

A TERMODINAMIKA ALKALMAZÁSA A TRANSPORTFOLYAMATOK KUTATÁSÁBAN

VETŐ FERENC

POTE Biofizikai Intézete, Pécs

A biológiai anyag- és energiátranszport vizsgálata különböző aspektusokból, különböző módszerekkel és a jelenségek különböző szintjén történhet. Ezek egyike a termodinamikai szemléletmód, amely természetszerűleg első sorban fenomenologikus, makroszkopikus jellegű, de a folyamatok statisztikus-mechanikai, molekuláris értelmezésével bizonyos mértékben lehetőséget ad a jelenségek lényegének, mélyebb összefüggéseinek megismerésére is. Megjegyzendő azonban, hogy hatásköre korlátozott. Az életfolyamatok mikrofizikai háttere, a nem statisztikus, egyedi (intramolekuláris, atomáris) történések kívül esnek szemléletén. (Az 500 r halálos sugárdózis kalorikus energiaértéke minimális, hatása mégis drámai). Mindazonáltal ismerete és alkalmazása a makroszkóposan megnyilvánuló transzportfolyamatokban szükséges és gyümölcsöző; a megismerésnek ezen a szintjén nélkülözhetetlen.

E munka célja — a termodinamikai alapok vázlatos összefoglalása után — néhány konkrét példán megmutatni, hogyan adaptálhatók az elméleti kutatások eredményei a transzporttal foglalkozó kísérletező biológusok gyakorlati munkájára; hogyan ad a termodinamikai szemléletmód új kísérleti lehetőségekre ötleteket; ill. hogyan foglalja össze egységes elméletbe a konkrét kísérleti részeredményeket.

Minden mozgásállapot-változást, struktúraváltozást, vagy kémiai reakciót energiaváltozás kísér. Az egyes anyagok mennyiségének vagy minőségének változását leíró összefüggésekben minden esetben az energiaváltozásokat is kvantitatíven figyelembe kell venni. Hogy ez nem minden esetben történik meg, annak oka — ismereteink hiányos volta mellett gyakran az is —, hogy szemléletünkől sokszor hiányzik a jelenségek energetikai oldalának kvantitatív számbavételére vonatkozó igény. Semmiféle mechanizmus nem működik, ha annak energetikai feltételei nem biztosítottak és semmilyen mechanizmust nem tekinthetünk tudományosan megismertnek, ha az együttjáró energetikai változásokat is pontosan nem ismerjük.

A környezettel állandó kölcsönhatásban levő, nem egyensúlyi, nyitott biológiai rendszerekben véges sebességgel lejátszódó valóságos folyamatok kvantitatív tárgyalására adekvát elmélet az utóbbi évtizedekben kifejlődött

nemegyensúlyi termodinamika [44, 64]. Ennek részletes és teljes elsajátítása biológusok számára túlzott feladat, hiszen ezen elmélet maga is az állandó fejlődés állapotában van. Az elmélet alapvető megállapításai azonban a részletes formalizmus nélkül is általában megérthetők, beláthatók és számos eredménye, kvantitatív összefüggése a kísérletes munkában felhasználható, megismerésük és alkalmazásuk kívánatos.

Minden élő egység nyílt rendszer, melyen állandóan energia áramlik keresztül. Ez az energiaáram anyagtranszporttal jár együtt és így organizálja a rendszert, létrehozza környezetétől eltérő összetételét, lehetővé teszi növekedését, szaporodását [52, 57, 58]. Az élő rendszer anyagtranszportját, a benne történő bioszintéziseket és mechanikai munkavégzését egyaránt a Nap fotonjainak energiája fedezi. Ezen egyszerű séma bonyolult részleteinek, áttételeinek mind jobb megismerését teszik lehetővé a kísérleti tapasztalatokon nyugvó elméletek, ill. az ezek alapján felvetett újabb kísérletek.

I. Termosztatika

Háromféle rendszert szoktak megkülönböztetni: izolált rendszer, zárt rendszer, nyitott rendszer.

Izolált rendszerről akkor van szó, ha a vizsgált rendszer környezetével sem atomokból álló anyagot, sem energiát nem cserélhet. *Zárt rendszerről* akkor beszélünk, ha energiacsere lehetséges, de atomos anyagé nem. *Nyílt a rendszer* akkor, ha mind energia-, mind anyagcsere a környezettel lehetséges.

A rendszerek jellemzésére megfelelő állapotjelzőket, állapot paramétereket kell választani. Ezek kétfélék lehetnek: extenzív és intenzív állapotjelzők. Az *extenzív* állapotjelzők, vagy másképpen kapacitástényezők a rendszer méretével, tömegével arányos mennyiségek. Ilyenek: pl. egy gázrendszer *térfogata* (v), egy rugalmas fonál *hossza* (l), oldatban a feloldott *molekulák száma* (n), elektromos töltéssel rendelkező rendszerekben a *töltések száma* (e) és ide tartozik a később értelmezendő *entrópia* (S), *belső energia* (U), *entalpia* (H), és *szabad energia* (F) is.

Az *intenzív* állapotjelzők függetlenek a rendszer méretétől. Ezek: pl. gáz esetében a *nyomás* (p), fonálnál a *feszülés* (f), oldatnál a *kémiai potenciál* (μ) (koncentráció), továbbá az *elektromos potenciál* (φ) és a *hőmérséklet* (T) is. Az összetartozó extenzív és intenzív sajátságok szorzata energia jellegű mennyiség ($p v$, $f l$, μn , φe , $T S$). A kémiai reakciókra jellemző $A \xi$ szorzat (ξ a reakciók haladásának foka, reakciókoordináta; A a kémiai affinitás) bizonyos megkötésekkel szintén az utóbbiakhoz sorolható és megfelelő feltételek esetén indirekt kapcsolat lehetséges a „szomszédos” térrészek közötti fizikai kölcsönhatások (vektoriális transzport) és az „ugyanazon a helyen” történő kémiai kölcsönhatások (skaláris kémiai reakciók) között [44]. E probléma különösen jelentős az „aktív transzport” értelmezésében.

A hőtan egésze két részre osztható: 1. A klasszikus termodinamika vagy egyensúlyi termodinamika, vagy helyesebben *termosztatika*; 2. A nemegyensúlyi, irreverzibilis folyamatok *termodinamikája*.

A termosztatika tételei [9, 18, 22, 24, 25, 44, 58, 79]: 0. *főtétel*: Az egyensúly szükséges és elegendő feltétele, hogy a kölcsönhatásban levő rendszerek intenzitásparaméterei mindenütt azonosak, egyenlők a rendszerben.

I. *főtétel*: Az energia megmaradásának és az elsőfajú perpetuum mobile lehetetlenségének elve. Kvantitatív formában:

$$\Delta U = Q + L, \quad (1)$$

azaz egy rendszer belső energiájának, teljes energiakészletének növekedése (ΔU) a kívülről felvett hő (Q) és a rendszeren végzett munka (L) összegével egyenlő. Ha a rendszer végez munkát, vagy ad le hőt, belső energiája csökken (negatív előjel). Hogy a rendszer a belső energia rovására mennyi munkát végez, ill. mennyi hőt ad le, az a struktúráról függ (pl. ugyanaz a kémiai reakció kémesőben és galvánelemben). A munkának (L) több formája lehetséges; pl. térfogati munka ($-p\Delta v$), mechanikai (rövidülési) munka ($f\Delta l$), elektromos munka ($\varphi\Delta e$), kémiai munka ($\mu\Delta n$) stb. Ezért

$$\Delta U = Q - p\Delta v + f\Delta l + \varphi\Delta e + \sum_{i=1}^k \mu_i \Delta n_i + \dots \quad (2)$$

A

$$\Delta U + p\Delta v = \Delta H \quad (3)$$

összeg az entalpia változását (ΔH) jelenti.

