

elektroneutralitás

$$\boxed{j_+ = -\frac{2D_+ D_-}{D_+ + D_-} \cdot \frac{\Delta c_+}{\Delta x} = -D_\pm \cdot \frac{\Delta c_+}{\Delta x}} \Rightarrow \boxed{D_\pm = \frac{D_+ D_- \left(c_+ z_+^2 + c_- z_-^2 \right)}{D_+ c_+ z_+^2 + D_- c_- z_-^2}}$$

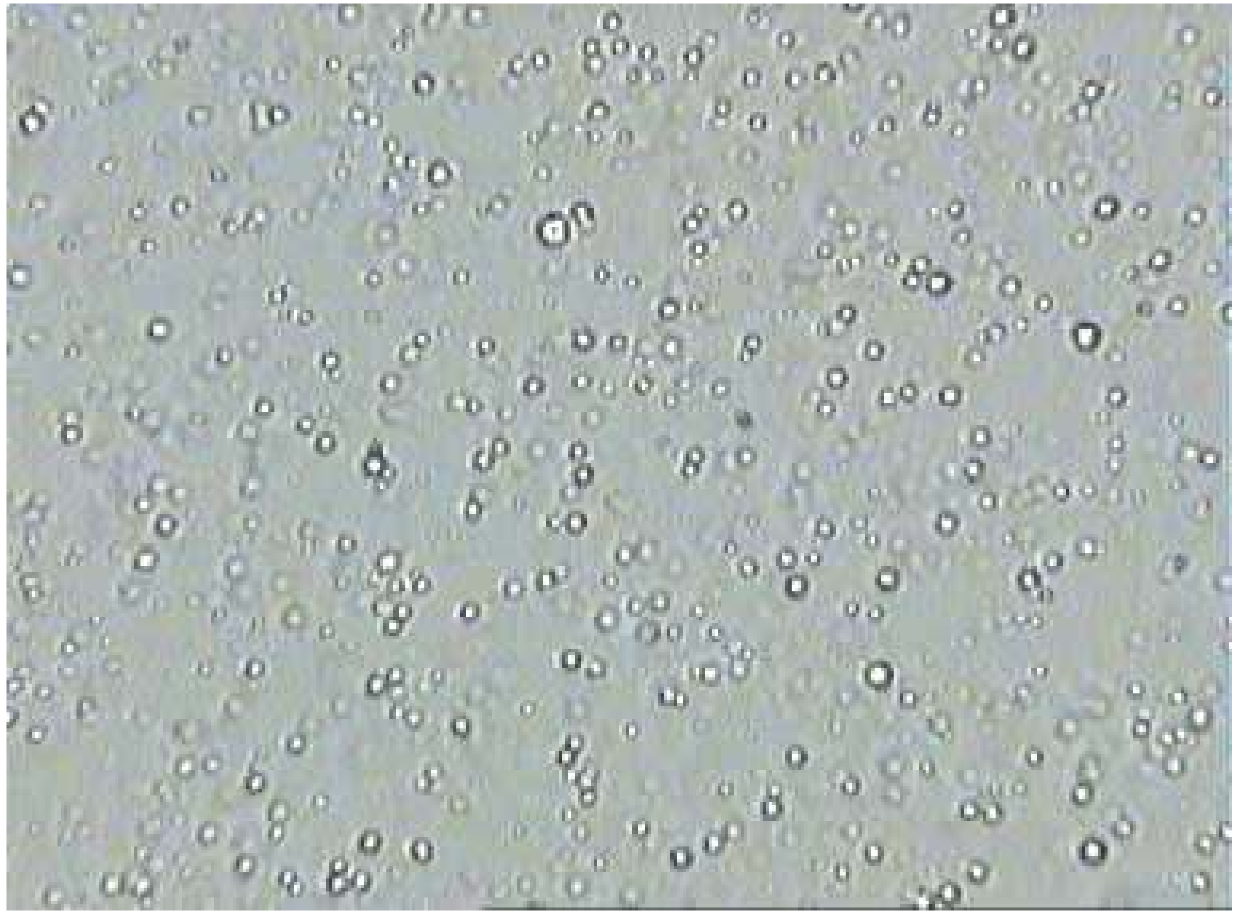
$$D_\pm = \frac{2}{\dfrac{1}{D_+} + \dfrac{1}{D_-}}$$

(1:1)
elektrolit

A közepes diffúziós együttható értéke az ionok töltésszámán kívül az ionkoncentrációktól is függ !

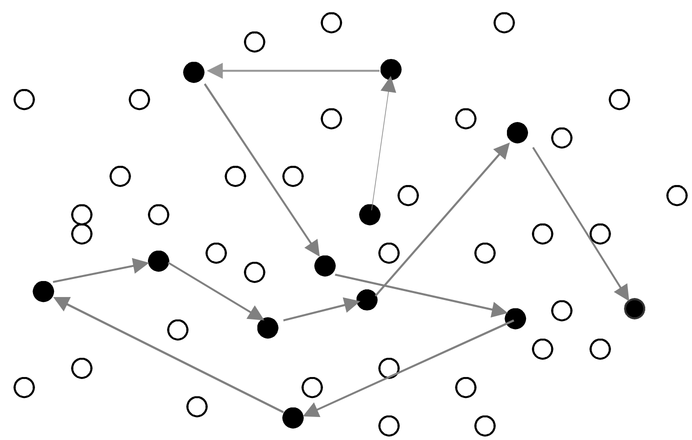
A diffúzió molekuláris elmélete a Brown mozgás

Robert Brown
(1773-1858)