II. *főtétel*: Az entrópia növekedésének és a másodfajú perpetuum mobile lehetetlenségének elve. Hő nem juthat önmagától hidegebb testről melegebb testre és a hő folyamatosan, kvantitatíve, teljes egészében nem alakítható egyéb más munkává. E főtétel alapján megállapítható az önként lejátszódó, megfelelő berendezésben munkavégzésre képes folyamatok iránya, amelyről az első főtétel nem mond semmit. Az energiamegmaradás tételének nem mondana ellent ugyanis a spontán elkülönülés, pl. koncentráció különbség, vagy hőmérsékletkülönbség stb. létrejötté sem! A tapasztalat, ill. a II. főtétel szerint azonban csak a másik irány, a kiegyenlítődéskor fordul elő önkéntes folyamatokban. CARNOT szerint a hő csak hűtés esetén végezhet periodikus munkát és annak hatásfoka (η) maximum (ideális, reverzibilis körfolyamatban)

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (4)$$

Itt A a hasznos munka, Q_2 a magasabb hőn felvett, Q_1 az alacsonyabb hőn leadott hőmennyiség, T_2 a magasabb, T_1 az alacsonyabb hőmérséklet. Akkor

lenne *reverzibilis* egy folyamat, ha a rendszert eredeti állapotába visszajuttatva sem a környezetben, sem a rendszerben nem történne semmilyen maradandó változás (abszolút súrlódásmentes lenne). A valóságban minden folyamat irreverzibilis, tehát

$$\eta_{\text{irrev}} < \eta_{\text{rev}}; \quad (5)$$

ill.

$$\eta_{\text{irrev}} = \frac{Q_2' - Q_1'}{Q_2'} < \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \quad (6)$$

Mondjuk például:

Reverzibilis körfolyamatban:

Irreverzibilis körfolyamatban:

$$T_2 = 600 \text{ K}^\circ$$

$$\downarrow Q_2 = 1200 \text{ kcal}$$

$$\boxed{\text{gép}} \rightarrow A = -500 \text{ kcal}$$

$$\downarrow Q_1 = -700 \text{ kcal}$$

$$\eta_{\text{rev}} = 0,42$$

$$T_1 = 350 \text{ K}^\circ$$

$$T_2 = 600 \text{ K}^\circ$$

$$\downarrow Q_2' = 1000 \text{ kcal}$$

$$\boxed{\text{gép}} \rightarrow A' = -100 \text{ kcal}$$

$$\downarrow Q_1' = -900 \text{ kcal}$$

$$\eta_{\text{irrev}} = 0,1$$

$$T_1 = 350 \text{ K}^\circ$$

$$\sum \frac{Q_{\text{rev}}}{T} = 0$$

$$\sum \frac{Q_{\text{irrev}}}{T} < 0$$

(A hatásfok kérdése biológiai szempontból sokat vitatott. Nem egyszerű megállapítani a biológiai működések hatásfokát. Ezek többnyire jó hatásfokúak és helyes az a megállapítás, hogy pl. az izom nem termodinamiás gép. Másrészt viszont vannak kis hatásfokú funkciók is; pl. a veseműködés és semmi nem zárja ki annak lehetőségét, hogy ezekben a kis hatásfokú folyamatokban a hő is munkát végezessen).

Ha az előző példák körfolyamatainak első lépését vizsgáljuk, tehát a T_2 magasabb hőmérsékleten történő izoterm hőfelvételt, azt látjuk, hogy a reverzibilis úton felvett hő nagyobb az irreverzibilis úton felvett hőnél. (A súrlódás visszajuttat bizonyos hőmennyiséget). Tehát infinitezimális alakban és általánosítva:

$$\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} > \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}. \quad (7)$$

A $\frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = dS$ érték pedig az *entrópia* (S) változásával azonos. (Az entrópia a rendszer és környezet között reverzibilisen cserélt hőnek 1 K° -ra eső része). Így

$$dS \geq \frac{dQ}{T}; \quad (8)$$

ahol reverzibilis esetben az egyenlőség lenne érvényes, a valódi irreverzibilis folyamatokban az egyenlőtlenség áll. Izolált rendszerben — ha $dQ = 0$ — valóságos folyamatok esetén

$$dS > 0. \tag{9}$$

Tehát *elszigetelt rendszerben minden magától végbemenő változás entrópiánövekedést eredményez és minden valóságos folyamat az entrópiánövekedés irányában játszódik le (kiegyenlítőds).*

HELMHOLTZ megfogalmazása szerint a belső energia változása két részből tevődik össze: a szabadenergia változásból (F) és kötött energia változásából ($T\Delta S$):

$$\Delta U = \Delta F + T\Delta S. \tag{10}$$

Megfelelő struktúrában a ΔF fordítható hasznos munkára, melynek során a szabad energia csökken és az entrópia nő.

Statisztikus mechanikai szempontból megfogalmazva az entrópiát BOLTZMANN szerint:

$$S = k \ln w; \tag{11}$$

ahol k a Boltzmann konstans (R/N), w az állapot termodinamikai valószínűsége. Mivel a legnagyobb valószínűségű folyamatok következnek be, melyeknek legnagyobb az entrópiája (pl. a gáz egyenletes eloszlása egy edényben és nem az egyik oldalra való elkülönülés, a rendezettség), az entrópia a rendszer rendezetlenségének mértékeként is tekinthető.

Jól kifejezi az I. és II. főtételek tartalmát és nemcsak izolált de zárt és nyitott rendszerekre is érvényes a Gibbs-féle egyenlet

$$dU = TdS - pdv + fdl + \varphi de + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i + \dots \tag{12}$$

Az említett termosztatikai mennyiségek összefüggéseit a következő ábraszemlélteti:

| | | | | |
|---|---|-----|---|-----|
| U | L | -PV | F | -PV |
| | Q | H | | G |
| | | | | TS |
| | | | | TS |

III. főtétel: Az abszolút nullapont elérhetetlenségének elve; az ehhez való közeledésnél a kémiaiilag egynemű kondenzált (szilárd és cseppfolyós) testek entrópiája nullához tart.

A termosztatikát összefoglalva látható, hogy megállapításai tulajdonképpen izolált és zárt rendszerek egyensúlyi állapotaira vonatkoznak, feltételezve az idealizált (valóságban nem létező) reverzibilis átalakulást ezen állapotok között és az idő (a folyamatok sebessége) sem szerepel benne. A tényleges folyamatokra csak egyenlőtlenségekkel utal: pl. (5), (6), (7), (8), (9). Ezzel szemben a valóságos, irreverzibilis folyamatok általában nyílt rendszerekben meghatározott sebességgel játszódnak le és a folyamat az egyensúlyt kizárja.

II. Termodinamika

Az irreverzibilis folyamatok termodinamikája szüntette meg a termosztatika hiányosságait. Gondolatmenete vázlatosan az alábbiakban foglalható össze (egzakt kifejtése a megfelelő irodalomban található meg: [14, 36, 37, 38, 39, 44, 61, 67]).

A termosztatikai egyenlőtlenségeket kell átalakítani egyenlőségeké, figyelembe véve az irreverzibilitás fokát is. Mivel reális folyamatokban nemcsak hőcsere történik a rendszer és környezete között (dQ_e), hanem a rendszeren belül is termelődik hő éppen az irreverzibilis folyamatok (pl. súrlódás) miatt (dQ_i), ezért a rendszer összes hőmennyiségváltozása:

$$dQ = dQ_e + dQ_i. \quad (13)$$

A rendszer teljes entrópiaváltozása (dS) pedig:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dQ_e}{T} + \frac{dQ_i}{T}; \quad (14)$$

azaz

$$dS = d_eS + d_iS. \quad (15)$$

Ezen alapvető fontosságú ún. entrópia mérlegegyenletben tehát d_eS a rendszer és környezete közti hőátadásból eredő külső entrópiaváltozás (mely pozitív és negatív is lehet), d_iS pedig a belső irreverzibilis folyamatok által termelt entrópia, amely mindig pozitív (egyensúlynál és reverzibilis esetben 0). A belső entrópia termelés sebessége:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt}. \quad (16)$$

Utóbbit figyelembe véve a reális folyamatok sebességéről is felvilágosítást kaphatunk.

A

$$\Phi = T\sigma \quad (17)$$

függvény pedig nem más, mint a szabadenergia disszipáció sebessége. Ennek nagyságát a rendszer strukturális--anyagi összetétele, minősége (pl. olajozás) és a termodinamikai hajtóerők, az intenzitás tényezők gradiensei határozzák meg. Mindez legegyszerűbben a következő analógiákkal látható be. Az elektromos teljesítmény (energia/idő) egyenlő az áram (I) és a feszültség (U) szorzatával ($P = I \cdot U$). Mivel Ohm törvénye szerint: $I = \frac{U}{R} = LU$, a teljesítmény így is írható: $P = LU^2$. Hasonló összefüggések érvényesek a Fick-féle diffúziónál, a Fourier-féle hővezetésnél, a Poiseuille-féle áramlásnál, a sűrűlódásos esésnél (szedimentáció), de a kémiai reakciók sebességénél is stb. A „válasz” általában arányos a „behatás”-sal. Általánosítva:

$$J = LX, \quad (18)$$

ahol J valamely anyagnak vagy töltésnek, vagy hőnek időegység alatt az egységnyi felületen átáramoltatott mennyisége, azaz a termodinamikai áram; L vezetési együttható, vagy fenomenológiai koeff., vagy Onsager koefficiens; X pedig a termodinamikai „erő”, mely a felsorolt intenzitás tényezők egyikének gradiensét foglalja magában a gyakorlati célnak megfelelő formában felírva, de úgy, hogy a

$$\sigma = JX \quad (19)$$

összefüggés teljesüljön. (18) szerint lineáris összefüggés áll fenn az áram és konjugált ereje között (legalábbis az egyensúly közelében bizonyos intervallumban. *Onsager-féle lineáris törvény*).