Zsír cseppek tejben. Cseppméret: 0.5 - 3 μm

A diffúzió molekuláris elmélete

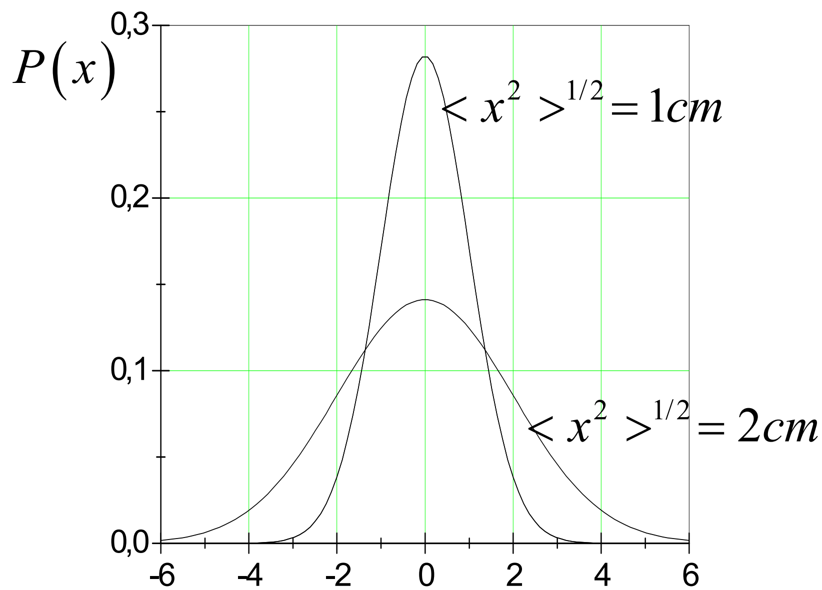


$$egyirányú \quad \langle x^2 \rangle = 2Dt$$
$$laterális \quad \langle \sigma^2 \rangle = 4Dt$$
$$radiális \quad \langle r^2 \rangle = 6Dt$$

Brown mozgás, bolyongás
pogózás

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Stokes-Einstein összefüggés



A belső energia transzportja

hősugárzás

konduktív hővezetés

konvektív hővezetés

Hogy veszik el a metabolikus hő?

$$Q_{veszteség} = \underbrace{Q_{sugárzó}}_{54\text{-}60\ \%} + \underbrace{Q_{konvektív} + Q_{konduktív}}_{25\ \%} + \underbrace{Q_{párolgási}}_{7\ \%} + \underbrace{Q_{légzés}}_{14\ \%}$$

Hősugárzás

egységnyi felület

Wien törvény: $R = \varepsilon\sigma T^4$ ε : emisszió

Stefan-Boltzmann konst.: $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}\ W/m^2K^4$

$$-\frac{\Delta Q_{sugárzó}}{\Delta t} = R \cdot A_s = \varepsilon\sigma T^4 \cdot A_s$$

$A_s = 1,85\ m^2$ *átlagos felület*

$\varepsilon \cong 1$ emberi bőr

$$\frac{\Delta Q_{sugárzó}}{\Delta t} = \left.\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right|_{nyereség} - \left.\frac{\Delta Q}{\Delta t}\right|_{veszteség}$$

$$\boxed{R = \varepsilon\sigma\left(T_{test}^4 - T_{környezet}^4\right)}$$

$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$

anyag	emisszió
emberi bőr	0,95 – 0,99
fa	0,99
beton	0,95
tégla	0,92

Konduktív hővezetés: Fourier törvények

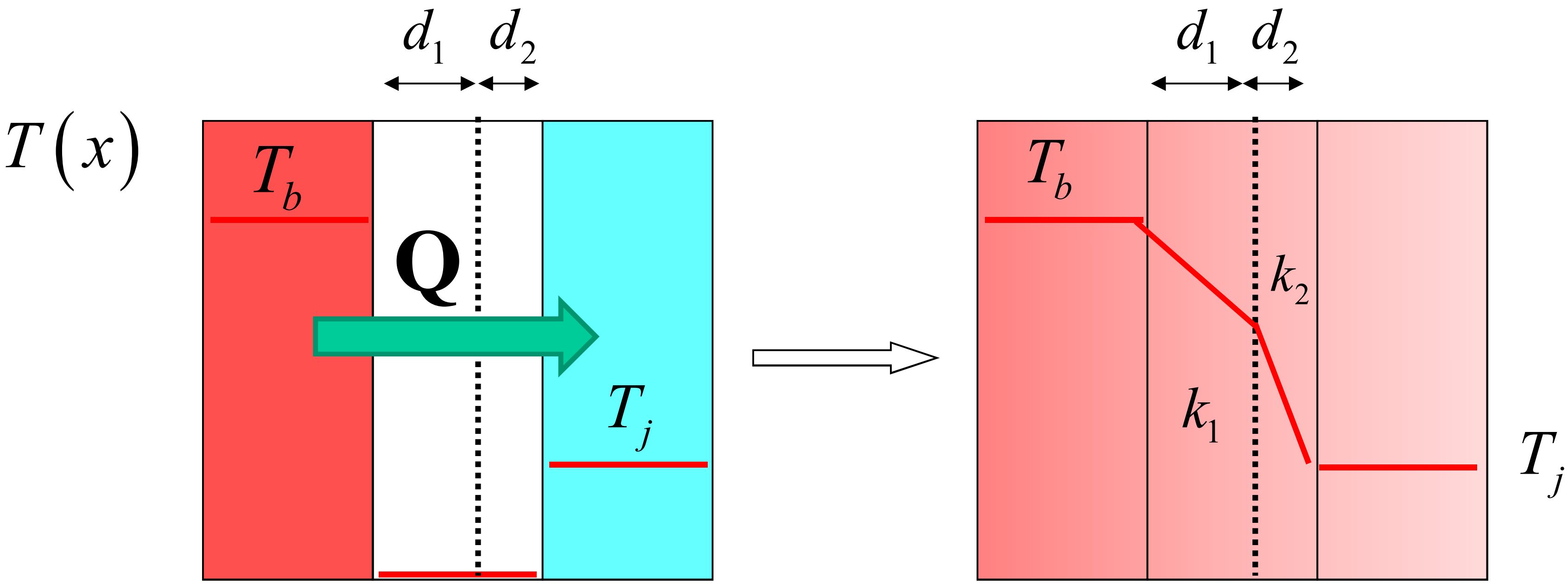
$$j_Q = -k_T \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \alpha \nabla^2 T$$

anyag	**T/K**	$k_T \ / \ W m^{-1} K^{-1}$
levegő	300	0,025
víz	300	0,609
zsír	298	0,21
vér	298	0,642
bőr	310	0,442

$$\frac{\Delta Q_{hővezetés}}{\Delta t} = -k_T \cdot A_s \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Stacionárius hővezetés rétegek között



$$j_U = -k_1 \frac{\Delta T}{d_1} = -k_2 \frac{\Delta T}{d_2} = konst. \Rightarrow \boxed{k_1 > k_2}$$