Reális anyagi rendszerekben az áramok általában nem függetlenek egymástól, hanem a különböző áramok befolyásolhatják egymást. (Analógia: bonyolult közlekedőedény rendszerben a vízszintek alakulása összefügg.) Tehát az egyes áramokat nemcsak a saját ún. konjugált hajtóerejük hozhatja létre, hanem szimultán másik hajtóerő is. Általában ahány termodinamikai erő van egy rendszerben, ugyanannyi termodinamikai áram jön létre és valamennyi erő valamennyi áram létrehozásában részt vesz. Pl. elektromosan töltött részecskék áramát oldatban nemcsak a kémiai potenciál (koncentráció) gradiens, hanem elektromos potenciál gradiens is kiváltja; vagy például különböző fémekből álló vezetőben elektromos áramot nemcsak elektromos potenciál különbség, hanem hőmérsékletkülönbség is előidéz (termoelektromosság) stb. Ezáltal *keresztteffektusok* jönnek létre és a transzportjelenségek interferálnak. Ilyen rendszerekben a belső entrópia termelés:

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} = J_1 X_1 + J_2 X_2 + \dots + J_n X_n = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sum_{i=1}^n L_i X_i^2. \quad (20)$$

Az egyes áramok fenomenológiai egyenletei pedig:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3 + \dots \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3 + \dots \\ J_3 &= L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3 + \dots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned} \quad (21)$$

Legyen pl. J_1 egy különböző koncentrációjú elektrolitot tartalmazó két kamrás ozmometer egyik kamrájából a másikba átmenő „térfoogat áram”, melynek konjugált hajtóereje (X_1) a hidrosztatikus nyomáskülönbség (ΔP) és ozmózisnyomás-különbség ($\Delta\pi$) differenciája ($X_1 = \Delta P - \Delta\pi$; azaz a „szívóerő”); J_2 az elektromos áram, melyet elsődlegesen a kamrákba merült elektródok közti elektromotoros erő (X_2) hoz létre; és J_3 az oldott elektrolit áramlása, melynek konjugált hajtóereje (X_3) az ozmózisnyomás-különbségtől ($\Delta\pi$) függ. Tehát minden áramot elsősorban a saját konjugált hajtóereje hoz létre, de az interferencia, a keresztteffektusok miatt minden áram létrehozásában a többi hajtóerő is részt vesz. Így térfoogat-áramot (J_1) okoz az elektromos potenciálkülönbség (X_2) és az ozmózisnyomás-különbség (X_3) is; ill. elektromos áramot (J_2) lehet létrehozni hidrosztatikus nyomáskülönbséggel (X_1) és ozmózisnyomás (koncentráció) különbséggel (X_3) is [44].

Az Onsager-féle *reciprocitási reláció* értelmében [17, 61] a termodinamikai erők és áramok megfelelő megválasztása esetén a kereszttefficiensek egyenlők, azaz

$$L_{ik} = L_{ki}; \quad (22)$$

pl. $L_{12} = L_{21}$, $L_{13} = L_{31}$ és $L_{23} = L_{32}$ stb. Így az előbbi kilenc koefficiens helyett már 6 mérésével kvantitatíven jellemezhető az említett rendszer.

A különféle áramok kölcsönhatása által létrejött keresztteffektusok a különböző termodinamikai hajtóerők, ill. intenzitástényezők gradiensének kombinációiból állíthatók elő. A fontosabbak a következők:

1. Termoelektromosság: a Seebeck és Peltier effektus; $\Delta T \rightleftharpoons \Delta\varphi$
2. Termodiffúzió [47]: Ludwig–Soret és Dufour effektus; $\Delta T \rightleftharpoons \Delta C$
3. Termoozmózis (termomechanikai és mechanokalorikus effektus); $\Delta T \rightleftharpoons \Delta P$
4. Normálozmózis; $\Delta C \rightleftharpoons \Delta P$
5. Elektroozmózis; $\Delta\varphi \rightleftharpoons \Delta P$
6. Diffúziós (és membrán) potenciál; $\Delta C \rightleftharpoons \Delta\varphi$

Megjegyzendő, hogy a normálozmózis és a membránpotenciál nem valódi keresztteffektusok, mert pl. stacionárius esetben tökéletesen semipermeabilis

hártján a ΔP -vel egyensúlyt tart ΔC koncentrációkülönbség és eközben az entrópiatermelés nulla. Mégis ezen reverzibilis effektusok hasonló formalizmussal való tárgyalása és a kereszt effektusokhoz való csatlakoztatása szokásos és hasznos; tényleges, reális nem egyensúlyi folyamatok esetén indokolt.

A biológiai szempontból döntő fontosságú kémiai reakcióknak a fenti fizikai—termodinamikai effektusokhoz való kapcsolása megfelelő módon, az entrópiatermelés keresztül lehetséges. Általánosságban:

$$\sigma = J_q \text{grad} \frac{1}{T} + \sum_{i=1}^n J_i \text{grad} \left(-\frac{\tilde{\mu}_i}{T} \right) + J_{ch} \frac{\tilde{A}}{T}. \quad (23)$$

Itt J_q a hőáram; J_i az i komponens árama; $\tilde{\mu}_i$ az i komponens elektrokémiai potenciálja, amely a P , T , c és φ függvénye [$\tilde{\mu} = f(P, T, c, \varphi)$]; J_{ch} a kémiai reakció sebessége; \tilde{A} a kémiai reakció elektrokémiai affinitása.

Nem szükséges hangsúlyozni, hogy a biológiai rendszerben mindezek a tényezők fontos szerepet játszhatnak és ahhoz, hogy a biológiai transzportot egzaktan, kvantitatíve megközelíthessük, mindezeket a kölcsönhatásokat figyelembe kell venni. Az egyszerűbbtől az összetettebb felé haladva vizsgáljuk néhány gyakorlatibb vonatkozású példán a fentiek alkalmazását.

III. Az elmélet alkalmazása gyakorlati példákon

1. *Normál ozmózis* binér nem elektrolit oldattal diszkontinuus (membrán), izoterm rendszerben, ahol kémiai reakciók nincsenek [13, 45, 53, 54].

Tehát: $\Delta T = 0$; $\Delta \varphi = 0$; $\tilde{A} = 0$. KEDEM és KATCHALSKY 1958 [45] nyomán a (17)-nek megfelelő energiadiSSIPáció (Φ):

$$\Phi = J_s \Delta \mu_s + J_w \Delta \mu_w, \quad (24)$$

ahol az indexek az oldott anyagra (s) és víz oldószerre (w) vonatkoznak. Praktikusabb formába transzformálva (bizonyos feltételek esetén):

$$\Phi = J_v \Delta P + J_D \Delta \pi, \quad (25)$$

ahol J_v az ún. térfogatáram és J_D az ún. diffúziós csereáram. ($J_v = J_w \bar{v}_w + J_s \bar{v}_s$; $J_D = \frac{J_s}{c_s} - J_w \bar{v}_w \cong v_s - v_w$; ahol \bar{v}_w a víz, \bar{v}_s az oldott anyag parciális mólterfogata; \bar{c}_s a membrán két oldalán levő oldatok koncentrációjának átlaga; v_s ill. v_w az oldott anyag ill. víz sebessége.) A fenomenológiai egyenletek pedig:

$$\begin{aligned} J_v &= L_p \Delta P + L_{pD} \Delta \pi \\ J_D &= L_{Dp} \Delta P + L_D \Delta \pi \end{aligned} \quad (26)$$

és $L_{pD} = L_{Dp}$. Itt L_p filtrációs (hidraulikus) koeff., L_{pD} ozmózis, ill. ultrafiltrációs koeff., L_D diffúziós koefficiens. (26) szerint izoterm ozmometer rendszerben (melyben egy nem elektrolit oldott anyag vizes oldatai vannak) a membránon keresztül kétféle áramlás zajlik: J_v „térfogatáram”, ami a membrán egyik oldaláról a másikra egységnyi felületen időegység alatt átmenő össz oldattérfogatot jelenti és ennek fő hajtóereje a hidrosztatikai nyomáskülönbség (ΔP); valamint J_D „diffúziós csereáram”, melyben az oldott anyagnak a vízhez viszonyított sebessége jut kifejezésre, és melynek fő hajtóereje a koncentrációkülönbség okozta $\Delta\pi$ ozmózisnyomás-különbség. Tehát reális rendszerekben nemcsak víz áramlik a membránon át, ritka az ideális szemipermeabilitás, hanem többé-kevésbé az oldott anyag is áthatol. Az L együtthatók értéke az adott rendszer strukturális és dinamikai tulajdonságaitól függ és kísérletes meghatározásukból következtetni lehet ezekre. Ismeretükben következtetni tudunk arra is, hogy milyen úton-módon penetrál az illető anyag a hártán át, vannak-e vizes pórusok, csatornák a membránban stb. Ezen kérdések korunk előtérben álló kutatási problémái és a legkülönbözőbb biológiai objektumokkal (vörösvérsejtek, algák, békabőr, bél, epehólyag, művi membrán modellek [66, 77, 86]) folynak kísérletek meghatározásukra [13, 29, 30, 32, 35, 70, 73]. Durva pórusú, nem szelektív membránnál $L_{pD} = L_{Dp} = 0$; ideálisan szemipermeabilisnál viszont $L_p = -L_{pD} = L_D$, azaz $J_v = -J_D$. Ozmotikus egyensúlyban, amikor $J_v = 0$:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta\pi} \right)_{J_v=0} = - \frac{L_{pD}}{L_p} = \sigma \quad (27)$$

és σ az ún. reflexiós koefficiens (STAVERMAN 1951 [75]), mely a szelektivitás, a szemipermeabilitás mértéke. (Az irodalom erre is a σ jelölést használja; éppúgy, mint az entrópiaprodukciónál!) Tökéletesen szemipermeabilis hártya esetén az egyensúlyban mérhető effektív hidrosztatikai nyomáskülönbség (ΔP) értéke egyenlő az elméletileg számított ozmózisnyomás-különbséggel ($\Delta\pi$) és $\sigma = \frac{\Delta P}{\Delta\pi} = 1$. Reális hártán azonban $\Delta P < \Delta\pi$, azaz $\sigma = \frac{\Delta P}{\Delta\pi} < 1$; továbbá nem szelektív membránnál $\sigma = 0$. (Előfordulhat negatív σ érték is, ha $1 - \sigma > 1$, tehát ha az oldott anyag gyorsabban vándorol, mint az oldószer: azaz $v_s > v_w$. Ez az ún. negatív anomális ozmózis esete, mely különösen fontos lehet elektrolytelek transzportjánál elektromosan töltött membránokon keresztül.) A táblázat σ néhány mért értékét mutatja be különböző membránok és oldott anyagok esetében [16].

σ felhasználásával a térfogatáram:

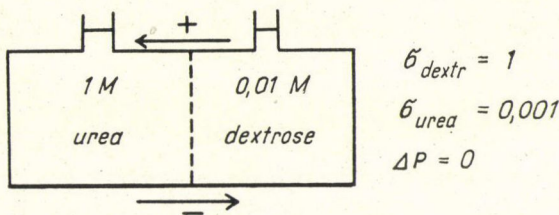
$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta\pi), \quad (28)$$

| | D ₂ O | Úrea | Nádeukor | Albumin |
|------------------|------------------|-----------|----------|---------|
| Celofán | — | 0,006 | 0,074 | 1,03 |
| Dializáló hártya | 0,002 | 0,01–0,02 | 0,1–0,37 | 1,02 |
| Vörösvértest | — | 0,62 | — | — |
| Békaizomrost | — | 0,82 | 1 | — |
| Alga | 0,005 | 1 | — | — |

illetve ha az oldatban többfajta oldott komponens van jelen:

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma_1 \Delta \pi_1 - \sigma_2 \Delta \pi_2 - \dots). \tag{29}$$

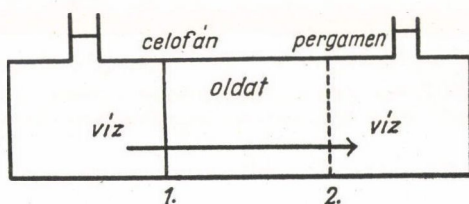
Tehát reális membránokon az ozmotikus anyagáramlások kvantitatív számításához minden komponens reflexiós koefficiensének ismeretére szükség van. Ez a gyakorlat számára fontos megállapítás, ugyanis ilyen rendszerekben nem elegendő pusztán az ozmolális koncentrációviszonyok, gőztenzió különbség, vagy fagyáspontcsökkenés értékek ismerete; kizárólag ezekből nem lehet megmondani, hogy milyen irányba történik folyadékáramlás [56]. Példaként vizsgáljuk a következő rendszert:



Az ozmolális koncentráció, ill. gőztenziókülönbségnek megfelelően azt várnánk, hogy a hígabb oldatból megy víz a töményebb oldatba (+ irányban). Ezzel szemben ténylegesen fordítva történik, amint azt a (29)-ből beláthatjuk, ugyanis

$$J_v = L_p (-1 \cdot 0,24 + 0,001 \cdot 24) < 0, \text{ azaz negatív.}$$

Az eddig tárgyalt ozmózis rendszerekben egy membrán választott el két folyadékteret, két kamrát egymástól. Biológiai szempontból fontos az összetettebb membránrendszereken [12, 26, 42, 60, 62] át történő folyadéktranszport törvényszerűségeinek ismerete is, hiszen mind a növényi, mind az állati sejtekben, szövetekben ilyenek fordulnak elő. Ezek legegyszerűbb esete a következő sorbakapcsolt (kettős) membrános rendszer:



Az ábrán vázolt összeállításban folyadék áramlik a nyíl irányába és az áram, ha a két szélső kamra között nincs nyomáskülönbség:

$$J_v = \frac{L_{p1} L_{p2}}{L_{p1} + L_{p2}} \cdot \pi \cdot (\sigma_1 - \sigma_2) ; \quad (30)$$

továbbá a két szélső vízkamra között egyensúlyt tartó hidrosztatikus nyomáskülönbség, ha $J_v = 0$:

$$\Delta P = \pi (\sigma_1 - \sigma_2), \quad (31)$$

ahol az indexek az illető membránokra vonatkoznak, π a középső oldat ozmózisnyomása az adott pillanatban (ez csökken!). Az ilyen folyadékáramlás feltétele az, hogy a két membrán reflexiós koeficiensei különbözzenek egymástól, továbbá, hogy a középső rekeszben plusz nyomás alakulhasson ki (térfogatállandó). További — biológiai szempontból esetleg jelentős — lehetőségre utalnak HOMOLA kísérletei [43] a „gátolt diffúzió” kapcsán, amikor az 1. és 2. hártya azonos minőségű, de különböző mértékben fedett és ebben az esetben is számottevő folyadékáramlás figyelhető meg. (A különböző fedettség miatt tulajdonképpen különböző hártyákról van szó!). Az előbbiekhöz hasonló sorbakapcsolt membránrendszerek és a bennük feltehetőleg lejátszódó ellenáramlásos mechanizmusok (plazmaáramlás) biológiailag is fontos hatásokat eredményezhetnek.

Itt jegyezzük meg, hogy a növényélettanban gyakran használt „szívóerő” (S), vagy „diffúziós nyomáshiány” (DPD) fogalmak — amelyeket mint a sejt vízfelvevő képességét kifejező nyomásdimenziójú mennyiségeket szoktak alkalmazni — elavultak és helyettük a (28) összefüggés használata adekvátabb. Ugyanis a korábban használt klasszikus

$$S = DPD = P - T \quad (32)$$

formula (melyben P jelentette a sejtnedv ozmotikus értékét és T a turgor-nyomást) a (28) összefüggés zárójeles tényezőjével azonos értelmű.

Az adott membrán és oldott anyag esetén lejátszódó ozmózis kvantitatív tárgyalására alkalmas L_p és σ adatok mellett meghatározzák a hasonló fontosságú ω koefficiens is. Jelentése:

$$\omega = \left(\frac{J_s}{\Delta\pi} \right)_{J_v=0}, \quad (33)$$

vagyis egységnyi ozmózis-nyomáskülönbség esetén átment oldott anyag áram (J_s), akkor ha közben térfogatáram nincsen. Oldott anyagra nézve teljesen átjárhatatlan hártya esetében értéke 0. Az L vezetési koefficiensek és az ω közötti összefüggés:

$$\omega = \frac{(L_p L_D - L_{pD}^2) \bar{c}_s}{L_p} \quad (34)$$

A kísérletesen viszonylag könnyen meghatározható σ , ω és L_p fenomenológiai koefficiensek közvetlenül nem sokat mondanak a történések mikrofizikai, molekuláris hátteréről; bár ismeretükben kvantitatíve számíthatók a makroszkópos jelenségek és ez sem megvetendő eredmény. Ha azonban visszavezetjük őket az ún. sűrűlási koefficiensekre, melyek a víz és membrán, oldott anyag és membrán, víz és oldott anyag közötti kölcsönhatások számszerű jellemzői, ismereteket nyerhetünk a molekuláris kölcsönhatásokról is [17, 29].