Konvektív hővezetés (1)

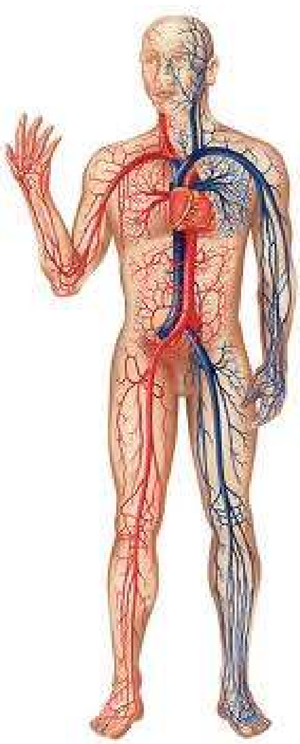
$$-\frac{1}{A_s}\frac{\Delta Q_{konvektív}}{\Delta t} = h_c \cdot \left(T_{bőr} - T_{levegő}\right)$$

h_c W/m^2C^o : egységnyi felületre vonatkozó konvektív hővezetési tényező

Szél sebessége [m/s]	$h_c\left[W/m^2C^o\right]$
0,1	2,6
0,6	6,4
2,0	11,7
4,0	16,6

Szélben: $h_c = 10{,}45 - v + 10v^{1/2}$ v : áramló levegő sebesség: *m/sec*

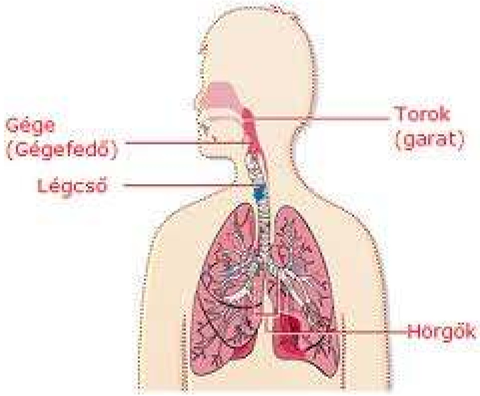
(közelítés)



Testen belüli hővezetés (2)

(Test és vér közötti hővezetés)

$$-\frac{1}{A_s}\frac{\Delta Q_{véráram}}{\Delta t} = h_c \cdot \left(T_{vér} - T_{testrész}\right)$$



Hőveszteség párolgással (1)
légzés

Ki- és belégzés térfogata nyugalomban: 500 ml
Ki- és belégzés frekvenciája nyugalomban: 12 – 14 / perc

$$I_{levegő} = \frac{\Delta V_l}{\Delta t} \approx 0{,}1 \ l \cdot s^{-1}$$

$$\boxed{-\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \rho_l c_{p,l} \left(T_{ki} - T_{be}\right) \frac{\Delta V_l}{\Delta t}}$$

V_{izz}

Hőveszteség párolgással (2)
izzadás

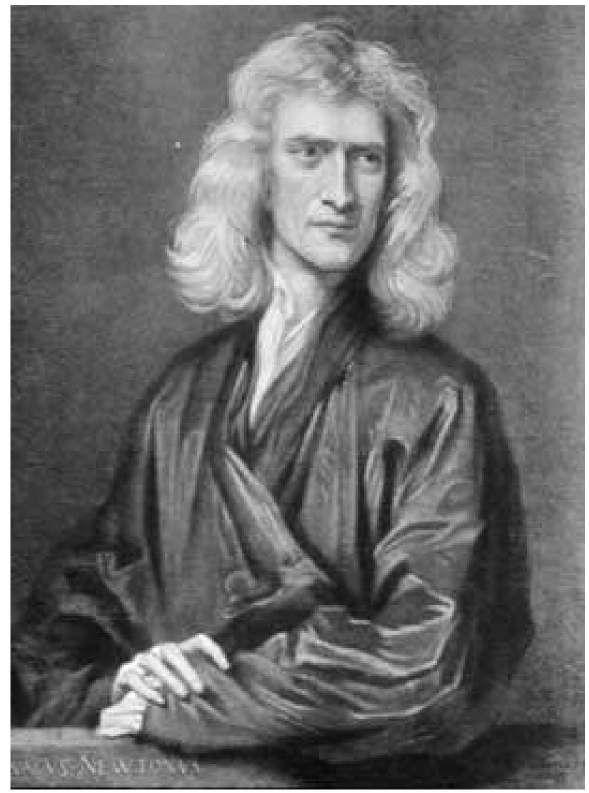
Víz párolgáshője: $\Delta h_{parolgas} = 2,25\ kJ / g$

$$-\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \Delta h_{párolgás} \cdot \left(\rho_{lev}^{ki} - \rho_{lev}^{be}\right)\frac{\Delta V_{izz}}{\Delta t}$$

A különböző anyagi rendszerek folyásával foglalkozó tudományt 1928-ban Bingham javaslatára nevezték el reológiának.

(Rheos logos = folyástan)

ΕΛΛΗΝΙΚΟΣ ΣΥΛΛΟΓΟΣ ΡΕΟΛΟΓΙΑΣ
19 96
Τά πάντα ῥεῖ
6ος π.Χ.
HELLENIC SOCIETY OF RHEOLOGY



Sir Isac Newton (1642-1727)

Ha egy testre **erő** hat

helyváltozás

alakváltozás

DEFORMÁCIÓ

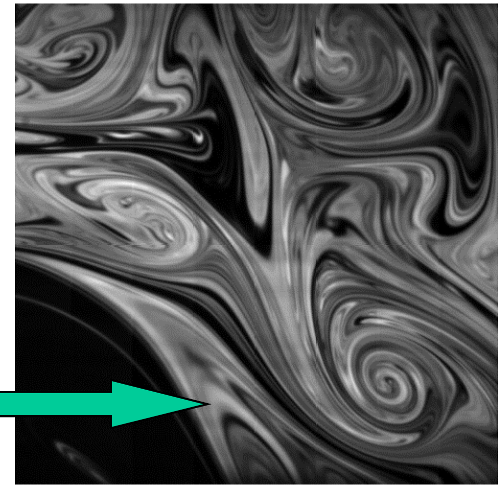
rugalmas

viszkózus

Fluidumok áramlása

Fluid fázis: a folyadék és a gáz halmazállapot összefoglaló neve, amely arra utal, hogy az anyagok mindkét állapotban viszonylag könnyen változtatják alakjukat, könnyen folynak.