2. Következő lépésként vizsgáljuk meg az olyan izoterm, diszkontinuus (membránnal elválasztott) oldatrendszerek transzportjelenségeit, melyek elektrolit oldatot tartalmaznak [11, 44]. Újabb hajtóerőként az elektromos potenciálkülönbség is jelen lehet, de kémiai reakciók nincsenek. Tehát az *elektrokémiai transzportfolyamatok* néhány esetét tárgyaljuk vázlatosan.

Legyen a membránnal elválasztott kétkamrás rendszerben ugyanazon elektrolit különböző koncentrációjú oldata és a két kamra között hidrosztatikus nyomáskülönbség is fennállhat. A két rekeszbe anionra reverzibilis elektródok merülnek pl. $Ag-AgCl$. Az egyes ionfajták közötti elektrokémiai potenciálkülönbség ($\Delta\tilde{\mu}_i$):

$$\Delta\tilde{\mu}_i = \Delta\mu_i + Z_i F \Delta\varphi, \quad (35)$$

ahol $\Delta\mu_i$ a kémiai potenciálkülönbség; Z_i vegyérték, F a Faraday f. szám, $\Delta\varphi$ az elválasztó membránon keresztüli elektromos potenciálkülönbség. A cellák két elektródja közötti elektromotoros erő (E):

$$E = \frac{\Delta\tilde{\mu}_i}{Z_i F}. \quad (36)$$

A szabadenergia disszipáció itt (Φ):

$$\Phi = J_1 \Delta\tilde{\mu}_1 + J_2 \Delta\tilde{\mu}_2 + J_w \Delta\mu_w, \quad (37)$$

ahol J_1 a kation, J_2 az anion, J_w a víz árama. Célszerű transzformációval felírható, hogy

$$\Phi = J_s \Delta\mu_s + IE + J_w \Delta\mu_w, \quad (38)$$

ahol s az oldott anyagot (neutrális só) jelenti, I pedig az elektromos áramerősség. Érvényes a következő forma is:

$$\Phi = J_v \Delta P + J_D \Delta \pi + IE, \quad (39)$$

melyben minden jelölés már ismert. Sőt még praktikusabban felírva:

$$\Phi = J_v (\Delta P - \Delta \pi) + J_s \frac{\Delta \pi}{\bar{c}_s} + IE. \quad (40)$$

A fenomenológiai egyenletek tehát:

$$\begin{aligned} J_v &= L_{11} (\Delta P - \Delta \pi) + L_{12} E + L_{13} \frac{\Delta \pi}{\bar{c}_s} \\ I &= L_{21} (\Delta P - \Delta \pi) + L_{22} E + L_{23} \frac{\Delta \pi}{\bar{c}_s} \\ J_s &= L_{31} (\Delta P - \Delta \pi) + L_{32} E + L_{33} \frac{\Delta \pi}{\bar{c}_s} \end{aligned} \quad (41)$$

(A fenomenológiai egyenletek bevezetésénél (21) ezt a példát említettük). A reciprocitási relációt figyelembevéve 6 független vezetési koefficiens meghatározása szükséges. A továbbiakban vizsgáljunk két jelentősebb speciális esetet:

a) *Elektrokinetikus effektusok* [44]. A membrán (modellben) porozus agyag, szűrőpapír, üvegszűrő vagy ioncserélő anyag lehet. A két rekeszben legyen azonos a koncentráció, tehát $\Delta \pi = 0$. Így:

$$\begin{aligned} J_v &= L_{11} \Delta P + L_{12} E \\ I &= L_{21} \Delta P + L_{22} E \end{aligned} \quad (42)$$

(42) segítségével mind a technikában (nedves falak szárítása [33], elektroforézis), mind a biológiában [6, 23] jelentős transzporteffektusok értelmezhetők. Pl. az elektrooszmózisos folyadékáramlás [1, 49]. Ha nyomáskülönbség nincsen, az egységnyi áramerősségre jutó térfogatáram, melyet elektrooszmózisos permeabilitásnak (β) is szokás nevezni:

$$\left(\frac{J_v}{I} \right)_{\Delta P=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}} = \beta. \quad (43)$$

FENSOM és SPANNER 1969 [23] szerint ezzel a mechanizmussal növényben 96 500 coul töltés 120 mol (2160 cm^3) vizet szállít. A feszültségkülönbséggel létrehozható elektrooszmózisos nyomás pedig:

$$\left(\frac{\Delta P}{E}\right)_{J_v=0} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}. \quad (44)$$

Hidrosztatikus nyomáskülönbség létrehozza az ún. áramlási potenciált [31]:

$$\left(\frac{E}{\Delta P}\right)_{I=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}}, \quad (45)$$

illetve rövidrezárt elektródoknál ($E = 0$) a nyomáskülönbség elektromos áramot okoz:

$$\left(\frac{I}{\Delta P}\right)_{E=0} = L_{21}. \quad (46)$$

b) *Membrán-potenciál.* Azt az egyszerű esetet vizsgáljuk, amikor $J_v = 0$, tehát (40) helyett most

$$\Phi = J_s \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_s} + IE \quad (47)$$

és a fenomenológiai egyenletek:

$$I = L'_{22} E + L_{23} \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_s} \quad (48)$$

$$J_s = L_{32} E + L_{33} \frac{\Delta\pi}{\bar{c}_s}$$

(48)-ből, ha $I = 0$ az egységnyi ozmózisnyomás-különbségre jutó elektromotoros erő:

$$\left(\frac{E}{\Delta\pi}\right)_{I=0} = -\frac{L_{23}}{L'_{22} \bar{c}_s} \quad (49)$$

és ebből (35) és (36)-tal kifejezhető a $\Delta\varphi$ membránpotenciál, amely egyébként az oldatokba helyezett kalomel elektródpárral mérhető.

A sejtekben és szövetekben kimutatott biopotenciálok egyik alapját képező membránpotenciálok a biofizikában kulcsfontosságúak. A különböző ionfajták (kolloidok, Donnan egyensúly) és más keresztteffektusok részvétele ezek kialakításában, a tényleges *folyamatok alatti* változásaikban csak bonyolult egyenletrendszerekkel közelíthetők, de az elvi és a számítógépes szimulálással a gyakorlati lehetőség is mindehhez megvan. Ezenkívül fokozatosan összetettebb modellkísérletek kvantitatív vizsgálatán keresztül is mód nyílt az összekapcsolódások lépésről lépésre történő felderítésére [48]. A Goldman-, Hodgkin-, Katz-féle inkább egyensúlyi egyenletek csak az első szerény lépéseknek tekinthetők, hiszen a legegyszerűbb esetre (1 fajta anion és 1 fajta kation) vonatkozó (48)-ből is látható, hogy ilyen egyszerű esetben is három

„permeabilitási” együtthatóra van szükség a *folyamat* leírásához, melyeket egzakt kísérletes úton egymástól függetlenül kell meghatározni. A fenomenológiai koefficiensek sűrűlási koefficiensekkel történő értelmezése részben a mikrofizikai hátteret is megvilágíthatja (elektronfolyamatok) [1, 10]. Az összetett membránrendszereken fellépő elektrokémiai folyamatok szintén további effektusok lehetőségére utalnak.

3. *Transzport nem izoterm rendszerekben.* Az eddigi példákban csak izoterm rendszerekkel foglalkoztunk. Ez nyilvánvalóan (a termodinamikai bevezetőt figyelembe véve) önkényes leegyszerűsítése a tényleges transzportfolyamatoknak, melyeket mindig hőeffektusok kísérnek. Tehát nem fogadható el az az elterjedt a priori feltételezés, hogy az élő rendszerek izoterm rendszerek, melyekben a hőeffektusoknak semmi szerepük nincsen. Legfeljebb egyes speciális kísérletesen igazolt esetekben hanyagolhatók ezek el, de általában elsődlegesen mindig számolni kell szerepükkel. Ezt a lehetőséget a biológia számára már korábban többen felismerték [19, 20, 21, 53, 54, 71, 74]. KATCHALSKY és CURRAN 1965 [44] szerint: „Although temperature gradients are usually assumed to be absent in biological systems they cannot be completely ruled out and could play a role in biological processes as well.” Továbbá: „. . . chemical reactions occurring within a cell are accompanied by production or consumption of heat, local temperature gradients . . . might play some role in the transport of materials across biological membranes.” Az 1972-es moszkvai Biofizikus Kongresszuson is több előadás [27, 78, 84] foglalkozott a kérdéssel. A probléma irodalmára utalva [21, 39, 40, 50, 53, 65, 68, 69, 74, 81] itt csak az oldatrendszerben lejátszódó *termoozmózis* példáját említjük. „Vegyünk egy nem egyensúlyi két komponensből álló (biner) nem elektrolit és heteroterm oldatrendszert. Azaz különböző koncentrációjú, különböző hidrosztatikus nyomású és különböző hőmérsékletű, de ugyanazon oldószerből és oldott anyagból álló oldat van egy membrán két oldalán. (A valóságos esetek sokkal összetettebbek. A több komponens, hajtóerő és áram figyelembevétele a jövőben fenomenológiai magyarázatot adhat pl. a szelektív ion akkumulációra is.)” [82]. Az energiadisszipáció itt:

$$\Phi = J_v \Delta P + J_D \Delta \pi + J_E \frac{\Delta T}{T}, \quad (50)$$

ahol J_E energia áram. A fenomenológiai egyenletek tehát:

$$\begin{aligned} J_v &= L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \pi + L_{13} \frac{\Delta T}{T} \\ J_D &= L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \pi + L_{23} \frac{\Delta T}{T} \\ J_E &= L_{31} \Delta P + L_{32} \Delta \pi + L_{33} \frac{\Delta T}{T}. \end{aligned} \quad (51)$$

Ideálisan szemipermeabilis hártján, mivel $L_{11} = -L_{21} = L_{22}$ és $J_v = -J_D$, a helyzet egyszerűsödik. Továbbá ha $J_v = 0$, tehát térfogatáramlás már nincsen:

$$\left(\frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta T} \right)_{J_v=0} = - \frac{L_{13}}{L_{11} \cdot T} = - \frac{E^*}{T}, \quad (52)$$

ahol $E^* = \frac{L_{13}}{L_{11}}$ a térfogatáram-egységenkénti transzportenergia. A térfogatáram így is felírható:

$$J_v = L_{11} \left(\Delta P - \Delta \pi + E^* \frac{\Delta T}{T} \right) \quad (53)$$

A temperaturagradiens tehát a struktúrától, összetételtől függő (E^*) nagyságú folyadékáramlást, ill. hidrosztatikus nyomás-, vagy koncentrációkülönbséget tarthat fent. Ennek biológiai jelentőségét (víztranszport) nem nehéz felismerni. Egy ozmometerben mért adat: 1 °C hőmérsékletkülönbség 500 mOsm koncentrációkülönbséggel tart „egyensúlyt” (a meleg oldat töményebb). Az elmélet természetesen sokkal összetettebb elektrolitrendszerekre is kiterjeszhető [11] a ΔP , ΔT és $\Delta \pi$ mellett a $\Delta \varphi$ elektromos potenciálkülönbség szerepét is figyelembe véve. Így pl. 6 áram és erő esetén $\begin{pmatrix} 6 \\ 2 \end{pmatrix} = 15$ keresztteffektus szerepel és $\frac{n(n+1)}{2} = 21$ független vezetési koefficienst kell kísérletesen meghatározni. A hőmérsékletkülönbség tehát elvileg egyenlőtlen ioneloszlást és $\Delta \varphi$ -t is tarthat fenn. HARTH és VAUPEL 1971 [41] adatai szerint kb. 0,05 °C/ μ temperaturagradiens esetén celofán membránnal a Na⁺ és K⁺ ioneloszlás a külső hűtött nagy kamrában és a belső fűtött kis kamrában a kísérlet elején és végén:

| | Koncentráció $\frac{\text{mVal}}{\text{l}}$ | | | | Arány | |
|-------|---|-------|-------------------|-------|--|-------|
| | [Na ⁺] | | [K ⁺] | | [K ⁺] / [Na ⁺] | |
| | elején | végén | elején | végén | elején | végén |
| Kívül | 50 | 50 | 50 | 50 | 1 | 1 |
| Belül | 50 | 55 | 50 | 60 | 1 | 1,1 |

Eszerint a meleg oldal összkoncentrációja 15%-kal nőtt és benne a K⁺ feldúsult.

4. *Transzport kémiai reakciókkal összefüggésben.* A kémiai reakciók és a fizikai--termodinamikai anyagvándorlás kapcsolata a biológiai transzport-folyamatok központi kérdése [2, 44, 76]. E különböző típusú jelenségek közötti kapcsolatra lehetőséget a (23) egyenlet ad. A fő probléma azonban abban áll, hogy a kémiai reakciók sztérikus nem irányítottak, skalárok; szemben a vektoriális hajtóerőkkel ill. áramokkal. A Curie--Prigogine elv értelmében direkt kapcsolat ezért nem lehet köztük izotrop rendszerben, csak akkor, ha a rendszer anizotrop (aszimmetrikus membránstruktúra kell!) [34, 44]. KEDEM 1965 [46] nyomán a következő példát tárgyaljuk: legyen a 3 irreverzibilis folyamat, azaz a 3 áram és a 3 hajtóerő: J_s, J_w, J_r és $\Delta\mu_s, \Delta\mu_w, A$. Tehát egy oldott anyag (s) és víz (w) áramáról van szó, J_r a kémiai reakciók árama, melyeknek A (affinitás) a konjugált hajtóereje. Formálisan a fenomenológiai egyenletek:

$$\begin{aligned} \bar{J}_s &= L_{ss}\bar{X}_s + L_{sw}\bar{X}_w + \bar{L}_{sr}X_r \\ \bar{J}_w &= L_{ws}\bar{X}_s + L_{ww}\bar{X}_w + \bar{L}_{wr}X_r \\ J_r &= \bar{L}_{rs}\bar{X}_s + \bar{L}_{rw}\bar{X}_w + L_{rr}X_r \end{aligned} \quad (54)$$

(A felső vonás a vektoriális mennyiségeket jelzi). Elvileg tehát kapcsolat van a kémiai reakciók és az oldott anyag árama, valamint a kémiai reakciók és a víz árama között is, ha a keresztcoefficiensek nem nullák (primer „aktív” transzport), azaz ha $\bar{L}_{sr} \neq 0$ és $\bar{L}_{wr} \neq 0$. Továbbá ha $L_{sw} \neq 0$ kapcsolat van a víz és oldott anyag-áram között is, tehát a víz szállíthat oldott anyagot és az oldott anyag is vizet magával (szekundér „aktív” transzport). DIAMOND 1965 [15] kísérletei szerint epehólyagon történő transzportnál $L_{sw} \neq 0$, de $\bar{L}_{wr} = 0$. Eszerint a kémiai reakciók csak oldottanyag transzportot hoznak létre, amely azután vizet visz magával. Ez a felfogás általánosan elterjedt, pedig maga a szerző is felteszi a kérdést, hogy mi a magyarázata a gyakori hipotóniás folyadéktranszportnak. Ugyanis az előbbi mechanizmussal csak az izotóniás folyadéktranszport magyarázható. BEAMENT 1965 [3] rovaroknál mutatott ki „aktív”, anyagcsere függő és oldott anyagtól független víztranszportot; továbbá GINSBURG és GINZBURG 1971 [28] kukoricagyökereken igazolták az „aktív”, cianiddal gátolható víztranszportot, amely nincs korrelációban az oldott anyag transzporttal [55, 59]. Szerintük $\bar{L}_{wr} \neq 0$, amikor $L_{sw} \cong 0$. E néhány példából úgy látszik, hogy a konkrét struktúráról, adottságokról függően mindegyik mechanizmus előfordulhat és egyik sem kitüntetett, kizárólagos.

A fentiekben vázoltak mintájára történnek kísérletek a facilitált diffúzió, a carrier hipotézis [4, 5, 51, 76] stb. termodinamikai megalapozására, értelmezésére is. E kulcsfontosságú kérdések egzakt megválaszolásához jelentős adatokat szolgáltathatnak a kémiai reakciókkal kombinált modellkísérletek is, melyek száma ma még nem túl nagy (pl. OSTERHOUT 1937 [63] guajacol membrános kísérlete, SCHOLANDER 1960 [72] oxigéntranszport-modellje haemoglobin carrierrel).