Az áramlás típusa



turbulens

$$R_e = \frac{v d \rho}{\eta}$$

$$v_{kr} = R_e \cdot \frac{\eta}{\rho \cdot d}$$

lamináris

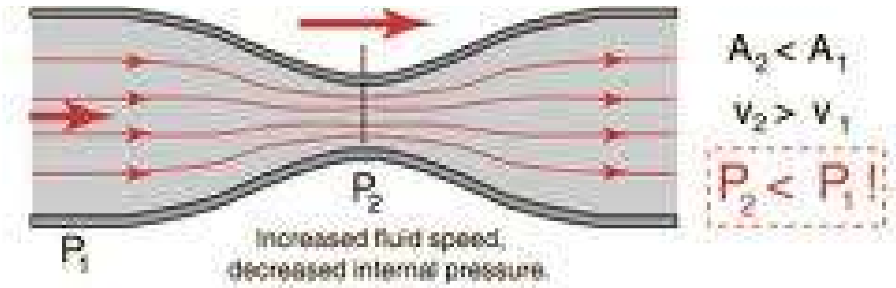
$$R_e < 2100(?)$$

Folyás

lamináris,
turbulens,
összenyomható,
összenyomhatatlan,
„száraz”,
viszkózus,
állandó,
pulzáló,
rotáló.

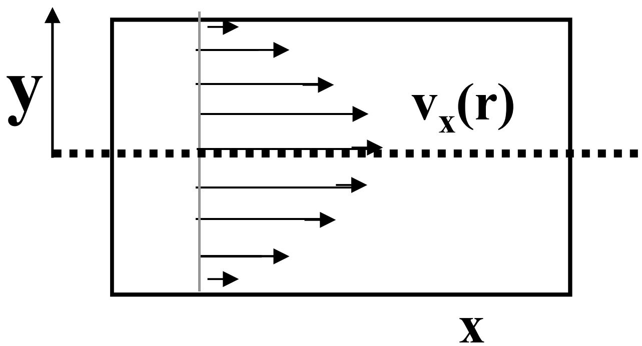
Bernoulli egyenlet

$$p + \frac{1}{2}\rho v_x^2 + \rho g h = konst.$$



A keringési rendszer (cardiovascularis) többségében az áramlás laminális. Kivétel a szívből az aortába kilökődő vér áramlása.

AZ IMPULZUS TRANSZPORTJA: REOLÓGIA



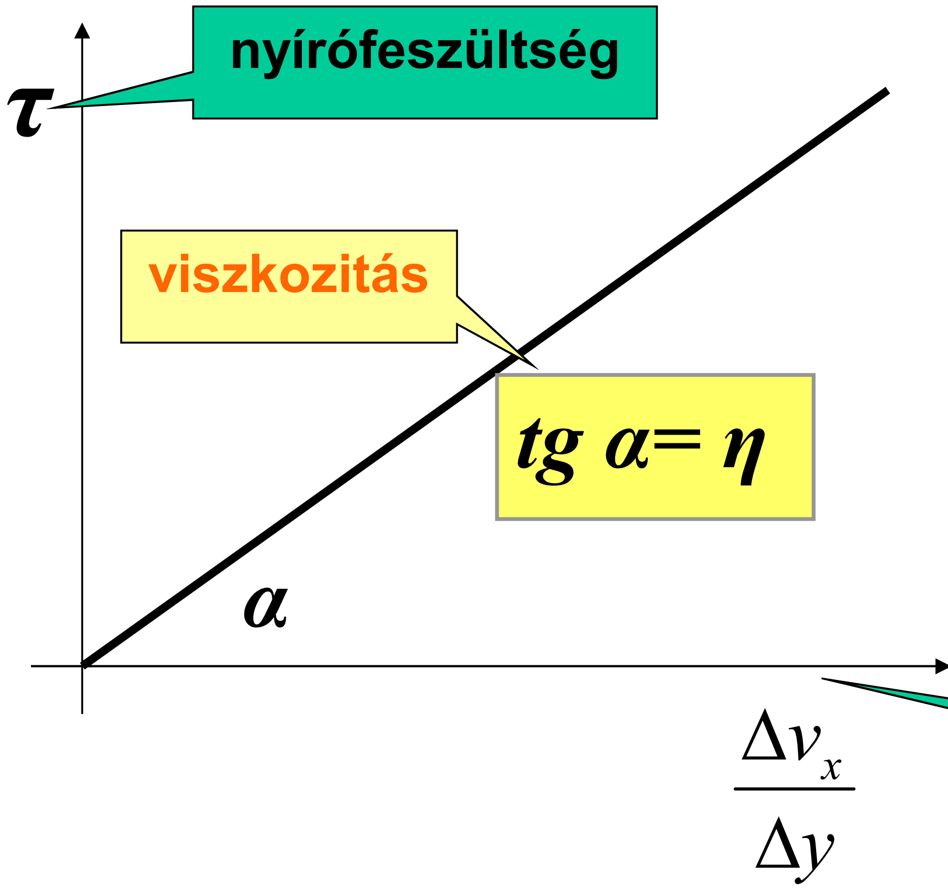
$$j_{imp} = -\eta \frac{\Delta v_x}{\Delta y}$$

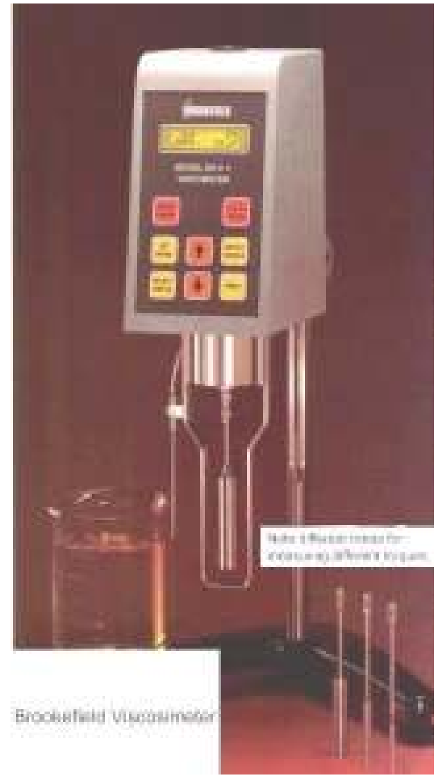
$$\tau = \eta \frac{\Delta v_x}{\Delta y}$$

$$\tau = \eta \frac{\Delta v_x}{\Delta y}$$

$$[Pa] \qquad [Pa \cdot s] \qquad [s^{-1}]$$

Newtoni folyadék folyásgörbéje





Relativ viszkozitás (η_{rel}).