IV Egyensúly, stacionaritás, oszcillációs jelenségek

Termosztatikai, valódi egyensúlyról beszélünk, ha minden intenzitás-tényező egy izolált rendszerben homogén, egyformán oszlik el, tehát semmiféle gradiens nincsen. Ebben az esetben a rendszer entrópiája maximális, nincsen szabad energia, tehát folyamatok sem lehetnek, a rendszer időben változatlan. Beszélhetünk-e egyensúlyról nyílt rendszerekben? Termosztatikai értelemben nem. Viszont nyílt rendszereknek is lehet bizonyos „egyensúlyi állapotuk”. Gondoljunk egy részben telt edényre, melybe egy lyukon víz folyik be, egy másik lyukon pedig kifolyik a víz. Ha a két áramlás sebessége egyenlő, akkor az edényben nem változik a folyadékmennyiség, a vízszint állandó. A nyílt rendszerek „egyensúlyának” (egészen leegyszerűsítve) ez a helyzet felel meg, melyet stacionárius állapotnak hívunk [36, 44]. Stacionárius állapotban a rendszer állapothatározói az időtől függetlenek. Ilyen állapotban lehet pl. egy termoozmózi-sos rendszer, ha benne az anyagáramlás megszűnik ($J_v = 0$), de a hőáramlás tovább folyik; egy élő sejt, ha a ki- és bemenő anyag- és energiamennyiség egyenlő; és egy kifejlett élőlény, vagy egy biológiai populáció is. A stacionárius állapotban levő rendszer entrópiája sem változik:

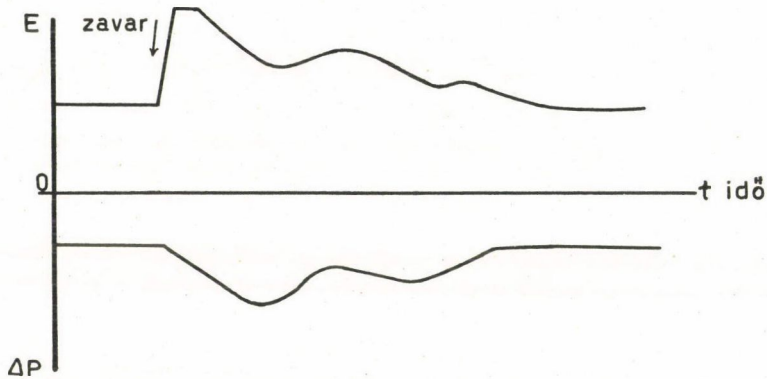
$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt} = 0 \quad (55)$$

és mivel $\frac{d_i S}{dt}$ mindig pozitív, a $\frac{d_e S}{dt}$ stacionárius állapotban negatív és abszolút értéke $\frac{d_i S}{dt}$ -vel egyenlő. További fontos megállapítás, hogy stacionárius

állapotban az entrópiatermelés $\frac{d_i S}{dt}$ minimális [67] és a szabad energia-disszipáció is legkisebb. Ennek az evolúció szempontjából jelentősége lehet, mert ez az energetikailag leggazdaságosabb állapot. Ha nem stacionárius nyílt rendszerben a rendezettség, az organizáció foka, mértéke növekszik, tehát elkülönülés, szeparáció következik be (pl. termoozmózi-sal koncentrációkülönbség, vagy az élő rendszer növekedése), a rendszer entrópiája csökken $\left(\frac{dS}{dt} < 0\right)$,

ami csak úgy lehetséges, ha $\frac{d_e S}{dt}$ negatív és abszolút értéke nagyobb a rendszerbeni entrópia termelésnél. A rendszer „negentrópiát” vesz át a környezettől. Mindezt természetesen a környezet megfelelő entrópia növekedése túlkompenzálja, úgy hogy a rendszer és környezet összentrópiája mindig növekszik. A minden vonatkozásban stacionárius rendszereket állandó állapotú (steady state) rendszereknek is szokták nevezni. A stacionaritás, ill. a minimális entrópiatermelés elve bizonyos autostabilizációs mechanizmus [25]

működésével függ össze. Ahogy egy stabilis egyensúlyban levő rendszer (pl. inga) külső behatással kibillentve egyensúlyi helyzetéből lengés után visszatér abba, — analóg módon — a stacionárius állapotú nyílt rendszer is megzavarva oszcilláció után közelíti meg eredeti állapotát. Pl. egy megfelelő elektrooszmózis stacionárius állapotú rendszerénél a (44)-ben jellemzett helyzetéből rövid időre „kibillentve” az ábrán vázolthoz hasonló periodikus folyamat lehetséges:



Mindez biológiai szempontból jelentős lehet, mert egyrészt az ingerületet kísérő elektromos jelenségek magyarázatához is fel lehet vetni, másrészt az összes biológiai ritmus primitív alapmechanizmusaként fogható fel, továbbá biokibernetikai vonatkozásai is lehetnek, hiszen úgy látszik, hogy az elektronika számos jellemzője kialakítható kémiai reakciókkal kapcsolt transzportfolyamatok útján. E kérdéskomplexum ma még kidolgozásra vár, de az olyan membrán-oszcillátorok, melyekről pl. TEORELL 1969 [80] számolt be, komoly lehetőségekre utalnak. Ami a további problémákat illeti, az irodalomra kell hivatkoznunk [7, 8, 10, 38, 66, 76, 83, 85].

IRODALOM

1. ARNOLD, R.: Temperature dependence of electroosmotic water transport through cation-exchange membranes. The effect of proton jumping. *J. Phys. Chem.* **73**, 1414 (1969).
2. BARANOWSKI, B., POPIELAWSKI, J.: Active transport in biological systems as the consequence of diffusional cross-effects. *Ann. Soc. Chim. Polonorum* **38**, 483 (1964).
3. BEAMENT, J. W. L.: The active transport of water: evidence, models and mechanisms — in: *The state and movement of water in living organisms*. Cambridge, Univ. Press. p. 273 (1965).
4. BLUMENTHAL, R., KATCHALSKY, A.: The effect of the carrier association-dissociation rate on membrane permeation. *Biochim. Biophys. Acta*, **173**, 357 (1969).
5. BLUMENTHAL, R., KEDEM, O.: Flux ratio and driving forces in a model of active transport. *Biophys. J.* **9**, 432 (1969).
6. BOWLING, D. J. F.: Evidence for the electroosmosis theory of transport in the phloem. *Biochim. Biophys. Acta*, **183**, 230 (1969).
7. BREUER, M. M., ROBINSON, D.: Dielectric diffusion — a new cross phenomenon. *Nature*, **221**, 1116 (1969).
8. BROSTOW, W.: Between laws of thermodynamics and coding information. *Science*, **178**, 123 (1972).
9. BUDÓ, Á.: *Kísérleti fizika I.*, Tankönyvkiadó, Bp. (1970).

10. CIANI, S., GLIOZZI, A.: An irreversible thermodynamics treatment of electrodiffusion in uniform membranes. *Biophysik*, **3**, 281 (1967).
11. CUKROWSKY, A. S., BARANOWSKI, B.: Transfer processes in liquid solutions of binary electrolytes in polythermal conditions. *J. phys. Chem.* **240**, 167 (1969).
12. CURRAN, P. F., MCINTOSH, J. R.: *Nature* **193**, 347 (1962).
13. DAINTY, J.: Osmotic flow — in: The state and movement of water in living organisms. Cambridge, Univ. Press. p. 75 (1965).
14. DENBIGH, K. G.: The thermodynamics of the steady state. Methuen Co., London (1951).
15. DIAMOND, J. M.: The mechanism of isotonic water absorption and secretion — in: The state and movement of water in living organisms. Cambridge, Univ. Press. p. 329 (1965).
16. DURBIN, R. P.: Osmotic flow of water across permeable cellulose membranes. *J. Gen. Physiol.* **44**, 315 (1960).
17. ELLERTON, H. D., DUNLOP, P. J.: Diffusion and frictional coefficients for four compositions of the system water-sucrose-mannitol at 25°. Tests of the Onsager reciprocal relation. *J. Phys. Chem.* **71**, 1291 (1967).
18. ERDEY-GRÚZ, T.: A fizikai kémia alapjai. Műszaki, Bp. (1972).
19. ERNST, E.: *Ber. ges. Physiol.* **94**, 658 (1936).
20. ERNST, J.: Ozmózis a fizikában és a biológiában. Egyetemi kiadó, Pécs, (1937).
21. ERNST, E., HOMOLA, L.: Thermoosmose und biologische Konzentrationsarbeit. *Acta Physiol. Hung.* **3**, 487 (1952).
22. ERNST, J.: Bevezetés a biofizikába. Akad. Kiadó, Bp. (1967).
23. FENSOM, D. S., SPANNER, D. C.: Electro-osmotic and biopotential measurements on phloem strands of *Nymphaeoides*. *Planta*, Berlin **88**, 321 (1969).
24. FÉNYES, I.: Termosztatika és termodinamika. Műszaki Kiadó, Bp. (1968).
25. FÉNYES, I. (szerkesztő): Modern fizikai kisenciklopédia. Gondolat, Bp. (1971).
26. FRIEDMAN, M. H. et al. Sieving behaviour of a series membrane system. *Science*, **175**, 556 (1972).
27. GAETA, F. S.: Thermodialysis — a physical process of active transport of ions and molecules across membranes. Abstract; International Biophysics Congress IV. Moscow Vol. **3**, p. 106 (1972).
28. GINSBURG, H., GINZBURG, B. Z.: Evidence for active water transport in a corn root preparation. *J. Membrane Biol.* **4**, 29 (1971).
29. GINZBURG, B. Z., KATCHALSKY, A.: *J. Gen. Physiol.* **47**, 403 (1963).
30. GINZBURG, B. Z., WALKER, N. A.: Measurement of hydraulic conductivity and reflexion coefficients of a plant cell membrane by means of transcellular osmosis. (in Passow, Stämpfli: Laboratory techniques in membrane biophysics) p. 1. Springer, Berlin, (1969).
31. GLIOZZI, A.: Transport properties of collagen membranes. *J. Phys. Chem.* **73**, 3063 (1969).
32. GOLDSTEIN, D. A., SOLOMON, A. K.: *J. Gen. Physiol.* **44**, 11 (1960).
33. GRAY, D. H.: Prevention of moisture rise in capillary systems by electrical short circuiting. *Nature*, **223**, 371 (1969).
34. GREEN, D. E. (editor): Membrane structure and its biological applications. *Annals New York, Acad. Sci.* Vol. **195**, (1972).
35. GREEN, K., GREEN, M. A.: Permeability to water of rabbit corneal membranes. *Am. J. Physiol.* **217**, 635 (1969).
36. DE GROOT, S. R.: Thermodynamics of irreversible processes. North Holland Publ. Co., Amsterdam (1952).
37. GYARMATI, I.: Bevezetés az irreverzibilis termodinamikába. Felsőoktatási Jegyzetellátó, Bp. (1960).
38. GYARMATI, I.: Nemegyensúlyi termodinamika. Műszaki, Bp. (1967).
39. HAASE, R.: Thermodynamik der irreversiblen Prozesse. Steinkopff Verl., Darmstadt (1963).
40. HAASE, R., DE GREIFF, H. J.: Thermoosmose in Flüssigkeiten. *Z. Naturforsch.* **26a**, 1773 (1971).
41. HARTH, O., VAUPEL, P.: Die Verteilung von Na und K unter dem Einfluss von Temperaturgradienten. *Pflügers Archiv.* **323**, 158 (1971).
42. HOMOLA, L.: Magyar Biofizikai Társ. II. Vándorgyűlése, Előadaskivonatok 36. o. (1962). Vízmobilizálás kettős ozmóméterrel.
43. HOMOLA, L.: Hindered diffusion along the membrane and water transport in a two membrane system. *Acta Biochim. Biophys. Hung.* **1**, 419 (1966).
44. KATCHALSKY, A., CURRAN, P. F.: Nonequilibrium thermodynamics in biophysics. Harvard Univ. Press, Cambridge (1965).

45. KEDEM, O., KATCHALSKY, A.: *Biochim. Biophys. Acta* **27**, 229 (1958).
46. KEDEM, O.: *Water flow in the presence of active transport. in: The state and movement of water in living organisms.* Cambridge. Univ. Press, p. 61 (1965).
47. KORSCHING, H.: *Der Diffusionskoeffizient im Temperaturgradienten.* *Z. Naturforsch.* **27a**, 1381 (1972).
48. KRÄMER, H., MEARES, P.: *Correlation of electrical and permeability properties of ion-selective membranes.* *Biophys. J.* **9**, 1006 (1969).
49. LÁSZLÓ, Z.: *Die Abhängigkeit der Strömungsrichtung von der Beschaffenheit des Elektrolyts bei Wechselstromelektrosmose.* *Z. phys. Chemie, Leipzig* **250**, 283 (1972).
50. LÄUGER, P.: *Zur phänomenologischen Beschreibung der Thermoosmose, Überführungswärme und thermomechanisches Homogeneffekt.* *Z. Naturforsch.* **20a**, 1386 (1965).
51. LÄUGER, P.: *Carrier-mediated ion transport.* *Science*, **178**, 24 (1972).
52. LEHNINGER, A.: *Bioenergetik.* Thieme Verl., Stuttgart (1970).
53. LIFSON, N., VISSCHER, M. B.: *Osmosis in Living Systems.* in *Medical Physics I.* Editor: O. Glasser, Year Book Publ., Chicago p. 869 (1951).
54. LIFSON, N., et al.: *Osmosis and water transport.* in *Medical Physics III.* Editor: O. Glasser, Year Book Publ., Chicago p. 410 (1960).
55. LINDQVIST, O. V. et al.: *Water content and water activity in the cuticle of terrestrial Isopods.* *J. Exp. Biol.* **56**, 49 (1972).
56. MESCHIA, G.: SETNIKAR, I.: *J. Gen. Physiol.* **42**, 429 (1958).
57. MOROWITZ, H. J.: *Energy flow in biology,* Acad. Press. New York (1968).
58. NETTER, H.: *Theoretical Biochemistry.* Oliver, Edinburgh (1969).
59. OERTLI, J. J.: *Active water transport in plants.* *Physiol. Plantarum*, **19**, 809 (1966).
60. OGILVIE, J. T., MCINTOSH, J. R., CURRAN, P. F.: *Volume flow in a series-membrane system.* *Biochim. Biophys. Acta*, **66**, 441 (1963).
61. ONSAGER, L.: *Phys. Rev.* **37**, 405 (1931); **38**, 2265 (1931).
62. OSCHMAN, J. L., BERRIDGE, M. J.: *The structural basis of fluid secretion.* *Federation Proc.* **30**, 49 (1971).
63. OSTERHOUT, W. J. V.: *Transactions Faraday Soc.* **33**, 997 (1937).
64. PATERSON, R. in: Bittar E. E. (editor): *Membranes and Ion Transport.* Vol. 1. Wiley, London p. 123 (1970).
65. PINTER, T.: *Osmose, Auflösung und Wärmetransport als simultaner Prozess.* Jugoslavenska Akademije, Zagrab p. 221 (1968).
66. PRICE, H. D., THOMPSON, T. E.: *Properties of liquid bilayer membranes separating two aqueous phases: temperature dependence of water permeability.* *J. Mol. Biol.* **41**, 443 (1969).
67. PRIGOGINE, I.: *Introduction to thermodynamics of irreversible processes.* Interscience Publ. Wiley, New York (1961).
68. RA STOGI, R. P., SINGH, K.: *Cross phenomenological coefficients.* *Transactions of the Faraday Soc.* **62**, 1 (1966).
69. RASTOGI, R. P., SHUKLA, P. C., YADAVA, B.: *Membrane permeability of heavy water.* *Biochim. Biophys. Acta*, **249**, 454 (1971).
70. RICH, G. T., et al.: *Effect of osmolality on the hydraulic permeability coefficient of red cells.* *J. Gen. Physiol.* **52**, 941 (1968).
71. RIEDE, W.: *Untersuchungen über Wasserpflanzen.* *Flora, Jena* **114**, 1 (1921).
72. SCHOLANDER, P. F.: *Science*, **131**, 585 (1960).
73. SIMONS, R.: *A thermodynamic analysis of particle flow through biological membranes.* *Biochim. Biophys. Acta*, **173**, 34 (1969).
74. SPANNER, D. C.: *The active transport of water under temperature gradients. — in „Active transport and secretion.”* Cambridge, Univ. Press, p. 76 (1954).
75. STAVERMAN, A. J.: *Rec. trav. chim.* **70**, 344 (1951).
76. STEIN, W. D.: *The movement of molecules across cell membranes.* Acad. Press, New York (1967).
77. STEUDLE, E., ZIMMERMANN, U.: *Hydraulische Leitfähigkeit von Valonia utricularis.* *Z. Naturforsch.* **26b**, 1302 (1971).
78. STRAUB, K. D.: *A solid state theory of active transport.* Abstracts; *International Biophysics Congress IV., Moscow Vol. 3*, p. 90 (1972).
79. TARJÁN, I.: *Fizika orvosok és biológusok számára.* Medicina, Bp. (1971).
80. TEORELL, T.: *Oscillatory phenomena in a porous, fixed charge membrane.* (in Passow, Stämpfli: *Laboratory techniques in membrane biophysics.*) p. 130 Springer, Berlin (1969).
81. VECLI, A., BIANCHI, A.: *Water transport across isolated frog skin.* *Arch. Sci. biol.* **50**, 242 (1966).

82. VETŐ, F.: A víztranszport kérdése és a hőgradiens szerepe biológiai rendszerekben. (Kandidátusi értekezés.) Pécs (1969).
83. VETŐ, F.: About some questions of thermodynamic analysis of transport processes. Abstracts; First Research Conference of Experts from Socialistic Countries (p. 62—65) Reinhardtsbrunn—Castle, G. D. R. (1972).
84. VETŐ, F.: On the role of water binding and temperature gradients in the water transport. Abstracts; International Biophysics Congress IV., Moscow Vol. 3, p. 376 (1972).
85. WALDMANN, L., RÜBSAMEN, R.: Nonequilibrium thermodynamics of phasetransitions. *Z. Naturforsch.* 27a, 1025 (1972).
86. ZIMMERMANN, U., STEUDLE, E.: Bestimmung von Reflexionskoeffizienten an der Membran der Algae *Valonia utricularis*. *Z. Naturforsch.* 25b, 500 (1970).