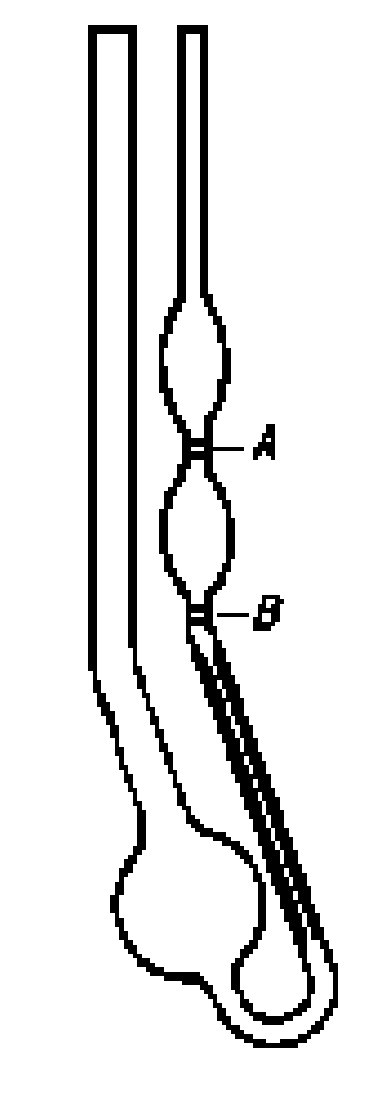
$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} \square \frac{t}{t_o}$$

oldat

oldószer

Specifikus viszkozitás (η_{sp})

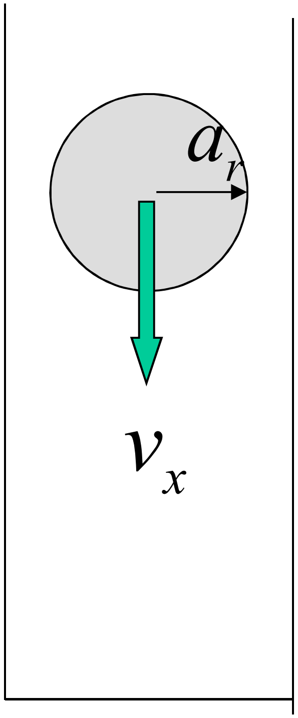
$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

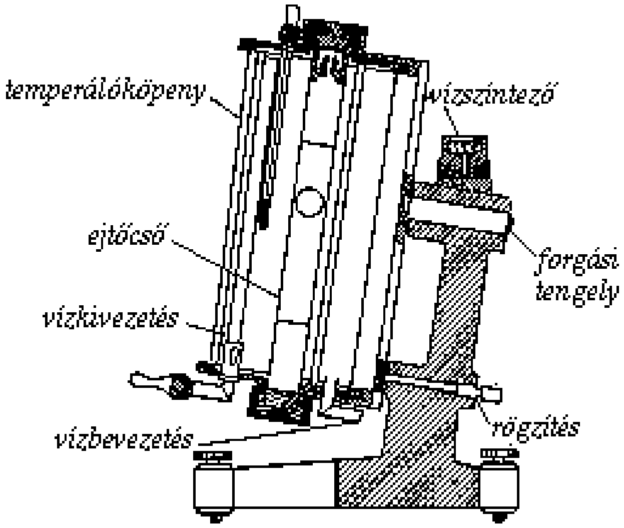


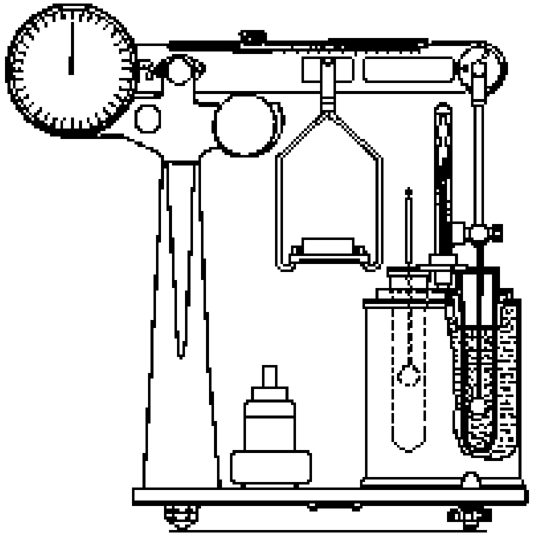
Ostwald-féle viszkoziméter

Stokes törvény:

$$f_\eta = 6\pi\eta a_r v_x$$







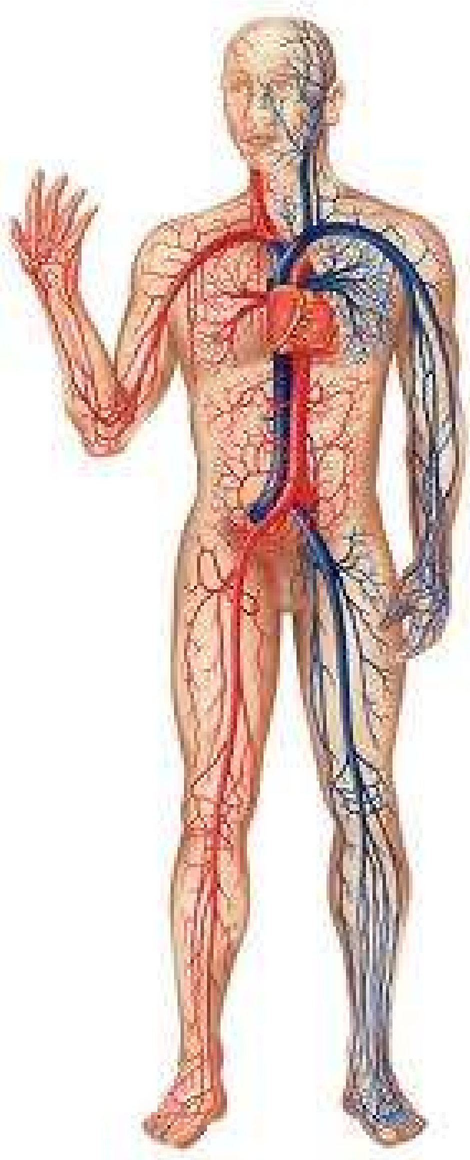
Höppler féle viszkoziméter

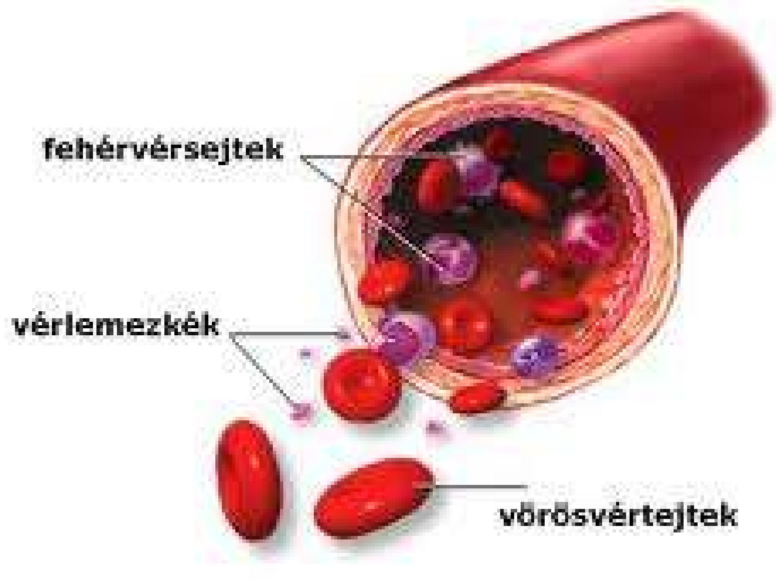
Anyag	**Hőmérséklet**	**Viszkozitás**
Levegő	18 °C	0,018
Víz	0 °C	1,8
Víz	20 °C	1
Víz	100 °C	0,28
Glicerin	20 °C	1500
Higany	20 °C	1,6
n-Pentán	20 °C	0,23
Argon	85 K	0,28
He^4	4,2 K	0,033
Szuperfoly. He^4	< 2,1 K	0
Üveg		$> 10^{15}$

$$\left[mPa \cdot s\right]$$

biofolyadék	**T/ °C**	**viszkozitás** $/mPa\cdot s$
vér	37	4 (nem Newtoni)
vér plazma	37	1,5
könny	37	0,73 – 0,97
levegő	20	$1,8\cdot 10^{-2}$
izületi folyadék	20	$>3\cdot 10^{2}$ (nem Newtoni)
agyvíz	20	1,02

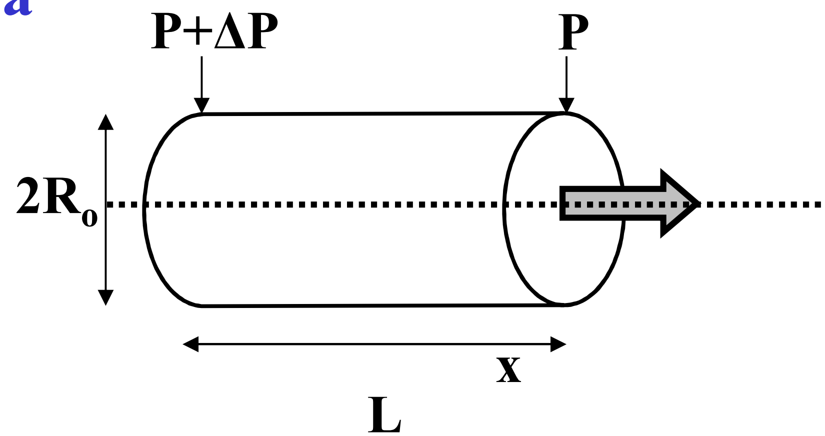
Hemoreológia



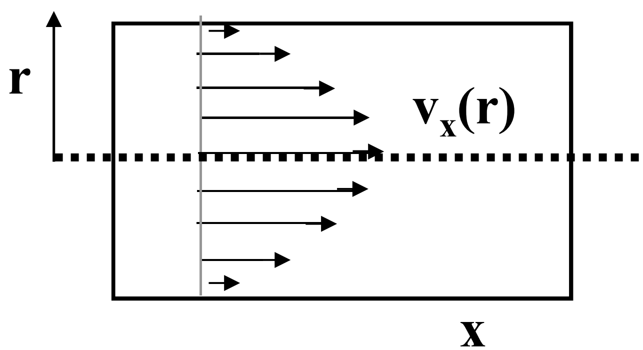


Newtoni folyadék lamináris áramlása

$$j_i = -\eta \frac{\Delta v_y}{\Delta x} \Rightarrow \boxed{\tau = \eta \frac{\Delta v_y}{\Delta x}}$$



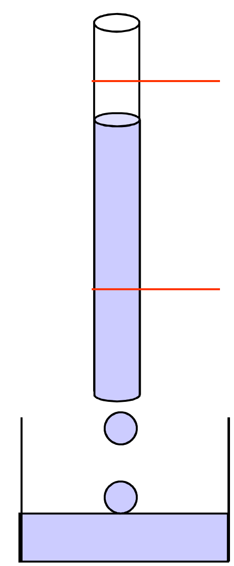
Parabolikus sebesség profil

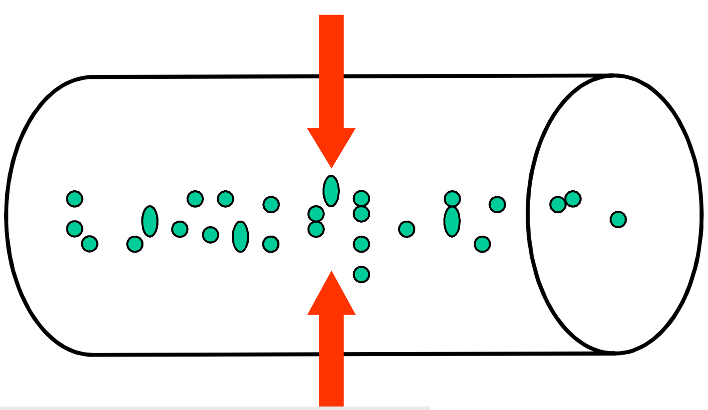


$$v_z(r) = \frac{\Delta P R_0^{\,2}}{4L\eta} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{R_0^{\,2}}\right)$$

Hagen-Poiseuille törvény

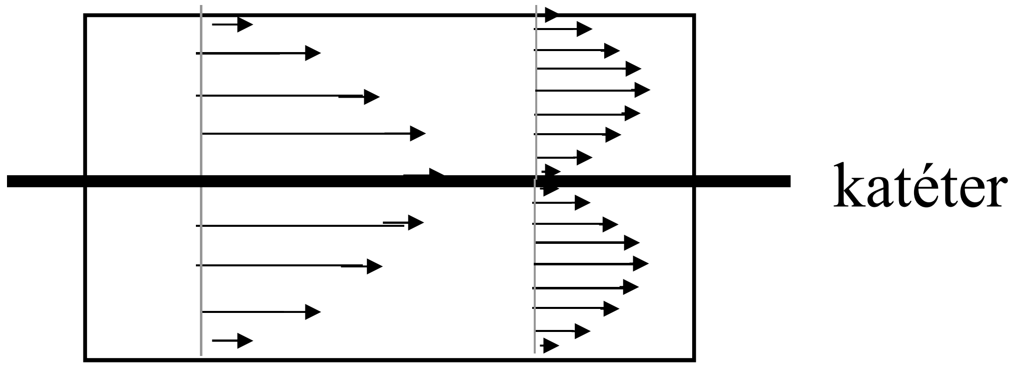
$$I_V = \frac{\pi \cdot R_o^{\,4}}{8\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L}$$

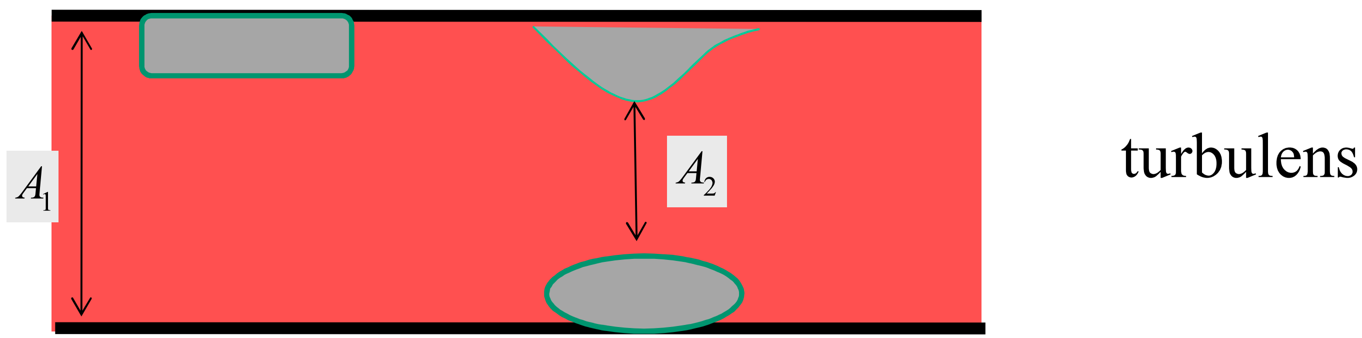




$p + \frac{1}{2}\rho v_x^2 + \rho g h = const$ Bernoulli törvény

Parabolikus sebesség profil módosulása





Vér áramlása elágazó erekben

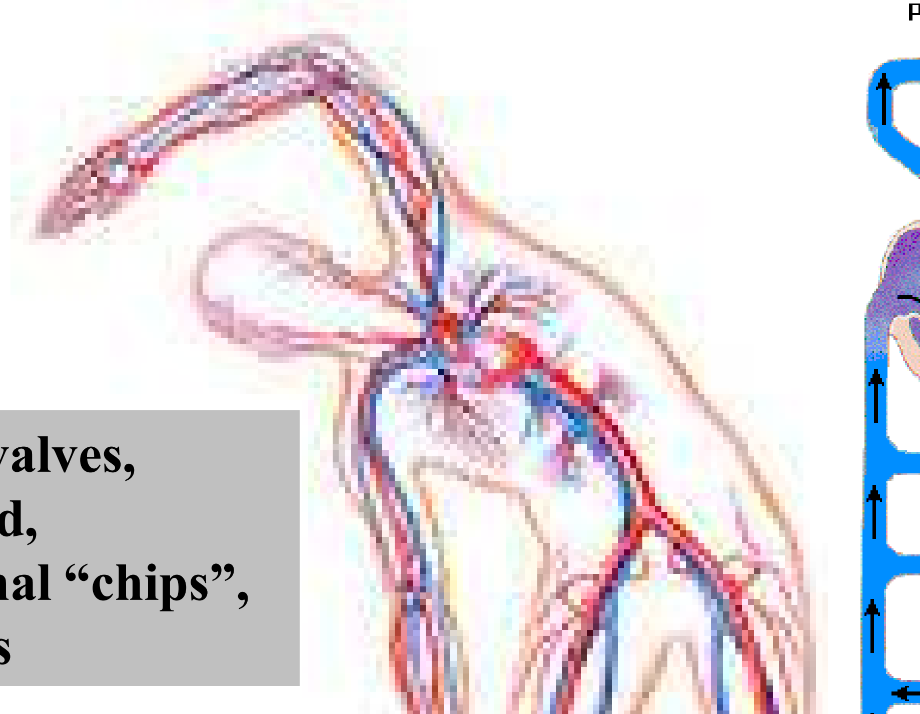
$$I_V = \frac{\pi \cdot R_o^{\,4}}{8\eta L} \cdot \Delta P = \frac{1}{R_{res}} \cdot \Delta P$$

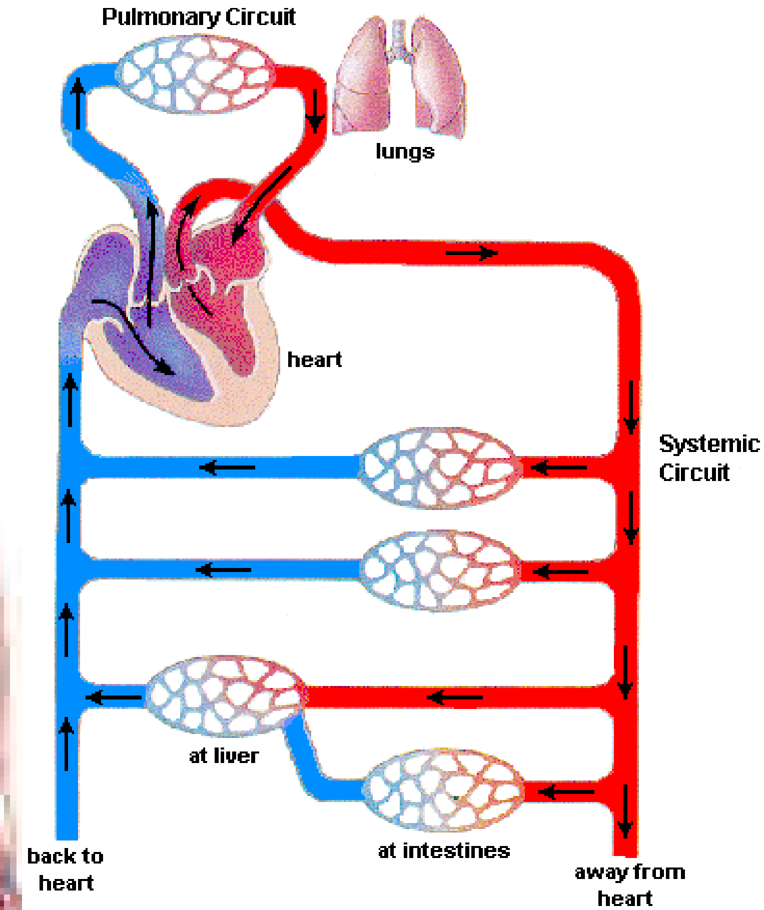
$$R_{res}\left(soros\right) = \sum_i R_{res,i}$$

$$R_{res}\left(párhzamos\right) = \sum_i \frac{1}{R_{res,i}}$$

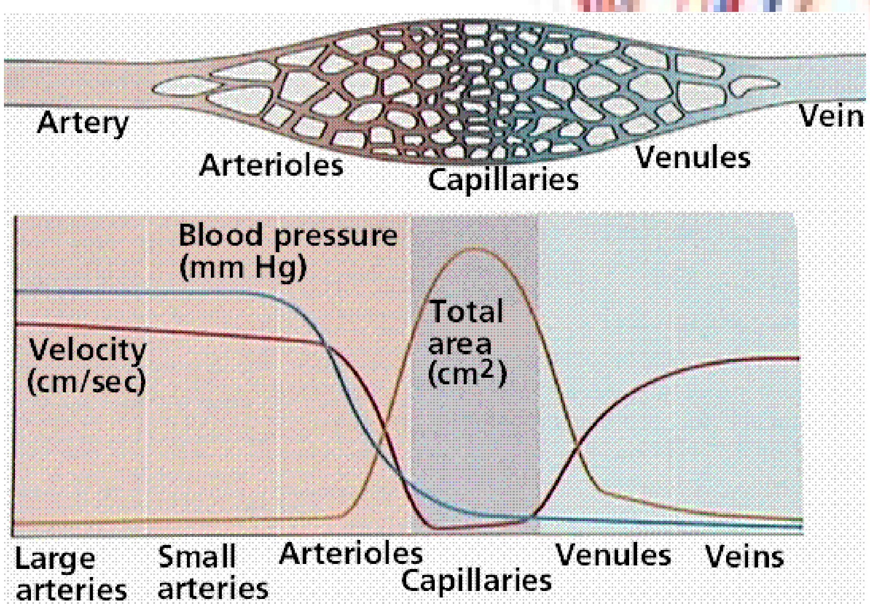
érszakasz	átmérő cm	hossz cm	elágazások száma	áramlási seb. cm/s
aorta	2,4	40	1	23
artériák	0,4	15	160	5
kapillárisok	0,0007	0,07	$1,2 \cdot 10^{10}$	0,022
vénák	0,5	15	200	2,5

Nature Uses Microfluidics!



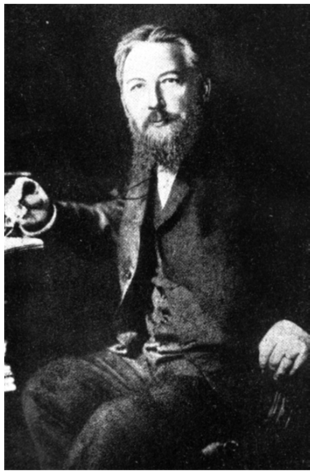


Pump, valves, manifold, functional "chips", reagents



Konduktív transzportfolyamatok egységes tárgyalása

	diffúzió	hővezetés	reológia
ÁRAM:	komponens áram (*tömeg áram*)	energia áram	impulzus áram
HAJTÓERŐ:	∇c	∇T	∇v
ÁRAMSŰRŰSÉG:	$j_n = -D\nabla c$	$j_Q = -k\nabla T$	$j_i = -\eta\nabla v$
VÁLTOZÁS:	$\frac{\Delta c}{\Delta t} = D\nabla^2 c$	$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \alpha\nabla^2 T$	
	Fick	**Fourier**	**Newton**



A boldogság termodinamikája *(W. Ostwald szerint):*

B : A boldogság (öröm) mértéke

E_h : saját akarat szerint felhasználható energia

E_m : szándék ellenére való energia

$(E_h + E_m)$ teljes energia

$(E_h - E_m)$ örömszerzésre hasznosítható energia

$$B = (E_h + E_m)(E_h - E_m) = E_h^2 - E_m^2$$

Törekedjünk a $\boxed{B \to \infty}$ megvalósítása!